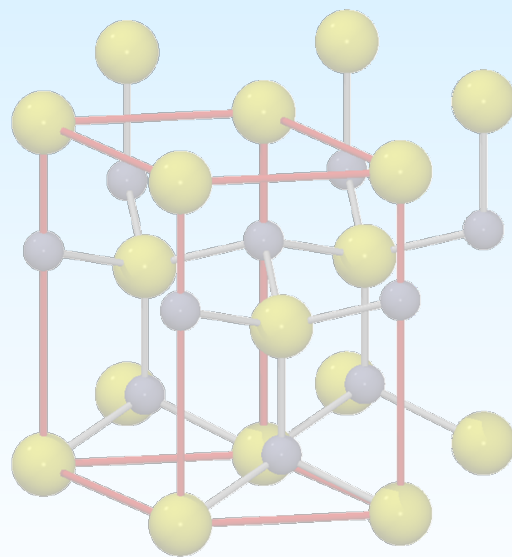
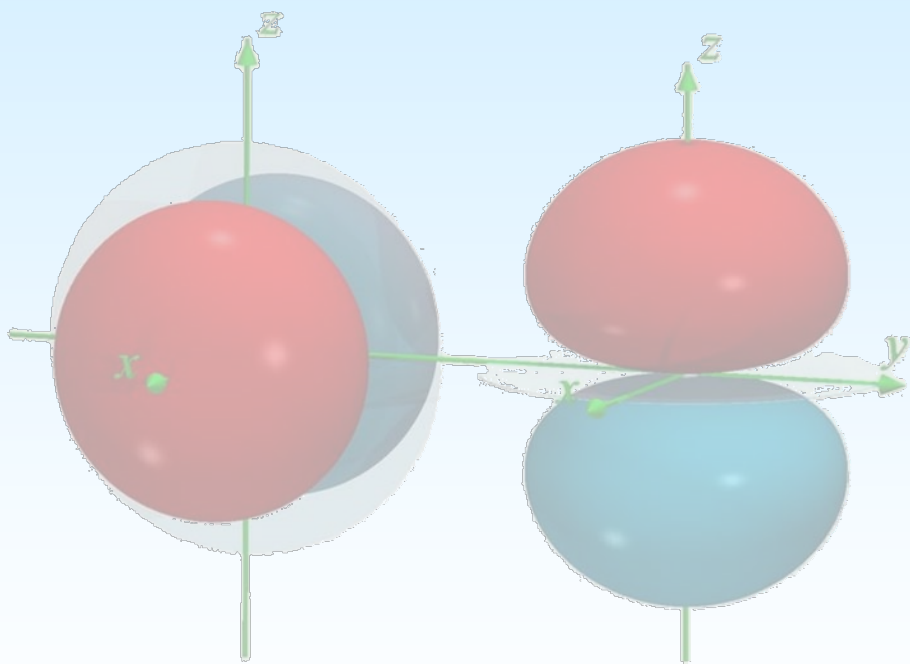


# 第八章 金属的结构和性质



## 目录

- 1 金属的一般性质和金属键
- 2 等径圆球的密堆积
- 3 金属单质的半径
- 4 合金的结构和性质

在一百多种化学元素中，金属元素约占80%。大致可分为两大类，一类为简单金属，另一类为过渡金属，稀土和钢系金属。

简单金属主要指碱金属、碱土金属等。在这类金属中，元素的电负性较小，电离能也较小，最外层价电子容易脱离原子核的束缚，在金属中运动。这类金属用近‘自由电子’模型，获得了与实验大致相符的结果。

另一类金属包括d壳层未填满的**过渡金属**、4f壳层未填满的**稀土金属**，5f壳层未填满的**锕系金属**，这些未填满的次层电子能级和外层S，P电子相近，这些d电子或f电子介于公有化与局域化状态之间，所以要有特殊的理论处理。

贵金属介于两者之间，它们部分性能和简单金属相似，而另一部分性质与过渡金属相似。

金属键理论主要有两种：

**自由电子模型，固体能带理论**

# 8.1 金属键和金属的一般性质

## 一、金属的一般性

### 光学性能方面：

金属都显现特有的金属光泽，不透明。

### 传导透明方面：

金属是良导电体和良导热体。

### 机械加工方面：

金属通过引伸可拉长成丝，这是延性；  
在锤击压碾下可制成薄片，这是展性。

## 二、金属键的‘自由电子’模型

1、自由电子模型：金属中的价电子在各个正离子形成的势场中比较自由地运动，形成自由电子(离域电子)。这些电子与正离子互相吸引，形成金属晶体，金属的这种结合力为金属键。

这些金属中的自由电子可看作彼此间没有相互作用、各自独立地在势能等于平均值的势场中运动，相当于在三维势箱中运动的电子。

外层价电子在整个金属中运动, 类似于三维势箱中运动的粒子. 其Schrodinger方程为:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V\right] \psi = E\psi$$

$$V = 0 \quad (\text{自由电子模型})$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) = E\psi$$

解此方程求得：

$$\psi(x, y, z) = \sqrt{\frac{8}{abc}} \sin \frac{n_x \pi x}{a} \cdot \sin \frac{n_y \pi y}{b} \cdot \sin \frac{n_z \pi z}{c}$$

$$\frac{a = b = c = l}{\frac{2}{l}}^{3/2} \sin \frac{n_x \pi x}{l} \cdot \sin \frac{n_y \pi y}{l} \cdot \sin \frac{n_z \pi z}{l}$$

