

目 录

主要参考书目(附有按语).....	xii
绪论.....	1

第一编 金属的结构及其理论

冯 端

引言.....	4
第一章 金属的结构.....	5
§ 1.1 刚球密堆积与几种典型的金属结构.....	5
§ 1.2 元素的晶体结构.....	11
§ 1.3 金属的原子半径.....	14
§ 1.4 元素的原子结构.....	17
§ 1.5 金属键与结合能.....	21
§ 1.6 液态金属与非晶态金属的结构.....	24
第二章 金属结构的理论.....	31
I 基于经验规律或半经验规律的金属理论.....	31
§ 2.1 经验的原子相互作用势.....	31
§ 2.2 金属的化学键理论.....	35
II 金属电子论.....	44
§ 2.3 自由电子模型.....	45
§ 2.4 电子-电子相互作用.....	48
§ 2.5 周期势场中的电子.....	50
§ 2.6 赝势理论与简单金属的结构.....	55
§ 2.7 过渡金属的电子结构.....	65
§ 2.8 稀土金属及锕系金属的电子结构.....	72
第一编 参考文献.....	76

第二编 合金的结构及其理论

冯 端

引言.....	78
---------	----

• ▼ •

第三章 合金的热力学	80
I 定性理论	80
§ 3.1 相平衡的热力学判据	80
§ 3.2 合金的平衡相	81
§ 3.3 从自由能曲线推导相图	84
§ 3.4 相图的几何规律	87
II 定量理论	90
§ 3.5 均匀相的热力学函数	90
§ 3.6 理想溶体与非理想溶体	92
§ 3.7 合金热力学数据的讨论	94
§ 3.8 相图的计算	99
第四章 合金的结构	107
I 固溶体	107
§ 4.1 固溶体的基本类型	107
§ 4.2 形成替代式固溶体的一些经验规律	109
§ 4.3 固溶体的物理性能	114
§ 4.4 填隙式固溶体的晶体结构	118
§ 4.5 固溶体的微观不均匀性	120
§ 4.6 有序固溶体	122
II 金属化合物	128
§ 4.7 电子化合物	128
§ 4.8 拓扑密集结构的金属化合物	133
§ 4.9 填隙化合物	141
§ 4.10 金属化合物的物理性能	143
III 非周期结构的固相合金	145
§ 4.11 非晶态合金	145
§ 4.12 准晶态合金	152
第五章 微观的合金理论	155
I 统计理论	155
§ 5.1 固溶体的统计理论模型	155
§ 5.2 准化学近似与固溶体中的原子分布	157
§ 5.3 二元合金的溶解限曲线理论	159

§ 5.4 有序-无序转变的理论	163
II 弹性理论	172
§ 5.5 错配球模型	172
§ 5.6 错配球模型的应用	177
§ 5.7 弹性偶极子模型	181
§ 5.8 弹性偶极子模型的应用	185
III 电子理论	191
§ 5.9 稀固溶体的电子屏蔽模型	192
§ 5.10 刚能带模型及其他	200
第二编 参考文献	207

第三编 晶体的缺陷

冯 端

引言	211
第六章 点缺陷	215
I 点缺陷的基本性质	215
§ 6.1 几何组态	215
§ 6.2 点缺陷的形成能	217
§ 6.3 热平衡态的点缺陷	220
§ 6.4 点缺陷对物理性能的影响	223
§ 6.5 点缺陷的移动	224
II 辐照效应	226
§ 6.6 辐照效应的一般介绍	226
§ 6.7 辐照对金属性能的影响	227
§ 6.8 高能粒子与点阵原子的碰撞	229
§ 6.9 原子碰撞的级联过程	232
§ 6.10 实验结果与理论计算值的比较	238
§ 6.11 辐照后缺陷的回复	241
附录 6-I. 经典的碰撞理论	243
第七章 位错	248
I 位错的几何性质	248
§ 7.1 刃型位错与螺型位错	248

§7.2	位错的滑移与攀移	251
§7.3	位错的普遍定义与伯格斯矢量	257
§7.4	位错的一般运动学特征	262
§7.5	位错与晶体的范性形变	263
II	位错的应力场与芯结构	266
§7.6	位错的连续介质模型	266
§7.7	直刃型位错的应力场	267
§7.8	直螺型位错的应力场	270
§7.9	直位错的能量	272
§7.10	位错与表面的弹性相互作用	274
§7.11	任意形状位错圈的应力场	277
§7.12	位错的线张力	281
§7.13	各向异性的介质和非线性弹性效应	284
§7.14	位错的点阵模型	289
III	位错与晶体缺陷的相互作用	295
§7.15	应力场对位错的作用力	295
§7.16	平行位错间的弹性相互作用力	297
§7.17	位错的塞积群	299
§7.18	位错的交截	302
§7.19	位错与溶质原子的弹性相互作用	305
§7.20	过饱和点缺陷对位错的作用力	308
IV	位错的萌生、增殖与运动	310
§7.21	位错的萌生	310
§7.22	位错的增殖	313
§7.23	运动位错的弹性场	318
§7.24	位错的弦线模型	321
§7.25	滑移动力学的实验观测	327
§7.26	攀移动力学	328
V	典型晶体结构中的位错组态	329
§7.27	典型晶体结构中的全位错	330
§7.28	堆垛层错	331
§7.29	面心立方晶体中的不全位错	334
§7.30	扩展位错	336

§7.31	面心立方晶体中的一些位错反应	339
§7.32	面心立方晶体中空位凝聚成位错的过程	343
§7.33	其他结构中的堆垛层错与不全位错	346
§7.34	合金中的位错组态	349
附录 7-I	弹性力学的基础知识	351
7-II	刃型位错应力场的计算	358
7-III	弹性介质对点力作用的响应	363
7-IV	扩展位错平衡宽度的计算	364
7-V	若干求和问题	365
第三编	参考文献	371

第四编 表面与界面

冯 端

引言	375
第八章 表面	376
§8.1 表面能	376
§8.2 晶体表面的微观形貌	380
§8.3 表面吸附与偏析	385
§8.4 表面的统计理论	392
§8.5 表面的电子理论	397
§8.6 技术材料的表面	406
§8.7 超微粒	408
第九章 界面	416
I 晶界	416
§9.1 多晶体中晶粒的形态	416
§9.2 晶界的位错模型	419
§9.3 晶界位错模型的实验证明	426
§9.4 孪晶界	432
§9.5 晶界结构的一般理论	435
§9.6 大角度晶界结构的实验观测	441
§9.7 晶界能	443
§9.8 晶界偏析	445

§ 9.9	小角度晶界的滑移	446
§ 9.10	大角度晶界的滑动与移动	447
II	相界	453
§ 9.11	共格相界	453
§ 9.12	半共格相界	455
§ 9.13	相界能	459
III	复相合金的微结构及人工微结构材料	461
§ 9.14	两相合金的微结构	461
§ 9.15	外延生长的薄膜	463
§ 9.16	调制结构	466
第四编	参考文献	470

第五编 原子的迁移

丘第荣

引言	473
第十章 金属中的扩散	475
I 扩散的唯象理论	475
§ 10.1 斐克方程	475
§ 10.2 斐克方程的解	479
§ 10.3 扩散的热力学理论	488
II 扩散机制及其微观理论	492
§ 10.4 扩散机制	493
§ 10.5 扩散的微观理论	499
III 扩散组元的相互影响	516
§ 10.6 均匀合金中的自扩散	516
§ 10.7 克肯达耳效应	521
IV 其他几个问题	525
§ 10.8 应力作用下的扩散	525
§ 10.9 固体中的热扩散和电解	527
§ 10.10 扩散和晶体内部结构的关系	534
§ 10.11 快扩散	540
§ 10.12 一些半经验规律	542

附录 10-I 式 (10.47) 的证明	544
附录 10-II 达肯公式的推导	545
第十一章 几个和扩散有关的实际问题	547
I 金属的氧化	547
§ 11.1 瓦格纳氧化理论	549
§ 11.2 薄氧化层的成长	553
II 金属中的气体	555
§ 11.3 气体在金属中的概况	556
§ 11.4 渗透过程和渗透速率	559
III 烧结	563
§ 11.5 颗粒的结合	565
§ 11.6 疏孔体积的收缩	570
附录 11-I 氧化速率公式的推导	572
附录 11-II 用扩散系数表示的氧化速率公式的推导 ...	574
第五编 参考文献	577
人名索引	580
内容索引	584

绪 论

人类在生产实践中应用金属及合金材料已经有几千年的历史。当今几乎没有一种工业技术不牵涉到有关金属材料的问题。人类通过生产实践,已经制成了各种各样的合金材料,累积了大量的经验资料。金属物理学这门学科的基本任务即在于将这些经验资料加以系统化,找出其中内在的规律,探明金属及合金的微观组织结构和化学成分与性能的关系,为进一步发展合金材料的工作奠定科学的基础。

金属物理学是介乎物理学与金属学间的一门边缘科学,它牵涉到许多不同的学科,如金相学、结晶学、材料力学、物理化学以及物理学中的许多分支(象热力学、弹性及范性力学、统计物理、量子力学等),但它并不等于这些学科的杂烩,而是利用了这些学科的成果,形成了以金属及合金为对象的一门独立的综合性的物理学科。金相学及结晶学的研究揭示了金属及合金的微观的组织结构(包括晶体结构、晶体缺陷及显微组织);量子力学、统计物理及弹性力学的方法帮助我们理解金属中的电子、原子以及各种晶体缺陷的运动规律和它们之间的交互作用;而热力学、物理化学及材料力学则可以用来阐明一些宏观的规律性。综合起来,就形成了金属物理学。它的主要内容在于研究金属及合金的微观组织结构和化学成分与性能的关系,从电子、原子及各种晶体缺陷的运动和相互作用来说明金属及合金中的各种宏观规律和转变过程。

显然,金属物理学是和生产实践息息相关的。它所研究的一些主要课题往往是从生产实践中提出来的:由于金属的主要用途是作为结构材料,因而在金属性能的研究中,强度和范性就成为最突出的问题;由于冶金技术的需要,才促使人们注意研究液态金属的结晶和粉末的烧结;合金中固态相变的研究又是和金属热处理

工艺密切相关的。近年来尖端技术的发展，又对金属物理学的研究起了很大的促进作用：为了发展耐高温的材料，推动了对于金属的高温强度、氧化及扩散的研究。反应堆技术的需要，又将高能粒子的辐照效应提到研究的日程上。反过来，将金属物理的基本研究成果用到生产实践中去，也会发挥很大的作用：例如对于金属强度的基础研究找出了强化金属的新途径，并提高了传统强化金属方法的效能；又如对于再结晶组织的研究显著地改进了硅钢片的质量。这里也体现了辩证唯物主义的真理：通过实践—理论—实践的循环，日益加深对自然界规律的认识，掌握改造世界的手段。

另一方面，金属物理学作为物理学的一个分支，其发展又是和物理学的实验技术与基本理论的进展密切相关的。物理学的新技术和新理论，往往会在金属物理学领域内带来巨大的进展。五十年前X射线衍射方法的应用为金属研究开辟了一个新天地；而近三十年来，电子显微镜薄膜透射技术的发展，也产生了类似的情景。在理论方面，量子力学在金属理论中所起的促进作用，也是大家所熟知的。另一方面，还应该注意，在金属物理学中的一些重大成就，也往往会对物理学的其他领域产生很大的影响。为了解决金属强度问题而发展起来的位错理论就是一个突出的例子。目前，它在半导体和离子晶体中已获得了重要的应用，其应用的面还在日益扩展。

回顾起来，金属物理学的发展大致可以分为三个阶段：在1920年以前，相当于准备时期。在这个阶段中，主要是应用了金相方法累积了不少资料，对于固态中的相变、结晶过程、再结晶等重要现象都进行了初步的研究。从1920—1950年这个阶段，为金属物理学科的形成时期，应用X射线衍射方法确定了相变与范性形变中的结晶学特征，并且有系统地研究了合金的相结构与相图；合金中的扩散开始被人们注意和研究。在这个阶段的后期，发展了精细的X射线技术来探索不完整晶体的结构，同时内耗方法也被用来研究原子跃迁和晶界滑移等微观过程。在这个阶段内，金

属物理学的一些主要理论(如金属电子论、微观的合金理论、相变动力学理论、扩散理论以及晶体的位错理论等)首次被建立起来,并获得不同程度的发展。金属物理学开始形成一门独立的学科。从1950年起,又进入了一个新的发展时期,尖端技术引入了大量新型的金属材料(如钛、锆、钼、钨、铌、铍、铀、镅等),扩大了研究的领域;强有力的新实验方法,如电子显微镜、放射性同位素、高能粒子的辐照等方法占领了大片新的阵地;晶体缺陷理论的研究,获得了直接观察的配合,迅速发展成为成熟的学科,并奠定了范性形变与断裂的物理基础。缺陷的钉扎理论也被用来阐明硬铁磁性与硬超导电性等其它结构敏感性能。六十年代以后,相变理论有了重大的进展:非成核生长型的失稳分解(spinodal decomposition)得到了阐明;马氏体相变晶体学继续得到了发展;软模理论的提出及其为中子非弹性散射的证实为结构相变提供了更鲜明的原子图象。另一方面,超高真空技术的进展为研究清洁金属表面的结构和能谱创造了条件。近年来由于实验资料的累积和理论的进展,表面物理学的轮廓已经建立。快速冷却技术的发展为制备金属玻璃材料提供有效的途径,又开辟了金属物理学的另一活跃领域,即非晶态物理学。

第一编 金属的结构及其理论

冯 端

引 言

金属的结构(晶体结构及电子结构)是决定许多物理性能的关键。从二十世纪初晶体的X射线衍射现象被发现以后,各种金属元素的晶体结构一一确定;后来又对于液态及非晶态金属的结构进行了研究。近年来对后一问题仍在深入研究。二十年代末,泡利(W. Pauli)与索末菲(A. Sommerfeld)建立了基于量子统计的金属自由电子理论,随后布洛赫(F. Bloch)建立了基于周期势场中电子行为的金属能带理论,奠定了金属电子论的基础。三十年代中期,莫特与琼斯专著问世,利用金属电子论对金属的许多性质予以阐述和概括,这标志了金属电子论的成熟^[1]。半个世纪以来,金属电子论还在继续发展,能带的定量计算有很大的进展,能带理论也相当成功地处理了象过渡金属这类具有复杂电子结构的理论问题^[2-5]。与此同时,处理化学键和分子结构的量子化学也得到了发展,泡令(L. Pauling)等采用类比于化学键的方法来处理有关金属的问题^[6]。另外,基于经验规律或半经验规律的金属理论也得到了发展,并在一定范围内应用,也还是颇有成效的。

下面第一章对金属的结构进行了全面描述;第二章第I节介绍基于经验规律或半经验规律的金属理论;第二章第II节扼要地介绍金属电子论,强调它在金属结合能和确定金属结构方面的应用。

第一章 金属的结构

金属的结构包括多方面的问题：首先是金属内部原子排列的情况，亦即晶体结构的问题。由于问题比较单纯，目前我们对于元素的晶体结构已了解得相当清楚。在本章中将对金属元素的晶体结构作一般性的介绍，重点讨论几种最典型的结构类型及它们之间的相互关系，因为这是理解许多金属物理问题的一个重要关键。

§1.1 刚球密堆积与几种典型的金属结构

金属键的特征在于没有明显的方向性和饱和性。因此在第一级近似下，可将金属的原子看为相互吸引的刚球。相互作用能最低的条件，使这些球体倾向于密集的排列，形成所谓密集结构。下面对于等半径的刚球密堆积问题作一分析：刚球沿一维的密排，就是刚球相互紧贴着的排列，相邻球心间的距离为球体半径的两倍。如果将平行的密排行列，沿平面排列起来，每一行列的刚球正好填入相邻行列的隙缝中，就形成密排平面（见图 1.1）。密排面上球体的排列具有六重对称轴，每个球体的配位数（最近邻球体数）为 6，在平面内沿了三个不同的方向（相差 60° 或 120° ）形成密排的行列，设密排面内各球体的位置用 A 来表示。在密排面内三角形间隙的数目正好为面内球体数的两倍，我们可将间隙位置分为 B 、 C 两组，各自构成六角的网络。将密排平面一层层堆垛起来可获得球体的空间密堆。为了满足密堆的要求，每一密排面的球体应正好填入邻近密排面的空隙中。如果第一层密排面上球体占据了 A 位置，第二层球体就应处在 B 位置上或 C 位置上。球体密堆积的配位数为 $z = 12$ 。

密排面堆垛的层序如果按照 $AB AB AB \cdots$ 排列，垂直于密排面有六重对称轴（通过 A 层的球体），形成的结构属于六角晶系，

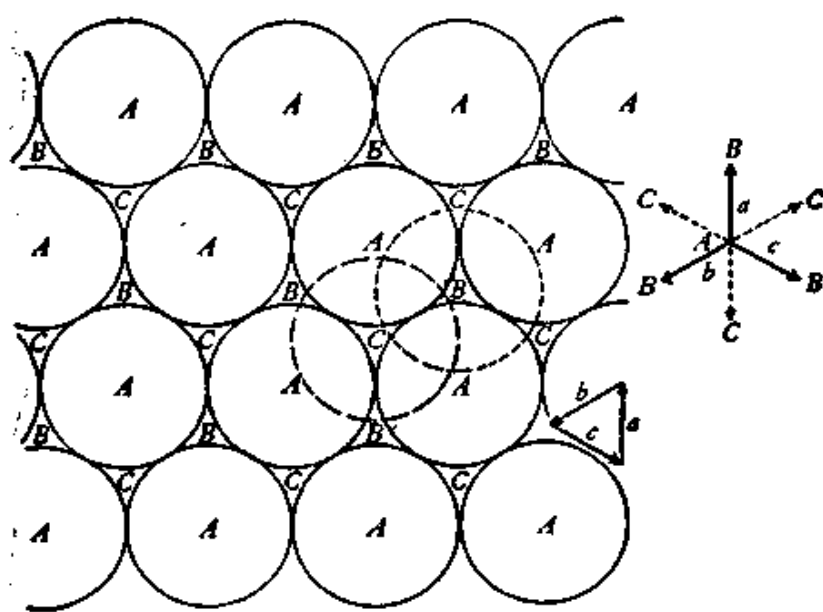


图 1.1 刚球密排面的堆垛。

称为密集六角结构。取六角的晶胞， a ， b 轴沿了密排面的密排方向(夹角为 120°)， c 轴垂直于密排面， $c/a = 2\sqrt{2/3} = 1.633$ ， $a = b$ 。晶胞中的原子位置为 000 ， $\frac{1}{3}$ ， $\frac{2}{3}$ ， $\frac{1}{2}$ 。这两种原子坐位的配位数虽然是相同的，但周围原子配列情况不完全相同，因此位移 $\left[\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2}\right]$ 不是点阵平移。密集六角结构的点阵类型为简单六角¹⁾，密排面的指数为 (0001) (参看图 1.2(a))。

密排面堆垛的层序如果按照 $ABC\ ABC\cdots$ 排列，则形成的就是面心立方结构。在这种结构中，原子坐位和面心立方点阵中的阵点位置相同，具有四组密排面 (111) ， $(\bar{1}11)$ ， $(1\bar{1}1)$ ， $(11\bar{1})$ (按照结晶学的惯例，这些有对称性相联系的平面族，可笼统地表示为 $\{111\}$)。而密排的行列为 $\langle 110 \rangle$ ($\langle 110 \rangle$ 表示任意和 $[110]$ 有对称联系的行列)。如果选择初基的晶胞，得出是菱形的，但晶轴的夹角都等于 60° 。如选择六角的晶胞来表示，轴比为 $c/a = 2.45$ 。

1) 应该注意到点阵类型与结构类型的差异。例如面心立方结构，金刚石结构及氯化钠结构，结构上是各不相同的，但点阵类型却是相同的，它们都属面心立方点阵。

在这里可以注意到面心立方点阵和三角(菱形)点阵的相似之处:用六角晶胞来表示,作三层的排列,如果 c/a 为任意值,就是三角点阵,如果 $c/a = 2.45$ 就是面心立方点阵(参看图 1.2(b)).

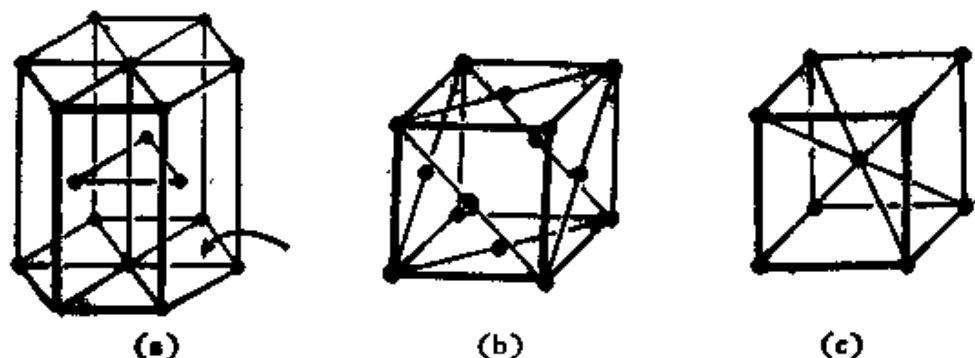


图 1.2 三种典型的晶体结构.

(a) 密集六角结构; (b) 面心立方结构; (c) 体心立方结构.

等径球体的最密堆积并不限于上述的两种, 可以设想有更复杂的堆积层序. 但在实际晶体中, 复杂的堆积层序出现的机会比较少. 已经发现有一种四层密集结构, 堆积层序为 $[ABCB] AB CB \dots$; 另一种九层密集结构, 堆积层序为 $[ABABCBCAC] A \dots$. 镧系中的某些元素具有这种复杂的密集结构的. 另外, 在密集结构中可能出现错乱, 破坏了正常的堆积层序, 但不影响密堆积的情况. 例如面心立方中可能出现下列的层序: $ABCAB|ABCABC$, 这种堆积层错 (stacking fault) 将在 §7.28 中详细讨论.

密集的程度可以用密集系数 q 来表示; 即

$$q = \frac{\sum_i x_i v_i}{v_0}, \quad (1.1)$$

这里的 x_i 为晶胞内第 i 类粒子的数目, v_i 为每个粒子所占体积, v_0 为晶胞的体积, 对于等径(半径为 R) 球体的堆积, 可简化为

$$q = \frac{4}{3} \cdot \frac{\pi z R^3}{v_0}. \quad (1.2)$$

在表 1.1 中列出了几种晶体结构的配位数与密集系数.

在金属元素的晶体结构中, 除了上述两种密集结构以外, 最常见的是体心立方结构(参看图 1.2(c)), 它的密集系数比密集结构略

表 1.1 典型结构的配位数与密集系数

结 构 类 型	配 位 数	密 集 系 数
面心立方或密排六角	12	$\frac{\sqrt{2}\pi}{6} = 74.04$
体心四方($\frac{c}{a} = \sqrt{\frac{2}{3}}$)	10	$\frac{2\pi}{9} = 69.8$
体 心 立 方	8	$\frac{\sqrt{3}\pi}{8} = 68.1$
简 单 立 方	6	$\frac{\pi}{6} = 52.3$
金 刚 石	4	$\frac{\sqrt{3}\pi}{16} = 34$

小一些；而配位数为 8，差别似乎更大。在这里要注意到在体心立方结构中，次近邻间的距离和最近邻间的距离相差很小（ $\sim 15\%$ ）。因此，需要考虑到次近邻间的相互作用。体心立方结构除了 8 个最近邻外，有 6 个次近邻，使得有效的配位数比 8 大。体心立方结构中没有密排面，排列得最密的面是 $\{110\}$ ，图 1.3 示出了 (110) 面上刚球排列的情况。值得注意的是，它和密排面很相似，可以设想它是由密排面作了小量的形变而形成的。结果还保留了两个不同方向的密排行列（图中的 $[\bar{1}1\bar{1}]$ 及 $[\bar{1}11]$ ，密排面上原有三个不同的密排行列）。而原来密排面上相邻的两个间隙位置汇合成一个。第二层的球体就填在这些间隙位置上，而第三层又回到原来位置。相当于 $ABAB\cdots$ 层序的排列，但不可能有 $ABCABC\cdots$ 层序的排列。从图 1.3 中我们可以体会到体心立方结构和两种密集结构内在的相似性，这对于理解金属的相变问题是非常重要的。从图 1.3 上也可以看出， $(\bar{1}12)$ 面的堆垛层序是复杂的六层的排列 $[a\beta\gamma\delta\epsilon\zeta]a\cdots$ ， $\{112\}$ 面也正是体心立方结构中可能出现堆垛层错的面；而 $(\bar{1}1\bar{1})$ 面却具有 $[ABC]A$ 式的层序排列。

在表 1.1 中列出了一种体心四方结构，其 $c/a = \sqrt{2/3}$ ，具有高的配位数和密集系数。可以设想，将体心立方结构沿了立方轴压缩 18%，使配位数由 8 增至 10 就形成了这种结构。在这种结

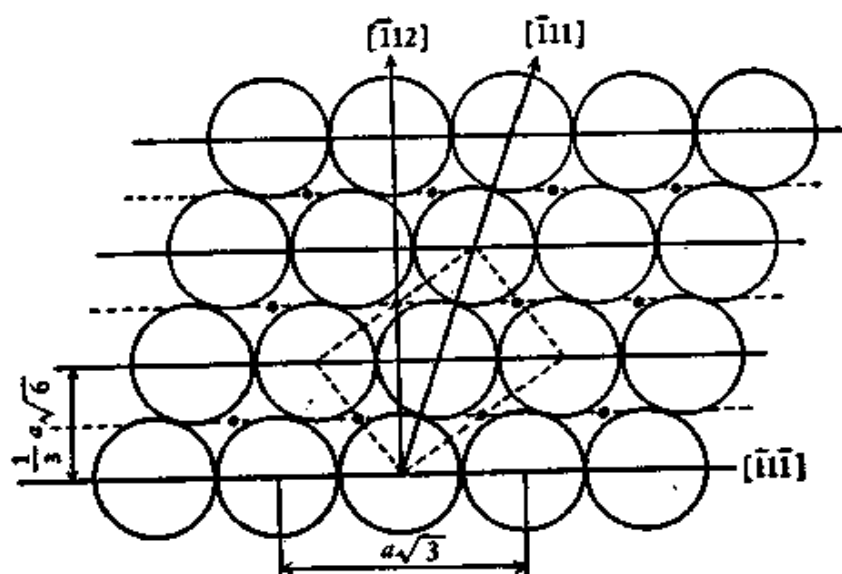


图 1.3 体心立方晶体中(110)面上原子的排列。

构中有两族相互正交的平面(110)及(11̄0)是密排面。元素 Pa 的结构就属于这种类型。

晶体的结构还可以从另一角度来进行描述，就是多面体的拼砌 (tiling)。维格纳 (E. Wigner) 与塞兹 (F. Seitz) 在发展金属结合能的电子理论时，引入了另一种胞，即由相邻原子中心的连线中分平面所构成的闭合多面体，被称为维格纳-塞兹胞。刚球密排面的维格纳-塞兹胞就是正六边形，拼砌起来可充塞整个平面，形成图 1.4 所示的蜂窝结构。图 1.5 示出了面心立方、体心立方和密集六角结构的维格纳-塞兹多面体。面心立方的元胞是十二面体；体心立方的元胞是十四面体(即截角八面体)；分别相似于金属电子论中体心立方点阵与面心立方点阵的第一布里渊区 (Brillouin zone) 周界构成的多面体(面心立方与体心立方点阵互为倒易关系，而布里渊区的周界则定义为倒点阵中相邻阵点连线的中分平面)。至于密集六角结构中的维格纳-塞兹多面体也是十二面体，但形状和面心立方结构的略有差异。应该指出，密集六角结构中的两个原子位置是不等同的，对应的维格纳-塞兹多面体虽然外形相同，但取向还是有差异的。

从图 1.5 中可以看出，还存在另外一种拼砌的单元，即以原子

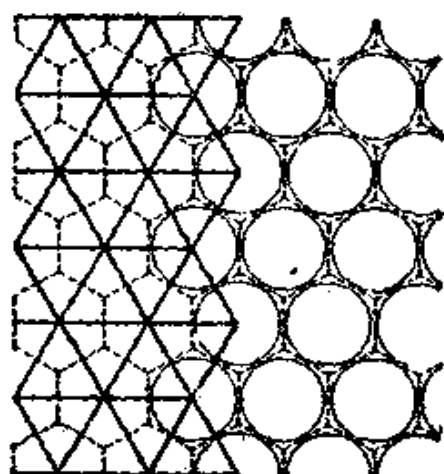


图 1.4 刚球密排面的维格纳-塞兹多边形和间隙三角形。

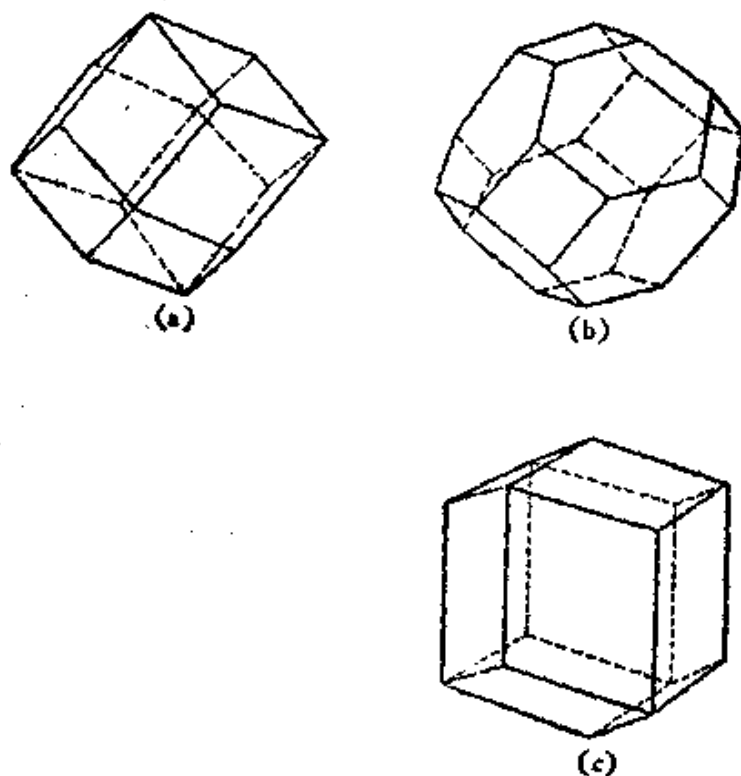


图 1.5 三种典型结构的维格纳-塞兹多面体。
(a) 面心立方；(b) 体心立方；(c) 密集六角。

中心为顶点，间隙为中心的三角形(它和维格纳-塞兹多边形正好互为对偶关系)。利用正、反向两种三角形，也可以无隙缝地拼砌出整个平面。将它推广到三维空间，拼砌的单元就是间隙多面体。以密集结构为例，考虑图 1.1 所示的原子排列：在某一层(例如 A 层)中，相邻的三个原子构成一等边三角形，和正对此三角形中心

的上(或下)面一层中的 B (或 C) 构成四面体间隙, 这样的间隙可以容纳直径为 $0.225D$ (D 为刚球直径) 的小球; 在 A 层中, 相邻三个原子构成的反向的等边三角形可以和相邻层中的三个相邻的 B (或 C) 原子 (其位置相当于 A 原子位置绕垂直于层的轴线转过 60° , 这样六个顶点构成了八面体间隙, 可以容纳 $0.414D$ 的小球。四面体间隙小, 对于空间占有率最为有利, 但单独利用四面体间隙, 无法拼砌出具有周期结构的晶体, 必须补充一些八面体间隙 (参看 §1.6, §4.12)。在密集结构的晶体中, 四面体间隙占总间隙数的 $2/3$, 其余是八面体间隙。

至于体心立方晶体, 属非密集型, 具有更加开放的结构。很容易令人设想其间隙要比密集结构更大一些, 但实际情况要比设想更为复杂, 其间隙的情况可以根据图 1.3 来进行讨论: (110) 面上三个相邻原子构成等腰三角形和上(或下)层原子 (其投影位置正好在此三角形长边的中点, 在图中用黑点来表示) 构成一略有畸变的四面体。四面体间隙可以容纳直径为 $0.291D$ 的小球, 的确比密集结构的四面体间隙稍大一些, 间隙处在两层原子之间。另外, (110) 面上处于菱形顶点位置上的四个原子 (菱形的长对角线和图中虚线画出的矩形的长边相等, 短对角线和矩形的短边相等) 和上下两层的两个原子 (其投影位置在菱形中心) 构成一个有畸变的八面体。这样的八面体间隙呈现四角对称性: 沿着菱形短对角线的孔径仅为 $0.154D$, 而和它垂直的另外两个方向的孔径为 $0.633D$ 。这样, 八面体间隙可以容纳的填隙原子要比密集结构八面体间隙小得多, 而且有强烈的不对称性, 这将对体心立方晶体填隙式固溶体的性质产生深远的影响 (参看 §4.4; §5.7; §5.8)。

§1.2 元素的晶体结构

根据元素在周期表上的位置, 可以分为 A 类及 B 类: A 类处在周期表的左侧, 到 Cu, Ag, Au 之前为止, 包括镧系与锕系; B 类处于周期表的右侧。下面就这两类元素分别讨论 (参看图 1.6)。

(a) A 类 在 A 类元素中, 具有面心立方、密集六角和体心

立方这三种典型的金属结构的占绝大多数。从许多金属中存在有多形性转变的实验事实表明了这三种结构之间能量的差异是不大的。

碱金属一般具有体心立方结构，但在低温可能转变为密集结构。过渡金属的 d 壳层中电子填满一半以上的，一般是密集结构，而未满一半的多半是体心立方结构。比较特殊的是锰，有几种复杂结构的结晶变型 α , β 及 γ 相。值得注意的是：在这些结构中，锰原子往往分处在几组结晶学上非等效的位置，和金属化合物相似，而这些结构也在许多金属化合物中出现（参看 §4.7 及 §4.8）。

镧系的元素一般是密集结构，也出现复杂的密集结构。例如 α -La, Pr, Nd 是六角的四层密集结构；而 Sm 是三角的九层密集结构。

锕系的元素出现复杂的情况：U, Np, Pu 都有复杂结构的结晶变型。例如 β -U 具有四角结构，晶胞中有 30 个原子，分占了 7 种结构上非等效的位置，并和过渡金属合金的 σ 相的结构相似（参看 §4.8）。

(b) B 类 B 类中可大致分为两类：一类用 B_1 来表示，是接近于金属的；另一类用 B_2 来表示，是共价型的。

B_2 类元素的晶体结构基本上决定于具有方向性的价键，其配位数 z 和价数 v 相同，满足下列规律：

$$z = v = 8 - n, \quad (1.3)$$

这里的 n 表示元素在周期表上的族数。例如第 IV 族的元素 Ge、Si、C 等具有配位数为 4 的金刚石结构。

B_1 类的元素大都介乎 A 类与 B_2 类之间。除了 I_b 族中贵金属具有典型的金属结构外；Zn 与 Cd 的结构接近于密集六角，但 c/a 的数值为 1.9，和标准值有较大的差异，因此 12 个近邻就不是等间距的，6 个近些，6 个远些，部分地符合式 (1.3) 的需要；Hg 具三角结构，相当于面心立方结构沿 $[111]$ 方向拉伸了 20%，因而 c/a 和标准值 2.45 有了差异；在第 III 族中，Al 及 Tl 具有典型的金属结构；而 In 为四角结构，相当面心立方沿立方轴拉伸了 8%。

§ 1.3 金属的原子半径

如果将金属的原子都看作刚球,则最近邻的原子中心间距离的一半就等于刚球的半径。因此就可能从晶体的点阵参数的数值来推算出原子的刚球半径,通常简称为原子半径。由于刚球模型只是粗略的近似,因而这样定出的原子半径在理论上没有很确切的含义,但对于探讨晶体结构有关问题,特别是合金结构的问题却是很有用处。在具体应用原子半径来分析问题时,要注意到即使对于同一种元素,原子半径也不是一成不变的,而是会随键合的类型、配位数的高低而产生差异。例如在金属结构中的原子半径就和离子晶体中同一元素的离子半径有很大的差异:在金属结构中,镁原子的半径为 1.6 埃,而两价镁离子的半径只有 0.78 埃。在不同配位数的结构中,原子半径的差异虽然没有这么显著,但同样是不能忽略的。根据哥耳什密特 (V. M. Goldschmidt) 的总结,当结构的配位数降低时,原子半径会产生收缩(参看表 1.2)。

表 1.2 不同配位数时原子半径的相对值

配位数	12	8	6	4	2	1
原子半径	1.00	0.97	0.96	0.88	0.81	0.72

这样,在多形性相变中密集系数的减小将和原子半径的收缩同时产生,减少了晶体体积的变化。例如,面心立方的 γ 铁转变为体心立方的 α 铁,密集系数自 0.74 降至 0.68。如果原子半径不变,应产生 9% 的体积膨胀,但实测出的体积膨胀只有 0.8%。

在图 1.7 中表示了各种元素的原子半径 ($x=12$) 和壳层中的电子数的关系,是按照周期表中各周期的次序排列的。在每一周期中,开始时随价电子数的增加,原子半径显著地下降,同时熔点上升。当价电子壳层逐渐填满,原子半径曲线经历一极小值,而在每周期末,又重新上升。自第二周期到第五周期,随周期数的增加,曲线向上移,相当于满壳层使原子半径加大。值得注意的是,

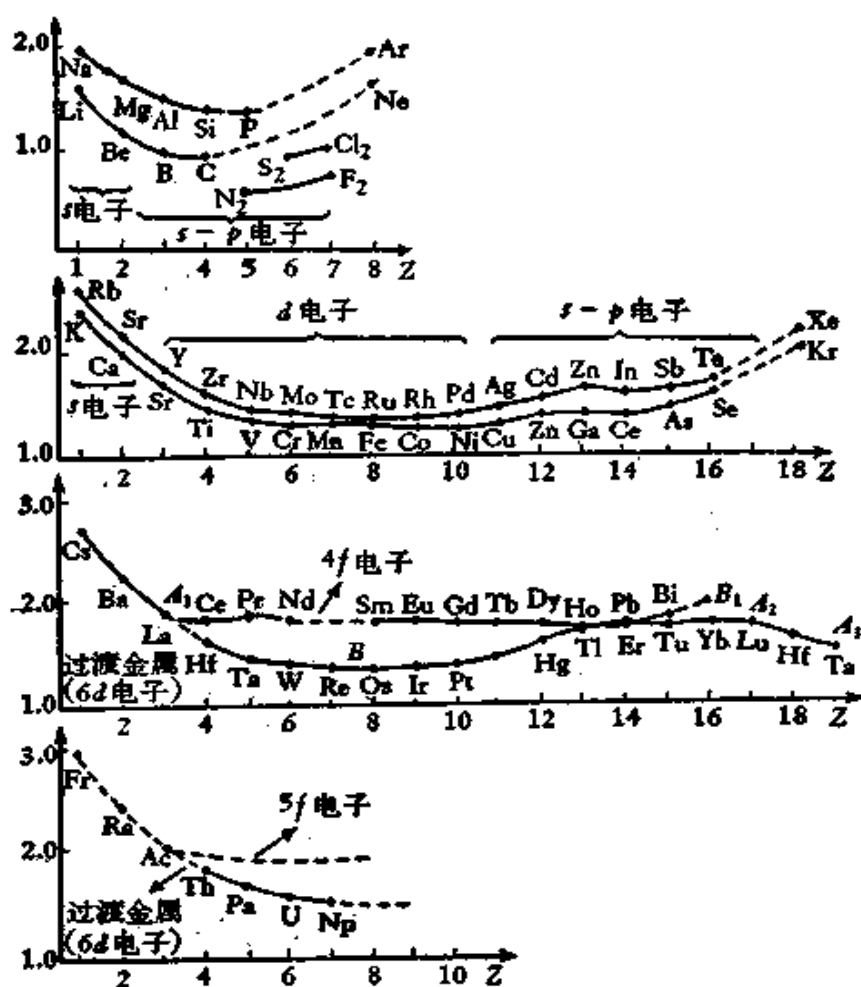


图 1.7 元素的原子半径。

第六周期的情况：镧系元素的原子半径基本上保持不变。当 $4f$ 壳层填满后，原子半径才又下降。如果将曲线 A_2A_3 直接和 A_1 相联，曲线就和第五周期相似，但降得更低些。例如金的点阵参数 ($a_{25^\circ\text{C}} = 4.0786$ 埃) 比银 ($a_{25^\circ\text{C}} = 4.0862$ 埃) 还小些。这种由于填满 $4f$ 壳层所引起的收缩被称为镧系收缩。第七周期中原子半径的数据虽还不完备，类似于第六周期，曲线上的平台系对应于 $5f$ 电子。而重元素(钷以后)的原子半径处在下面的曲线上，相当于具有 $6d$ 电子的过渡族。

下面将进一步探讨刚球模型和实际金属结构间的关系。按照自由电子理论：在点阵上的是带正电的离子，而在离子间的空间中充塞着自由运动的价电子。离子虽然没有很明确的边界，但也

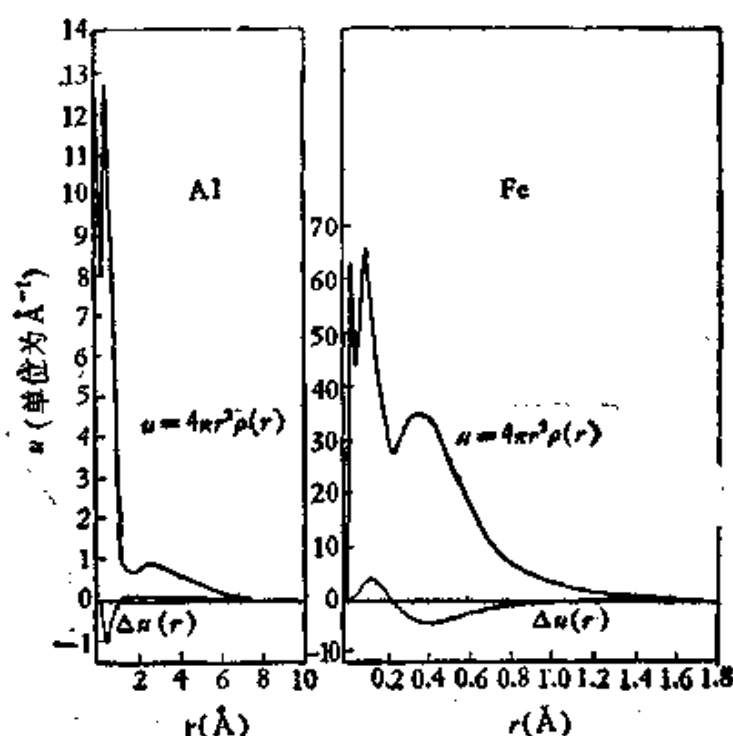


图 1.8 自由原子中的径向电子密度分布曲线(上方)和它与金属中径向电子密度分布曲线的差值(下方)。(a) 铝; (b) 铁。

存在有大致的范围,可以用离子晶体中同元素的离子半径(或经过适当的换算),来作粗略的估计。近年来有人采用X射线衍射方法来测定金属中电子密度的分布,探究它是否和离散的原子中电子密度分布有差异。实验结果表明,金属中测出的原子散射因素比按离散原子的理论计算值要低4%,这意味着两者确实略有差异(图1.8),但如何来解释这种差异迄今尚无定论^[8]。

将金属的原子半径和相应的离子半径相比较(见图1.9),可以得出很有意义的结论:在碱金属中,原子半径比离子半径要大得多,离子间的空隙很大,电子气所占的体积很大,被称为开放型的(open)金属;而在贵金属中,原子半径和离子半径相差很小,离子间的空隙很小,被称为充满型的(full)金属。图1.10给出了两类金属结构的示意图。由于离子壳层间有斥力,故充满型的金属的压缩系数很小,并和刚球模型比较接近。除贵金属外,一般的过渡金属也属于充满型的。

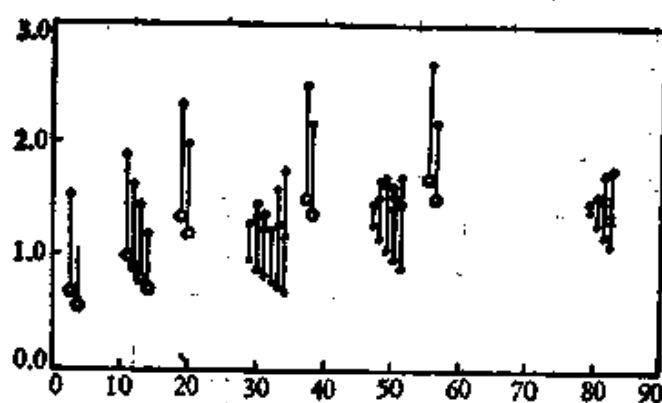


图 1.9 金属的原子半径与离子半径。

● 原子半径；○ 单价离子半径(柴卡里森估计值)；
◆ 离子半径；○ 单价离子半径(泡令估计值)。

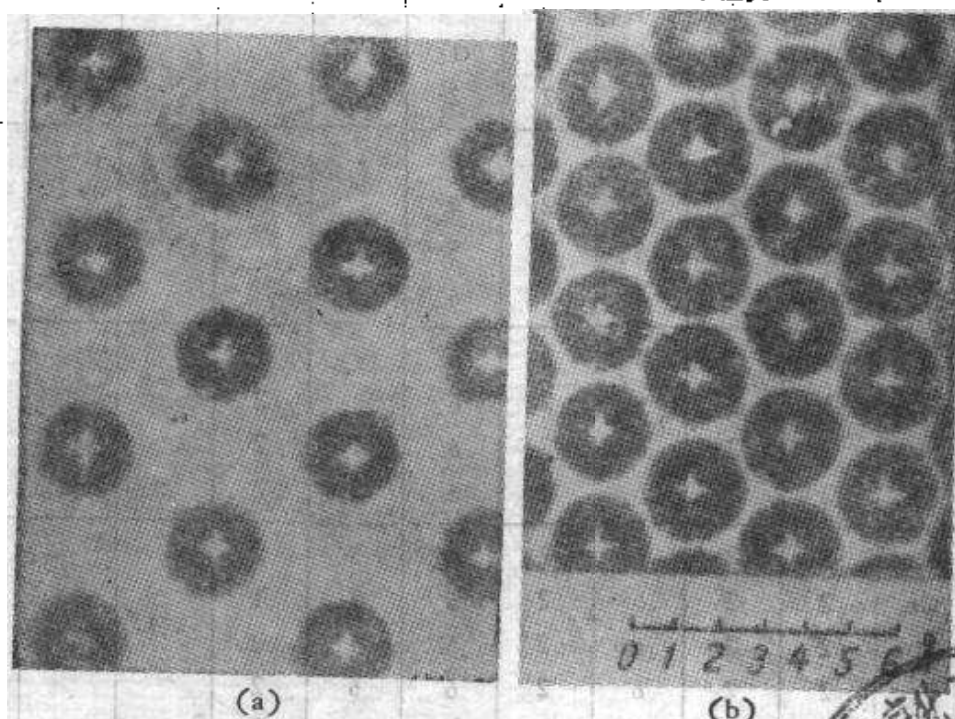


图 1.10 金属点阵上的离子(示意图)

(a) 钠在(110)面；(b) 铜在(111)面。

§1.4 元素的原子结构

通过光谱学的研究和量子力学的理论解释，绝大部分元素在孤立原子状态的电子结构，基本上已经被搞清楚了。原子中的电子组态列在表 1.3 中。从表中可以看出，元素 Li, Na, K, Rb, Cs, Fr 分别相当于第一个电子出现在主量子数为 $n = 2, 3, 4, 5, 6, 7$

表 1.3 元素的电子组态

原子序数	元素	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f
1	H	1									
2	He	2									
3	Li	2	1								
4	Be	2	2								
5	B	2	2	1							
6	C	2	2	2							
7	N	2	2	3							
8	O	2	2	4							
9	F	2	2	5							
10	Ne	2	2	6							
11	Na	2	2	6	1						
12	Mg	2	2	6	2						
13	Al	2	2	6	2	1					
14	Si	2	2	6	2	2					
15	P	2	2	6	2	3					
16	S	2	2	6	2	4					
17	Cl	2	2	6	2	5					
18	Ar	2	2	6	2	6					
19	K	2	2	6	2	6		1			
20	Ca	2	2	6	2	6		2			
21	Sc	2	2	6	2	6	1	2			
22	Ti	2	2	6	2	6	2	2			
23	V	2	2	6	2	6	3	2			
24	Cr	2	2	6	2	6	5	1			
25	Mn	2	2	6	2	6	5	2			
26	Fe	2	2	6	2	6	6	2			
27	Co	2	2	6	2	6	7	2			
28	Ni	2	2	6	2	6	8	2			
29	Cu	2	2	6	2	6	10	1			
30	Zn	2	2	6	2	6	10	2			
31	Ga	2	2	6	2	6	10	2	1		
32	Ge	2	2	6	2	6	10	2	2		
33	As	2	2	6	2	6	10	2	3		
34	Se	2	2	6	2	6	10	2	4		
35	Br	2	2	6	2	6	10	2	5		
36	Kr	2	2	6	2	6	10	2	6		

表 1.3 (续)

原子序数	元素	1s	2s + 2p	3s + 3p + 3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	6s
37	Rb	2	8	18	2	6			1			
38	Sr	2	8	18	2	6			2			
39	Y	2	8	18	2	6	1		2			
40	Zr	2	8	18	2	6	2		2			
41	Nb	2	8	18	2	6	4		1			
42	Mo	2	8	18	2	6	5		1			
43	Tc	2	8	18	2	6	6		1			
44	Ru	2	8	18	2	6	7		1			
45	Rh	2	8	18	2	6	8		1			
46	Pd	2	8	18	2	6	10					
47	Ag	2	8	18	2	6	10		1			
48	Cd	2	8	18	2	6	10		2			
49	In	2	8	18	2	6	10		2	1		
50	Sn	2	8	18	2	6	10		2	2		
51	Sb	2	8	18	2	6	10		2	3		
52	Te	2	8	18	2	6	10		2	4		
53	I	2	8	18	2	6	10		2	5		
54	Xe	2	8	18	2	6	10		2	6		
55	Cs	2	8	18	2	6	10		2	6		1
56	Ba	2	8	18	2	6	10		2	6		2
57	La	2	8	18	2	6	10		2	6	1	2
58	Ce	2	8	18	2	6	10	2	2	6		2
59	Pr	2	8	18	2	6	10	3	2	6		2
60	Nd	2	8	18	2	6	10	4	2	6		2
61	Pm	2	8	18	2	6	10	5	2	6		2
62	Sm	2	8	18	2	6	10	6	2	6		2
63	Eu	2	8	18	2	6	10	7	2	6		2
64	Gd	2	8	18	2	6	10	7	2	6	1	2
65	Tb	2	8	18	2	6	10	8	2	6	1	2
66	Dy	2	8	18	2	6	10	10	2	6		2
67	Ho	2	8	18	2	6	10	11	2	6		2
68	Er	2	8	18	2	6	10	12	2	6		2
69	Tm	2	8	18	2	6	10	13	2	6		2
70	Yb	2	8	18	2	6	10	14	2	6		2
71	Lu	2	8	18	2	6	10	14	2	6	1	2
72	Hf	2	8	18	2	6	10	14	2	6	2	2

表 1.3 (续)

原子序数	元素	1s	2s+2p	3s+3p+3d	4s+4p+4d+4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	7s
73	Ta	2	8	18	32	2	6	3		2			
74	W	2	8	18	32	2	6	4		2			
75	Re	2	8	18	32	2	6	5		2			
76	Os	2	8	18	32	2	6	6		2			
77	Ir	2	8	18	32	2	6	7		2			
78	Pt	2	8	18	32	2	6	8		2			
79	Au	2	8	18	32	2	6	10		2			
80	Hg	2	8	18	32	2	6	10		2			
81	Tl	2	8	18	32	2	6	10		2	1		
82	Pb	2	8	18	32	2	6	10		2	2		
83	Bi	2	8	18	32	2	6	10		2	3		
84	Po	2	8	18	32	2	6	10		2	4		
85	At	2	8	18	32	2	6	10		2	5		
86	Rn	2	8	18	32	2	6	10		2	6		
87	Fr	2	8	18	32	2	6	10		2	6		
88	Ra	2	8	18	32	2	6	10		2	6		
89	Ac	2	8	18	32	2	6	10		2	6	1	2
90	Th	2	8	18	32	2	6	10		2	6	2	2
91	Pa	2	8	18	32	2	6	10	(?)	2	4	3(?)	2
92	U	2	8	18	32	2	6	10	(?)	2	4	4(?)	1
93	Np	2	8	18	32	2	6	10	(?)	2	4	5(?)	2
94	Pu	2	8	18	32	2	6	10	5	2	4	1	2
95	Am	2	8	18	32	2	6	10	6	2	4	1	2
96	Cm	2	8	18	32	2	6	10	7	2	4	1	2
97	Bk	2	8	18	32	2	6	10	8	2	4	1	2
98	Cf	2	8	18	32	2	6	10	9	2	4	1	2

的壳层中的情形。这类元素通称为碱金属，都具有相似的化学性质。在外壳层中再填入一个电子，就形成碱土金属。然后电子分别填入 3d, 4d, 4f, 5d, 6d 等内壳层中。当这些壳层还没有填满的时候，就是过渡元素、稀土元素及锕系元素，也具有金属的性质，但呈现了复杂的化学性质，在化学反应中原子价往往是不固定的。在过渡金属中，这是由于 3d 电子和 4s 电子的能级很接近的缘故；

其余几族的元素，情况也很相似。当这些壳层正好填满，就得到 Cu, Ag, Au 等贵金属。然后电子填向 p 壳层，金属性就下降了。有两个 p 电子的元素，如 C, Si, Ge, Sn 等具有金刚石结构，是绝缘体或半导体 (Pb 是例外)；有三个 p 电子的元素，如 N, P 都是非金属，As, Sb, Bi 尚保有一定的金属性质；至于四个 p 电子的元素，如 O, S, Se, Te, 以及五个 p 电子的元素 (卤族元素)，都是非金属。这些事实表明，具有非球面对称分布的 p 能级倾向于形成共价键。

§ 1.5 金属键与结合能

长期以来，人们根据半经验的规律，将固体的键合方式划分为四种类型：即离子键、共价键、范德瓦耳斯键与金属键，其中共价键与金属键具有一共同之点：它们的结合是依靠了在原子间的地区有电子电荷的集中，这些电子和邻近的原子核间的静电交互作用是内聚力的主要来源。电子电荷的集中是相邻原子的外层电子的波函数相重叠的结果。在另一方面，当然也不能忽视这两种键合方式的差异：金属键不象共价键那样具有方向性和饱和性。金属键的这个特征和金属的一些突出的性能，例如良好的导电性，良好的范性，易于形成合金等，是密切相关的。

固体的键合强度可以用其结合能来标志，它就等于将晶态拆散为等量的中性原子状态所需要吸收的能量，也就是实验测定的升华热。表 1.4 列出了结合能的数据。从表中可以看出：范德瓦耳斯键的结合能最低，一般的金属晶体与共价晶体的结合能是同一数量级，过渡金属的结合能最高。

碱金属表现出最典型的金属键。它的价电子和离子实 (包括惰性气体壳层内的电子) 可以明确地分开。价电子和离子实中电子 (简称为实电子) 的结合能的差别很大，前者只有后者 (考虑结合得最松的实电子) 的 $1/4-1/8$ 左右。因而可以认为只有价电子才参与键合。表 1.5(a) 中列出了碱金属以及一些多价金属的结合能 (平均摊给每一个电子的)，这些多价金属由于附加核电荷的影

表 1.4 单原子固体的结合能(以千卡/摩尔为单位)

原子序数	元素	结合能	原子序数	元素	结合能	原子序数	元素	结合能
1	H	51.6	33	As	60.6	65	Tb	87
2	He	0.025	34	Se	48.2	66	Dy	87
3	Li	36.5	35	Br	26.7	67	Ho	
4	Be	76.6	36	Kr	2.54	68	Er	
5	B	96	37	Rb	20.5	69	Tm	
6	C	170.4	38	Sr	39.2	70	Yb	87
7	N	85.2	39	Y	103	71	Lu	87
8	O	58.7	40	Zr	125	72	Hf	
9	F	17.8	41	Nb	184.5	73	Ta	184.9
10	Ne	0.511	42	Mo	155.5	74	W	201.6
11	Na	26.1	43	Tc		75	Re	189
12	Mg	35.9	44	Ru	160	76	Os	174
13	Al	74.4	45	Rh	138	77	Ir	165
14	Si	87.0	46	Pd	93	78	Pt	121.6
15	P	75.2	47	Ag	69.0	79	Au	82.3
16	S	53.3	48	Cd	27.0	80	Hg	15.0
17	Cl	35.0	49	In	58.2	81	Tl	43.3
18	A	1.84	50	Sn	72	82	Pb	46.5
19	K	21.7	51	Sb	60.8	83	Bi	49.7
20	Ca	45.9	52	Te	47.6	84	Po	
21	Sc	93	53	I	27.5	85	At	
22	Ti	112	54	Xe	3.57	86	Rn	4.61
23	V	119.2	55	Cs	18.8	87	Fr	
24	Cr	80.0	56	Ba	42.0	88	Ra	31
25	Mn	68.1	57	La	88	89	Ac	
26	Fe	96.7	58	Ce	85	90	Th	
27	Co	105	59	Pr	87	91	Pa	
28	Ni	101.1	60	Nd	87	92	U	125
29	Cu	81.2	61	Pm		93	Np	
30	Zn	31.2	62	Sm	87	94	Pu	
31	Ga	66.0	63	Eu	87	95	Am	
32	Ge	78.0	64	Gd	87	96	Cm	

响,使离子实束缚得更紧些,因而也可以将价电子和离子实分开。从表中可以看出,平均摊给每价电子的结合能的数值是相近似的,

其中第一行元素特别大一些。表中放在括号里面的元素，有电子开始填入了 d, f 壳层，是否能和其他元素一样来看待，这是值得怀疑的。

在单价贵金属中， d 壳层已经填满，形成的离子实就要松散得多。以铜为例：价电子的结合能为束缚得最松的实电子的 $2/3$ ，差异就很小。从表 1.5(b) 中可以看出贵金属价电子的结合能数值特别高，约为其他金属的三、四倍，当 d 壳层外再加上第二个或第三个电子（如 Zn, Ga 等），价电子的结合能就大为下降，接近于正常的数值。其原因可能是附加的核电荷使得 d 壳层大为收缩，而贵金属的异常的结合能是和松散的 d 壳层有关的。

表 1.5 价电子的结合能(里德堡单位)

(a) 碱金属及一些 A 类元素			
Li 0.117	Be 0.123	B 0.103	C 0.137
Na 0.084	Mg 0.058	Al 0.079	Si 0.070
K 0.070	Ca 0.074	(Sc) 0.099	(Ti) 0.090
Rb 0.066	Sr 0.063	(Y) 0.110	(Zr) 0.100
Cs 0.060	Ba 0.067	(La) 0.094	(Ce) 0.068

(b) 贵金属及一些 B 类元素			
Cu 0.260	Zn 0.050	Ga 0.071	Ge 0.063
Ag 0.221	Cd 0.043	In 0.062	Sn 0.058
Au 0.264	Hg 0.024	Tl 0.046	Pb 0.037

(c) 过渡金属(价电子数中包括 d 电子)	
V	0.077
Nb	0.118
W	0.108

过渡金属的 d 壳层没有填满， d 电子对键合应有更显著的影响。实验结果表明过渡金属的结合能特别高（与此有联系的是过渡金属具有高的熔点），而极大值出现在 d 壳层填满一半的情形。如果设想 d 电子也参与键合，过渡族中的最大结合能平均摊给每一个电子，就接近于正常的数值，虽然还略偏高一些（表 1.5(c) 中

的 V, Nb, W).