$$E = \frac{h^2}{8ml^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$



电子由局限某个原子周围运动扩展到整个金属运动，能量降低，这就是金属键的起源。金属的很多性质可由此得到解释。金属键的强弱，可从原子化热中得到反映。

金属键的气化热是指 $1\text{mol}$ 的金属变成气态原子所需要吸收的热量。气化热大金属通常熔点较高，较硬。

## 2 自由电子模型的评价：

自由电子模型完全忽略电子间的相互作用，也忽略了原子核形成的周期势场对自由电子的作用，处理结果当然与真实金属有差距，后来发展了“近自由电子模型”。

自由电子模型不能解释金属的导电性的强弱：导体、半导体-----自由电子(价电子)看作彼此间没有相互作用，而又要与正离子吸引胶合在一起，先后矛盾

### 三、固体的能带理论 The band theory of solids

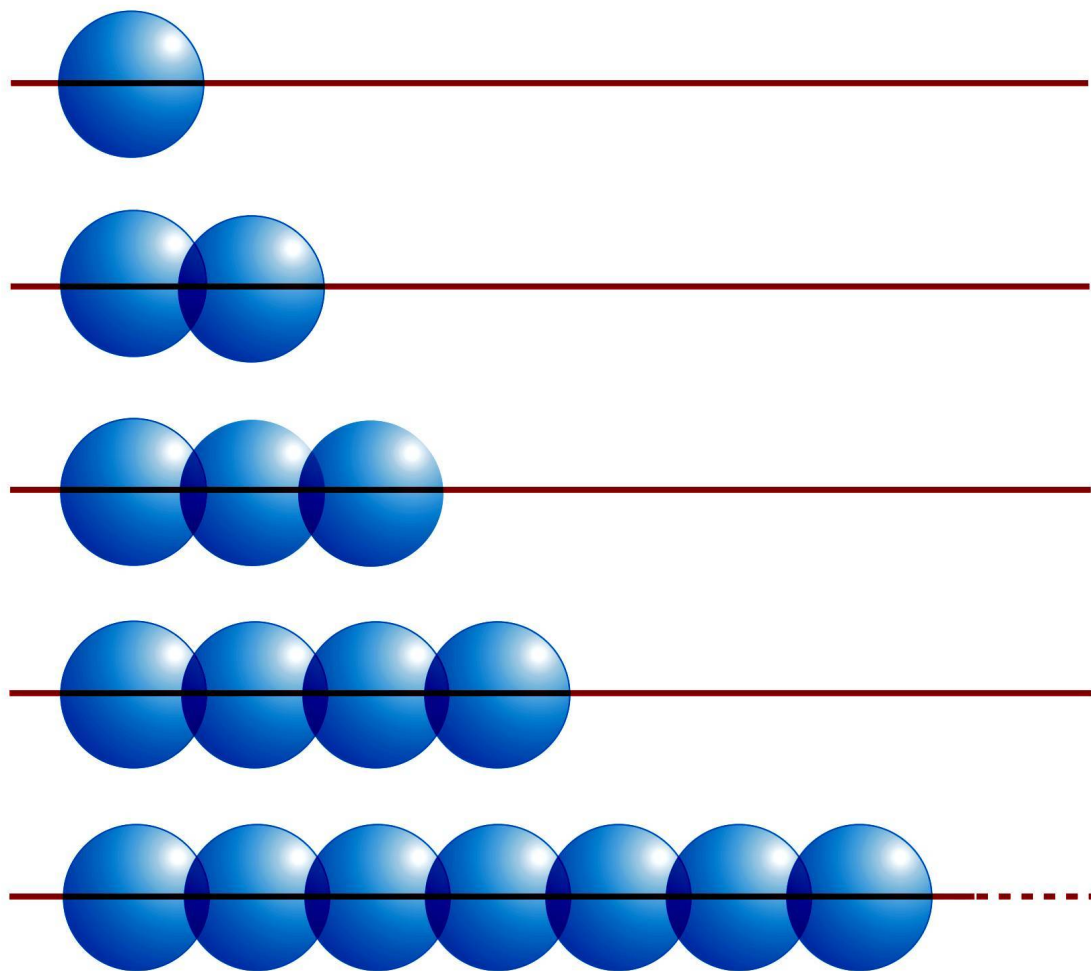
固体能带理论是关于晶体的量子理论。

能带理论可以看成是多原子分子轨道理论的极限情况，由分子轨道的基本原理可以推知，随着参与组合的原子轨道数目的增多，能级间隔减小，能级过渡到能带。

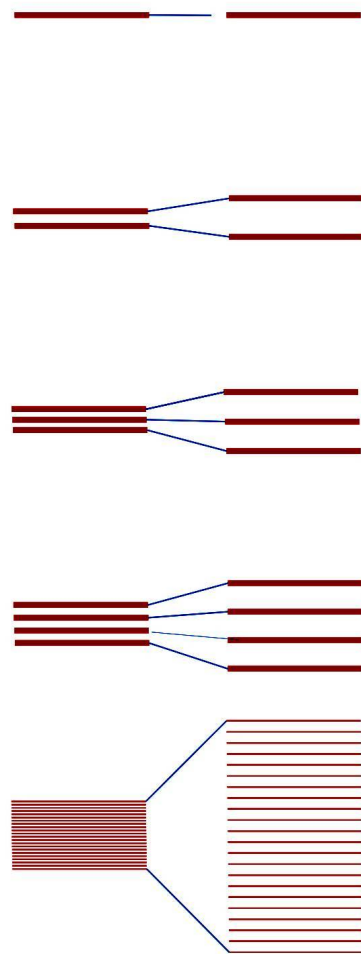
将整块金属当作一个巨大的超分子体系，晶体中 $N$ 个原子的每一种能量相等的原子轨道，通过线性组合，得到 $N$ 个分子轨道。它是扩展到整块金属的离域轨道。由于 $N$ 的数值很大（ $\sim 10^{23}$ 数量级），得到的分子轨道间的能级间隔极小，形成一个能带。

分子轨道能级演变成能带的示意图

AO的重叠



AO MO



能带

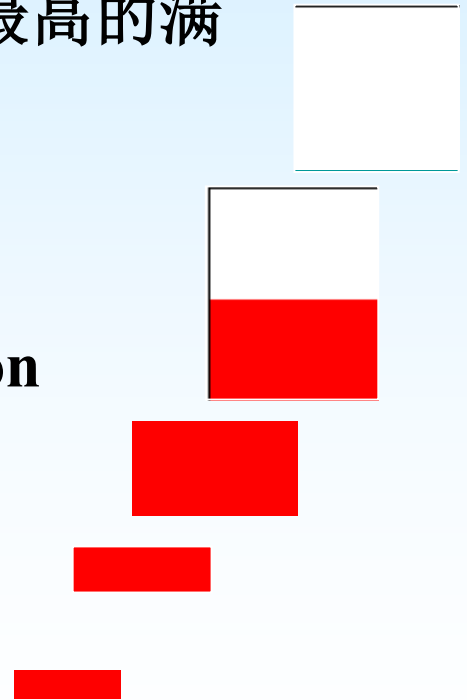
每个能带在固定的能量范围，内层原子轨道形成的能带较窄，外层原子轨道形成的能带较宽，各个能带按能级高低排列起来。

能带有不同的性质和名称：

(1) 充满电子的能带叫满带(filled band)，能级最高的满带叫价带(valence band)

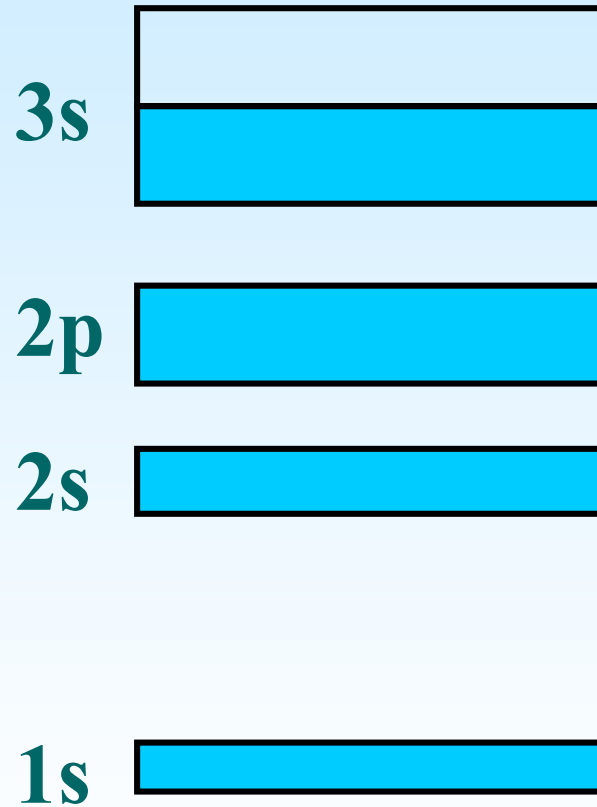
(2) 完全没有电子的能带叫空带(empty band)，未被电子完全充满的能带叫导带(conduction band)，空带和满带重叠形成导带

(3) 各能带间不能填充电子的区域叫禁带(forbidden band)，其宽度称为禁带宽度 $E_g$

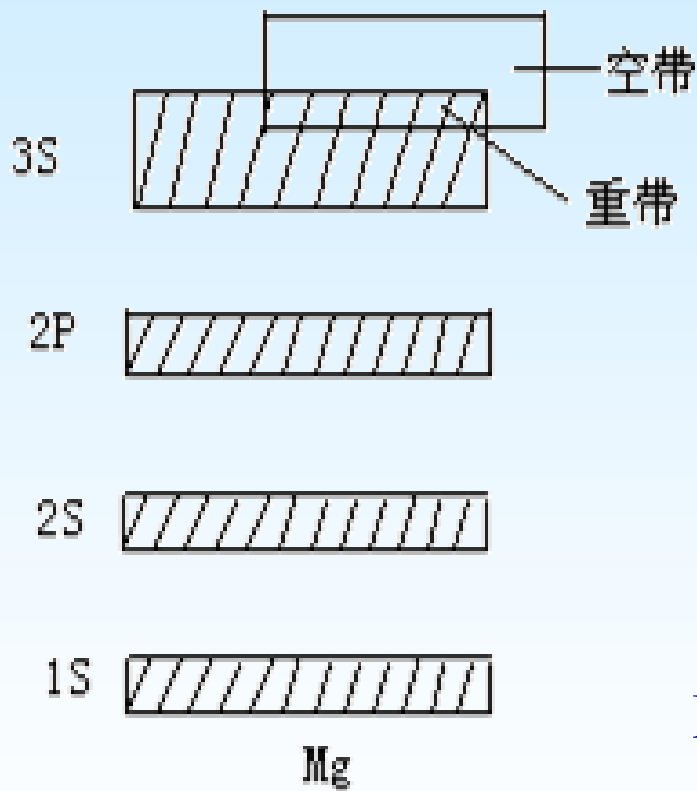


导体的能带结构特征是  
具有导带。

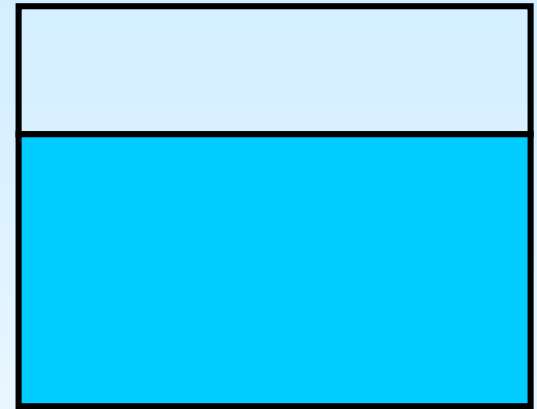
Na的能带结构: 1s、2s、  
2p能带都是满带, 而3s能  
带中只填充了其中  $N/2$  个  
轨道, 是部分填充电子的  
能带, 即导带。



单价金属Na的能带结构



3s与3p



金属Mg的能带结构

Mg的3s能带虽已填满，但与3p空带重叠，总体看来也是导带。

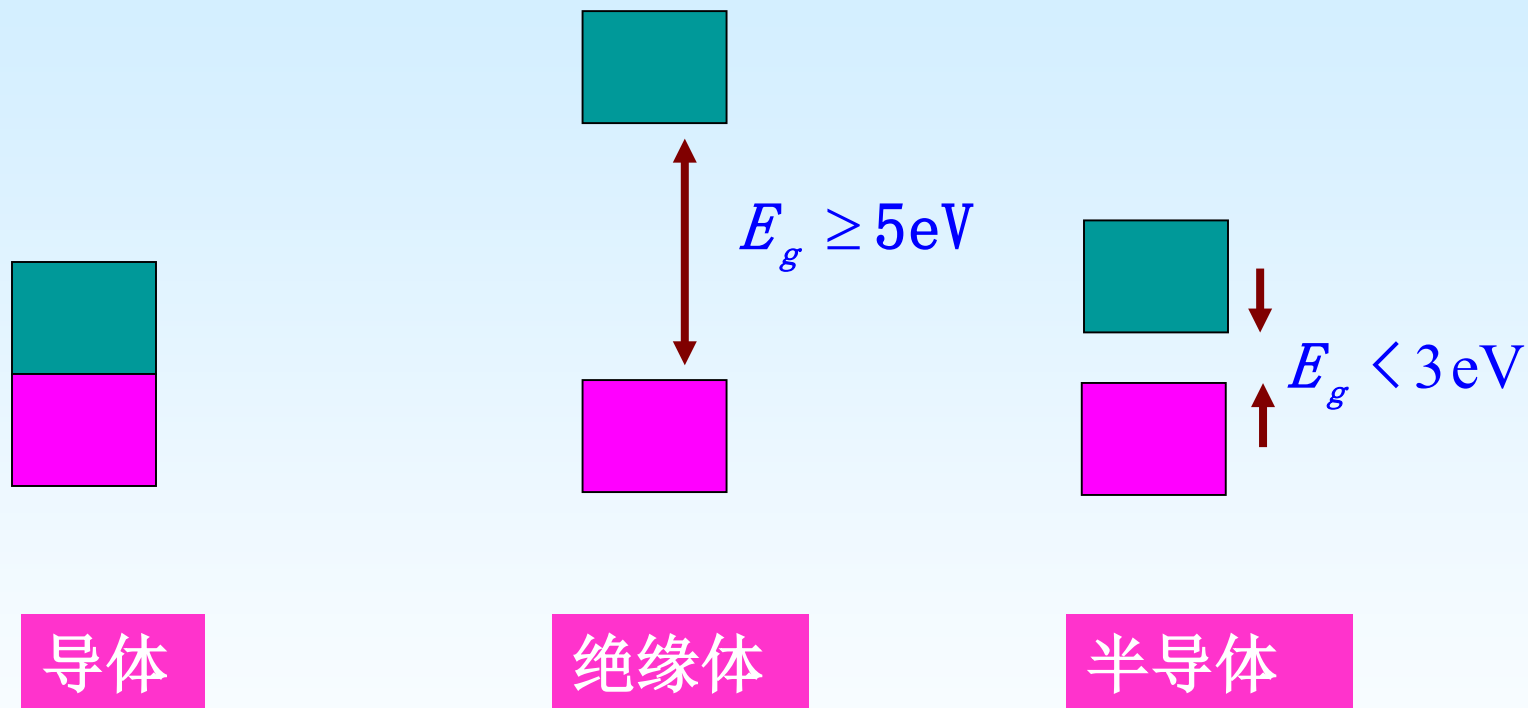
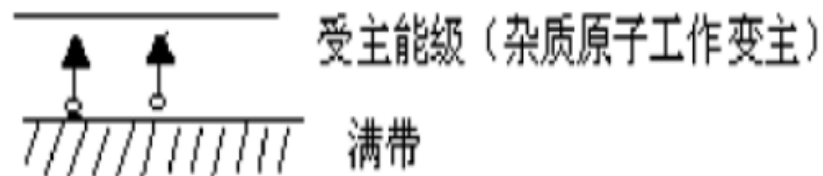
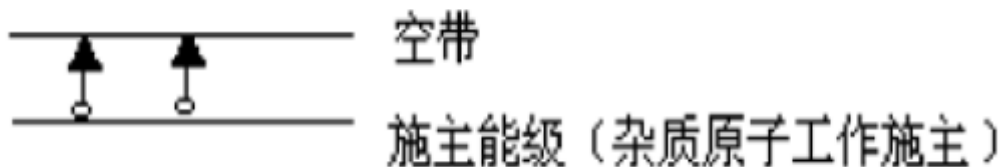


图8.1 导体、绝缘体和半导体的能带结构特征



## 四、能带结构特征的应用

若在本半导体中加入微量杂质，能大大改变其导电性能，这样的半导体成为杂质半导体，分两种类型：（目的是使空带不空，



1. 电子型半导体（n型半导体，施主半导体）：杂原子比原有电子多一个电子。例如晶体Si中含有As，由于As比Si多一个电子。这个电子容易受激发而进入空带，这样是空带变为导带而导电。
2. P型半导体，受主半导体：杂质原子比原有原子少一个电子。例如晶体Si中含有B原子，由于B原子比Si原子少一个电子。则Si的满带中电子可进入B的受主能级而造成空穴，是满带变为导带而导电。

## 8.2 等径圆球的密堆积

金属单质由同种原子组成，同种原子的电负性，半径相同，由于能量最低原理的作用，金属单质的性质可以归结为等径圆球的密堆积问题。

大多数金属元素按照等径圆球密堆积的几何方式构成金属单质晶体，主要有立方面心最密堆积、六方最密堆积和立方体心密堆积三种类型。

# 一、等径圆球的堆积

## 1、晶体的密堆积原理

所谓密堆积原理指原子、分子、离子总是趋向于相互之间彼此配位数高空间利用率大的那些堆积。

## 2、等径圆球最密堆积与A1、A3型结构

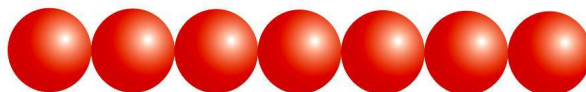
堆积方式	$A_1$	ABCABC	立方F
	$A_3$	ABABAB	六方H

## 2、等径圆球最密堆积与A1、A3型结构

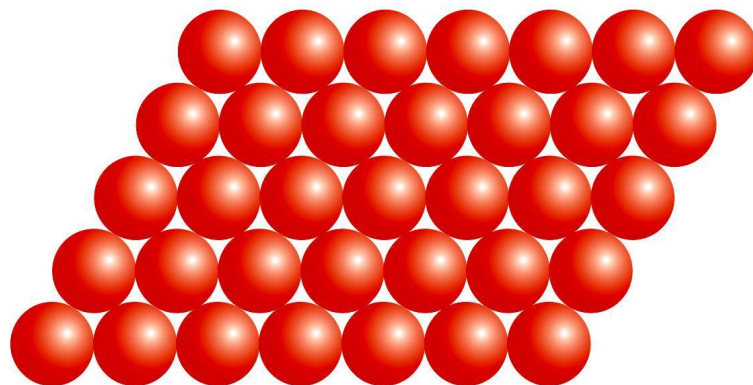
等径圆球以最密集的方式排成一系列（密置列），进而并置成一层（密置层），再叠成两层（密置双层），都只有一种方式：