§ 1.6 液态金属与非晶态金属的结构

在晶态中原子作完全规则的周期性排列,但在气态中原子则处于完全杂乱无章的状态,但要说清楚介乎二者之间的液态(或非晶态)的结构却是比较困难的.从X射线(及中子)衍射图象上来看,液态和晶态有着明显的差别^[9]:后者出现明锐的布喇格反射;而前者只有一些散漫的光环(见图 1.11).为了诠释液相的衍射图象,通常引入径向分布函数 (radial distribution function) $\rho(r)$,用下式来定义:

$$n_{r,r+dr} = 4\pi r^2 \rho(r) dr, \quad (1.4)$$

这里的 r 为到参考原子的距离, $n_{r,r+dr}$ 为围绕此原子位于半径为 r 及 $(r + dr)$ 的两球面间的原子数.图 1.12 中的曲线 a 就是根据图 1.11 的衍射曲线所求出的液态钠的 $4\pi^2 \rho(r)$ 曲线.曲线经过两个峰和谷以后,与平均密度曲线 b 趋近.图中也画出了晶体钠中不同距离的原子数,为一系列分离的直线,但和液态中的分布函数

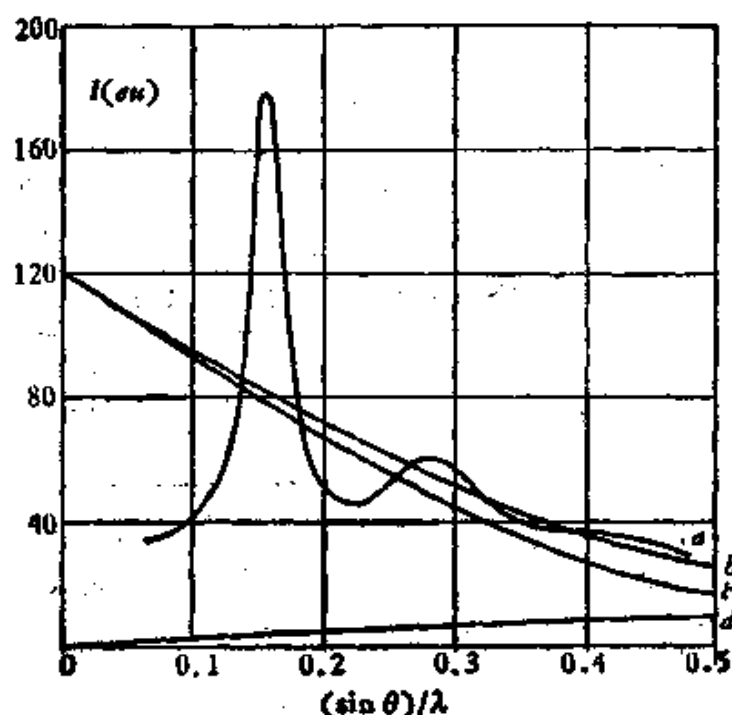


图 1.11 液态钠的X射线散射强度曲线。

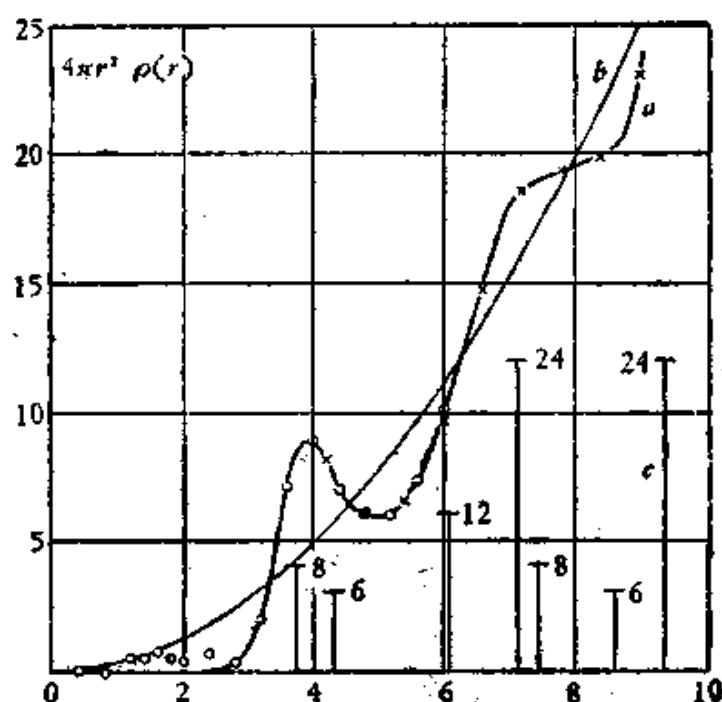


图 1.12 液态钠的径向分布函数。(a) 液态钠的径向分布函数 $4\pi r^2 \rho(r)$; (b) 平均密度函数曲线 $4\pi r^2 \rho_0$; (c) 晶态钠的近邻分布。

存在一定的对应关系,例如体心立方晶体中的最近邻和次近邻(两者差距甚小)都和液体的第一配位峰相对应。图 1.13 中示意地画出了假想的二维液体结构和径向分布函数曲线之间的关系^[10],最近邻的配位数定义为

$$z = \int_{r_1}^{r_2} \rho(r) \cdot 4\pi r^2 dr, \quad (1.5)$$

这种配位数的概念和夫兰克 (F. C. Frank) 与卡斯珀 (J. S. Kaspar) 为解释合金结构所提出的广义的配位数有相似之处^[11]。古川曾经指出,所有液态金属的径向分布函数(若按同样方法进行计算)基本上都是相似,配位数都很高^[12]。所以一般金属在熔化时,体积变化不大(只有 3—5%),而有些具有开放型晶体结构的元素(如锗、镓、铋、锑),在熔化时体积反而收缩。

既然液态金属的近邻配位数只和 12 差异不大,很自然地使人们设想液体中可能存在局域的密集结构(配位数为 12)。夫兰克曾经指出,除了大家熟知的面心立方和密集六角两种结构以外,还

有一种配位数为 12 的密集排列，周围的原子分处在正二十面体

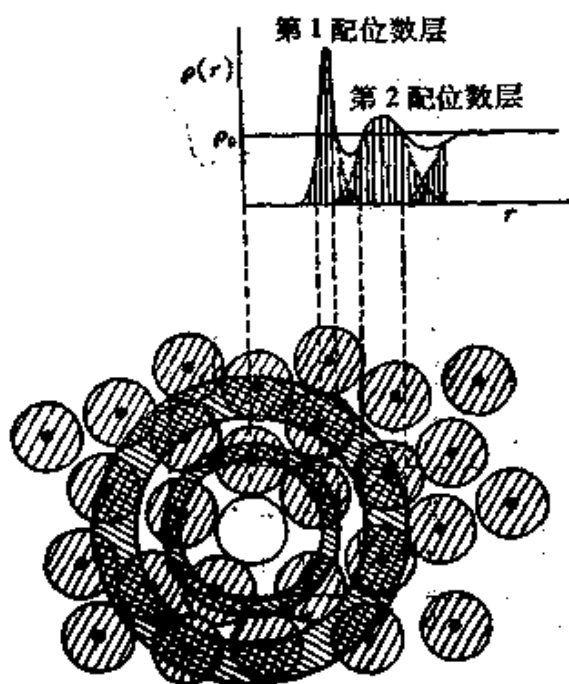


图 1.13 假想的二维液体结构与径向分布函数的关系(示意图)。

有些复杂的金属间化合物的结构^[13] (参看 §4.8 及 §4.12)。但可以设想液态结构就主要由这种不能构成空间点阵的高配位数的原子集团所组成的。伯纳耳 (J. D. Bernal) 对于这种设想作了进一步的发展，提出了无规密集 (dense random packing) 结构的理论^[16]。他认为液体结构相当于等径球体不规则地紧密堆集起来，因此在结构中不会包含大到足以容纳另一原子的空洞，而局部的原子集团将具有和长程序不相容的对称性。伯纳耳的设想成为理解液体结构的关键。但有关无规密集结构的特征，很难用数学的形式来表示，通常是采取模拟的方法，或者用物理模型(如滚珠、杆球等)，也有采用计算机模拟的：构筑一系列原子中心的坐标，它应满足几何上的约束条件，即任意两原子的间距不能小于原子直径。图 1.15 给出了两维的模拟结果。

(icosahedron) 的顶点位置上^[13](图 1.14)。二十面体的每一个面都是三角形和中心原子均构成四面体间隙，这样，局域的密集程度是非常高的 (参看 § 1.1)，但这种结构具有五重对称性，所以不能构成单纯由它组成的空间周期结构。换言之，不能单纯由这种正二十面体的堆垛来塞满所有空间。当然，它和其他多面体堆垛起来可以构成空间点阵结构，诸如有些

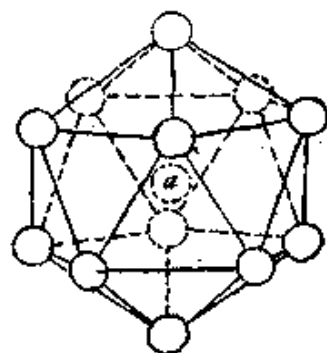


图 1.14 配位数为 12 的正二十面体方式的原子排列(a 为中央的原子)。

图 1.16 为根据模拟的无规密集结构求出的径向分布函数, 它和液态氫的径向分布函数的实验值相当接近。但对液态金属来说, 由于热运动及实际原子相互作用势的影响, 要求在定量上符合就比较困难。

无规密集结构和晶体的一样, 也可以分划为许多胞, 划分的方

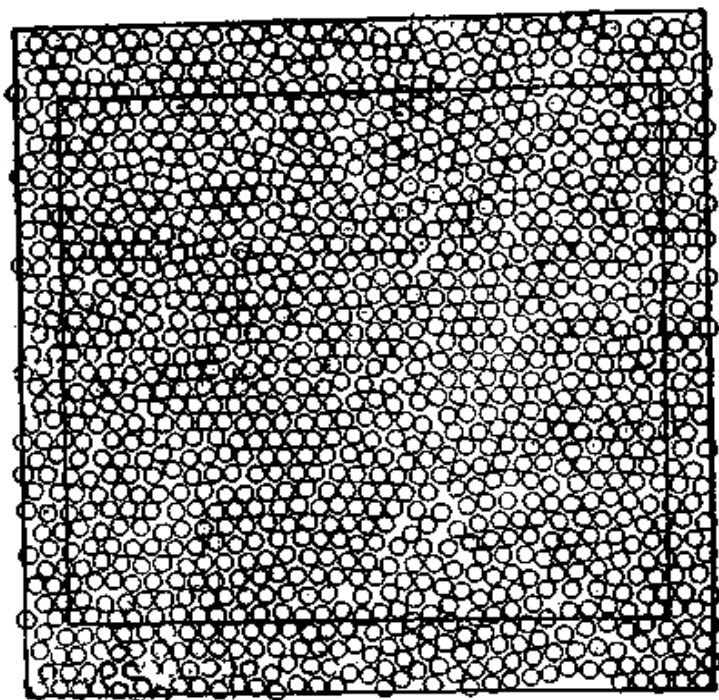


图 1.15 液体中的原子组态的硬碟模拟。

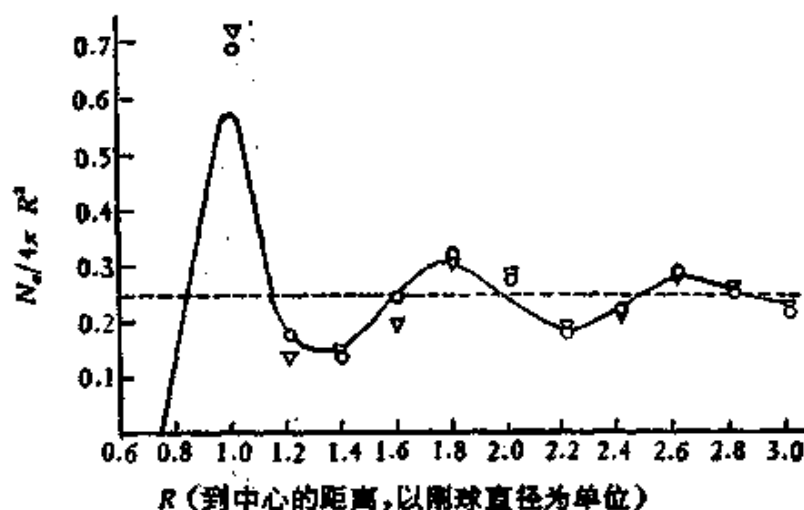


图 1.16 无规密集结构的径向分布函数与实验值的对比。▽斯科脱计算结果；○伯纳耳计算结果；一液氢的实验值。

法和求维格纳-塞兹胞相似 (参看 §1.1), 即胞的界壁为近邻原子连线的中分平面, 这就是伏龙诺伊 (Voronoi) 胞或多面体 (图

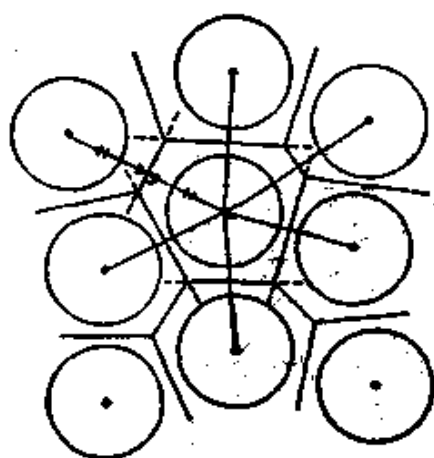


图 1.17 伏龙诺伊胞的
二维示意图。

1.17)^[10], 它具有的面数 n , 相当于几何近邻数。就完整静止的密集晶体结构而言, $n = \bar{n} = 12$ 。热运动可以增加新的面, 使 n 有一定的分布, 且使其平均值增大 (图 1.18)。对于无规密集结构的液体而言, n 处于 11 到 18 之间, 其平均值为 $\bar{n} = 14.25$; 每个面的边数处于 2 到 9 之间, 其平均值为 5.16。无规密集模型的伏龙诺伊多面体有大量的五边形, 这也是值得注意

的一个重要几何特征。

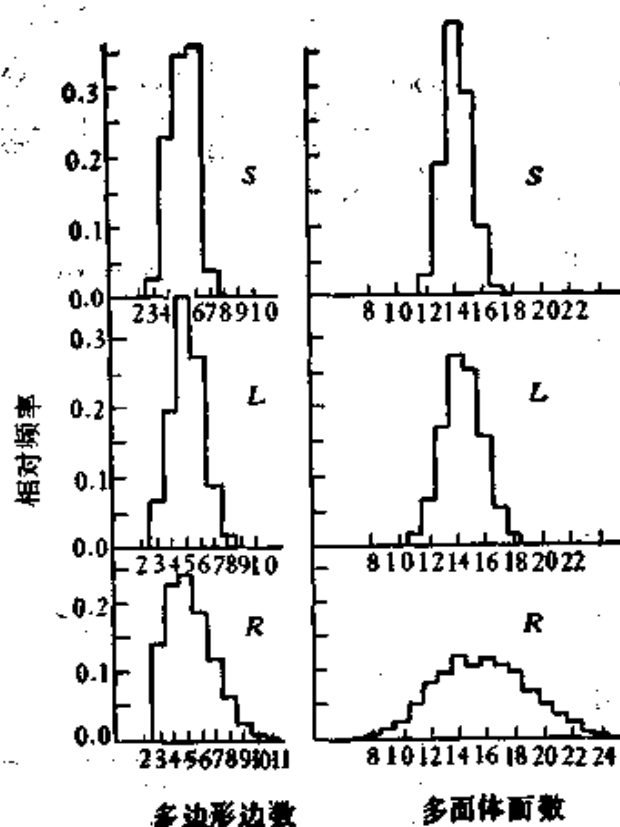


图 1.18 按伯纳耳模型伏龙诺伊元胞面数的分布, S 为有热运动的固体, L 为无规密集液体, R 为无规气体。

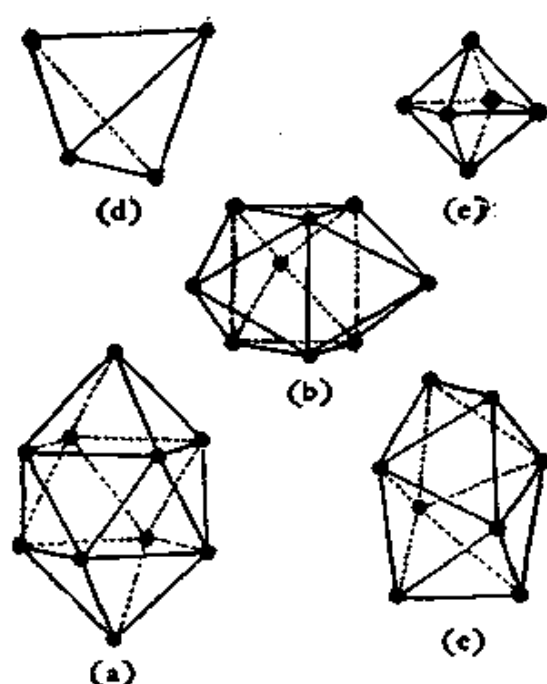


图 1.19 无规密集结构中的五种标准的间隙。(a) 阿基米德反三棱柱，盖以两个半八面体；(b) 三角棱柱，盖以三个半八面体；(c) 四方十二面体；(d) 四面体；(e) 八面体，通常以半八面体形式出现。

另一个重要参量为原子体积。对于硬球的堆集，可用密集系数 q (见§ 1.1) 来表示，密集晶体的 $q = 0.74$ 。无规化引入了间隙，使它减小。无规密集结构的 $q = 0.637$ 。因而密集晶体的熔化将产生 16% 的体积膨胀。这和氙的实验结果符合，但比金属中的实验结果要大，这可能是金属另外有电子气重新分布的缘故。伯纳耳研究了无规密集结构中的间隙，发现只有 5 种不同类型的多面

表 1.6 无规密集结构中的间隙大小和出现几率

间隙多面体的类型	从中心到顶点的最短距离 (以球体直径为单位)	每 100 个球体中的出现数
(a) 阿基米德反棱柱	0.82	1.6
(b) 三角棱柱	0.76	12.8
(c) 四方十二面体	0.62	12.4
(d) 四面体	0.61	292.0
(e) 八面体 (通常以半八面体出现)	0.71 (全八面体)	4.0 (以全八面体计数)

体间隙（参看图 1.19，图中的顶点为球体的中心），其中两种标准的间隙，四面体型与八面体型也出现于密集结构的晶体之中；而其余的三种则不存在于晶体之中。他也测定了这些间隙出现的几率和间隙中心到顶点的距离，列在表 1.6 之中。

采用冷衬底上气相沉积法可以制备非晶态的纯过渡金属，诸如 Co, Fe, Ni 等。对于这些非晶态金属的衍射研究表明，它们的径向分布函数可以用无规密集结构模型来拟合。这些结果显示了无规密集结构模型对于理解非晶态金属结构的重要性。

第二章 金属结构的理论

1. 基于经验规律或半经验规律的金属理论

从基本理论的角度来探讨有关金属结合能与晶体结构类型的选择问题,必须建立在金属电子论的基础上,我们将在第 II 节讨论这个问题.由于问题的极端复杂和理论计算的精度不够,因此要根据这方面的理论来全面而定量地说明许多实际问题,目前还存在不少困难.这样就有许多基于经验规律的理论应运而生,有的应用十分广泛,有的对于说明实际问题颇有裨益;但它们的理论根据往往不够充实,我们在应用时需要注意到这一点.

§2.1 经验的原子相互作用势

在讨论分子中原子的键合或范德瓦耳斯键的晶体(如惰性气体凝固成的晶体)时,通用的方法是采用原子对相互作用势.我们可用图 2.1 所表示一对原子的相互作用势曲线来说明:当原子间距较大时,相互吸引的相互作用势占上风;间距甚小时,相互排斥的相互作用势占上风;在势能曲线的最低点,吸引和排斥相互抵消,对应的距离 r_0 就相当于双原子分子中的原子间距.在固体中,由于存在距离较远的原子间的相互作用, r_0 就不一定等于最近邻原子间距.最常用的是莱纳德-琼斯 (Lennard-Jones) 势^[13]:

$$V(r) = \frac{A_n}{r^n} - \frac{A_m}{r^m}, \quad (2.1)$$

标准的莱纳德-琼斯势, $m = 6$, $n = 12$ (参看图 2.1). 系数 A_n , A_m 的数值可以根据点阵参数和升华能的数据导出;也有人调整幂次 n , m 的数值,将 $m = 5$, $n = 7$ 的莱纳德-琼斯势用来描述铬、钼、钨等体心立方过渡金属.

另一种对相互作用势是将吸引和排斥势都表示为指数式的函数,即莫斯(Morse)势

$$V(r) = A\{\exp[-2\alpha(r - r_0)] - 2\exp[-\alpha(r - r_0)]\}. \quad (2.2)$$

也可以根据一些金属的实验数据来求出莫斯势的参数^[19](参看图2.1)。值得注意的是,势能曲线尾部拖得较长,因而较远的原子间的相互作用也需要计入。单纯表示斥力的指数势为玻恩-梅耶(Born-Mayer)势:

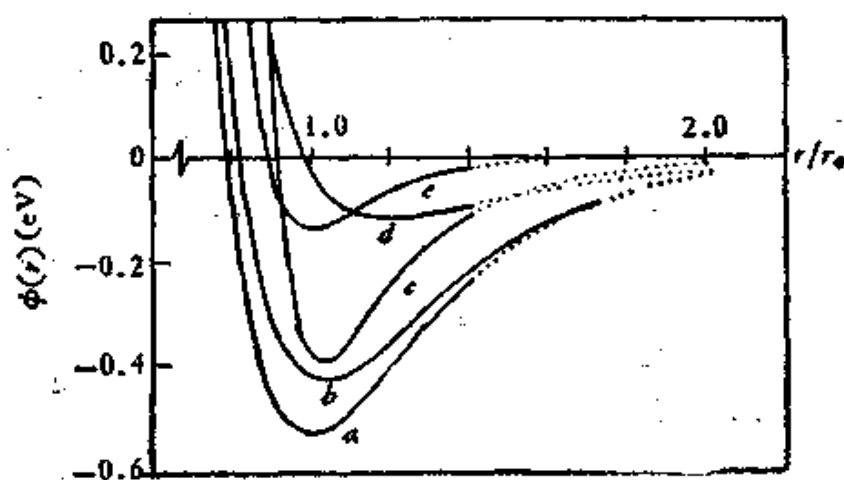


图 2.1 铝原子对的相互作用势。(a) 基于升华能的莫斯势(考虑最近邻相互作用);(b) 基于升华能的莫斯势(考虑最近邻与次近邻的相互作用);(c) 基于升华能的 6-12 莱纳德-琼斯势(考虑最近邻相互作用);(d) 基于升华能的 4-7 莱纳德-琼斯势(考虑最近邻相互作用);(e) 基于空位形成能的莫斯势(考虑最近邻的相互作用)。

$$V(r) = A\exp[-\alpha(r - r_0)/r_0], \quad (2.3)$$

这就需要补充适当的吸引势或边界条件才能保持平衡。也有人采用混合型的势,即

$$r(r) = A\exp(-\alpha r) - \frac{A_n}{r^n} - \frac{A_m}{r^m}. \quad (2.4)$$

近年来,由于电子计算机的迅速发展,数值计算能力的大大提高,使原子对相互作用势的表示方式产生一种新的趋向:舍弃单一的解析表达式,而是将晶体划分为几个区域,而每一区域内势函数都表示为 r 的多项式,即

$$V(r) = \sum_n A_n r^n, \quad (2.5)$$

但系数 A_n 在不同区域中数值是不一样的。约翰森 (R. A. Johnson) 首先用这种形式的势来表示体心立方结构中的铁与钒，系数也是根据一系列的实验数据来确定的^[20]。在金属中，自由电子气的影响可以用附加一项依赖于体积的势函数来估计进去。在下面讨论金属电子结构理论时，我们将会看到一种由金属电子论导出的原子对相互作用势和图 2.1 中表示的势函数的差异，主要在于出现了长程附加的振荡(参看 §2.6)。

采用原子对相互作用势的还需要考虑有关的晶体结构稳定性问题。晶体结构的力学稳定性不仅表现在晶格结构应对于无限小的均匀膨胀和收缩是稳定的，而且也应对无限小的切变也是稳定的。玻恩曾经证明，就立方晶体而言，一切不等于零的弹性系数为正值，而且 $c_{11} - c_{12} > 0$ ， c_{44} 的正值保证晶格结构对于 $\{100\} \langle 010 \rangle$ 切变是稳定的，而 $c_{11} - c_{12} > 0$ 则保证对 $\{110\} \langle 1\bar{1}0 \rangle$ 切变是稳定的^[21]。玻恩等的计算表明，莱纳德-琼斯势的面心立方晶体是稳定的，而简立方结构则对 $\{100\} \langle 010 \rangle$ 切变是不稳定的，体心立方结构则对 $\{110\} \langle 0\bar{1}0 \rangle$ 切变则是不稳定的（除非不现实地假定 $m < n < 5$ ）。

我们可以进一步考究一下这种力学不稳定的根源^[21,22]。弹性系数 c_{ij} 可以表示为畸变能 W 对于应变 e_i 与 e_j 的两阶微商 (Ω 为原子体积)

$$c_{ij} = \frac{1}{\Omega} \frac{\partial^2 W}{\partial e_i \partial e_j}, \quad (2.6)$$

因而弹性系数可以表示为 $-(r/\Omega)(\partial V/\partial r)$ 及 $(r^2/\Omega^2)(\partial^2 V/\partial r^2)$ 的级数，各项分别对 $r = r_1, r_2, \dots$ 等处取值。

在一级弹性理论中(略去 e^2 以上的项)，对于简立方结构的 c_{44} 及体心立方结构的 $c_{11} - c_{12}$ ，最近邻项的贡献均等于零，因而在一级近似中，切变模量为零。因为这种结构的最近邻键都是平行或垂直于这两种特定的切变面，使得在一级近似中切变不产生键长

的变化 (参看图 2.2), 但在面心立方结构却不存在这一类的特定的切变面。当考虑到次近邻原子的相互作用时, 起主要作用的是 $(r_2^3/\Omega^2)(\partial^2 V/\partial r^2)_{r=r_2}$, 而从图 2.1 上可以看出, 它通常是负值, 除非 r_2 处于势函数曲线的拐点的左边。因而体心立方结构的稳定性和次近邻的相互作用关系很大。在莫斯势中, 远程的相互作用的贡献要大一些, 一些结果表明, 莫斯势的体心立方结构是稳定的。

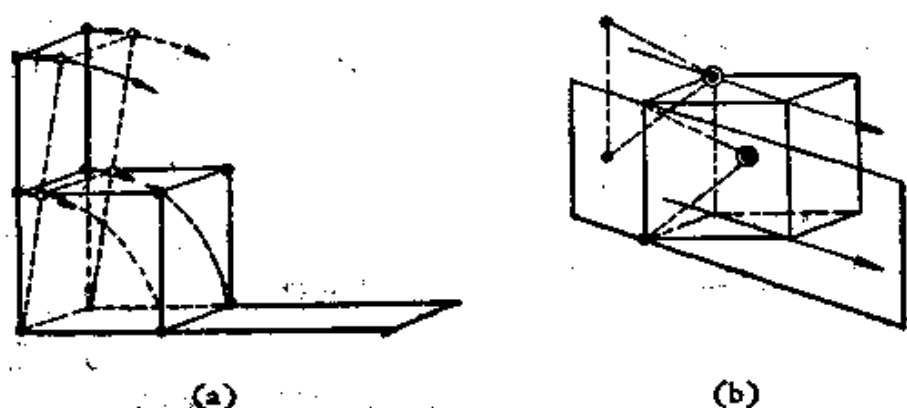


图 2.2 晶体结构对于切变不稳定性的说明。

(a) 简立方; (b) 体心立方。

实际上决定晶体结构稳定性的是热力学的条件, 除了上述的力学效应以外, 还要考虑熵的影响^[23], 这在体心立方结构特别明显。对于具有多型性转变的元素, 体心立方结构通常是以高温相的形式出现 (γ 铁- α 铁转变是个例外), Ca, Sr, Ti, Zr, Hf, Tl, Th, U, Np 及 Pu 都是如此。正因为存在这种明显的倾向, 使得巴瑞特 (C. S. Barrett) 疑心有些只具有体心立方结构的元素在低温时实际上是密集结构。这样就导致他发现 Li 与 Na 在低温时发生体心立方到密集结构的相变^[24], 这表明熵的贡献可能使高温下体心立方结构获得稳定。我们可以用直观的例子来说明为什么低温下力学不稳定的结构在高温可以被熵来使它稳定。设想图 2.3 中所示的理想化的一维晶格模型: 原子都受到两种作用力, 一种是固定的周期势的作用, 另一种来自近邻原子间的弹性联系 (用弹簧来表示)。如果只有后一种作用力, 它将导致产生和固定周期势相同的原子间距。在绝对零度, 原子都处于势能谷之中, 当我们升高温

度，原子的振动导致有振动熵。设想将原子都位移至势能峰的位置。此时由周期势引起的力常数和弹簧的力常数方向相反，因而导致原子振幅的增大，故当原子处于势能峰的位置时将具有较大的振动熵。当温度足够高时，处于势能峰位置所对应的结构(β 相)的自由能可能会低于处于势能谷位置所对应的结构(α 相)。这样，就导致 $\alpha \rightarrow \beta$ 相变(图 2.3)。至于作为例外的铁，这是和铁磁性有关的电子自旋熵在起作用。没有铁磁性的面心立方结构的 γ 铁具有较大的自旋组态熵，导致它的稳定性，但在更高的温度又转变为具有更加开放性的体心立方结构，这和通常的规律相一致。