（说明：本章金属单质晶体的球堆积图上，球都是同种原子，色彩只用来区别不同的密置层或不同环境）

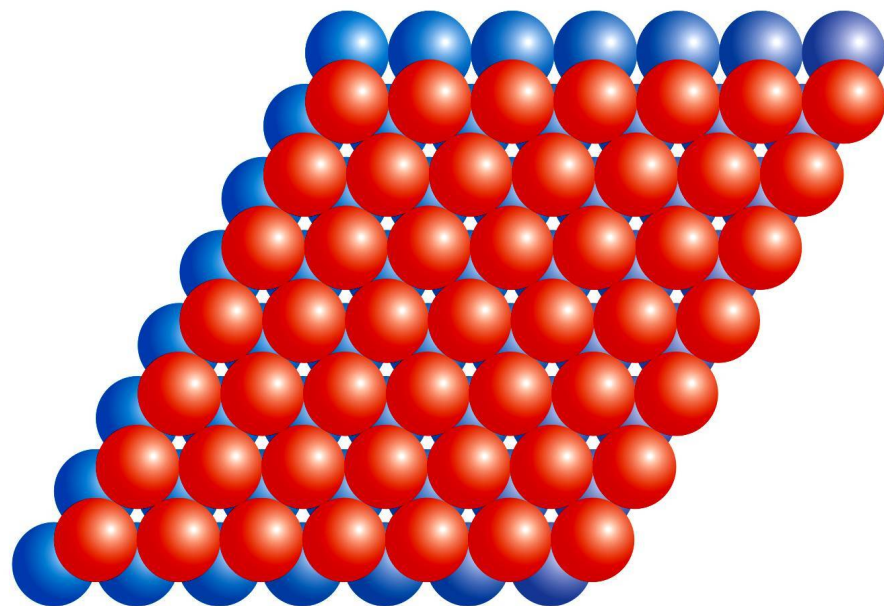
密置列



密置层



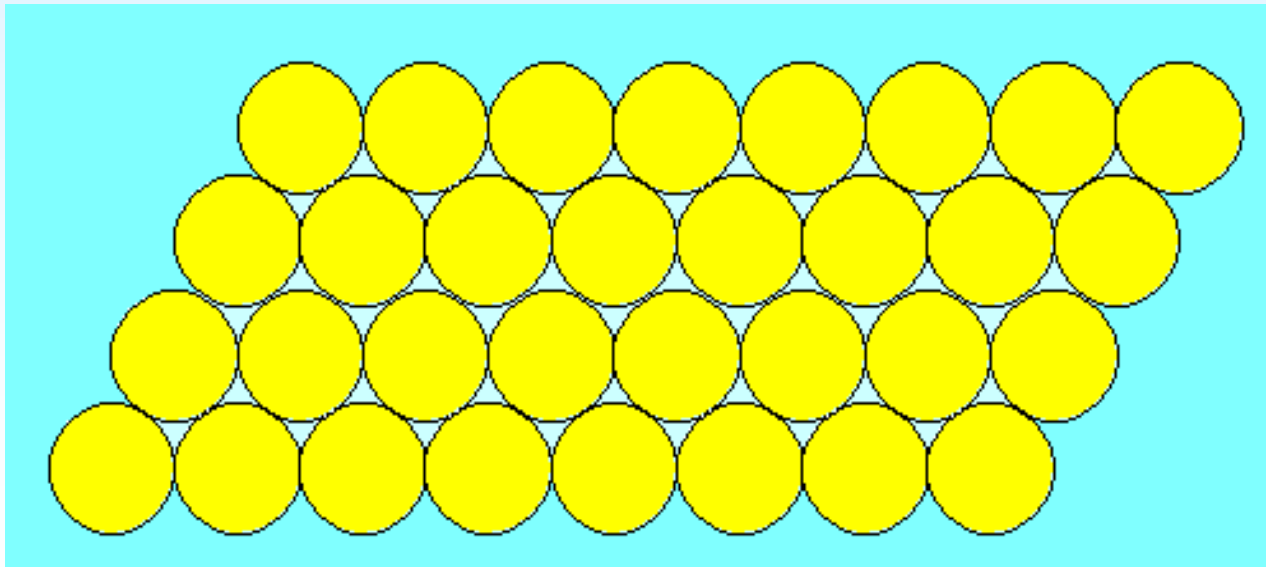
密置双层





## 等径球密置单层

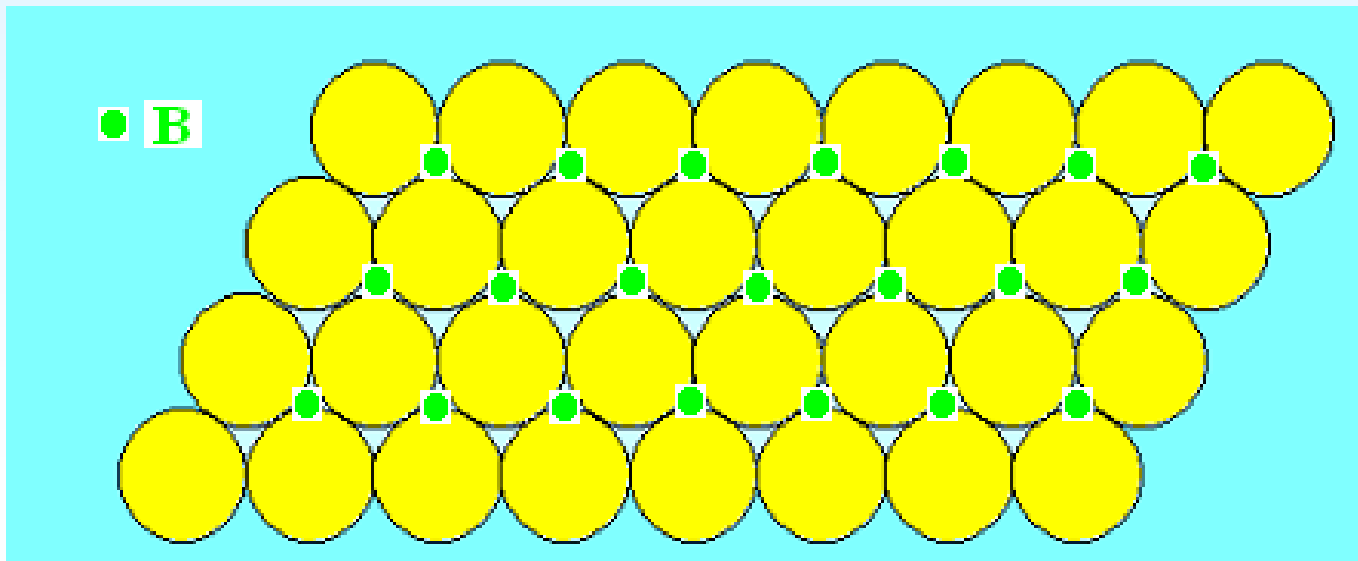
等径圆球平铺成最密的一层只有一种形式，即每个球都与 6 个球相切，共有六个空隙，三个上三角和三个下三角空隙。





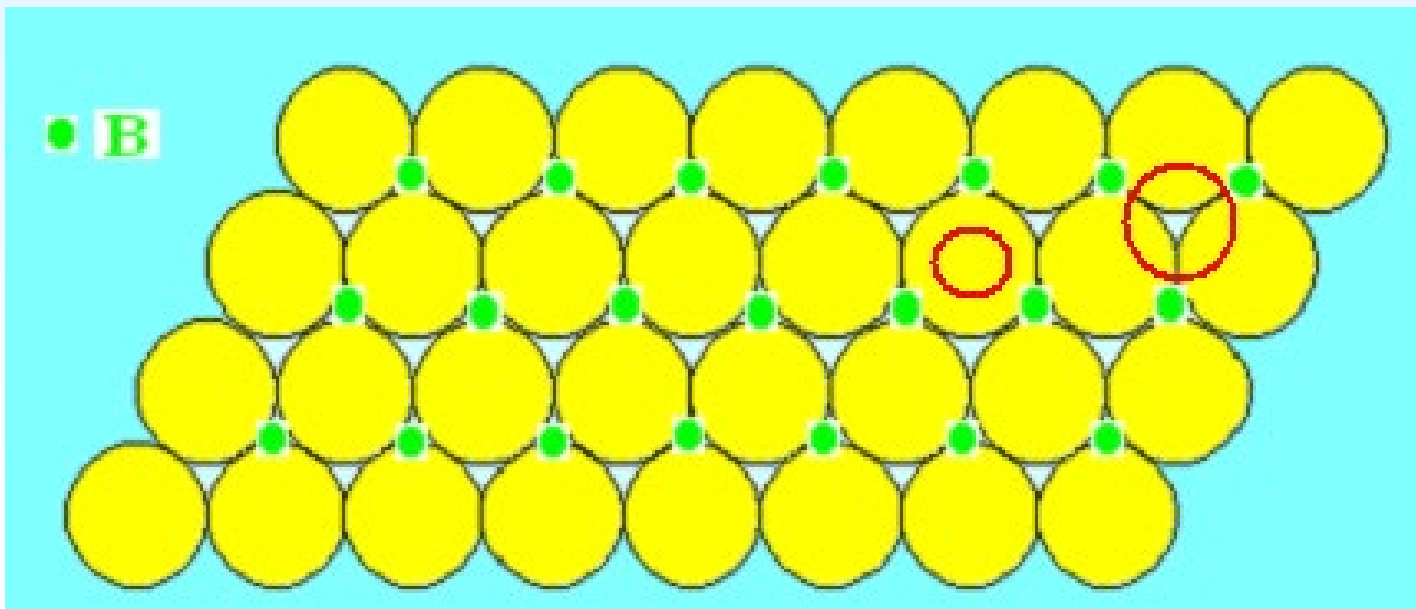
## 等径球密置双层

第二层球堆上去，为了保持最密堆积，应放在第一层的空隙上。每个球周围有 6 个空隙，只可能有 3 个空隙被第二层球占用（上三角或下三角空隙）。

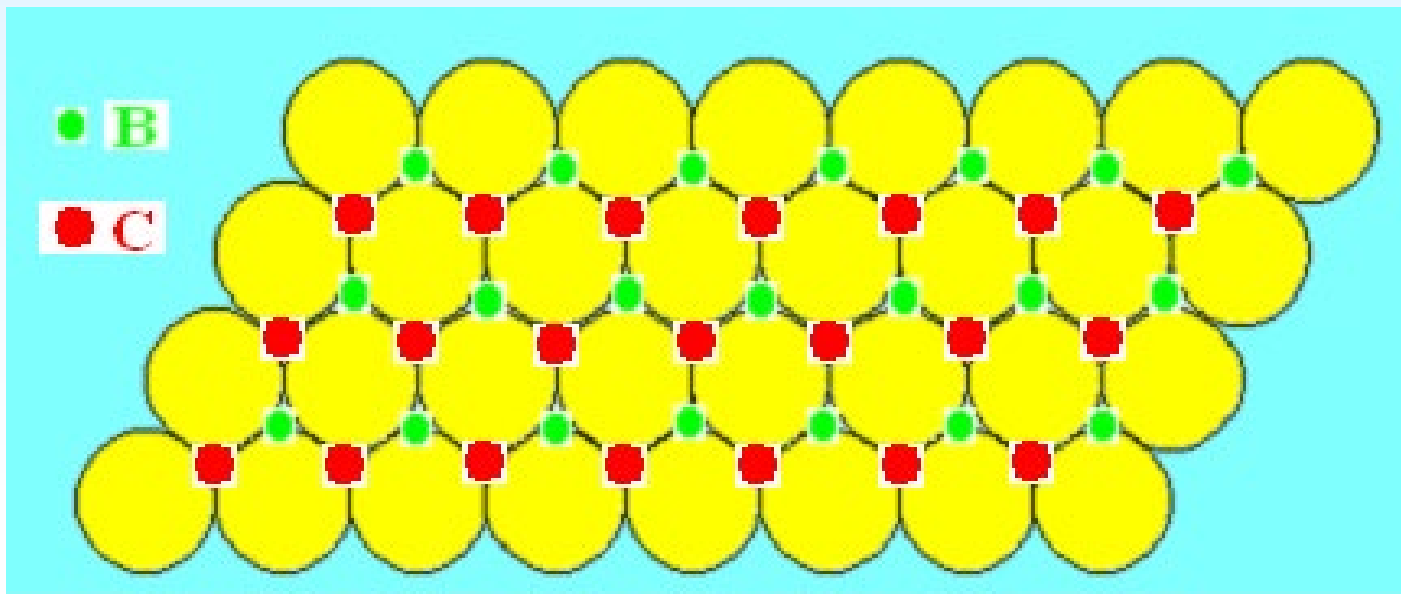


## 等径球密置三层

第三层球有两种放法。其一每个球正对第一层：若第一层为A，第二层为B，以后的堆积按ABAB...重复。此堆积方式称为六方最密堆积hcp（或A3型）。

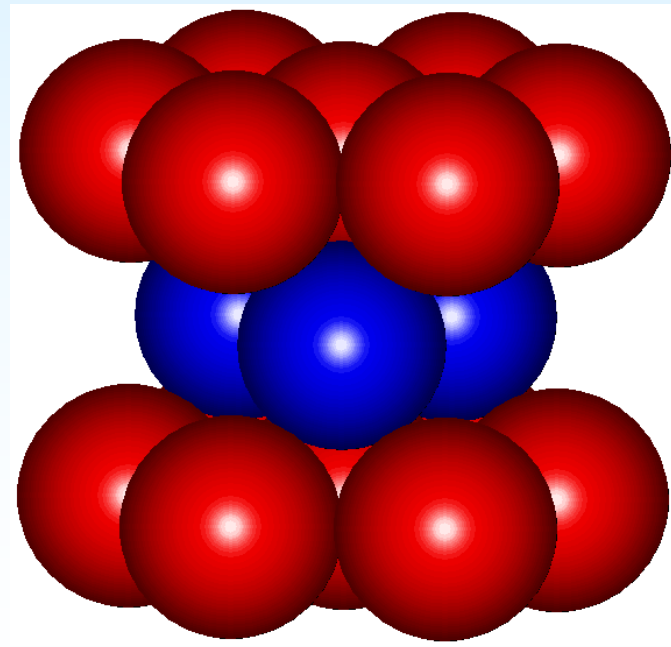
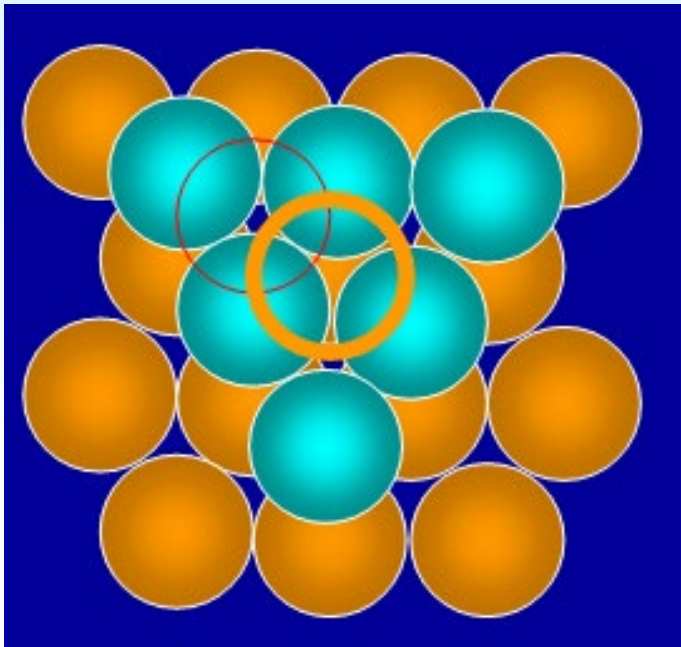