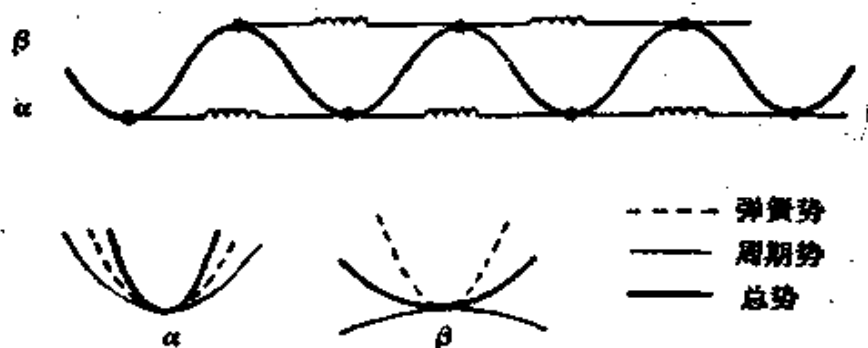


图 2.3 说明为什么体心立方 β 相(相对于 α 相)在高温是稳定的,但在低温却是稳定的。

原子对相互作用的另一后果是弹性系数的科希 (Cauchy) 关系式应该成立。对立方晶体而言，即要求 $c_{44} = c_{12}$ 。对于实际的金属晶体，这个关系式并不成立，这也表明了原子对相互作用势的局限性。我们将在后面的 § 2.6 中从金属电子论的角度来探讨原子对相互作用势的物理根源。

§ 2.2 金属的化学键理论

泡令在其有关化学键本质的专著中提出了一套处理金属键问题的半经验的方法^[6]。他设想金属键是一种不饱和的共价键。他对于有机化合物中的苯环结构的研究表明，当可能存在不同组态的共价键时，在不同组态之间共振而构成一种低能量的结构。共振的概念也使单个电子或三个电子的共价键成为可能，其键能分别

等于单键或三重键的一半。泡令将这种共振键的概念应用于过渡金属，它将 $(n-1)d$ 壳层中的两子分为两类：一类属原子轨道，另一类属键合轨道。原子轨道的电子局域于原子内是物质磁性的根源，而键合轨道则与 ns 及 np 电子杂化而形成共价键，对金属的键合有贡献。它们也将在一组键合位置之间发生共振。设 v 为价数（即每原子贡献的键合电子数），配位数为 z ，则将 $n = v/z$ 定义为重键数。

泡令根据一系列的物性来确定金属元素在构成金属键时的价数。例如第一个长周期中，从 K, Ca, Sc, Ti, V 到 Cr，硬度，密度和键合能都是递增的，和价数从 1 逐步递增到 6 相对应。在此之后的 Mn, Fe, Co, Ni，价数就稳定在 6，从 Cu 开始，价数又逐步下降，从 Cu 的 5.44 降至 As 的 1.44。

有机化学的研究表明，三种炭-炭共价键的原子间距（即键长）是不相等的，它随着重合键数的增大而缩短，重合键数为 n 的键长可以用下面的经验关系式来表示：

$$d_n = d_1 - 0.70 \log_{10} n. \quad (2.7)$$

泡令认为金属键也存在类似的如下规律：

$$d_n = d_1 - 0.60 \log_{10} n. \quad (2.8)$$

他就是根据这个关系式来定出一系列元素的单键金属半径 $r_1 = (1/2)d_1$ 。

泡令的理论直观性强，能够对于过渡金属的结合能、磁性及点阵参数的数据给出统一的定性的解释，这是它的优点。另一方面，这种理论存在的问题也不少：理论的物理根据不够充实；金属元素价数的确定，带有很大的任意性；为了谋求和实验数据协调，不同的作者导出的数值分歧很大。

恩格耳斯 (N. Engels) 与布鲁维尔 (L. Brewer) 提出了另一种经验的对应关系^[25]。他们认为金属的键合是由处于价态的原子结合而成，因而结合能的计算要从价态的最低原子能级算起。价态的原子具有特定的电子组态，包含有一个 s 电子，或两个 s, p 电子，或三个 s, p^2 电子以及有许多不成对的 d 电子，这些不成对的

电子提供键合的可能性。金属的结合能是随着不成对的电子数的变化而变化的。图 2.4 表示出了第二过渡族的情况：5s, p 电子的结合能原子序数的提高平缓地向上升，而每个 4d 电子的结合能则随着不配对的电子数的升高而下降，在电子数为 5 时到达一极小值，这可能是 d 电子之间相互干扰所造成的。

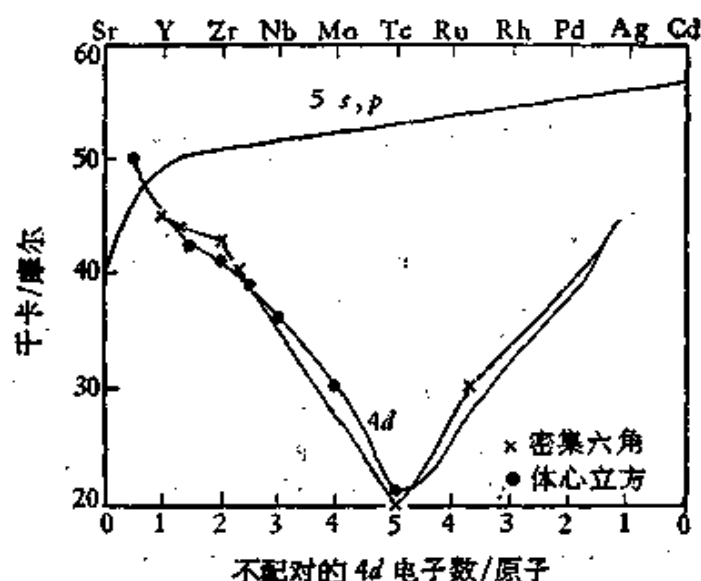


图 2.4 单个电子价态的结合能(第二长周期的过渡族)。

他们还认为原子外围的 s, p 电子数和晶体结构存在对应关系, 当 s, p 电子数为 1, 晶体将具有体心立方结构; 电子数为 2 时, 晶体将具有密集六角结构; 电子数为 3, 则对应于面心立方结构。

恩格耳斯与布鲁维尔理论的优缺点和泡令理论很相似。经验的对应关系虽有其成功之处, 但也不免有牵强附会的地方, 例如要解释铜是面心立方结构, 就要假定有 2 个 d 电子进入 s, p 能级。这种设想和费密面的实验结果并不一致。

考夫曼 (L. Kaufman) 对于过渡金属的晶格的稳定性采用更纯粹的总结经验规律的办法^[26], 三种基本结构(体心立方, 密集六角, 面心立方) 的稳定性总结示在图 2.5 及图 2.6 之中。为了简化起见, 假定了周期表上同一列而不同行的元素(如 Nb/Ta, Ru/Os 等)具有相同的稳定性参量。部分的元素(如 Fe, Mn) 由于磁性的影响, 偏离了规律, 这些就没有画在图上。考夫曼利用图 2.5 中所

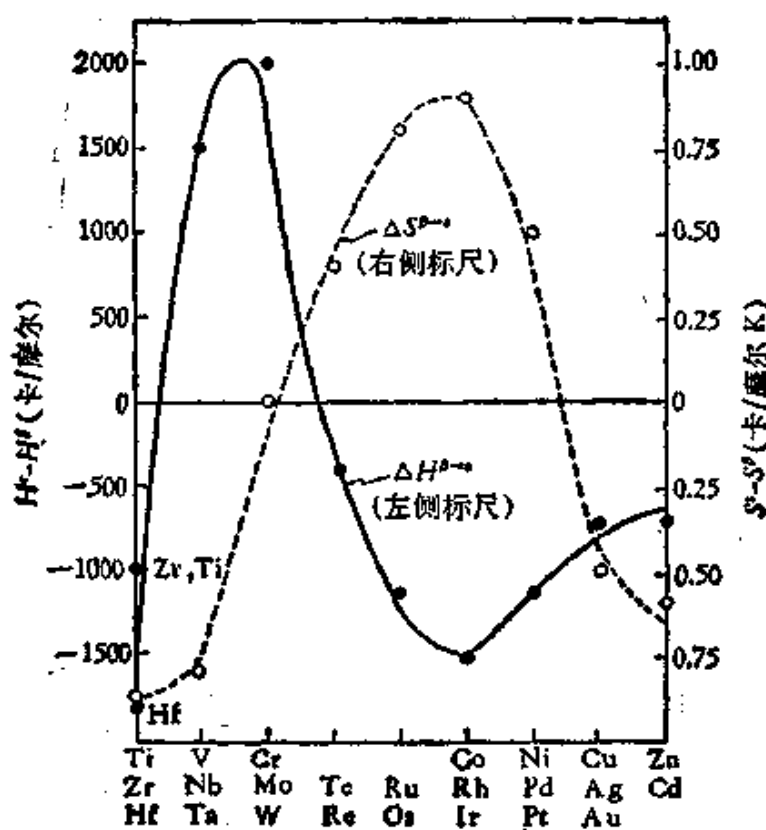


图 2.5(a) 过渡金属的密集六角相 (ϵ) 与体心立方相 (β) 的焓差与熵差。

示的晶格稳定性参量的数据, 计算了许多种二元合金的相图(计算方法参看 § 3.8), 得到尚称满意的结果。

另一种在材料科学中应用颇广的经验规律是利用和化学键有关的键参数作为坐标来作图, 从而区分各种材料在性能上的差异。早在三十年代, 泡令就提出了电负性 (electronegativity) 的概念。他将电负性代表元素中的原子在分子中吸引电子的能力。当化学键两边原子的电负性相差较大时, 价电子即偏向电负性大的原子这一侧, 形成离子键 A^+B^- ; 反之, 若电负性相近时, 则形成共价键 $A:B$ 。一般化学键 AB 中的电子分布应介乎上述两种极端情况之间。泡令认为, 共价键中两个原子的电负性差值愈大, 则离子性愈强, 其实际分子的能量也偏离纯共价键的能量。这一能量偏离值应与电负性差值有某种平行关系。他假定: 纯共价键 $A:B$ 的键能 E_{AB} 为 $A:A$ 键能 E_{AA} 和 $B:B$ 键能 E_{BB} 的算术平均值, 实际的

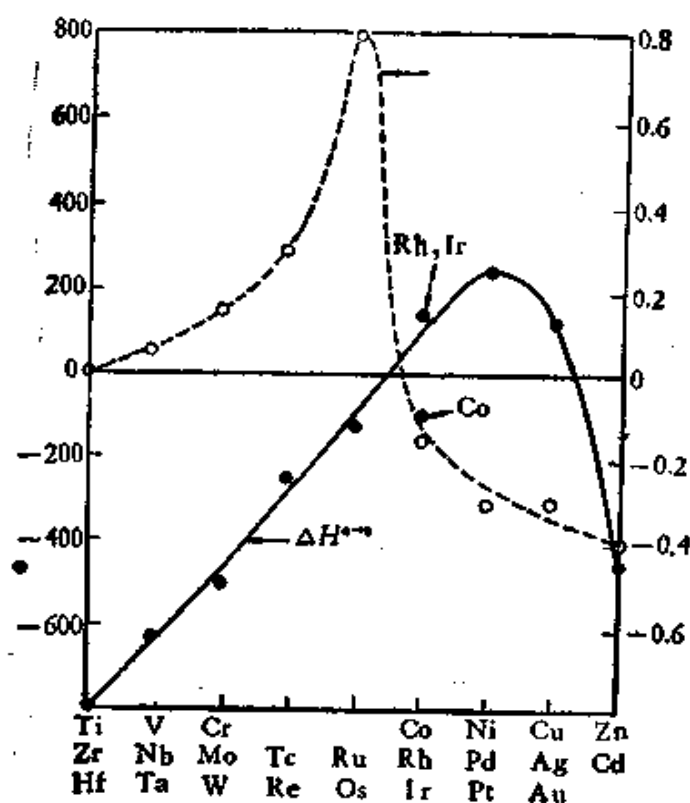


图 2.5(b) 过渡金属的密集六角相(ϵ)与面心立方相(α)的焓差与熵差。

键能 E_{AB} 对纯共价的偏离值 ΔE 为

$$\Delta E = E_{AB} - \frac{1}{2} (E_{AA} + E_{BB}). \quad (2.9)$$

他发现 \sqrt{E} 具有可加式, 提出如下的经验性关系式:

$$\Delta x = 0.208 \sqrt{E}, \quad (2.10)$$

这里的 Δx 定义为 A, B 两原子的电负性差。按照上式假定, ΔE 应恒为正值, 但有些情况实测 ΔE 是负值; 在这种情况下, 可用几何平均值来代替算术平均值, 令

$$\Delta E' = E_{AB} - \sqrt{E_{AA} \cdot E_{BB}}, \quad (2.11)$$

并令

$$\Delta x = 0.182 \sqrt{\Delta E'}. \quad (2.12)$$

若干化学键的 E 、 $\Delta E'$ 、 $0.18 \sqrt{\Delta E'}$ 数值列于表 2.1 之中。泡令假定氢的电负性为 2.1, 从而求出各元素的电负性数值 (见表

2.2). 可以看出,它也具有一定的周期性.

泡令所提出的电负性是一种被人们广泛应用的键参数,但是缺乏严格的物理根据,又不能直接测量.有人提出定义不同的电负性来代替它.例如默立根(R. S. Mulliken)用原子的第一电离势 I 和电子亲和能 E 来定义电负性:

$$x_M = \frac{1}{2} (I + E), \quad (2.13)$$

而哥代(W. Gordy)则将电负性和原子实对价电子的静电力联系起来,即

$$x_G = a \frac{z^*}{r} + b, \quad (2.14)$$

这里的 z^*/r 为电荷-半径比, a, b 为两个系数. 默立根与哥代的电负性的物理意义都比泡令的电负性要明确. 但大量实验数据却表明,泡令的电负性应用于键参数作图却更为成功,和实验数据符合得较好. 陈念贻也提出了一系列的键参数用以作图来区分材料的性质^[27]: 例如用 $\sum z/r_k$ (即组分元素的电荷-半径比之和) 为纵坐标, Δx (即组分元素的电负性之差) 为横坐标,就可将正常价化合物与不服从原子价规律的金属化合物在图上区分开来(图 2.6). 近年来米德玛(A. R. Miedema)等人也致力于利用键参数来探求金属与合金的经验规律,例如他导出了过渡金属二元合金形成热的经验表达式如下^[28]:

$$\Delta H_f = x(1-x)\{-P(\Delta\phi^*)^2 + Q(\Delta n^{\frac{1}{2}})^2 - R\theta_s\theta_d\}, \quad (2.15)$$

这里的 x 表示原子成分, P, Q, R 为正值的系数, $\Delta\phi^*$ 为金属功函数的差值,是类似于电负性的一个参量, Δn 则为表示电荷密度失配参量, θ_s, θ_d 为 $s-d$ 相关性参量,具有相关性的合金 $\theta_s\theta_d = 1$, 否则为零.

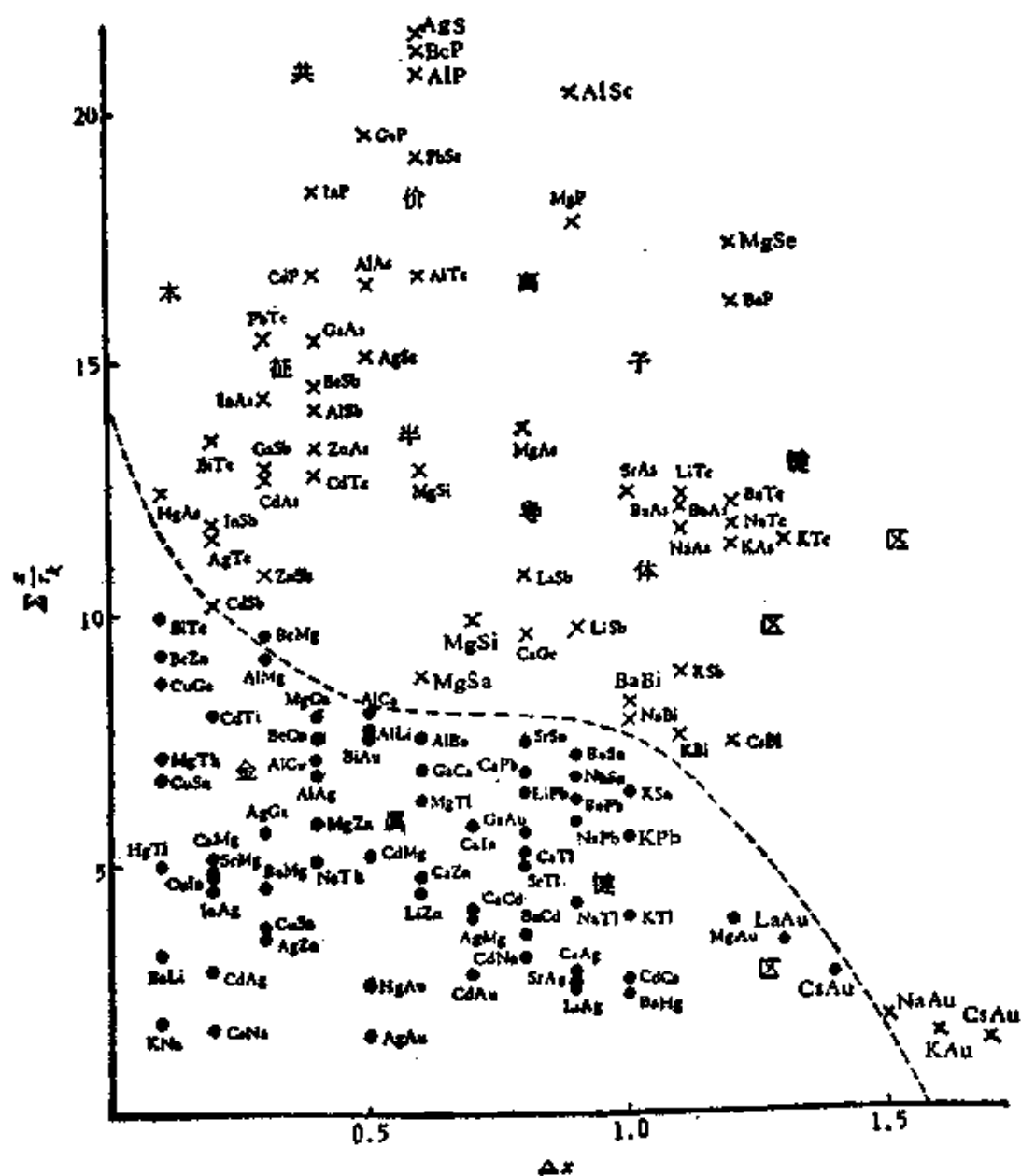
总之,利用键参数来说明或预测材料的物性方面是有其成功之处的,但它的物理依据却并不清楚. 菲立浦(J. C. Phillips)提出其中可能蕴含着一种量子标度规律(quantum scaling law)的见解是颇值得注意的^[29],但也需要做进一步的工作来澄清这个问题.

表 2.1 若干化学键的 ΔE 、 $\Delta E'$ 、 $0.1\sqrt{\Delta E}$ 和 $0.13\sqrt{\Delta E'}$

化 学 键	ΔE	$\Delta E'$	$0.1\sqrt{\Delta E}$	$0.13\sqrt{\Delta E'}$
H—F	64.2	72.9	1.7	1.5
H—Cl	22.1	25.4	1.0	0.9
H—Br	12.4	18.2	0.7	0.8
H—I	1.3	10.1	0.2	0.6
O—H	46.9	41.8	1.4	1.2
S—H	3.5	8.3	0.4	0.5
N—H	22.1	30.1	1.0	1.0
P—H	-1.3	3.3	0	0.3
As—H	-9.5	0.8	0	0.2
C—H	5.2	5.8	0.5	0.4
Si—H	-2.8	4.0	0	0.4
C—Si	6.7	10.0	0.5	0.6
C—N	9.0	13.2	0.6	0.7
C—O	25.9	31.5	1.1	1.0
C—F	45.5	50.2	1.4	1.3
C—Cl	8.0	9.1	0.6	0.5
C—Br	1.3	4.0	0.2	0.3
C—I	-2.2	2.6	0	0.3
Si—O	50.5	50.7	1.5	1.3
Si—S	7.6	7.8	0.6	0.6
Si—F	89.9	90.0	2.0	1.7
Si—Cl	35.6	36.2	1.2	1.1
Si—Br	24.9	25.0	1.0	0.9
Si—I	11.7	11.8	0.7	0.6
Ge—Cl	49.7	50.8	1.5	1.3
N—F	27.0	27.0	1.1	0.9
N—Cl	-0.5	0.5	0	0.1
P—Cl	24.4	24.5	1.0	0.9
P—Br	16.7	16.7	0.8	0.7
P—I	7.7	8.3	0.6	0.5
As—F	76.9	77.0	1.8	1.6
As—Cl	23.8	25.8	1.0	0.9
As—Br	17.4	18.0	0.9	0.8
As—I	7.5	7.5	0.6	0.5
O—F	9.3	9.3	0.6	0.5
O—Cl	2.9	4.6	0.4	0.4

表 2.1 (续)

化 学 键	ΔE	$\Delta E'$	$0.1\sqrt{\Delta E}$	$0.18\sqrt{\Delta E'}$
S—Cl	5.2	5.3	0.5	0.4
S—Br	2.2	2.2	0.3	0.3
Cl—F	13.4	14.5	0.8	0.7
Cl—Br	0.2	0.6	0.1	0.1
Cl—I	3.2	4.5	0.4	0.4
Br—I	1.4	1.7	0.2	0.3

图 2.6 键参数图用以表明金属键形成的条件^[27]。

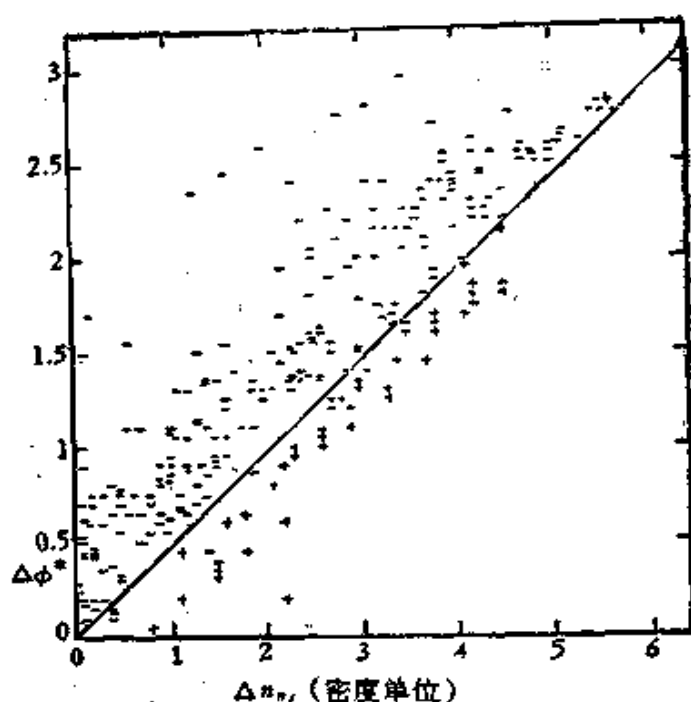


图 2.7 两过渡金属化合物的形成热, 利用 $\Delta\phi$ 与 Δn_v 双坐标作图, 正号表示 $\Delta H_f > 0$; 负号表示 $\Delta H_f < 0$. 如果式 (2.15) 能正确成立, 正、负号的区域将为直线所分开^[10].

II 金属电子论

金属的电子结构属于金属物理最基本问题之一, 人们已经对它进行过大量的理论和实验的探讨. 在简单金属的情形中, 离子实和价电子可以截然分开, 前者作为一个整体是局域化的, 而后者则是公有化的. 建立在近自由电子模型基础上的理论取得了和实验结果大致相符的结果. 属于这一类金属的有单价碱金属 Li, Na, K, Rb, Cs 及多价金属 Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Hg, Al, Ga, In, Tl, Sn, Pb 等. 处于边缘状态的是贵金属 Cu, Ag, Au, 它们的部分性能和简单金属相近似, 而另一部分性能则接近于过渡金属. 在简单金属范畴以外的有 d 壳层未填满的过渡金属, $4f$ 壳层未填满的稀土金属和 $5f$ 壳层未填满的锕系金属. 这些未填满的内壳层的电子的能级却和 s, p 传导电子相接近, 因此是处于介乎公有化和局域化的状态, 需要作特殊的理论处理. 在本章中, 我们只能

对于金属的电子结构的物理模型作一概念性的介绍, 不涉及理论计算的细节^[30-32]。

§ 2.3 自由电子模型

简单金属的电子结构的零级近似便是特鲁德-索末菲(Drude-Sommerfeld)的自由电子模型。按照这个极度简化的模型, 价电子完全公有化了, 构成了金属中导电的自由电子, 离子实与价电子的相互作用完全被忽略, 而且自由电子体系被视为毫无相互作用的理想气体。为了保持金属的电中性, 可以设想将离子实的正电荷散布于整个体积之中, 和自由电子的负电荷正好中和。这被称为浆汁(jellium)模型。

自由电子的波函数为如下一系列的平面波:

$$\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \left(\frac{1}{V}\right)^{\frac{1}{2}} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}), \quad (2.16)$$

这里的 \mathbf{k} 为波矢量, 其数值和波长成反比 $|\mathbf{k}| = 2\pi/\lambda$, V 为金属的体积, 和边长 L 满足关系 $V = L^3$ 。

和 k 值相对应的能量可以表示为

$$E_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2}{2m} k^2 = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2), \quad (2.17)$$

这里 $\hbar = h/2\pi$, h 为普朗克常数, m 为电子的质量。若以 k 为横坐标, E_k 为纵坐标, 即得到抛物线型的能带曲线(参看图 2.8); 若以 k_x, k_y, k_z 为坐标轴(即所谓 \mathbf{k} 空间), 等能量面即为以原点为球心的球面(参看图 2.9)。

由于 \mathbf{k} 矢量的诸分量只能等于 $2\pi/L$ 的整数倍(玻恩的周期性边界条件), 因而它在空间作均匀分布, 密度为 $(L/2\pi)^3 = V/8\pi^3$, 考虑到自旋, \mathbf{k} 空间的态密度可以表示为

$$n(\mathbf{k})d\mathbf{k} = \frac{V}{4\pi^3} d\mathbf{k}. \quad (2.18)$$

利用式(2.17), 可将态密度的表示式转化为

$$n(E) = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} E^{\frac{1}{2}}, \quad (2.19)$$

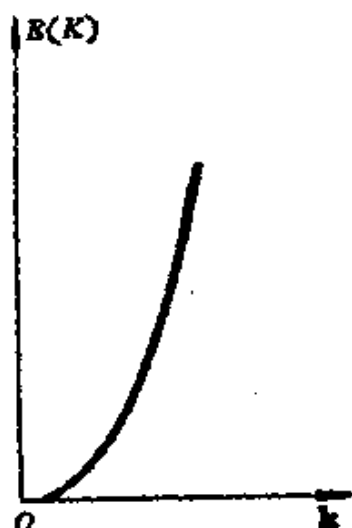


图 2.8 能量作为波矢模的函数。

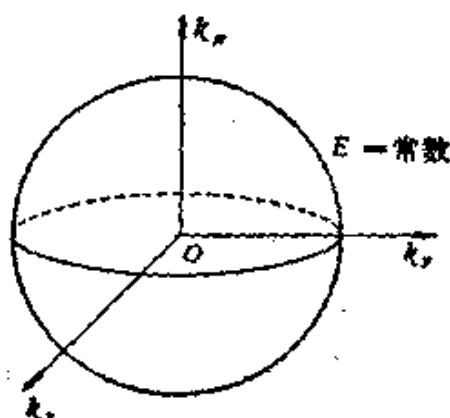


图 2.9 在 k 空间的等能量面。

这就是抛物线型的能态密度曲线(参看图 2.10)

在绝对零度时,自由电子体系处于基态, N 个电子将占据 $N/2$ 个最低的能级,最高的被占能级为费密能 E_F ,将等于

$$E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}, \quad (2.20)$$

而

$$k_F = \left(3\pi^2 \frac{N}{V}\right)^{\frac{1}{3}}, \quad (2.21)$$

在 k 空间中,被占能级将处于半径为 k_F 的球面之内,此球面即为自由电子的费密面。

一个电子的平均动能 \bar{E} 等于

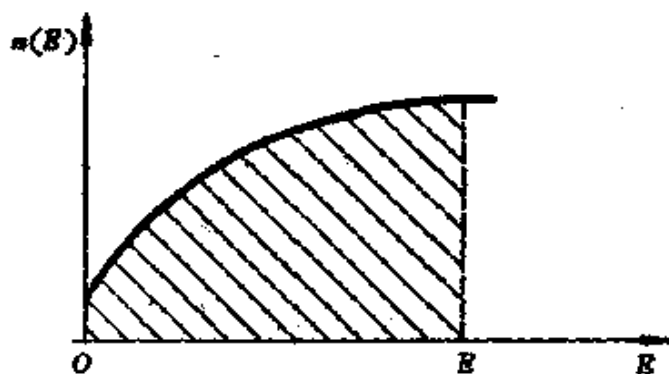


图 2.10 作为能量函数的能态密度。

$$\bar{E} = \frac{1}{N} \int_0^{E_F} n(E) dE = \frac{3}{5} E_F \quad (2.22)$$

在表 2.3 中列出了一些金属的自由电子参量。

表 2.3 金属的自由电子参量

	电子浓度 n_0 $m^{-3} \times 10^{-28}$	费密波矢 k_F $m^{-1} \times 10^{-10}$	费密能 E_F 电子伏
Na	2.5	0.9	3.1
Li	4.6	1.1	4.7
Cs	0.86	0.63	1.5
Ag	5.8	1.19	5.5
Au	5.9	1.20	5.5
Cu	8.5	1.35	7.0