第二种放法，将第三层球放在第一层未被覆盖的空隙上，形成 C 层，以后堆积按 ABCABC...重复。此堆积方式为立方最密堆积 ccp(或 A1 型)。

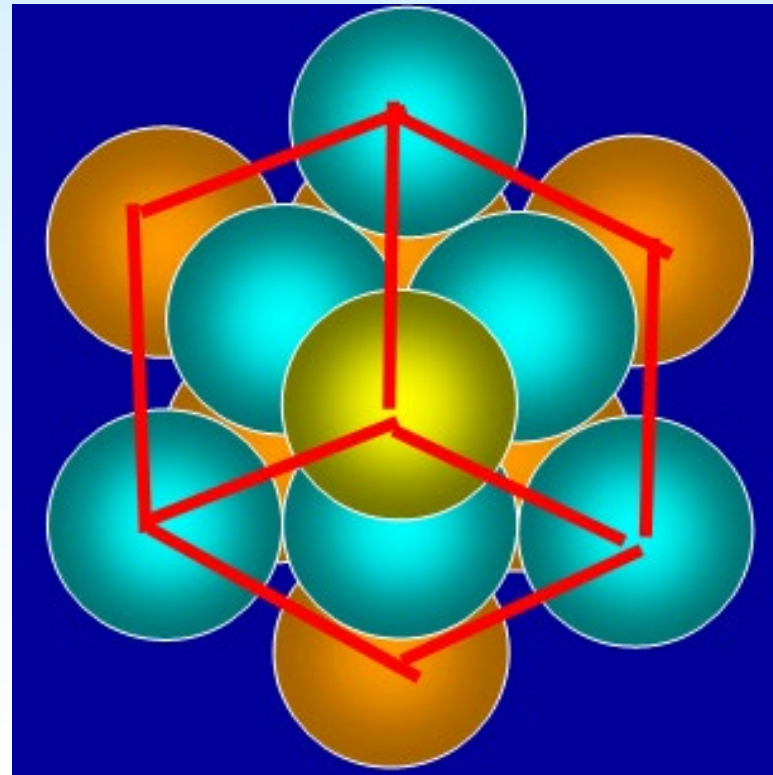
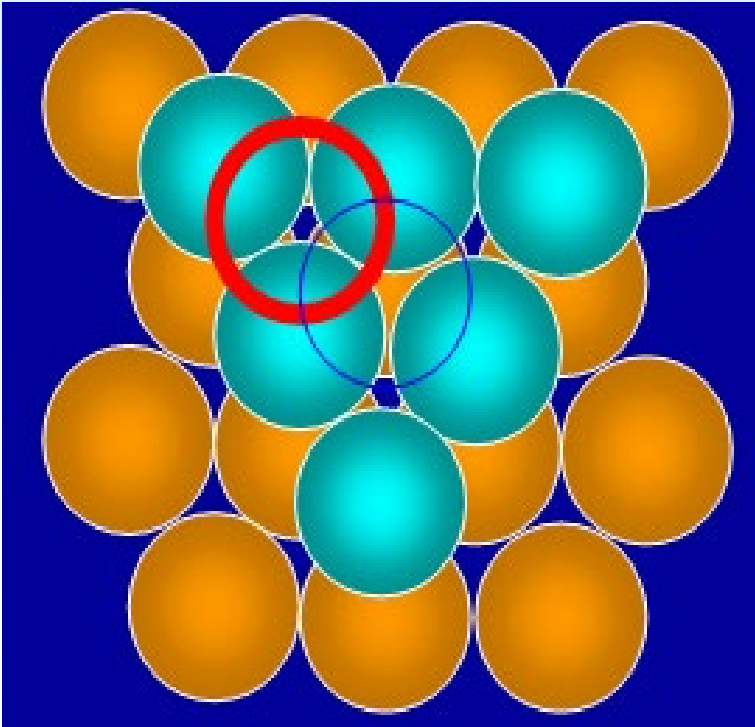


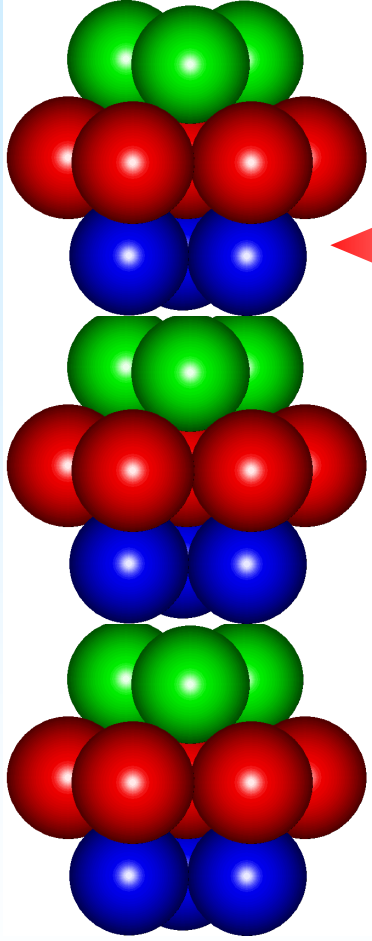
## 等径圆球密置三层:

(1). Hexagonal close packing hcp ABAB Type A3



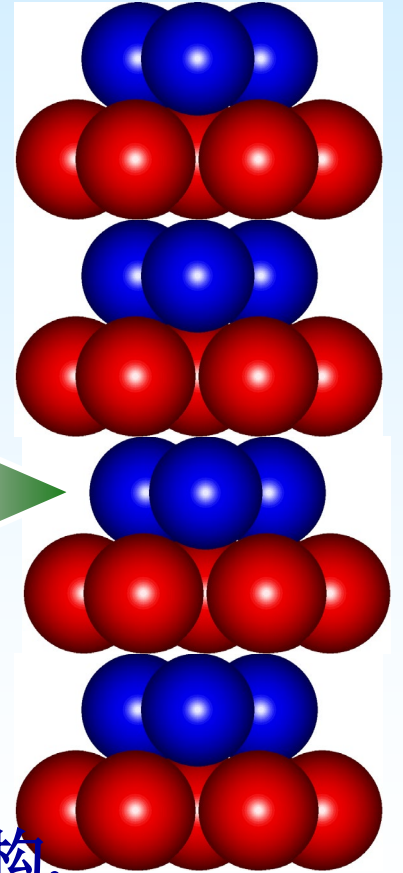
(2). Cubic close packing ccp, ABCABC Type A1





(1) ABCABC....., 即每三层重复一次, 这种结构称为 $A_1$  (或A1)型, 从中可以取出立方面心晶胞;