表 2.4 压缩率计算值与实验值的对照

	k_F (原子单位 $= 1/0.53 \text{埃}^{-1}$)	E_F (原子单位 $= 27.2 \text{电子伏}$)	$10^{13} K_0$ (厘米 ³ /达因)	$10^{13} K$ (厘米 ³ /达因)
Li	0.589	0.1735	43.2	87
Na	0.488	0.1192	120	156
Al	0.927	0.4302	4.41	13.4
Cu	0.716	0.2572	15.7	7.2
Ag	0.637	0.2026	29.4	9.9

自由电子模型对于金属传输性能(导电和导热)和电子比热提供定性的解释,而金属的费密能与体积有关,也可以根据此模型求出压缩率 K 的数值。

自由电子气体的压强等于

$$p = \frac{2}{3} \frac{N}{V} \bar{E} = \frac{2}{5} \frac{N}{V} \cdot E_F, \quad (2.23)$$

由于

$$\frac{dp}{p} + \frac{dV}{V} = \frac{dE_F}{E_F}, \quad (2.24)$$

可以求得

$$V \left(\frac{dp}{dV} \right) = p \left[\frac{dE_F/E_F}{dV/V} - 1 \right] = \frac{5}{3} p, \quad (2.25)$$

于是压缩率就等于

$$K_0 = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right) = \frac{3}{2} \cdot \frac{V}{NE_F}. \quad (2.26)$$

表 2.4 对照地列出了一系列金属的压缩率的计算值 K_0 和实验值 K , 鉴于模型极其粗糙, Na, Li 的结果还过得去, 而其他金属则差别较大; 值得注意的是, 贵金属压缩率都比计算值小得多, 这可能是 d 壳层的相斥, 使压缩率减小的效应。

§ 2.4 电子-电子相互作用

在自由电子模型中, 完全忽略掉电子与电子的相互作用, 显然是不符合实际情况的。首先来看看电子与电子的库仑相互作用, 我们暂且假定金属中存在着长程的库仑力。这样就面临了一个复杂的多体问题, 玻姆 (D. Bohm) 与派恩斯 (D. Pines) 作了适当的简化假定, 将问题的物理本质揭示出来了^[33]: 设想电子气体的电荷密度为 $-n|e|$ 和离子实造成的均匀正电荷密度 $+n|e|$ 联系在一起; 选择电子气体中的 O 点为原点 (图 2.11), 将电子气相对于离子实作径向位移 $u(r)$; 这样, 在半径为 r 的球面内移走的电荷就等于 $-4\pi|e|nr^2u(r)$ 。由于库仑场是正比于 $1/r^2$, 因而移走的电荷将对距离原点为 r 处的电子产生作用力 $4\pi e^2nu(r)$ 。电子的运动方程可以用牛顿定律导出为

$$a(r) + (4\pi e^2n/m)u(r) = 0, \quad (2.27)$$

这是对 O 点作简谐振动的方程, 电荷振荡的角频率等于 (引入原子体积 Ω)

$$\omega_p = (4\pi e^2\Omega/m)^{\frac{1}{2}}, \quad (2.28)$$

这就是等离子体振荡 (plasma oscillation), 相当于传导电子气的集体激发。等离子体振荡的量子称为等离激元 (plasmon), 就等于 $\hbar\omega_p$; 如果 $n \sim 10^{23}$ 厘米⁻³, 则 $\hbar\omega_p \sim 4$ 电子伏; 这要比常温下的热能要大得多, 所以通常它不会被电子的热运动所激发。但当高速

电子通过金属膜时就可能激发等离激元，从而使电子能量发生损失(图 2.12)，损失的能量正好等于等离激元的整数倍，这是构成电镜薄膜透射中电子被吸收的主要原因，人们也利用特征的能量损失谱来分析试样中的化学成分。

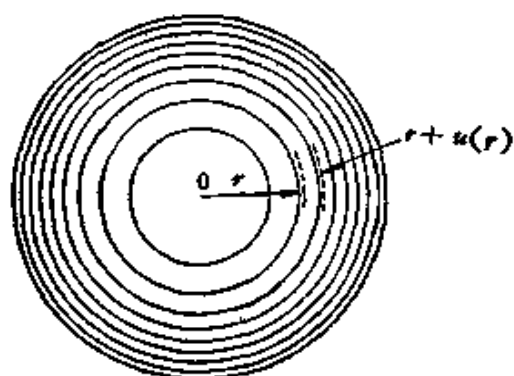


图 2.11 电子气的径向等离激元振荡模式。

在等离子体振荡未被激发的情况下，电子间的库仑相互作用将由电子周围产生一圈电子贫乏区来屏蔽掉，相互作用势将变成 $(e^2/r)\exp(-\alpha r)$ 的形式，随距离增大而迅速衰减到零。另外，由于电子波函数的反对称性质，使得同自旋的电子受到泡利不相容原理所造成的相互排斥，这就是交换相互作用，也可以在一运动电子周围产生同自旋密度降低的区域，对交换相互作用产生屏蔽。这样，电子-电子相互作用的结果将使一个运动的电子带着由库仑与交换作用造成的电子贫乏区(被称为相关与交换空穴)一起运动，构成了准粒子(quasi-particle)。准粒子在通常情形下具有相互独立的粒子的许多特征，所以自由电子模型在一定程度上代表了准粒子的集体，这也可以解释为什么这样粗略的模型在许多方面还是很成功的。

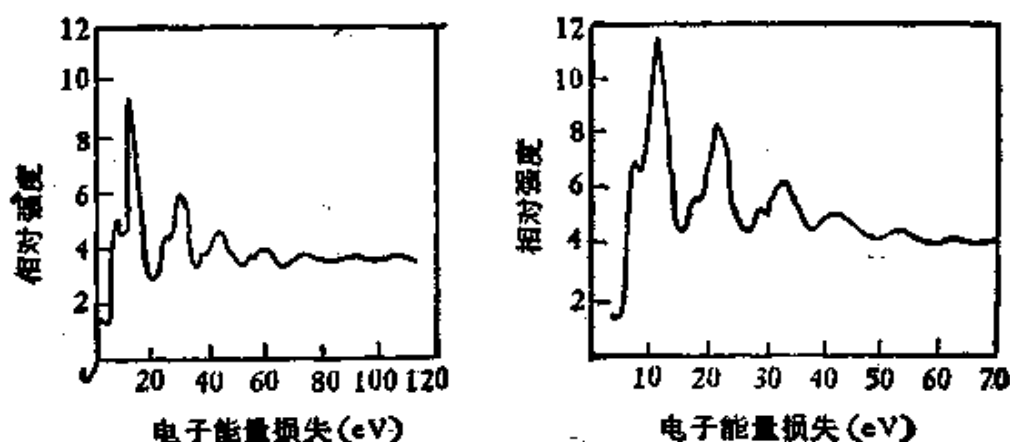


图 2.12 电子被 Al 膜反射的能量损失谱。

§ 2.5 周期势场中的电子

自由电子模型毕竟是过于粗略,不适宜用来定量地说明问题.因此,就需要进一步地考虑离子实的周期势(\mathbf{R}_j 为任一点阵平移矢量)

$$U(\mathbf{r}) = U(\mathbf{r} + \mathbf{R}_j) \quad (2.29)$$

所产生的效应.这样,电子的波函数就不再是单纯的平面波,而是受到周期势场调制的平面波,即布洛赫(Bloch)波

$$\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}), \quad (2.30)$$

这里的 $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ 为点阵周期性的函数,即

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}_j) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (2.31)$$

这样的波函数满足布洛赫定理,即

$$\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}_j) = \phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_j). \quad (2.32)$$

引入倒点阵矢量 \mathbf{G} , 考虑平面波 $\exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r})$ 将具有和周期势相同的平移周期性,由于 $\mathbf{G} \cdot \mathbf{R}_j = 2\pi n$ (n 为一整数),故

$$\exp[i\mathbf{G} \cdot (\mathbf{r} + \mathbf{R}_j)] = \exp i(\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}). \quad (2.33)$$

它和式(2.31)中的 $u_{\mathbf{k}}$ 具有相同的周期性,所以 $u_{\mathbf{k}}$ 可以作傅里叶展开,即

$$u_{\mathbf{k}} = \sum_{\mathbf{G}} a_{\mathbf{G}} \exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}), \quad (2.34)$$

而波函数就表示为

$$\phi_{\mathbf{k}} = \sum_{\mathbf{G}} a_{\mathbf{G}} \exp i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}, \quad (2.35)$$

这样,布洛赫波函数可以展开为一系列平面波的叠加,这种展开法可以作为计算晶体波函数的一些方法的基础.

为了在倒点阵中选取能够全面反映点阵对称性的元胞,作出垂直于从原点发出的诸倒矢量的中分平面.这些面所包围的体积最小的多面体,被称为布里渊区(Brillouin zone)(图 2.13).

考虑 \mathbf{k} 空间中的两个矢量 \mathbf{k}' 及 \mathbf{k}'' , 它们满足关系式

$$\mathbf{k}'' = \mathbf{k}' + \mathbf{G}, \quad (2.36)$$

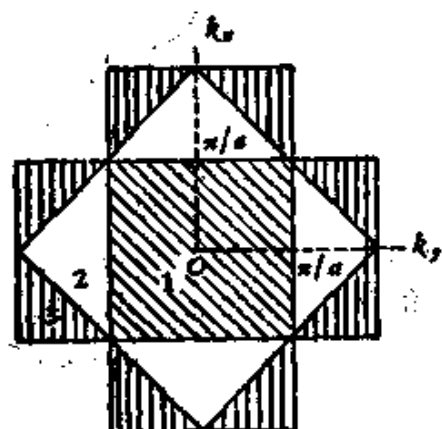


图 2.13 两维的布里渊区(示意图).

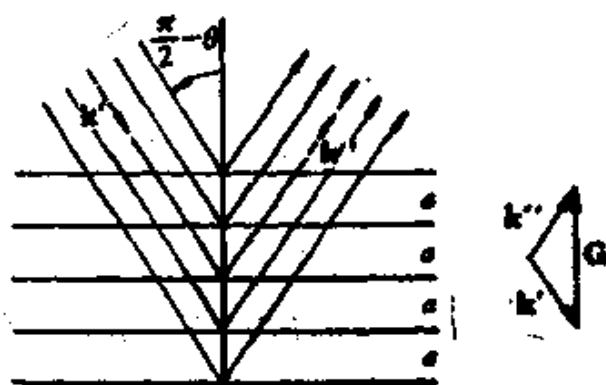


图 2.14 满足布喇格方程的 k 矢量.

那么 k' 和 k'' 是等效的. 显然, 对于任意的点阵矢量 k_l , 则

$$\exp(ik \cdot R_l) = \exp(ik'' \cdot R_l), \quad (2.37)$$

因而波函数 $\psi_{k'}$ 与 $\psi_{k''}$ 满足相同的边界条件, 可用于描述同一状态. 根据布里渊区的定义, 在区的内部不会有两点能满足关系式 (2.36), 而处于区外的任意点总可以通过式 (2.36) 和区内的一点相联系. 我们就可以用躺在布里渊区内和周界上的 k 矢量来表征周期势场中全部的电子态. 这些态的能量可以作为 k 的函数, 这种函数是多值的, 即对应于同一 k 可以有不同的能量值. 当 k 的变化限止在布里渊区内时, 能量也将作连续的变化; 能量的不连续变化只能出现在布里渊区的边界上.

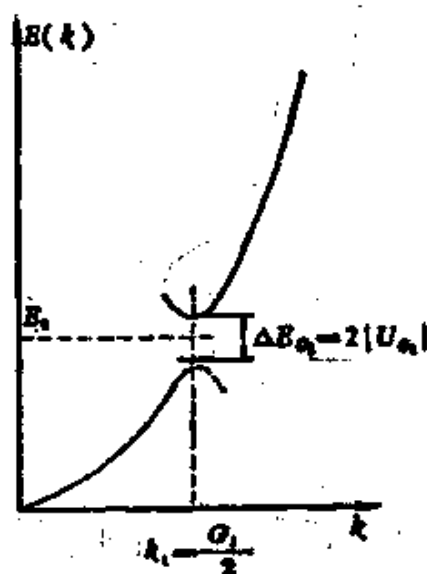


图 2.15 能隙的形成(示意图).

在布里渊区边界上的任意点所对应的 k 值应满足 $k^2 = (k - G)^2$, 即

$$G^2 - 2k \cdot G = 0, \quad (2.38)$$

引入波长 $\lambda = 2\pi/|k|$, 掠射角 θ (k 和点阵平面的夹角) 和晶面间距 d_{hkl} , 式 (2.38) 就转化为熟知的布喇格方程 $2d_{hkl} \sin \theta = \lambda$.

当周期势 U 趋于零时,薛定谔方程的解就趋近于表征自由电子的平面波。 E 是 k 的二次函数。沿着一个倒点阵列, $E-k$ 曲线就是一组平行的抛物线,相互错开了一个倒矢量(图 2.15)。在布里渊区边界上,两根抛物线相交,能量处于简并状态,当周期势为一微扰,就使简并消除,在布里渊区边界上出现能量跃变, ΔE 能量跃变的区间相当于晶体中电子的禁戒能区,构成能隙。从物理意义上来看,能隙的形成是晶体中的电子波满足布喇格衍射的条件,成为驻波。

在实际应用布里渊区时要注意有几种不同的表示方式:一种是展开区法 (extended zone scheme),即按到第一近邻,第二近邻...的倒矢量的中分平面,划分为第一,第二,...布里渊区(图 2.16(a)),在各区内能量是 k 的单值连续函数,跨越周界时能量发生不连续的变化;另一种是周期区法 (periodic zone scheme),将能量表示为 k 的多值周期性函数,在各个区内重复(图 2.16(b));第三种是约化区法 (reduced zone scheme),将 k 空间的所有点都约化为原点附近的布里渊区中(图 2.16(c))。我们可以根据需要来选择合适的表示方式。

每个布里渊区内包含一个倒阵点。由于每一能级容许有正负自旋的两个电子态,一个布里渊区的空间正好容纳每个原子的两个电子态。在绝对零度时,所有的被占能态在 k 空间中构成有周界的区域,其周界对应于费密能级 E_F 在 k 空间的轨迹,被称为费密面。已经发展了一系列探测金属中费密面的几何形状的实验技术,例如德哈斯-范阿耳芬 (de Hass-van Alphen) 效应,回旋共振,反常趋肤效应及各种磁电效应等,并对于多种金属的费密面进行了测量,为理解金属的电子结构提供第一手的实验资料,对金属电子论的发展产生深远的影响,具体的情况可以参阅有关文献[34]。我们也可以采用哈利森 (R.A. Harrison) 所提出的作图法来约略地估计费密面的形状:在展开区的表示法中,自由电子的费密面为半径等于 k_F 的球面,按照式 (2.21),得

$$k_F^3 = 3\pi^2(N/V), \quad (2.39)$$

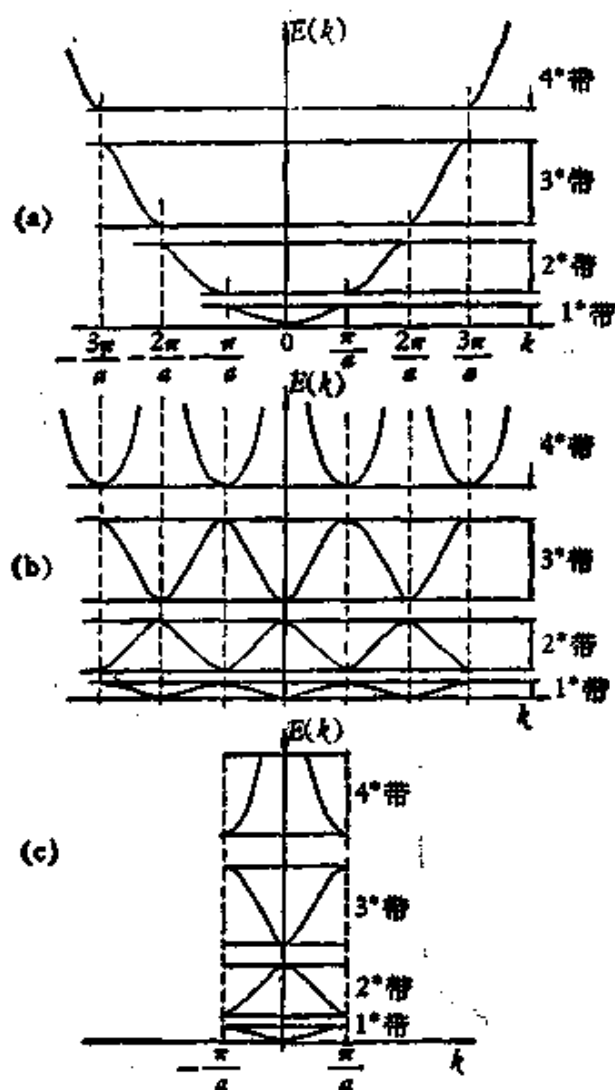


图 2.16 一维布里渊区的三种表示方式(示意图).
(a) 展开区法; (b) 周期区法; (c) 约化区法.

这里 N/V 为单位体积的电子数, 即 $(N/V) = Z/\Omega$ (Z 为每一原子的价电子数, Ω 为原子体积). 如果采用约化区的表示法, 则可以从每个倒结点都画出相同的球面, 不同球面相重叠的区域, 分别表示第二, 第三, ... 能带中被占的能态(图 2.17). 实验结果表明许多简单金属的费密面和按哈利森作图法得出的相当接近, 只是在靠近布里渊区边界处存在少量畸变而已(图 2.18). 这些结果表明近自由电子 (nearly free electron) 模型(即在自由电子气中引入周期势场的微扰)在一定程度上反映了简单金属中的实际情况, 可以作为金属电子结构的一级近似.

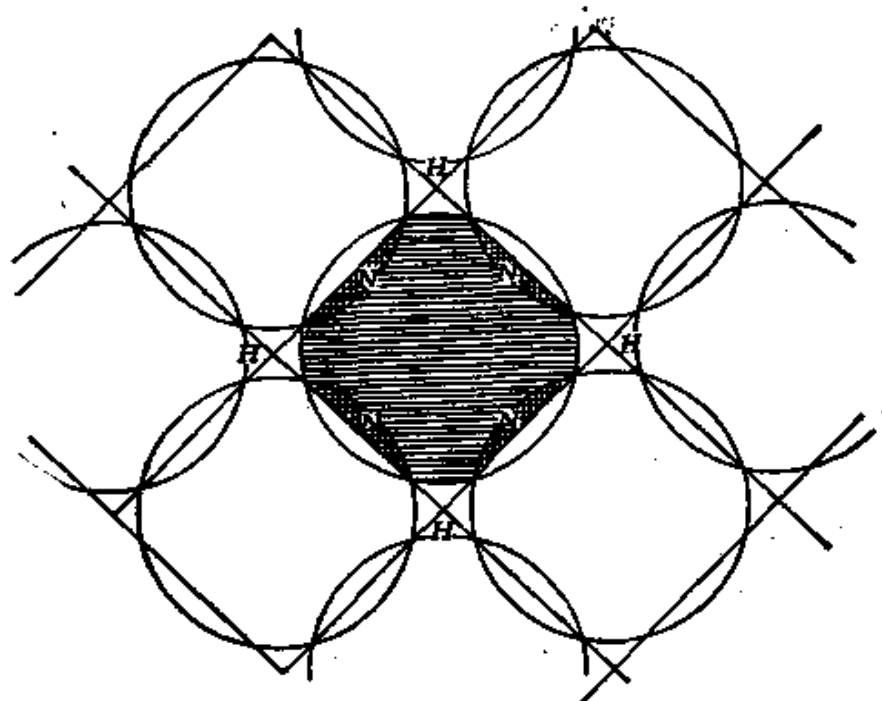


图 2.17 费密面的哈利森作图法(二维的示意图)。

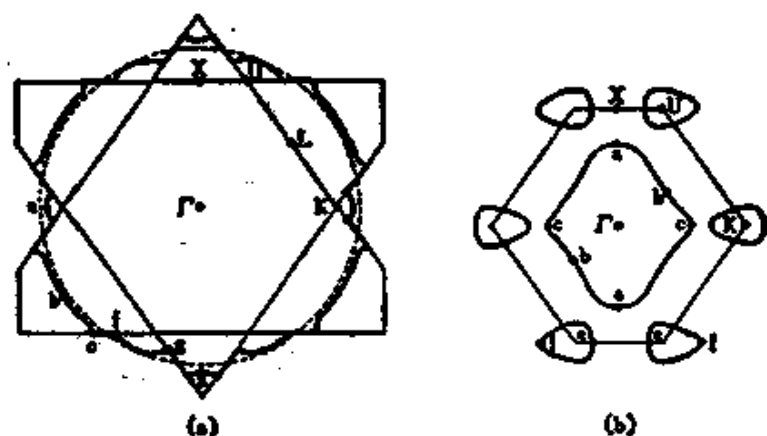


图 2.18 铅的费密面(实验结果和自由电子模型估算结果的比较)。(a) 展开区方案；(b) 约化区方案。

为了更详尽地了解金属能带结构(即 $E-k$ 的依赖关系), 已经发展了一系列近似计算方法: 有一类是建立在平面波的基础上的, 如平面波展开法, 正交平面波法, 缀加平面波法等; 有一类是建立在原子波函数基础上的, 如紧束缚近似和万尼尔 (Wannier) 函数法; 与这两类方法都有所不同的是早期的元胞法以及将元胞法和平面波法结合起来的三重散射法。有关能带结构的计算方法和

计算结果,这里无法详细介绍,请参阅有关文献[4,5].

§ 2.6 赝势理论与简单金属的结构^[35]

近自由电子模型的成功并不足以证明离子对电子的相互作用势 $U(r)$ 确实是微弱的. 在原子核附近, $U(r)$ 可以相当强,造成波函数作原子式的振荡,但是决定电子结构的关键问题在于离子对于入射电子波的散射效应,只要这种散射相当微弱,菲立浦与克莱恩曼 (L. Kleinman) 就提出采用微弱的赝势 (pseudo-potential) 来取代离子的实际相互作用势,使问题大为简化^[36].

我们来考虑散射所引起的相移

$$\eta_l = p_l \pi + \delta_l, \quad (2.40)$$

这里 p_l 为一整数,代表内部径向的结点数,从而使 $|\delta_l| < \pi/2$. 由于通常散射公式中的相移都是以 $\exp(2i\eta_l)$ 的形式出现,因此加减 π 的整倍数都对散射没有影响. 这样,散射完全只取决于 δ_l , 对简单金属来说,这一项相当小.

在这种情形下可以引入赝势 U_p , 它所产生的散射相移等于 δ_l (而不等于真实势产生的相移 η_l , 但两者将产生等量的散射). 换言之,我们可以建立一个包含赝势的薛定谔方程,即

$$(-\nabla^2 + U_p)\psi = E\psi, \quad (2.41)$$

其本征值将和包含真实势的薛定谔方程相同.

可以采用不同的方式来推导赝势: 有的是根据正交平面波法解析地导出赝势; 有的直接构筑模型赝势,其参数用经验数据来确定. 例如一种模型赝势可表示为

$$\begin{cases} U_p = -\frac{Zc^2}{r} & r \geq R_M, \\ U_p = -A_0 & r < R_M, \end{cases} \quad (2.42)$$

即在离子实半径 R 的外和真实的库仑势相同,而在离子实范围以内,就用以微弱的恒值势来取代 (图 2.19). 用赝势取代真实势后解薛定谔方程,求出的波函数如图 2.20 所示,从该图中可看出,在离子实以外的区域,基本和真实波函数相同,但在离子实内部,则

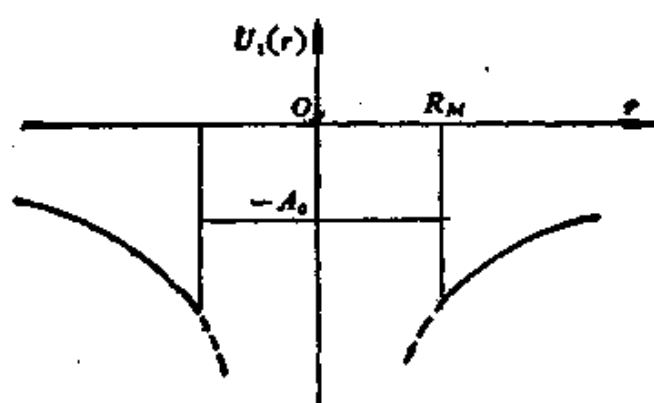


图 2.19 具有电荷 Z 的离子的模型势。

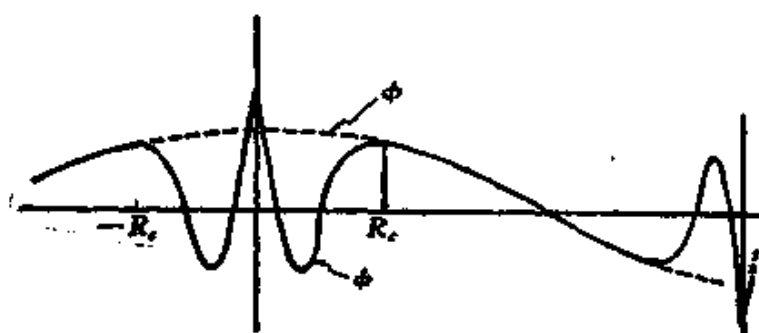


图 2.20 在近自由电子近似中的一个电子的真实波函数 (实线) 和模型波函数 (虚线), R_c 为离子实的半径。

有明显的差异,波函数的大起大落被平滑化了,所求出的能量本征值仍和真实势的情况基本相同,这样,赝势的引入既使长期沿用的近自由电子模型中假设离子和电子只有微弱的相互作用得到了理论依据,同时也便于进行有关电子结构的理论计算,开拓了理论应用的范围^[37,38]。

显然离子的赝势也将引起周围电子气的重新分布,产生介电屏蔽效应。每个裸正离子周围将被一团电子“云”所环绕,每团云的负电荷总量恰好等于离子的正电荷 $Z|e|$ 。这样,原来的裸赝势 U_F 就要用屏蔽的赝势 U_{FS} 来取代。从物理概念上来看,应用屏蔽赝势来描述就相当于将金属近似地看作几乎接近独立的赝原子 (pseudo-atom) 的集体,为传统的原子相互作用提供理论依据;另一方面近自由电子模型的屏蔽赝势的表述,很便于计算,可以用以粗略地定量说明简单金属的一系列性质,如能带结构,结合能,晶

体结构的稳定性,传输性能与声子特征;不仅如此,还可以将这种方法推广到包含无序的体系(如合金,晶体缺陷,甚至于非晶态和液态金属)中去,在广泛的领域中取得可观的成效。当然,我们也要注意到赝势也有其不足之处:象同一个原子势可以用不同形式的赝势来模拟,具体如何选择带有一定的任意性;又如赝势是和能量有关,且具有非局域(non-local)的性质,对应用带来不便,特别是难于处理象过渡金属中原子能级和导带不能截然区分的情况。

表 2.5 简单金属的结构数据^[39]

结 构		观测值 Z	R_s	R_s 计算值	R_s 计算值 - R_s 观测值	q_0	$R_s q_0 2\pi$
Li	hcp→bcc	1	3.26	3.76	0.50	0.91	0.472
Na	hcp→bcc		3.93	4.24	0.31	0.87	0.544
K	bcc		4.86	5.36	0.50	—	—
Be	hcp	2	2.35	3.07	0.72	1.44	0.539
Mg	hcp		3.34	3.70	0.36	1.13	0.601
Zn	hcp		2.90	3.09	0.19	1.42	0.655
Cd	hcp		3.26	3.30	0.04	1.28	0.664
Hg	tet.→tri. (A10)		3.35	2.88	-0.47	1.33	0.709
Ca	fcc→bcc		4.12	4.48	0.36	—	—
Ba	bcc		4.66	5.41	0.75	—	—
Al	fcc	3	2.98	3.26	0.28	1.35	0.640
Ga	ort.(A11)		3.15	3.09	-0.06	1.40	0.702
In	tet.(A6)		3.47	3.38	-0.09	1.32	0.729
Tl	hcp		3.58	3.09	-0.49	1.39	0.792
Sn	D→tet. (A5)	4	3.51	3.26	-0.25	1.42	0.795
Pb	fcc		3.65	3.18	-0.47	1.47	0.854

表 2.5 列出了简单金属有关结构的数据,下面就采用赝势理论进行解释。首先来讨论原子半径的问题。值得注意的是,尽管晶体结构不尽相同,各种简单金属的原子半径的差异并不大。这样,我们不妨忽略晶体结构上的差异,采用平均势场中的自由电子模型来进行计算。一个自由电子的能量可表示为平均势能 V_0 与

动能 $\hbar^2 k^2/2m$ 的总和,即

$$E(k) = V_0 + \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad (2.43)$$

势能的计算既要考虑到离子的电势的影响,也要计及均匀分布的电子气的贡献。我们即可采式(2.42)所表示的模型势来代表离子的势能;而均匀分布的电子气在距离原子球(其体积为 $\Omega = 4\pi R_a^3/3$, 其有 Z 个原子)中心为 r 处的势能为

$$V_i(r) = \begin{cases} \frac{3Ze^2}{2R_a} \left[1 - \frac{1}{3} \left(\frac{r}{R_a} \right)^2 \right] & (r < R_a), \\ \frac{Ze^2}{r} & (r > R_a). \end{cases} \quad (2.44)$$

当 $r > R_a$ (而 $R_a > R_M$), 式(2.42)与式(2.44)的势正好抵消;因而只需考虑 $r < R_a$ 的区域中势场的贡献,即

$$V_0 = \frac{1}{\frac{4\pi}{3} R_a^3} \left\{ \int_0^{R_a} [U_i(r) 4\pi r^2 dr] + \frac{1}{2} \int_0^{R_a} \frac{3Ze^2}{2R_a} \times \left[1 - \frac{1}{3} \left(\frac{r}{R_a} \right)^2 \right] 4\pi r^2 dr \right\}. \quad (2.45)$$

上式中前一项表示离子与电子的相互作用势,第二项表示均匀分布的电子气的静电自能,由于每一电子对能量的贡献算了两次,所以前面要乘上 $1/2$ 的因子。用式(2.42)代入,积分出来,可得

$$V_0 = -\frac{0.9Ze^2}{R_a} + 1.5 \frac{Ze^2 R_M^2}{R_a^3} - A_0 \frac{R_M^3}{R_a^3}. \quad (2.46)$$

自由电子的动能等于 $(3/5) E_F$, 再考虑交换作用和相关相用引起的修正项 ϵ_{ex} 与 ϵ_{cor} , 我们即求出一个原子的结合能与结构无关部分的表示式为

$$U_0 = -\frac{0.9Z^2 e^2}{R_a} + \frac{1.5Z^2 e^2 R_M^2}{R_a^3} - \frac{A_0 Z R_M^3}{R_a^3} + \frac{3}{5} Z E_F + \epsilon_{ex} + \epsilon_{cor}. \quad (2.47)$$

R_a 的确定可以根据结合能对 R_a 求极小值的条件

$$\frac{\partial U_0}{\partial R_s} = 0 \quad (2.48)$$

来得到。计算出来的结果列在表 2.5 中, 从表中可以看出, 计算值和观测值大致相符, 误差在 10% 以内。这一结果表明简单金属结合能的绝大部分就可归结为自由电子在平均势场中的能量, 它仅与体积有关。

与结构有关的能量虽然在总结合能中只占很小的份额, 但影响却不小, 不容忽视。这项能量的物理根源无非是: 在离子周期势场的作用下, 导致了电子气的重新分布来屏蔽裸露的离子势, 离子势场与屏蔽电荷的相互作用即构成了能带结构能 U_b , 显然和晶体的结构有关。裸露的离子势即可用式 (2.42) 的赝势来表示, 考虑到各离子势贡献的总和:

$$V_b(\mathbf{r}) = \sum_i v_b(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i), \quad (2.49)$$

这里的 \mathbf{R}_i 表示第 i 个离子的位矢。按照晶体衍射理论, 结构因子可以表示为

$$S(\mathbf{q}) = \frac{1}{N} \sum_i e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{k}_i}, \quad (2.50)$$

这里的 \mathbf{q} 为倒空间的波矢。 $V_b(\mathbf{r})$ 的傅里叶变换等于

$$\begin{aligned} V_b(\mathbf{q}) &= \frac{1}{N\Omega} \int V_b(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} \\ &= \frac{1}{N\Omega} \int \sum_i v_b(\mathbf{r} - \mathbf{k}_i) e^{-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{k}_i)} e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{k}_i} d\mathbf{r} \\ &= \left(\frac{1}{N} \sum_i e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{k}_i} \right) \left(\frac{1}{\Omega} \int v_b(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} \right) \\ &= S(\mathbf{q}) v_b(\mathbf{q}). \end{aligned} \quad (2.51)$$

$v_b(\mathbf{q})$ 在电子气产生响应后的屏蔽势为

$$v(\mathbf{q}) = v_b(\mathbf{q}) / \epsilon(\mathbf{q}) \quad (2.52)$$

$\epsilon(\mathbf{q})$ 为电子气的介电函数, $\chi(\mathbf{q})$ 为其极化率, 经过计算, 结果等于

$$\epsilon(q) = 1 - \frac{8\pi e^2}{Qq^2} \chi(q), \quad (2.53a)$$

$$\begin{aligned} \chi(q) = & -\frac{Z}{4} \left(\frac{2}{3} E_F \right)^{-1} \\ & \times \left[1 + \frac{4k_F^2 - q^2}{4qk_F} \ln \left| \frac{q + 2k_F}{q - 2k_F} \right| \right]. \end{aligned} \quad (2.53b)$$

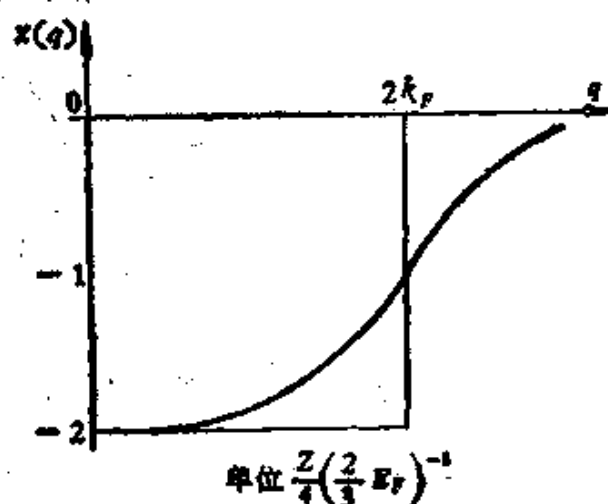


图 2.21 自由电子气的极化率.

图 2.20 和图 2.21 分别将 $\chi(q)$ 与 $\epsilon(q)$ 画了出来. 可以看出, $\chi(q)$

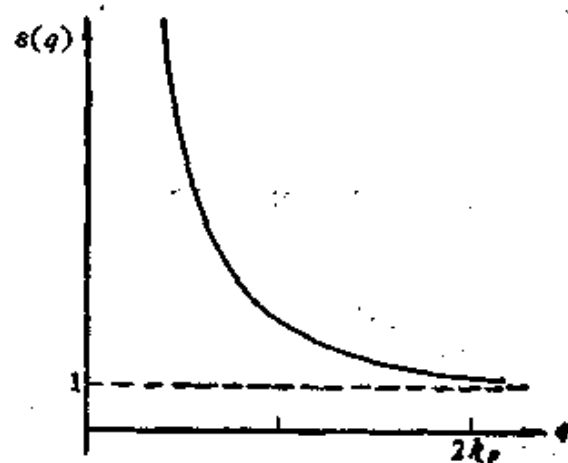


图 2.22 自由电子气的介电函数.

在 $q = 2k_F$ 处有急骤的变化, 然后随 q 值的增大而趋于零; 而在 $q = 2k_F$ 处, $\epsilon(q)$ 已趋近于 1, 这也是不难理解的. $\chi(q)$ 反映了电子气对于波矢为 q 的干扰的响应: 对于长波长 (小的 q 值) 的干扰, 将为电子气很快地屏蔽掉; 对于波长远小于 $\lambda_F/2$ (λ_F 为费密面上电子的波长), $\chi(q)$ 将趋于零. 在 $2k_F$

附近, 介电函数 $\epsilon(q)$ 已相当接近于 1. 按照二级微扰, 可求出能带结构能, 即

$$\begin{aligned}
 U_{br} &= \sum_q |S(q)|^2 |v(q)|^2 \chi(q) \varepsilon(q) \\
 &= \sum_q |S(q)|^2 \Phi_{br}(q),
 \end{aligned} \quad (2.54a)$$

这里

$$\Phi_{br} = [v(q)]^2 \chi(q) \varepsilon(q). \quad (2.54b)$$

图 2.23 示出了 $v(q)$ 和 Φ_{br} 随 q 变化的典型情况, 可以看出, 在 $q = q_0$ 处, $v(q) = 0$, $\Phi_{br} = 0$. 当然, 不同金属的 q_0 值也是不相同的. 在 $q = G_1$ 处, G_1 表示晶体的某一倒矢量, $2|v(G_1)|$ 等于对应能隙的宽度.

我们也可以将能带结构能的表示式转化到正空间中, 以便于洞察其物理意义. 将结构因子代入

$$U_{br} = \sum_{ij} \frac{1}{N} \sum_q e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} \Phi_{br}(\mathbf{q}), \quad (2.55a)$$

将 $i = j$ 和 $i \neq j$ 的项区分开来, 则

$$\begin{aligned}
 U_{br} &= \sum_i \left[\frac{1}{N} \sum_q \Phi_{br}(\mathbf{q}) \right] \\
 &\quad + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left[\frac{2}{N} \sum_q \Phi_{br}(\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_j) \right],
 \end{aligned} \quad (2.55b)$$

即

$$U_{br} = \sum_i U_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \Phi_{br}(\mathbf{k}_i - \mathbf{R}_{ij}), \quad (2.55c)$$

这里的 U_i 代表离子势和自身的屏蔽电荷的作用能, 而

$$\begin{aligned}
 \Phi_{br}(R) &= \frac{2}{N} \sum_q \Phi_{br}(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}} \\
 &= \frac{2\Omega}{(2\pi)^3} \int \Phi_{br}(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}} d\mathbf{q}
 \end{aligned} \quad (2.56)$$

代表在原点的离子和屏蔽它的电子共同形成的势与处于 R 点的离子间的相互作用能.

这样, 由于屏蔽电荷的介入, 将使处于原点的离子和处于 R 处的离子的相互作用能小于 Ze^2/R , 即

$$W(R) = \frac{Z^2 e^2}{R} + \frac{2Q}{(2\pi)^3} \int \phi_{b_s}(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}} d\mathbf{q}. \quad (2.57)$$

利用点电荷的屏蔽作用, 可以求出 $W(R)$ 的渐近表示式, 即

$$W(R) \underset{R \rightarrow \infty}{\sim} \frac{18\pi Z^2}{k_F^3 a_0 e^2} [\nu(2k_F)]^2 \frac{\cos 2k_F R}{(2k_F R)^3}. \quad (2.58)$$

相互作用势出现了随 R^{-3} 作衰减振荡, 示意地表示于图 2.24 中, 这就为 § 2.7 中所讨论的原子对相互作用势提供电子理论的依据。但长程振荡的出现使问题比原始设想要更复杂一些。这一类的振荡效应是由于 $\chi(q)$ 在 $q = 2k_F$ 处急骤变化所引起的。类似的振荡也出现在合金理论中, 请参看 § 5.9。

总结合能可表示为结构无关部分 U_0 与能带结构能 U_{b_s} 的总

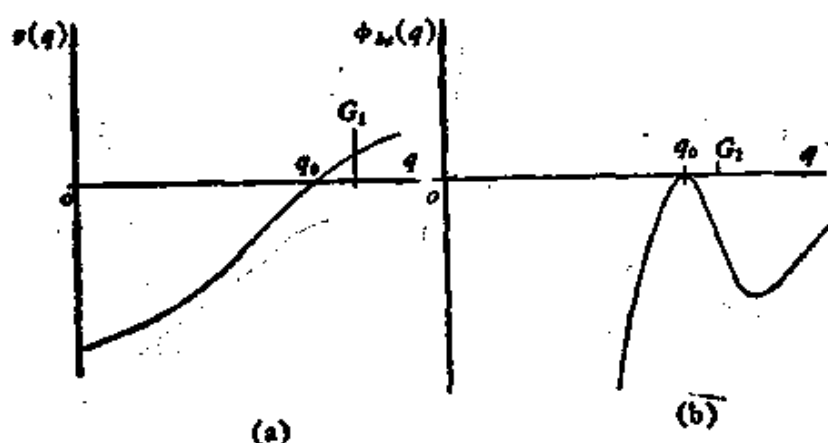


图 2.23 (a) 典型的 $\nu(q)$ 曲线。 (b) 典型的 $\Phi_{b_s}(q)$ 曲线。

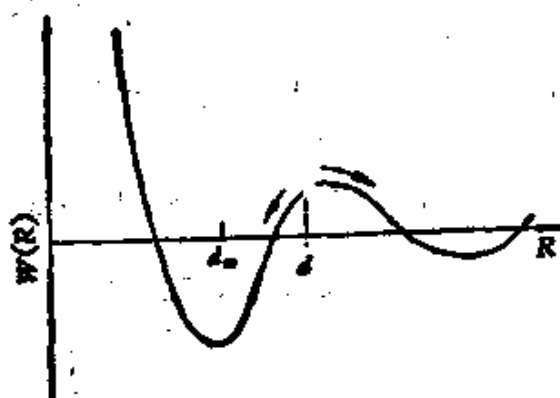


图 2.24 振荡式的离子相互作用势 $W(R)$ 。

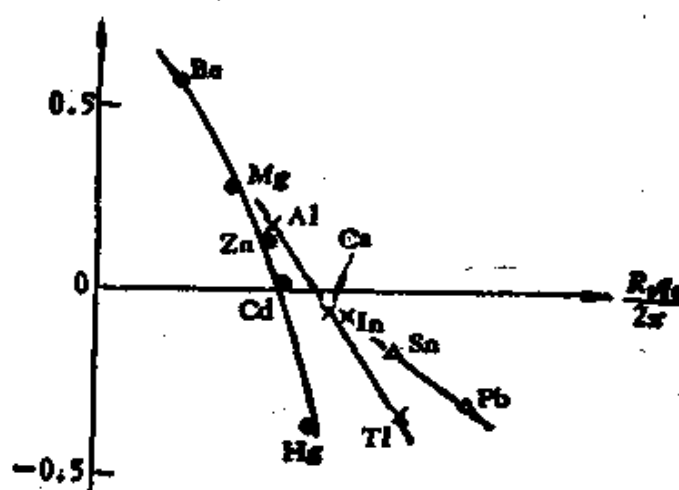


图 2.25 原子半径偏差值的作图。

和,即

$$U_{tot} = U_0 + U_{br}. \quad (2.59)$$

在晶体中,只有当 \mathbf{q} 等于某一格矢量 \mathbf{G} 时, $S(\mathbf{q})$ 才不等于零。因而 U_{br} 项只需考虑一些主要格矢量的贡献。由于当 $q > 2k_F$, $\chi(q) \rightarrow 0$, 而在一些主要的 \mathbf{G} 处, $\epsilon(q) \sim 1$ 。令 n_G 等于具有相同 $|\mathbf{G}|$ 值的倒矢量的数目,这样得到

$$U_{br} = \sum_{|\mathbf{G}| < 2k_F} n_G |S(\mathbf{G})|^2 \Phi_{br} \sim \sum_{|\mathbf{G}| < 2k_F} n_G |S(\mathbf{G})|^2 v(\mathbf{G})^2 \chi(\mathbf{G}). \quad (2.60)$$

首先来考虑表 2.5 中原子半径计算值与观测值存在分歧的问题。将 R_c (计算值) - R_o (观测值) 对来作图 (图 2.25), 可以看出, q_0 值小的金属, 计算值偏高, 而 q_0 值大的金属, 计算值偏低。前一类金属, 主要倒矢量的 q 值大于 q_0 , 按照图 2.23, 增大 q 值 (即缩小原子半径) 将使 $|\Phi_{br}|$ 增大, 这在能量上是有利的; 后一类的金属, 主要的倒格矢的 q 值小于 q_0 , 按照图 2.23, 减小 q 值 (即增大原子半径), 反使 $|\Phi_{br}|$ 增大, 这也对能量有利。这样, 进一步考虑到 U_{br} 的贡献, 显然有利于消除原子半径计算值与观测值的分歧。

下面来讨论简单金属的晶体结构问题。一般说来, 要根据金

属电子论的基础理论来解释为什么某一金属采取某一特定的晶体结构是有困难的,其原因是不同晶体结构的能量差甚小,量级接近于结合能的误差范围。但赝势理论所导出的能带结构能为解决这个问题提供了线索。图 2.26 分别示出面心立方、体心立方和密集六角的几个主要倒格矢的 G 值,并标出了相应的 $n_0 |S(G)|^2$ 值。如果将 $\chi(q)$ 近似用阶梯函数来表示,即 $q > 2k_F$, $\chi(q) = 0$; $q < 2k_F$, $\chi(q) = \text{常数}$ 。这样,按照式 (2.60), $|\mathbf{G}|$ 小于 $2k_F$ 的倒矢量愈多的结构,在能量上最有利。对于 $Z = 1$, 其相应结构应该是密集六角。轻碱金属 Li, Na 在低温下确是如此,但较重的碱金属具有体心立方结构,这和预期不符。按图 2.26, 当 $Z = 1.5$ 体心立方结构应该最稳定。纯金属不会具有半整数的 Z 值,但单价与双价金属的 50% 合金通常具有体心立方结构,可作为旁证。当 $Z = 2$, 最稳定的应是密集六角,这可以解释 Be, Mg, Zn, Cd 的结构。当 $Z = 3$, 最稳定的是面心立方, Al, Pb 符合这一规律。例外有 Ca, Ba, 这些可能和重碱金属类似,难于用简单的赝势理论来解释。另外 Hg, Ga, In 都具有复杂的晶体结构,这些结构可以从上述典型结构略加畸变而得出。图 2.26 中也画出了这几种金属的 q_0 值,和几种典型结构中的主要倒矢量的很接近。如果降低结构的对称性,可使倒矢量偏离 q_0 , 从而在能量上有利,这就是出

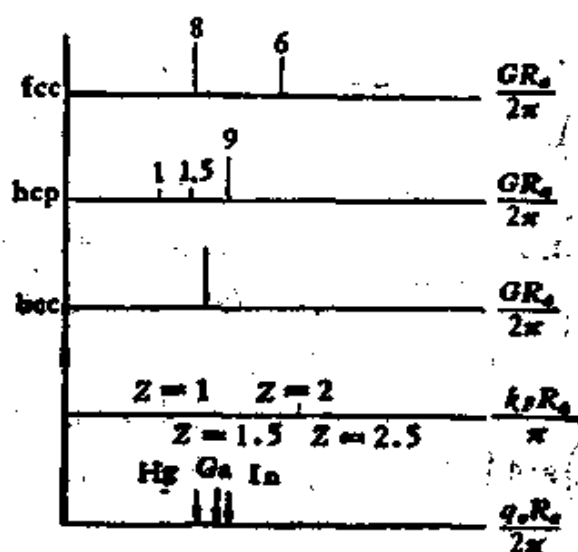


图 2.26 用简化赝势理论来说明不同晶体结构的稳定性。

现这些特殊结构的物理根源。还有某些密集六角金属，如 Zn, Cd 等的 c/a 值偏离了理想值 1.633，可以用类似的方法来解释。另外，也可以从实空间出发，利用离子对相互作用势(式(2.58))来讨论简单金属的结构稳定性的问题^[3]。

§ 2.7 过渡金属的电子结构^[39,40]

在周期表中有三个明确的长周期，对应于 $3d, 4d, 5d$ 壳层逐渐填充起来，构成了过渡族元素。查视过渡族元素的电子结构，其特点在于 $(n+1)s$ (n 为 3, 4, 5) 能级被占在 nd 能级填满之前，这表明 $(n+1)s$ 能级与 nd 能级的能量差甚小。

图 2.27 示出了典型的过渡族原子波函数的径向分布，值得注意下列几点：

(1) 和 s 电子相比， d 电子的轨道尺寸很小 (~ 0.5 埃)。由于结点数目少，它随径向距离而衰减很快，使 d 波函数的极大值出现在吸引势很强的区域，因而 d 壳层中的电子是相当稳定的。

(2) 在原点附近， d 波函数作抛物线式的增长，导致对核电荷的屏蔽不足。结果出现了 sp 能态中电子数保持恒定，而 d 壳层中电子逐步填充的现象。

(3) 在同一周期内，例如从 Ti 到 Ni，势变得愈来愈强，使 d

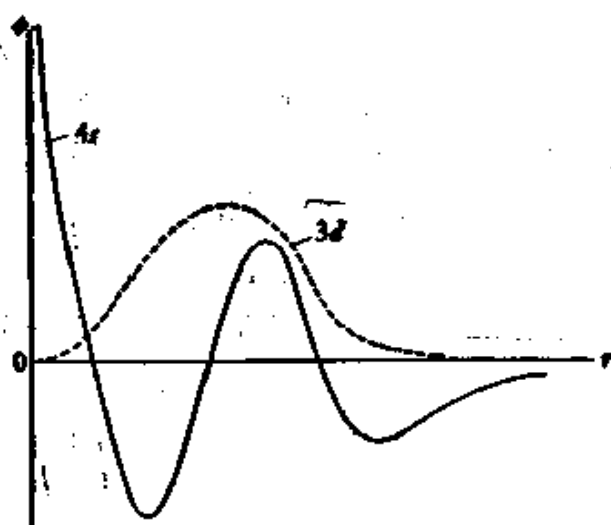


图 2.27 过渡族原子 $4s$ 与 $3d$ 电子态的径向分布(示意图)^[39]。

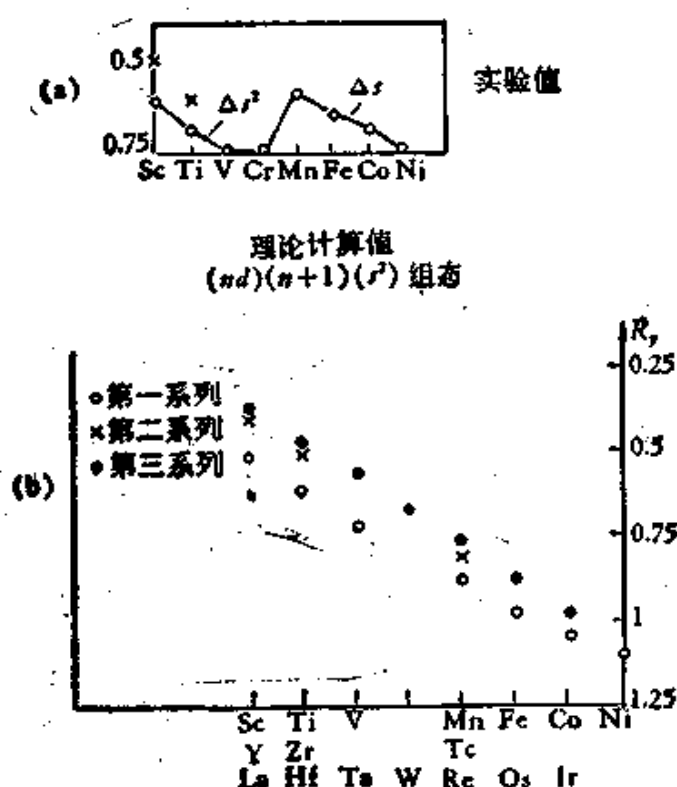


图 2.28 $(nd)(n+1)s$ 组态中的 nd 能级作为原子序数的函数^[40]。(a) 实验值；(b) 理论计算值。

壳层愈加稳定,而尺寸也愈小。

(4) 从周期表上一行变到另一行,例如 $Ni \rightarrow Pd \rightarrow Pt$, 结点数随之加大, d 函数的区域愈来愈大, 也愈加不稳定(假如 s 态电子数保持不变)。实际上, s 态的被占数是有变化的, 使情况更为复杂。(图 2.28)。

过渡金属的 d 电子介于局域态与公有态之间, 造成了理论处理上的困难。再加上其中的 Fe, Co, Ni 呈现铁磁性, 而 Mn, Cr 呈现反铁磁性, 更增加了过渡金属电子理论的复杂性。但是过渡金属的费密面的实验研究表明了 d 电子确实参与导电, 并对形成的费密面有贡献; 而且根据能带理论计算出来的费密面也大体上和实验数据相符。所以, 下面就采用简化的能带理论来对有关过渡金属的键合与结构方面的问题作一定性的讨论。

已经有人对于过渡金属的能带结构进行了认真的计算。从计算结果来看, 不同元素的能带结构有明显的相似性(参看图 2.29)。

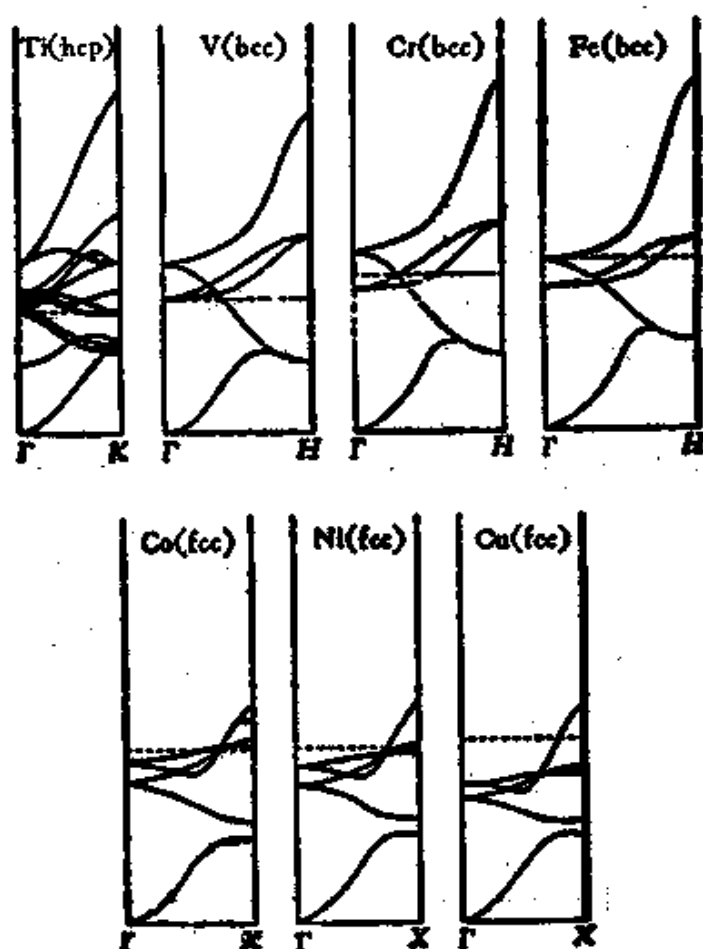


图 2.29 过渡金属的能带结构。

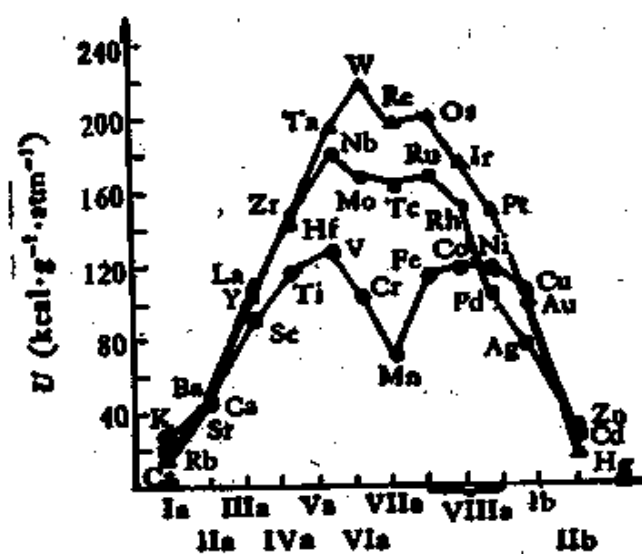


图 2.30 过渡金属的结合能。

这样,我们有理由采用公共的能带来代表所有的过渡金属,只是由于 d 电子数的差异使费密面填充的水平有所不同。尽管由于过渡金属的 d 电子偏离近自由电子近似,从而使赝势理论失效;但采用公共能带模型之后,也还可以应用少量参数来表征其能带结构,并来说明与此有关的性质。在这里,我们仍可将 s, p 电子接近自由电子近似的来处理,而 d 电子则采用原子轨道线性组合 (LCAO) 来处理,即用 5 个原子 d 轨道函数构成布洛赫函数来表征。

表 2.6 过渡金属的晶体结构

x	3	4	5	6	7	8	9	10	11
3d4s 系列	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
	hcp	hcp	bcc	bcc	复杂	bcc	hcp fcc	fcc	fcc
4d5s 系列	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag
	hcp	hcp	bcc	bcc	hcp	hcp	fcc	fcc	fcc
5d6s 系列	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au
	hcp	hcp	bcc	bcc	hcp	hcp	fcc	fcc	fcc
	hcp		bcc		hcp		fcc		

过渡金属的一个重要特征在于其结合能要比其他金属的大,而且其数值的变化有一定的规律性:即最初是随 d 电子数增大而上升,经过一极大值后,复随之而下降(参看图 2.30),这表明 d 电子参与键合。另外,过渡金属的晶体结构也具有一定的规律性,也和 d 电子数有关(参看表 2.6)。根据过渡金属的能带结构可以导出三种典型结构的态密度曲线(参看图 2.31)。图中的虚线表示积分态密度,和一定能量下 s, p, d 电子的总数相对应。值得注意的是,在体心立方结构中,在电子数小于 6 处,态密度曲线有一低谷;而在面心立方结构的态密度曲线却不出现这样的低谷,只是其高峰向高能一侧略有偏移;密集六角结构的情况比较接近于面心立方,但仔细察看表明高能侧有一低谷,从而使其低能侧的态密度略高于其他两种结构的。

下面我们来定性地解释过渡金属结合能的规律性(图 2.32):

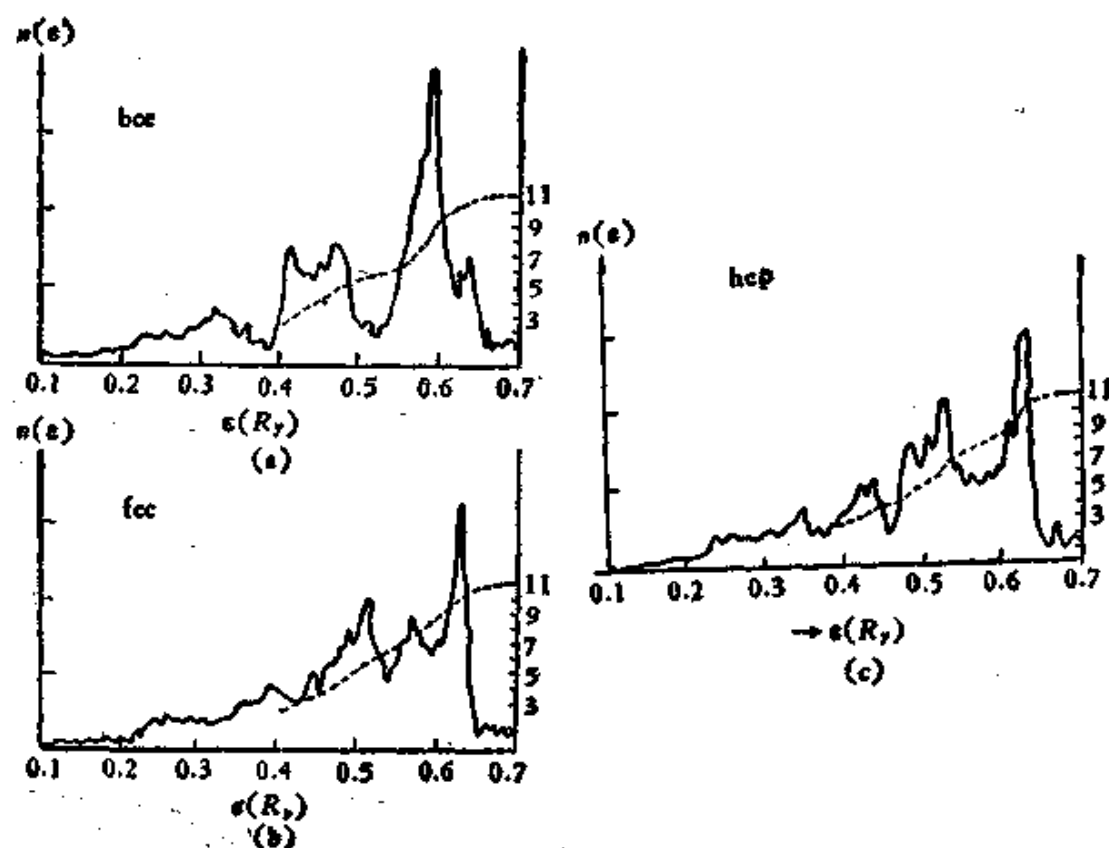


图 2.31 三种典型结构的过渡金属的态密度曲线。虚线表示积分态密度。

可以设想由一组分散的原子来形成一过渡金属晶体。随了原子间距的缩短,使孤立原子中的 d 能级展宽为 d 能带,其宽度为 w , 中心相对于无穷远处的能量为 $-\varepsilon$ 。为简单计,不妨将每原子的能态密度 $n(\varepsilon)$ 视为常数,即

$$n(\varepsilon) = \frac{10}{w}. \quad (2.61)$$

由于能带应容纳 10 个电子/原子。令 x 为某金属的 d 电子数/原子,这样得到

$$\int_{-\varepsilon-\frac{w}{2}}^{\varepsilon_F} n(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{10}{w} \left(\varepsilon_F + \varepsilon + \frac{w}{2} \right) = x, \quad (2.62)$$

而结合能 U 应等于

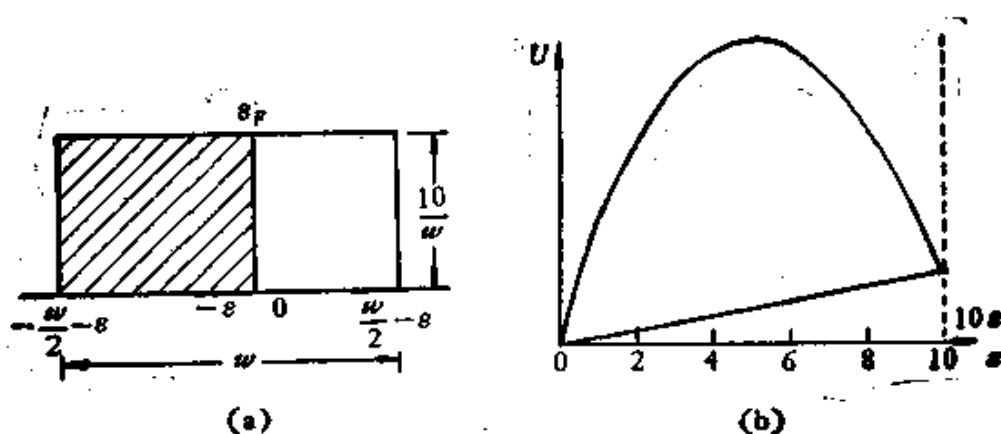


图 2.32 d 能带的简化模型与结合能.

$$U = \int_{-\frac{w}{2}}^{\varepsilon_F} \varepsilon n(\varepsilon) d\varepsilon = -\frac{10}{w} \frac{1}{2} \left[\varepsilon_F^2 - \left(\varepsilon + \frac{w}{2} \right)^2 \right]. \quad (2.63)$$

利用式 (2.62), 可得

$$U = xs + \frac{w}{20} x(10 - x) \quad (2.64)$$

如图 2.32 所示, U 的极大值在 $x = 5 + 10(s/w)$ 处. 虽则曲线的形状和实验曲线 (2.30) 不尽相同, 但给出了大致的趋势, 使我们能定性地理解 d 电子在过渡金属结合能中所起的作用.