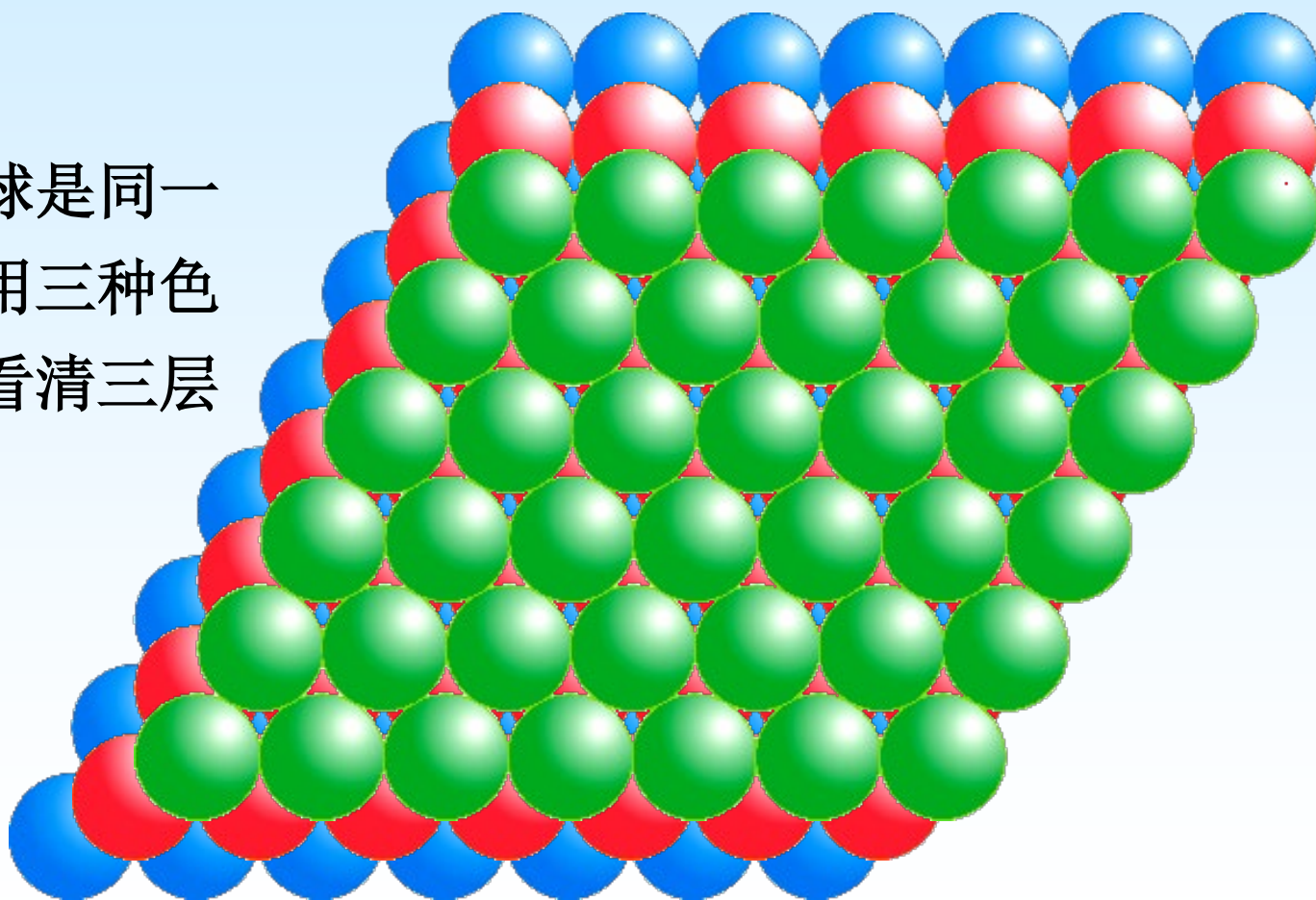
(2) ABABAB....., 即每两层重复一次, 称为 $A_3$  (或A3)型, 从中可取出六方晶胞。

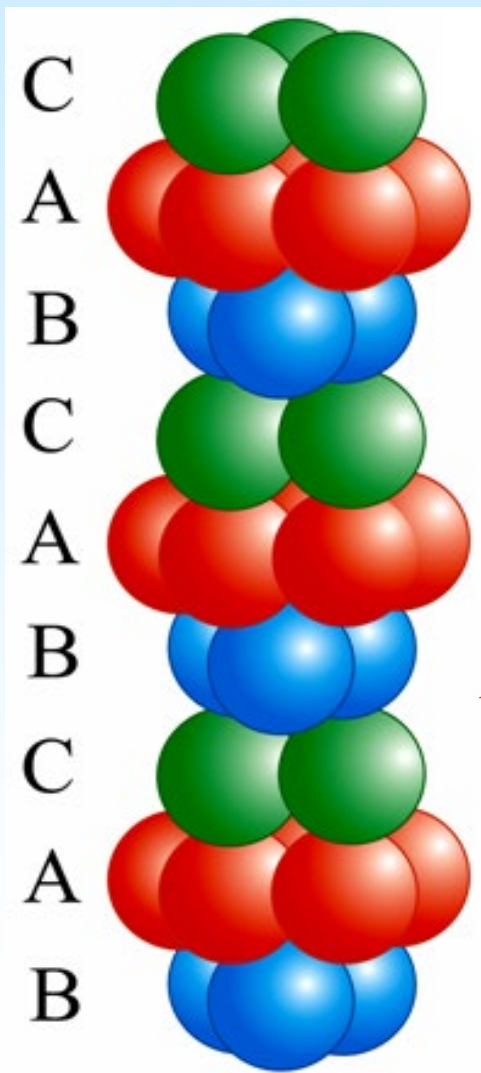


这两种最密堆积是金属单质晶体的典型结构。

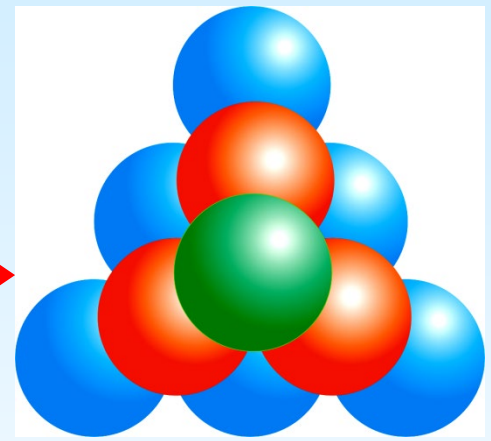
## ① 立方最密堆积(A1)

红、绿、蓝球是同一种原子，使用三种色球只是为了看清三层的  
关系。



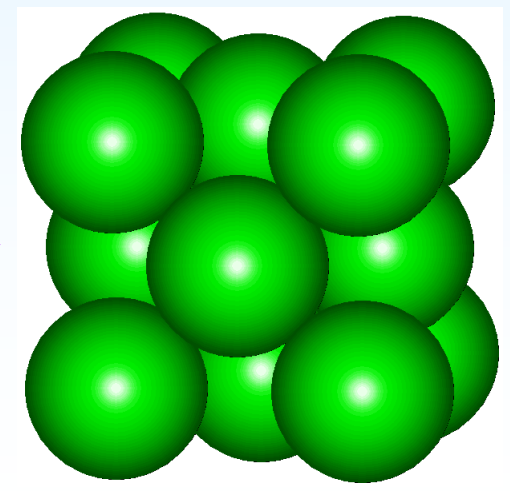


垂直于密置层观察(俯视图)



$A_1$ 最密堆积形成立方面心(CF)晶胞

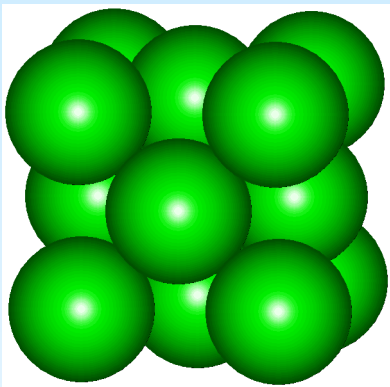
→



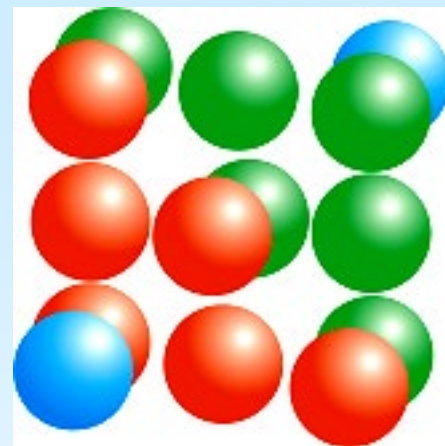
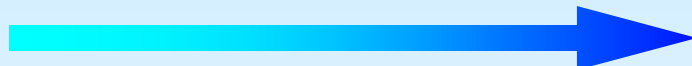