下面进一步讨论过渡金属的结构稳定性这一问题. 在 $3d$ 族中, 由于磁有序结构的出现, 使问题复杂化了, 不容易用简单理论来说清楚; 而 $4d$ 及 $5d$ 金属的情况就单纯一些. 结合能的一般表示式可写为

$$U = xs + U_{br} + U_E + U_{core} + U_{ex}, \quad (2.65)$$

这里的第一项表示能带中心位置偏移所作的贡献, 第二项为能带结构能, 即

$$U_{br} = \int_{-\frac{w}{2}}^{\varepsilon_F} \varepsilon n(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (2.66)$$

U_E 为厄瓦尔能, U_{core} 代表离子实相斥作用能, 而 U_{ex} 为交换相互作用能. 式 (2.65) 中右侧除了头两项以外, 其余的都和晶体结构无关. 关键的一项乃是 U_{br} . 在式 (2.66) 中, 能量的零点是选择

在能带的中心处,所以我们可以将 U_b 表示为

$$U_b = \int_{\epsilon_{\min}}^{\epsilon} (\epsilon_0 - \epsilon) n(\epsilon) d\epsilon, \quad (2.67)$$

而式中的 ϵ_0 等于

$$\epsilon_0 = \frac{\int_{\epsilon_{\min}}^{\epsilon_F} \epsilon n(\epsilon) d\epsilon}{\int_{\epsilon_{\min}}^{\epsilon_F} n(\epsilon) d\epsilon}. \quad (2.68)$$

利用图 2.31 所示三种典型结构的态密度曲线,我们可以计算出三种结构的 U_b 表示为 s, p, d 电子总数 $x' = \int_{\epsilon_{\min}}^{\epsilon_F} n(\epsilon) d\epsilon$ 的函数。

图 2.33 中示出了 $\Delta U = U(\text{fcc}) - U(\text{bcc})$ 和 $\Delta U = U(\text{fcc}) - U(\text{hcp})$ 的曲线。由于 U 值愈高,结构就愈加稳定。我们不难从图 2.33 中看出,体心立方的稳定区在 $x' = 5 \sim 6$ 及 $x' = 10 \sim 11$; 密集六角的稳定区在 $x' = 3 \sim 4$ 及 $x' = 7 \sim 9$, 但不存在面心立方的稳定区。这就和表 2.6 所列观测结果不尽相符。经验事实表明,体心立方的稳定区的确在 $x' = 5 \sim 6$, 而面心立方的稳定区在 $x' = 7 \sim 11$ 。计及式 (2.65) 中右侧的第一项,可以部分地消除这一分歧。由于面心立方与体心立方的配位数不同,因而使 ϵ

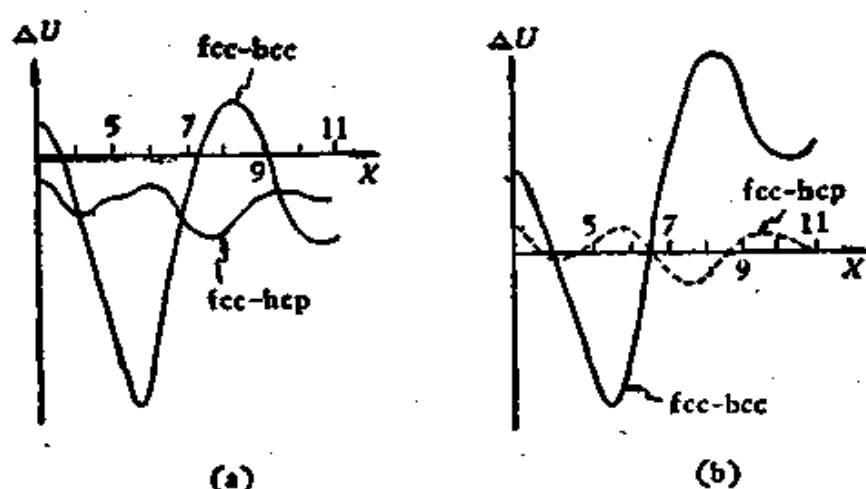


图 2.33 $U(\text{fcc})$, $U(\text{bcc})$ 与 $U(\text{hcp})$ 计算值的比较, (a) 原始计算值; (b) 修正后的计算值。

值略有差异。为了解释经验事实,不妨假定

$$\Delta\epsilon = \epsilon_{fcc} - \epsilon_{bcc} = 0.001 \text{ 里德堡/原子}, \quad (2.69)$$

这样将使 $U(fcc) - U(bcc)$ 曲线提高到图 2.33(b) 中实线所示位置,而面心立方与密集六角的配位数相同,能量差的原因就需要另外找了。一个可能的原因是密集六角的对称性比面心立方略低一些,造成了晶格势的差异。从图 2.29 中所示的 $Ti(hcp)$ 与 $N(fcc)$ 的能带结构可以看出,前者 d 能级的简并性消除了,可以和 s, p 能级强烈杂化。由此所产生的差异可引起 $U_{br}(hcp)$ 的下降。如果令 $U_{br}(hcp)$ 减小 0.0006 里德堡/原子,就足以解释观测到的实验事实了(参见图 2.33 中的虚线)。

§ 2.8 稀土金属及铜系金属的电子结构^[42,43]

稀土金属是指从原子序数为 57 的 La 到原子序数为 71 的 Lu, 相当于 $4f$ 电子壳层从零到填满的序列。稀土族的原子外面有两个壳层,即分别填有两个电子的 $6s$ 层和只有一个电子的 $5d$ 层; 正常的电子组态为 $4f^n 5d^1 6s^2$ 。从原子的电子结构上来看,稀土族和过渡族有相似之处,即存在有未被填满的内壳层。在金属态, $5d$ 与 $6s$ 能级杂化构成导带。剩下的三价离子,其电荷分布的平均半径很小 (Nd^{3+} 与 Er^{3+} 测出只有 0.35 埃,约为原子间距的十分之一), 因此,相邻原子之间 $4f$ 壳层几乎不发生重叠。很自然地使人们设想在稀土金属中的 $4f$ 波函数是完全局域化的,这也正好和稀土金属的磁矩的数据相符合。所以处理稀土的 $4f$ 电子比过渡金属的 d 电子要简单得多。

稀土金属大体上可以分为两类: 一类是具有三价的正常元素,有六个磁性重稀土元素 Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, 此外,还有 Pr, Nd, Lu; 另一类为反常稀土元素,一般不是三价,或价数可由温度或压力变化来改变,如 Ce, Eu, Yb; 纯 Sm 虽为三价,但化合物 SmS 中价数又不同了,因而 Sm 化合物中的 Sm 也被认为是反常元素,也有人将 La 归属于这一类。

德让 (P. G. de Gennes) 提出一种处理正常稀土金属的简化

理论模型^[44]：即在自由电子气中存在一个孤立的三价离子。首先撇开自由电子来计算孤立离子的 $4f$ 能级，然后再考虑它和传导电子的交换相互作用。如果离子的自旋为 s ，传导电子的自旋为 s ，引入交互作用常数 Γ ，则相互作用的哈密顿量为

$$H = -\Gamma(\mathbf{s} \cdot \mathbf{s}) = -\Gamma(g_J - 1)\mathbf{s} \cdot \mathbf{J}, \quad (2.70)$$

这里为离子基态的总角动量， g_J 为朗德 (Landé) 因子。

这种交换相互作用导致传导电子的自旋极化 (spin polarization)：即具有自旋的离子使其周围正自旋与负自旋传导电子密度变得不相等，产生对自旋的屏蔽作用。具体的计算可以得出距离离子为 r 处的正负自旋电子密度的分布(图 2.34)。

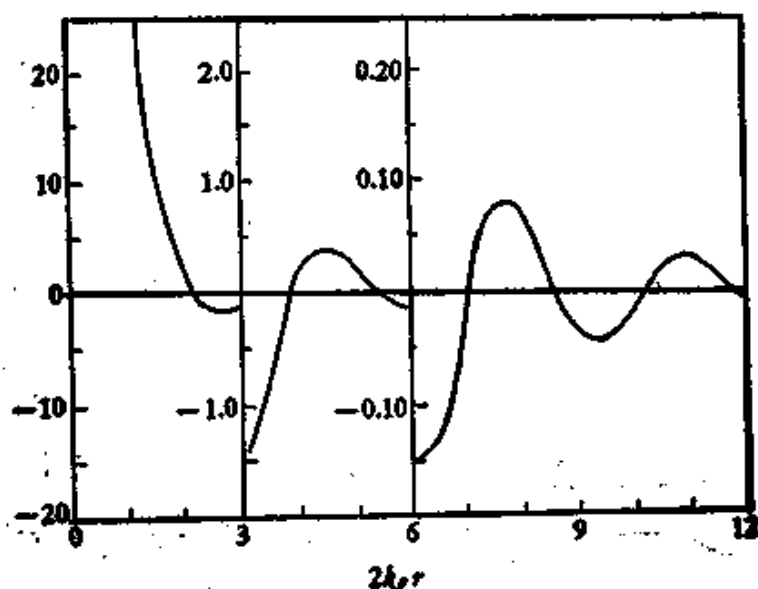


图 2.34 在 $r = 0$ 处的点磁矩诱发的自由电子气的自旋极化。

从图中可以看出，诱发的磁矩随 r 的变化而变化，也存在长程的衰减式的振荡，这和电荷极化的结果很相似。

自旋极化的一个重要后果，就是使两个局域磁矩可以通过自由电子的媒介产生间接的交换相互作用，使它们平行地或反平行地排列起来(曲线的正负分别对应于这两种情况)。这种间接的交换相互作用被称为 RKKY (Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida 的缩写)相互作用^[45]：两个局域磁矩 J_n 与 J_m (分处在位矢为 \mathbf{r}_n 及 \mathbf{r}_m 处)的相互作用是通过自由电子气的自旋极化来实现的。利用

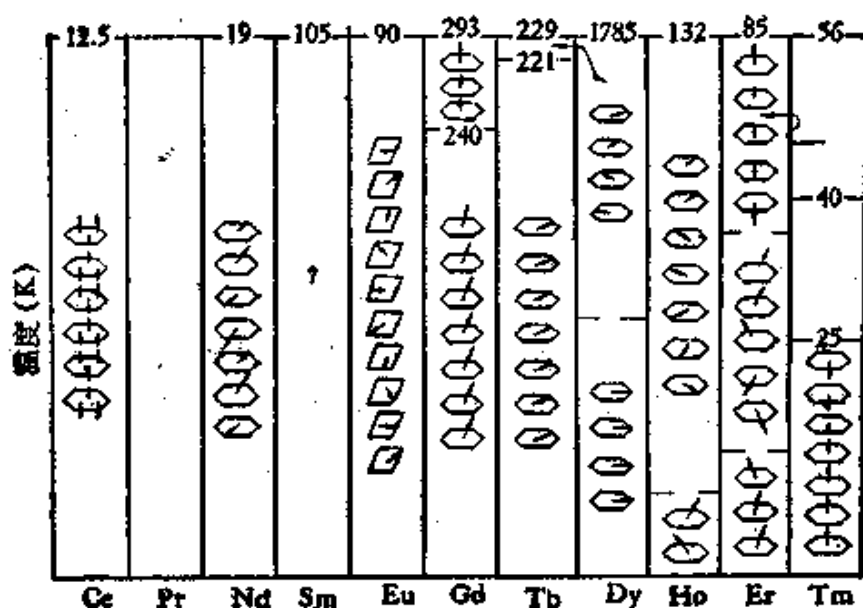


图 2.35 稀土金属的磁结构^[43](外加磁场为零的情况下的观测结果)。

这种简单的模型，德让相当成功地解释了一系列稀土金属的磁有序现象^[47](稀土金属除了铁磁性，反铁磁性，亚铁磁性外，还存在许多复杂的有序磁结构，如图 2.35 所示的螺旋式的磁结构)。此外，还可以利用它来解释稀土金属的一些其他现象：例如具有六角结构的 Gd 的轴比异常与膨胀异常。一般稀土金属在高温的轴比为 $(c/a) \simeq 1.57$ ，但在低温就有偏离，而 Gd 尤为显著。这可以用磁性相互作用和 c/a 值有关来解释，在高温磁性相互作用被抑止，因而轴比异常就消失了；另一方面磁性相互作用能随体积膨胀而增大，所以 Gd 出现了负的膨胀系数。

由于 RKKY 相互作用在解释稀土金属磁性有序所取得的成功，就使人设想，也许可以采取类似的途径来解释过渡金属 Fe, Ni, Co 的铁磁性^[46]，但在这方面取得的进展比较缓慢。问题在于 d 电子使问题复杂化了。如果采取 d 电子完全局域化的模型，则 d 电子的自旋极化在最近邻处为负值，只能产生反铁磁性，必须有部分 d 电子参与导带，同时也产生自旋极化的作用，方能产生铁磁性。

关于稀土金属的能带结构的理论计算也进行了不少工作。这

些工作表明,它们的导带和简单的自由电子模型还是有差异的,而和过渡金属的导带有相似之处。有关稀土金属的费密面的测定也证实了这一点。

至于锕系金属,由于 $5f$ 电子壳层的范围要比稀土的 $4f$ 壳层大,相应地使情况复杂化了。锕系金属正处于稀土族与过渡族的中间状态。根据夫里曼 (A. J. Freeman) 等的能带计算表明,锕系金属可以分为两类,一类是“轻”元素(从 Tb 至 Pu);另一类是“重”元素 (Am 以后)。“重”锕系金属和稀土金属相似, $5f$ 电子是局域化的;而“轻”锕系则和过渡族的相近, $5f$ 电子也参与导带。在锕系元素也存在和镧系收缩类似的 $5f$ 与 $6d$ 电子的收缩效应(图 1.7),使随着原子序数的提高, $5f$ 轨道重叠减少,局域化程度增加。由于试样获得和处理都比较困难,有关锕系金属电子结构的研究尚处于草创的阶段。

第一编 参考文献

- [1] Mott N. F., Jones H., *The Theory of the Properties of Metals and Alloys*, Oxford, 1936. 中译本: 傅正元, 马元德译, 科学出版社, 1958.
- [2] Ziman J. M., *The Physics of Metals*, Vol. 1, Electrons, Cambridge University Press (1971).
- [3] Janot C. et al., *Propriétés Electroniques des Métaux et Alliages*, Masson (1973).
- [4] Ziman J. M., *The Band Structure Problem*, Solid State Physics, Vol. 26(1971).
- [5] Freeman A. J., 完整和非完整固体的电子结构, 物理学进展, 1, 195(1981).
- [6] Pauling L., *The Nature of Chemical Bond*, Cornell Univ. Press (1940).
- [7] Жданов Г. С., *Физика твердого тела*, Изд. московского уни.(1961).
- [8] Weiss R. J., *X-Ray Determination of Electron Distribution*, North Holland (1966).
- [9] Warren B. E., *X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley (1969).
- [10] Ziman J. M., *Models of Disorder*, Cambridge Univ. Press (1979).
- [11] Frank F. C., Kasper J. S., *Acta Cryst.*, 11, 184(1958); 12, 483(1959).
- [12] Furukawa K., *Nature*, 184, 1209(1959).
- [13] Frank F. C., *Proc. Roy. Soc.*, A215, 43(1952).
- [14] Bernal J. D., *Nature*, 183, 141(1959); 185, 68(1960).
- [15] 郭贻诚, 王震西主编, 非晶态物理学, 科学出版社 (1984).
- [16] Cargill G. S., III, *Structure of Metallic Alloy Glasses*, Solid, State Phys., Vol. 30(1975).
- [17] Zallen R., *The Physics of Amorphous Solids*, Wiley (1983).
- [18] Lennard-Jones J. E., *Physica*, 10, 941(1937).
- [19] Girifalco L. A., Weizer V. G., *Phys. Rev.*, 114, 687(1959); *J. Phys. Chem. Solids*, 12, 265(1959—60).
- [20] Johnson R. A., *Acta Met.*, 12, 1215(1964).
- [21] Born M., *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 36, 160(1940).
- [22] Misra R. D., *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 36, 173(1940).
- [23] Zener C., *Phys. Rev.*, 71, 846(1947).
- [24] Barrett C. S., *Phys. Rev.*, 72, 245(1947); *Acta Cryst.*, 9, 671(1956).
- [25] Engels N., Brewer L., in "Phase Stability in Metals and Alloys" McGraw-Hill (1967).
- [26] Kaufman L., *ibid.*
- [27] 陈念贻, 键参数函数及其应用, 科学出版社 (1975).
- [28] Miedema A. R., de Boer E. R., de Chatel P. F., *J. Phys.*, F3, 1558(1973).
- [29] Phillips J. C., *Comments Sol. State Phys.*, 9, 11(1978).
- [30] Kittel C., *Introduction to Solid State Physics*, 5th ed., Wiley (1976).
- [31] 黄昆, 固体物理学, 人民教育出版社 (1979).
- [32] 方俊鑫, 陆栋, 固体物理学, 上册, 上海科技出版社 (1980).

- [33] Pines D., *Elementary Excitations in Solids*, Benjamin (1963).
- [34] Springford M. (ed.), *Electrons at the Fermi Surface*, Cambridge Univ. Press (1980).
- [35] Matsubara T., *The Structure and Properties of Matter*, Chap. 5, Springer (1982).
- [36] Phillips J. C., Kleinman L., *Phys. Rev. Rev.*, 116, 287(1959).
- [37] Heine V., *Electronic Structure of Metals*, in [2].
- [38] Heine V., Weare D., *Pseudopotential Theory of Cohesion and Structure*, *Solid State Physics*, Vol. 24(1970).
- [39] Friedel J., *Transition Metals*, in [2].
- [40] Gautier P., *Metaux et Alliages de Transition*, in [3].
- [41] Pettifor D. G., *J. Phys.*, C3, 366(1970).
- [42] Taylor K. N. R., Darby M. I., *Physics of Rare Earth Solids*, Chapman and Hall (1972).
- [43] Coqblin B., *The Electronic Structure of Rare Earth Metals and Alloys*, Academic Press (1977).
- [44] de Gennes P. G., *J. Phy. Radium*, 23, 510(1962).
- [45] Ruderman M. A., Kittel C. C., *Phys. Rev.*, 56, 99(1954).
- [46] Stearns M. B., *Phys. Today*, 4, 34(1978).

第二编 合金的结构及其理论

冯 端

引 言

在工业技术中实际应用的金属材料多半是合金。合金的性能受到成分及其内部组织结构的制约。因而研究合金相形成的规律性,合金的组织结构与成分和温度的关系,这在实践中是具有重大意义的。数十年来,人们对合金进行了大量的研究工作。有关合金的相图、晶体结构、点阵参数、热力学常数以及各种物理性能的资料,已经汇编为各种手册,可资查考^[1-7]。合金理论的任务即在于根据现有的资料总结出规律,并进一步给出理论的解释,从微观的机制上阐明这些规律。合金理论的长期目标是希望能做到用理论来预测未知合金系的相图、相结构及各种物理性能,从根本上解决发展合金材料的问题。

由于影响合金相图及性能的因素极其错综复杂。与丰富的经验资料对比起来,目前的合金理论还处在比较幼稚的阶段。解释得比较清楚的,还只限于一些简单的二元合金系。对于生产实践中广泛应用的复杂的多元合金,目前还很难从理论上加以解释。离上述的合金理论的长期目标,还存在相当长的距离,有许多工作在等待我们去做。

合金理论中发展得最早的部分是热力学理论。早在十九世纪中叶,吉布斯(J. W. Gibbs)已经推导出复相平衡的一般规律,奠定了热力学理论的基础。本世纪初,罗兹博姆(H. W. B. Roozeboom)将它应用于合金的问题,基本上就将合金的热力学理论完备地建立起来。在同一时期内,库尔纳科夫(H. C. Курнаков)及其学派广泛地研究了相图与物理性能的关系,得出了一些经验

规律。在二十年代以后，韦斯特格兰 (A. Westgren) 等研究了大量合金的晶体结构。在这些工作的基础上，休谟-饶塞里 (W. Hume-Rothery) 总结出了固溶体及中间相的一些重要的经验规律，在合金理论的发展中起了重大的作用。在同一时期内，在量子力学的基础上，人们对于金属内电子运动的规律性开始有所了解，对于金属的结合能及其电磁性能都给出了微观的理论解释。接着，在三十年代中，微观的合金理论被建立起来了，金属电子论和统计物理都被应用到合金理论中来。近年来，合金的研究在各方面都有所发展：所研究的合金系的范围日益扩大，过渡族、稀土族乃至镧族都成为研究的对象；许多新的实验方法的引入，如磁共振、X射线漫散射、中子非弹性散射、内耗与超声衰减、穆斯堡尔谱、软X射线谱、光电子能谱、正电子湮灭和费密面度量术等，使合金的研究更深入到微观的领域；与此同时，定量的微观合金理论也取得了一定的进展。

下面我们分三章来讨论合金理论的问题：第一章介绍合金的热力学理论；第二章重点介绍合金的晶体结构及电子结构方面的一些重要规律；在第三章中，主要介绍微观的合金理论。

迄今为止，尚无一部全面深入地论述现代合金理论各个方面的专著问世。当然，在物理金属学的教科书中总有相应章节予以介绍。侧重讲述合金热力学的书籍不少^[8-12]；侧重讨论合金结构的问题也有好几部书^[13-15]；有关合金的统计理论可以参阅文献[16, 17]；有关合金电子理论可以参阅文献[18, 19]；另外，还有一些论文集可供参考^[20-23]。

本篇主要讨论有关平衡态的问题，但也涉及亚稳的非晶态与准晶态。

第三章 合金的热力学

I 定性理论

为了正确地理解和利用相图,应该首先掌握相图的热力学原理。根据热力学理论,可以导出相图的一般规律,而更深入的合金理论也必须通过热力学理论这一环,才能和实际的相图建立联系。本节先讨论定性理论,下节再讨论定量理论。

§3.1 相平衡的热力学判据

合金系的相平衡服从一般的热力学规律^[8,12]。根据热力学第二定律,当系统作任意无限小的可逆变化时,内能的变化为

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dx_i, \quad (3.1)$$

这里的 T 为绝对温度, S 为熵, P 为压强, V 为体积, x_i 为 i 组元的原子成分, μ_i 为 i 组元的化学势,其定义为

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial x_i} \right)_{S, V, x_1, x_2, \dots, x_{i-1}, x_{i+1}, \dots, x_n}. \quad (3.2)$$

系统的吉布斯自由能 G 及焓 H 分别被定义为

$$G = U + PV - TS = H - TS, \quad (3.3)$$

$$H = U + PV. \quad (3.4)$$

根据式(3.1), (3.2)可导出

$$dG = VdP - SdT + \sum_i \mu_i dx_i. \quad (3.5)$$

从式(3.5)即可求出相平衡的基本判据。即当压强、温度、成分为一定值时,系统的自由焓应为一极小值,即

$$dG = d(H - TS) = 0, d^2G > 0, \quad (3.6)$$

在大气压下的固态或液态的金属或合金, PV 的数值比其他的热力学量(例如 U 及 TS)要小得多。因此在这种情形下, 可以忽略内能与焓的差别, 相平衡的判据可以用自由能 $F = (U - TS)$ 的极小条件来表示, 即

$$dF = d(U - TS) = 0, d^2F > 0. \quad (3.7)$$

处理一般的合金问题时, 我们可以采用式 (3.7) 所表示的相平衡的判据。只有压强的效应不能忽略的情况 (例如高压对相平衡的影响) 下, 才需要采用式 (3.6) 所表示的更确切的相平衡判据。

§3.2 合金的平衡相

在平衡态的合金有两种形式: 一种是均匀的, 各部分具有相同的成分、结构和性能, 如果用金相显微镜来检查, 找不出第二相, 这种合金称为单相合金; 但也有些合金是不均匀的, 几种不同的相形成机械混合物, 用金相显微镜可观察到并存的不同的相态, 这就是复相合金。我们可以根据自由能曲线来理解形成单相或复相合金的根据。

(a) 复相合金的自由能 如果忽略各相间的界面的影响 (一般说来, 界面附近的原子数远小于合金中的总原子数, 因此在一般问题中界面能可以忽略.), 复相合金的自由能就等于各相自由能的总和。下面具体考虑 A, B 两组元所形成的两相合金。设两个相的克分子数分别用 n_1 及 n_2 表示, 克分子自由能用 f_1 及 f_2 表示, 而在两相中 B 组元的成分分别为 x_1 及 x_2 , 则合金的总成分可表示为

$$x = \frac{n_1 x_1 + n_2 x_2}{n_1 + n_2}, \quad (3.8)$$

合金的克分子自由能可表示为

$$f = \frac{F}{n_1 + n_2} = \frac{n_1 f_1 + n_2 f_2}{n_1 + n_2}. \quad (3.9)$$

自式 (3.8) 及式 (3.9) 可导出

$$\frac{f - f_1}{x - x_1} = \frac{f_2 - f}{x_2 - x} \quad (3.10)$$

画出克分子自由能相对于成分的图线, 则式 (3.10) 所表示的关系

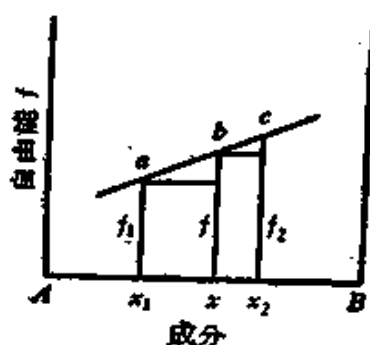
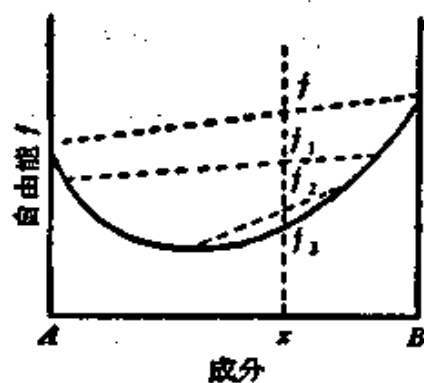


图 3.1 复相合金的自由能。

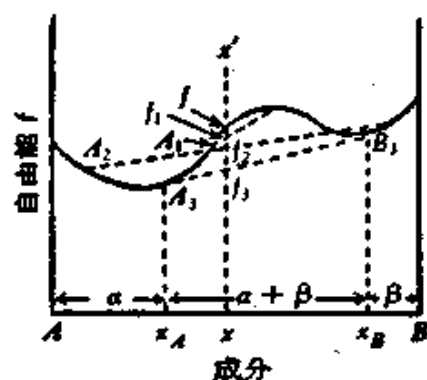
决定了两相合金点 (f, x) 正好处在联结 (f_1, x_1) 点与 (f_2, x_2) 点的直线上 (见图 3.1)。而式 (3.8) 确定的关系就是二元合金的杠杆定律。

(b) 固溶体的溶解间隙 在许多相图上, 固溶体有一定的溶解限。当成分超出溶解限的范围, 合金以两相合金的形式出现, 合金是两种成分不同的固溶体的混合物。

我们可以根据自由能曲线来确定溶解间隙的范围, 假定固溶体的自由能曲线是 U 形的, 在曲线上处处 $d^2f/dx^2 > 0$ (见图 3.2 (a))。自图中可以看出, 对应于任选的合金成分 x , 单相固溶体的自由能 f , 总低于两相混合物的自由能, 因而整个成分范围中都是单相固溶体, 没有溶解间隙。但如果固溶体的自由能曲线上出现 d^2f/dx^2 为负值的区域 (见图 3.2 (b)), 情形就不同了。考虑图 3.2 (b) 中成分为 x 的合金, 如果是单相固溶体, 自由能将等于 f , 如果分解为两相混合物, 则可以降低自由能。自由能最低的状态是 $A_2 + B_2$ 的混合物, A_2 及 B_2 两点决定于在自由能曲



(a)



(b)

图 3.2 固溶体的自由能曲线。

(a) 连续互溶; (b) 形成溶解间隙。

线的公切线的条件。令 A_1 及 B_1 所对应的成分为 x_A 及 x_B ，所对应的自由能为 f_A 及 f_B ，则公切线条件可表示为

$$\left(\frac{df}{dx}\right)_{x_A} = \left(\frac{df}{dx}\right)_{x_B} = \frac{f_B - f_A}{x_B - x_A} \quad (3.11)$$

在 x_A 及 x_B 之间为固溶体的溶解间隙，成分在这个范围以内的合金都分解为两种成分不同（分别为 x_A 及 x_B ）的固溶体的混合物。

(c) 中间相 在图 3.3 中示出了中间相 α 及 β 的自由能曲线（在相图上不和纯组元接界的合金相被称为中间相）。 β 相的自由能曲线具有很尖锐的极小值，因此其单相存在的范围很狭，接近于某一特定的成分 A_xB_y ，和化合物相类似。 α 相的曲线比较平缓，因此单相的区域也比较宽广。

但有一些中间相出现特殊的情形：它的理想成分 A_xB_y ，是不能实现的。例如 Cu-Al 系中， θ 相 (CuAl_2) 的单相区中并不包含了正好为 CuAl_2 的成分（见图 3.4）。这种情形的出现也可从自

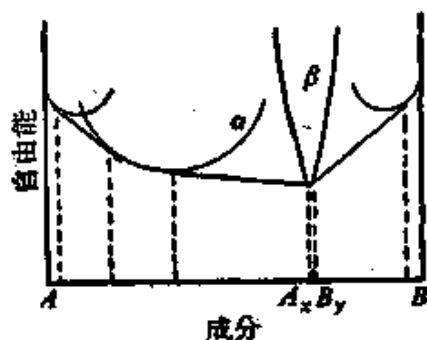


图 3.3 中间相的自由能曲线。

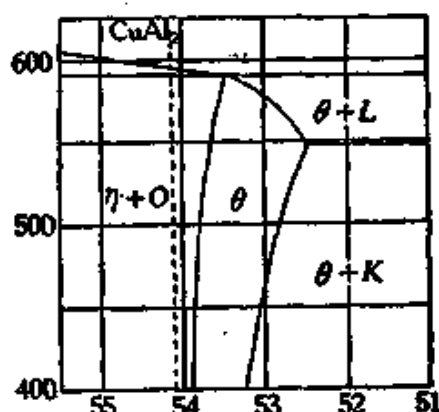


图 3.4 Cu-Al 系相图的一角。

由能图上得到解释。图 3.5 示出了设想的 β 相的自由能曲线，在成分为 A_xB_y 处有一极小值（这是 β 相的理想成分）。但成分为 A_xB_y 的 β 相是否出现在相图上，还要看邻近的 α 相及 γ 相的自由能曲线配置的情况。图 3.5 的 (a) 与 (b) 就分别代表两种不同的情况。在图 3.5 (b) 所示的情形中，自由能曲线的配置使得 β 相的单相区并不包含了自由能曲线的极小点，这种中间相是

非化学计量的 (non-stoichiometric) 化合物。

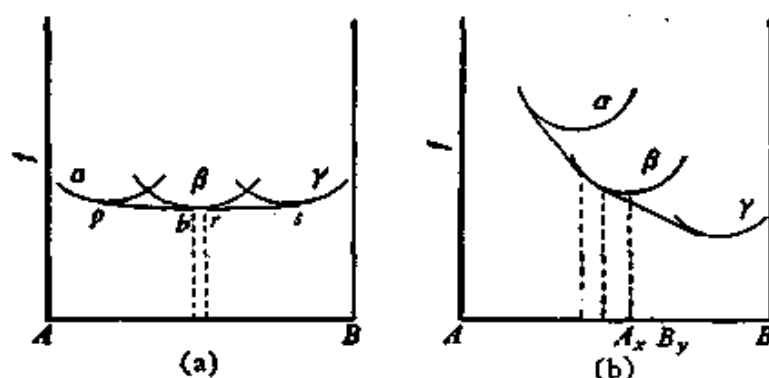


图 3.5 从自由能曲线说明成分为 A_xB_y 的相是否出现。
(a) A_xB_y 以单相形式存在；(b) A_xB_y 不能以单相形式存在。

§3.3 从自由能曲线推导相图

如果已知各相自由能随温度成分变化的关系，就可以将合金的相图导出。下面举一些例子说明如何从自由能图来推导相图^[8,9,36]。

(a) 液态或固态中的溶解间隙 图 3.6 中一系列的曲线表示不同温度溶体 (固态或液态) 的自由能曲线。在 T_1 ，整个曲线上 $d^2f/dx^2 > 0$ ，没有溶解间隙；在较低的温度 T_3 ，曲线中有一段是 $d^2f/dx^2 < 0$ ，相应有一段溶解间隙，决定于公切线的条件；在 T_1 及 T_3 间的 T_2 ，自由能曲线具有过渡的形式，在 K 点， $d^2f/dx^2 = 0$ ，这是溶解间隙出现的临界点。图 3.6 下半即表示对应的相图中的溶解限曲线。

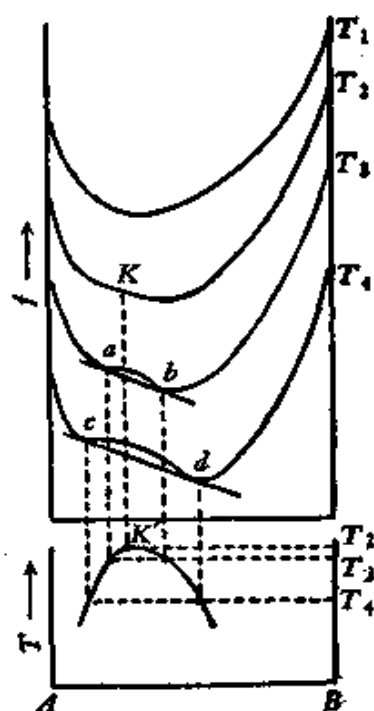


图 3.6 溶解间隙。

(b) 凝固过程中的自由能变化 在较高的温度 (未开始凝固)，不论合金的成分如何，液态的自由能总低于固态。在完全凝固后，情况应正好颠倒过来。在中间的阶段，两根曲线相互交叉，应有液相与固相共

存的情况。根据自由能的定义

$$\left(\frac{df}{dT}\right) = -S, \quad (3.12)$$

应用于固相 (S) 与液相 (L) 的情形, 即得

$$\frac{df_s - df_L}{dT} = \frac{d(f_s - f_L)}{dT} = S_L - S_s. \quad (3.13)$$

随着温度的下降, 两根曲线接近起来, 产生交叉。一般说来, 我们不知道 df/dT 的绝对值, 因为熵中包含一任选的常数。在液态自由能的温度系数可正可负, 但式 (3.13) 所表示的关系总可以成立。在以下讨论中, 为简单计, 都假定液态的 $df/dT = 0$, 即忽略了液态的自由能曲线随温度而变化的关系。下面举一些具体的例子来说明相图上几种不同的情况。

如果在液态及固态两组元都是无限共溶, 图 3.7 所示的自由能曲线就代表这种情况。粗线 def 表液态的自由能曲线 (假定不随温度变化), 其他的曲线分别表示不同温度固溶体的自由能曲线。在 T_1 与 T_2 之间是两相共存的区域, 固线与液线所对应的成分可用公切线的条件来确定。例如在 T_1, c, m 两点所对应的成分即为相图上液线与固线所对应的成分。对应的相图示在图 3.7 的下方。

如果在固态中两组元不产生互溶, 则对应的自由能曲线为直线。在两相的区域, 一般说来, 固相自由能曲线和液相自由能曲线相交在两点, 对应地有两个不同的两相区。其一是液相与纯组元 A 的固相共存, 另一是液相与组元 B 的固相共存。液线的成分决定于切线的条件, 例如在温度 T_1 , 是处于 n 及 o 两点。当温度下降到固相自由能曲线和液相自由能曲线相切, 就产生三相共存的情况, 这就是共晶点。在低于共晶点的温度, 平衡相是 A、B 两纯组元的机械混合物 (见图 3.8)。

如果固态中在某一特定成分 A_xB_y 形成化合物, 固态的自由能曲线相当于一折线, 在成分 A_xB_y 为极小值。如图 3.9 所示情形, 在相图上, 液线在化合物成分有一极大值, 化合物可以直接熔

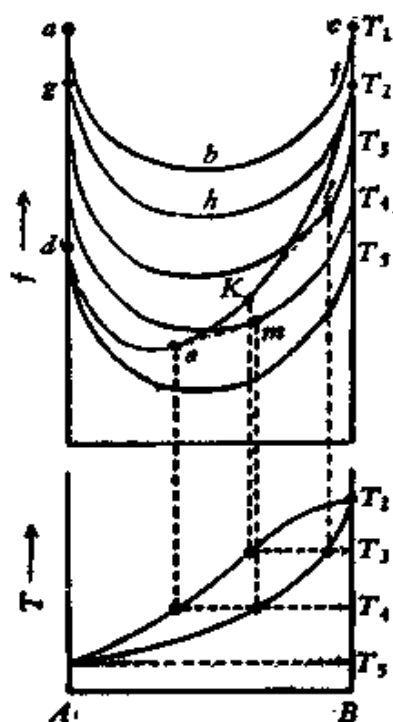


图 3.7 液态与固态中都连续互溶。

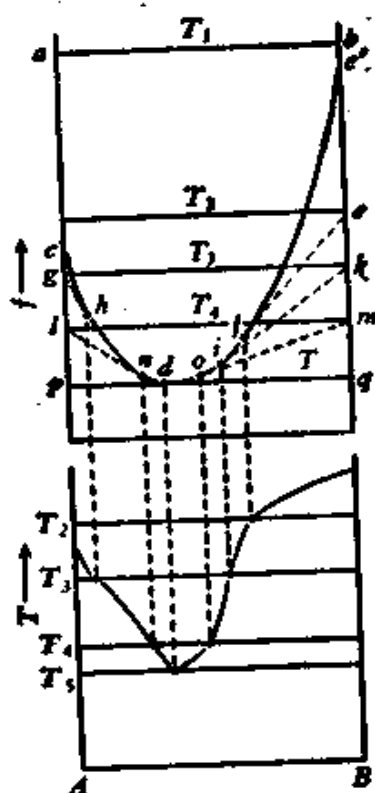


图 3.8 液态互溶，固态中不互溶。

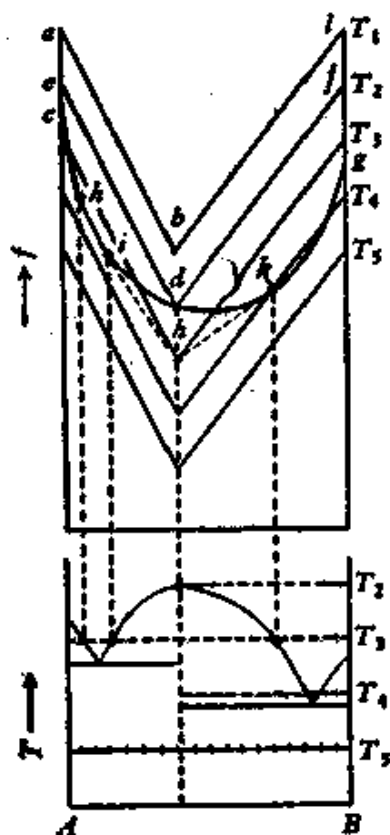


图 3.9 形成化合物(在相图上液线的极大值处)。

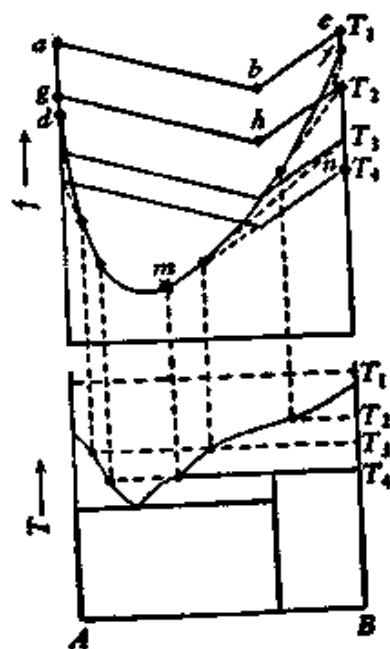


图 3.10 形成化合物(不在极大值处)。

解。在图 3.10 所示的情形中，化合物不能直接熔解。在较高的温度（图中的 T_2 及 T_3 ），液相与固相纯组元 B 的混合物具有更低的自由能。

其他更复杂的相图也可以用类似的方式来推导。在一般情形下，知道了合金的自由能曲线，相图总可以推导出来，因此，合金理论的进一步的任务即在于解释或导出合金在不同温度下的自由能曲线。

§ 3.4 相图的几何规律

根据热力学的一般原理，可以推导出相图所遵循的一些几何规律。这些规律可以帮助我们理解相图的一般形状、基本类型以及检查制作相图中可能犯的错误。

(a) 相律 考虑 k 组元所形成的合金系统，设有 r 个相在平衡态共存。决定每一个相的成分需要 $(k-1)$ 个参数，因此决定 r 个相成分需要 $r(k-1)$ 个变数，再加上温度及压强，总共有 $2+r(k-1)$ 个变数。但这些变数并不全部是相互独立的，它们应受到平衡条件的约束，引入第 j 相第 i 个组元的化学势为

$$\mu_i^{(j)} = \frac{\partial f_j}{\partial x_i} \quad (3.14)$$

设想有无穷小量的 i 组元的原子自第 j 相转移到第 k 相，系统的自由能的变化为

$$dF = \mu_i^{(j)} dx_i^{(j)} + \mu_i^{(k)} dx_i^{(k)} = [\mu_i^{(j)} - \mu_i^{(k)}] dx_i^{(j)} \quad (3.15)$$

在平衡状态

$$dF = 0, \mu_i^{(j)} = \mu_i^{(k)} \quad (3.16a)$$

因此 r 个相共存，每一相中同一组元的化学势应相等，即

$$\left. \begin{aligned} \mu_1^{(1)} &= \mu_1^{(2)} = \dots = \mu_1^{(r)}, \\ \mu_2^{(1)} &= \mu_2^{(2)} = \dots = \mu_2^{(r)}, \\ &\dots\dots\dots \\ \mu_k^{(1)} &= \mu_k^{(2)} = \dots = \mu_k^{(r)}. \end{aligned} \right\} \quad (3.16b)$$

因此， $2+r(k-1)$ 个变数不是相互独立的，而是要满足 $k(r-1)$

个方程(即式(3.16)). 因此,系统的独立变数的总数(自由度)为

$$d = 2 + r(k-1) - k(r-1) = 2 + k - r. \quad (3.17)$$

对于凝固的系统(固态及液态),压强通常保持不变,自由度下降为

$$d' = 1 + k - r, \quad (3.18)$$

这就是相律,对于理解相图的几何形状很关紧要. 例如二元合金, $k=2$, 单相存在的自由度为 $d'=2$, 在相图中表示为任意形状的区域, 在区域中任意点的坐标 (x, T) 都相当于可能的平衡相. 两相平衡的自由度为 $d'=1$. 在相图上表示为一对共轭的界线, 在一根界线上的每一点由一等温的联结线 (tie-line) 和另一界线上的共轭点相联. 联结线通过的区域就是两相区, 其最一般的形式如图 3.11 所示. 三相平衡的自由度 $d'=0$, 温度成分都不能自由选择. 在相图上可表示为一水平的线段, 两端分别和两个单相区相接触, 而在线段中间某一点上和另一单相区接触. 三相平衡可分为两类: 共晶型及包晶型, 分别如图 3.12 所示, 这两种类型在热力学上是等价的.



图 3.11 二元相图中的两相区.

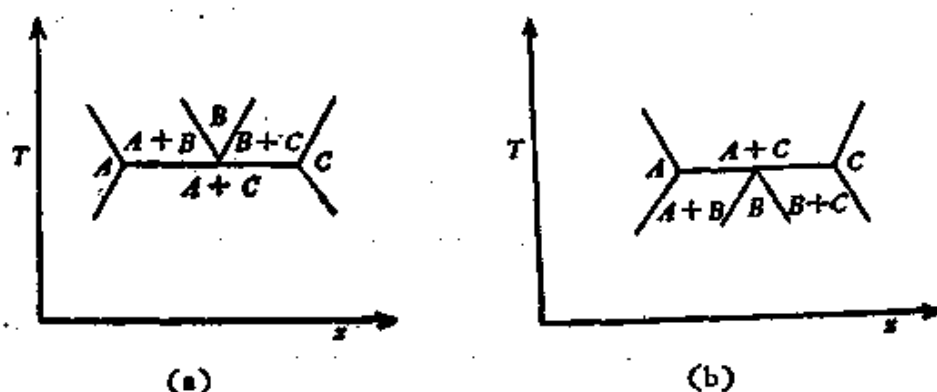


图3.12 二元相图中的三相反应.

(a) 共晶型反应; (b) 包晶型反应.

(b) 其他的几何规律 除相律之外, 还有一些其他的几何规律, 对于理解相图也有一定的重要性, 下面就谈谈这些规律:

(1) 各单相区之间一般为两相区所隔开。相邻的单相区只能在一点上相互接触(不能有共同的界线)。在接触点上两相区边界具有水平的公切线(接触点若为纯组元则不在此例)。溶解间隙的临界点上也具有水平的切线。

(2) 当和三相等温线相交, 两相区周界的延长线应在另一两相区内, 而不会进入单相区内(参看图 3.13)。根据自由能图就很容易理解这些规律的根源。这里只就一个具体的例子来说明规律 (2)。在图 3.13 中示出了在共晶温度上下两个温度的自由能曲线。在温度 T_1 , α 相与 β 相的平衡就不能实现了, 因为公切线 ef 全部在 $cghd$ 的上面。 ef 两点所对应的成分处在 $(\alpha + \beta)$ 相周界的延长线上。只要是液相的自由能曲线伸在 ef 之下, c 点必然在 e 点的左侧, 而 d 点在 f 的右侧。因此相图中 $(\alpha + \beta)$

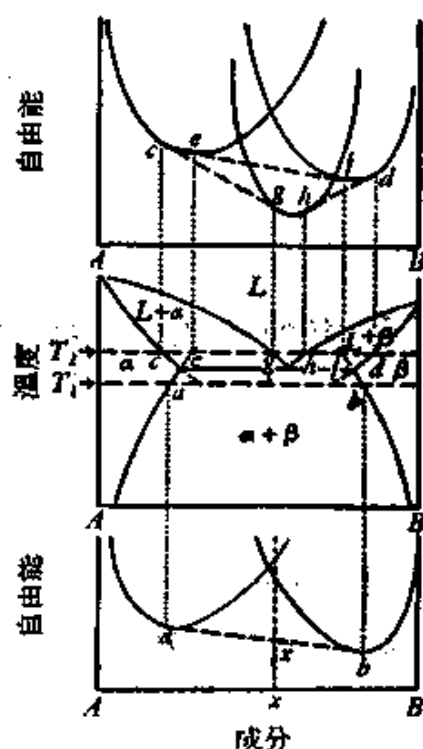


图 3.13 相图几何规律的说明。

区的周界的延长线将分别进入 $(L + \alpha)$ 及 $(L + \beta)$ 的区域。类似地可以说明为什么 $(L + \alpha)$ 及 $(L + \beta)$ 相的周界延长后伸入 $(\alpha + \beta)$ 相的区域。只要是自由能曲线是温度和成分的函数, 这样的关系总是成立的。在文献 [24] 中, 对此作了严格的推导。

在测定相图时, 由于实验数据不足, 常需要作适当的外推。进行外推时就应留心, 不要触犯这些几何规律。有人对于已发表的相图进行了检查, 找出了不少违背上面 (b) 小节中所述的几何规律的事例^[20]。这也说明我们有必要采用批判的态度来对待过去累积的合金相图资料。

II 定量理论

在上节中我们已经说明了合金的相图与自由能图的关系。如果知道了自由能与温度及成分的关系，就可以将相图推导出来。自由能与温度及成分的关系可以由热力学量的数据中求出；也可以用一些半经验的关系式近似地表示出来；或者根据更深入的微观理论来计算。前两种方法中应用了定量的热力学计算方法，虽则用来全面的推导相图的结果还不多，但对于相图进行外推、内插、校验及预测等工作还是很有用处的。本节就讨论这方面的问题。

§ 3.5 均匀相的热力学函数^[8,9,11]

考虑由组元 1, 2, 3, ……等所构成的均匀相（例如固溶体），各组元的克分子数设为 n_1, n_2, n_3, \dots 。有一些热力学量，如容积 V 、内能 U 、熵 S 、自由能 F 、吉布斯自由能 G 等，具有下列的特性：整体的数值等于各部分的总和（即热力学中所谓外延量）。令 Y 表示任意一个外延量，即

$$Y = f(n_1, n_2, n_3, \dots). \quad (3.19)$$

在以后称为该热力学函数的累积量，引入摩尔成分

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2 + n_3 + \dots},$$
$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2 + n_3 + \dots}, x_3 = \dots \quad (3.20)$$

每摩尔的 Y 表示为 y ，称为累积摩尔量

$$\frac{Y}{n_1 + n_2 + n_3 + \dots} = y = f(x_1, x_2, x_3, \dots). \quad (3.21)$$

由于在溶体中某一单独组元的 Y 值往往无法直接测定，为了避免这个困难，在计算中常引入溶体中各组元的偏摩尔量

$$y_1 = \frac{\partial Y}{\partial n_1} = \frac{\partial y}{\partial x_1}, y_2 = \frac{\partial Y}{\partial n_2} = \frac{\partial y}{\partial x_2}, \dots, \quad (3.22)$$

因而

$$Y = y_1 n_1 + y_2 n_2 + \dots, \quad (3.23)$$

$$y = y_1 x_1 + y_2 x_2 + \dots. \quad (3.24)$$

在这里我们要注意热力学量的三种不同表示方式含义的差异。以容积为例： Y 就表示总容积， y 表示每摩尔溶体的容积，而 y_1, y_2, y_3 等分别表示溶体中某一组元增加一摩尔所引起的体积变化（设想其他组元及合金成分保持不变）。

对 (3.21) 式微分，得出

$$dy = y_1 dx_1 + y_2 dx_2 + \dots. \quad (3.25)$$

而对 (3.24) 式微分，得出

$$dy = y_1 dx_1 + y_2 dx_2 + \dots + x_1 dy_1 + x_2 dy_2 + \dots. \quad (3.26)$$

将 (3.25) 式和 (3.26) 式对比，求得

$$x_1 dy_1 + x_2 dy_2 + \dots = 0. \quad (3.27a)$$

如果只考虑两个组元，简化为

$$x_1 dy_1 + x_2 dy_2 = 0. \quad (3.27b)$$

上式也可改写为

$$x_1 \frac{dy_1}{dx_2} + x_2 \frac{dy_2}{dx_2} = 0. \quad (3.28)$$

式 (3.27) 及式 (3.28) 通称为吉布斯-杜埃姆 (Gibbs-Duhem) 关系，在热力学的计算中非常重要。如果我们知道了不同成分的 y_1 ，即可用这个关系来推导 y_2

$$dy_2 = - \frac{x_1}{x_2} \frac{dy_1}{dx_2} dx_2. \quad (3.29)$$

在有许多问题中，偏摩尔量与累积量之间的换算很重要，因为有些热力学量，例如溶解热，只有累积量是可直接测量的；而另一些量，如自由能，只有偏摩尔量是可直接测量的。对于二元合金，式 (3.25) 可简化为

$$dy = y_1 dx_1 + y_2 dx_2. \quad (3.30)$$

自式 (3.30), 注意到

$$x_1 + x_2 = 1, dx_1 = -dx_2, \quad (3.31)$$

可导出

$$\frac{dy}{dx_2} = y_2 - y_1. \quad (3.32)$$

再利用

$$y = y_1 x_1 + y_2 x_2, \quad (3.33)$$

消去 y_1 或 y_2 , 可求出

$$\left. \begin{aligned} y_2 &= y + (1 - x_2) \frac{dy}{dx_2}, \\ y_1 &= y - (1 - x_1) \frac{dy}{dx_2}. \end{aligned} \right\} \quad (3.34)$$

这个关系也可以用图解法来表示 (图 3.14). 曲线 $^{\circ}y_1 b ^{\circ}y_2$ 表示累积摩尔量 y 随成分的变化, 而其两端的纵坐标 $^{\circ}y_1$ 及 $^{\circ}y_2$ 同时也表示纯组元的偏摩尔量. 曲线上 b 点的切线

$$\frac{dy}{dx_2} = \frac{nn'}{mn'} = y_2 - y_1, \quad (3.35)$$

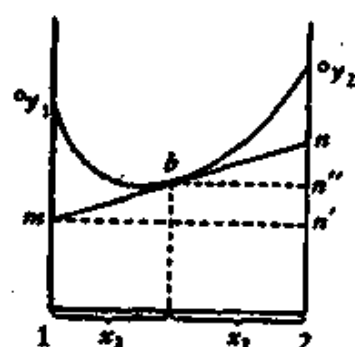


图 3.14 偏摩尔量的几何解释.

m, n 两点的纵坐标就表示溶体 b 的偏摩尔量 y_1 及 y_2 .

在热力学的问题中, 重要的往往不是热力学量的绝对值, 而是这些量相对于一定初始状态的改变量. 通常可选择纯组元状态为零点, 即

$$^{\circ}y_2 = ^{\circ}y_1 = 0. \quad (3.35)$$

这样, y_2 及 y_1 就表示纯组元与溶体间偏摩尔量的差值, 而 y 表示自机械混合物与溶体间累积摩尔量的差值. 以后这种相对值前面都加一个符号 Δ , 以资区别.

§ 3.6 理想溶体与非理想溶体^[8,9,11]

(a) 理想溶体 最简单的假设是将固态及液态的溶体的热力

学关系近似地看作理想气体的混合。如果组元 2 的成分为 x_2 , 组元 1 的成分为 $(1 - x_2)$, 纯组元具有相同的摩尔容积 v , 在溶解过程中, 体积分别自 $x_2 v$ 及 $(1 - x_2)v$ 变至 v , 由于理想溶体的假定, 内能没有变化, 即

$$\Delta u = 0. \quad (3.36)$$

因此, 熵的变化为

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T} = -x_2 R \ln x_2 - (1 - x_2) R \ln (1 - x_2). \quad (3.37)$$

累积摩尔自由能等于

$$\Delta f = RTx_2 \ln x_2 + RT(1 - x_2) \ln (1 - x_2). \quad (3.38)$$

自式 (3.34) 可导出对应的偏摩尔量

$$\Delta s_2 = -R \ln x_2, \quad (3.39)$$

$$\Delta f_2 = RT \ln x_2. \quad (3.40)$$

在后面会讲到有一些固态或液态的溶体是可以近似地看做理想溶体的, 特别在很稀薄的情况下, 一般溶体的性能都接近于理想溶体。

(b) 非理想溶体 对于非理想固溶体, 我们可以将第 i 组元的偏克分子自由能表示为类似的形式

$$\Delta f_i = RT \ln a_i, \quad (3.41)$$

但这里的 a_i 称为活度, 就不等于成分 x_i 了。我们将活度 a_i 与成分 x_i 之比称为活度系数, 即

$$\gamma_i = \frac{a_i}{x_i}. \quad (3.42)$$

对于理想溶体, γ_i 等于 1. γ 和 1 的差异表征了溶体的行为和理想溶体的偏离。各组元的 γ_i 可以相互换算。从式 (3.28) 及式 (3.41) 可导出

$$x_1 \frac{d \ln a_1}{dx_2} + x_2 \frac{d \ln a_2}{dx_2} = 0, \quad (3.43)$$

及