# ABCABC.....堆积怎么会形成立方面心晶胞？请来个逆向思维：

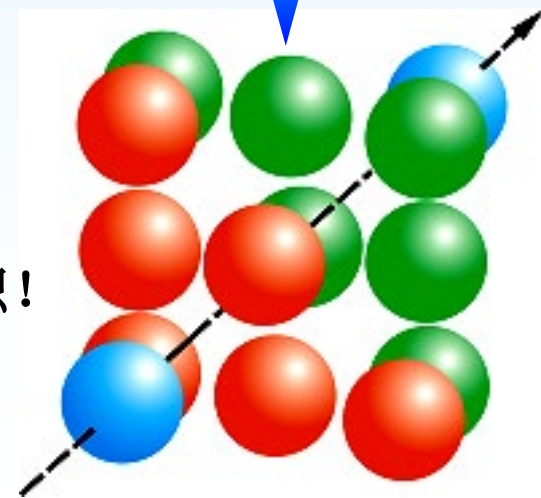
取一个立方面心晶胞：



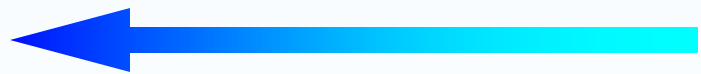
体对角线垂直方向就是密置层，将它们设成3种色彩：



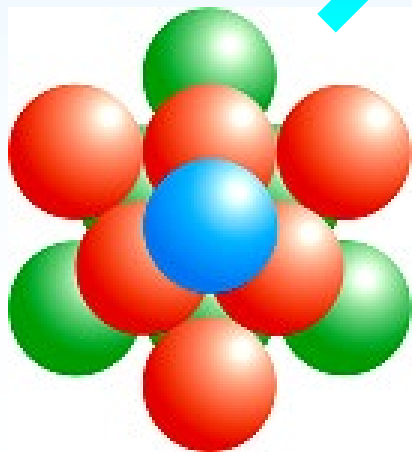
将视线逐步移向体对角线，沿此线观察：

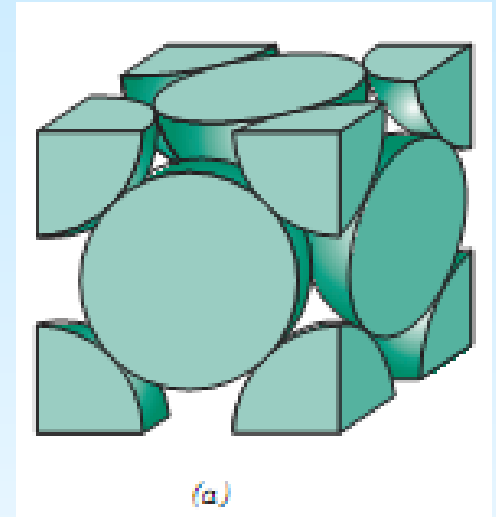
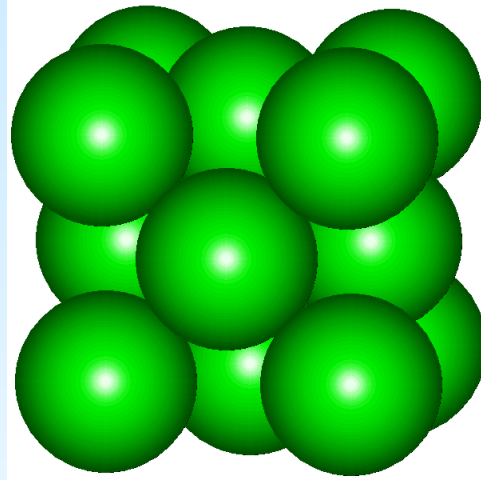
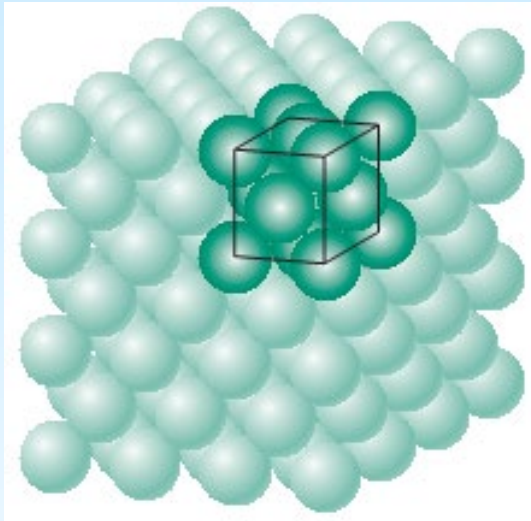


从逆向思维你已明白，立方面心晶胞确实满足ABCABC.....堆积。  
那么，再把思路正过来：ABCABC.....堆积形成立方面心晶胞也容易理解吧？

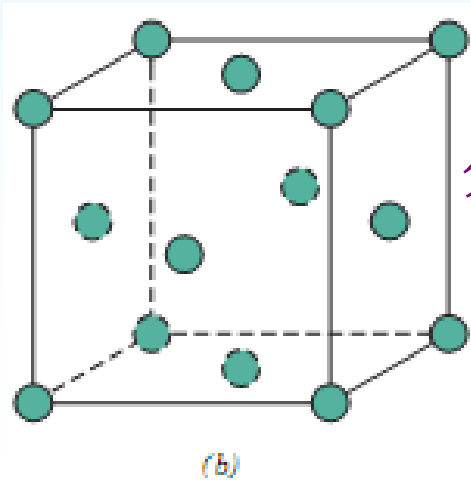


你看到的正是ABCABC.....堆积！



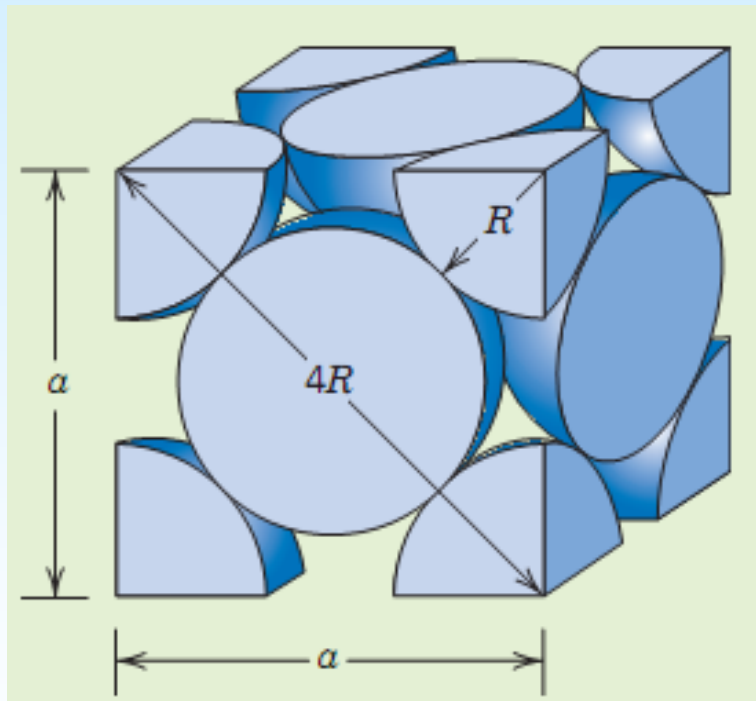


A1型密置面为(111)面，晶胞中有四个球，1个球代表1个结构基元。



分数坐标为:  $(0,0,0)$ ,  $(1/2,1/2,0)$ ,  $(1/2,0,1/2)$ ,  $(0,1/2,1/2)$

## 堆积系数 (atomic packing factor, APF)



$$a^2 + a^2 = (4R)^2$$

$$a = 2R\sqrt{2}$$

$$V_C = a^3 = (2R\sqrt{2})^3 = 16R^3\sqrt{2}$$

4个球体积

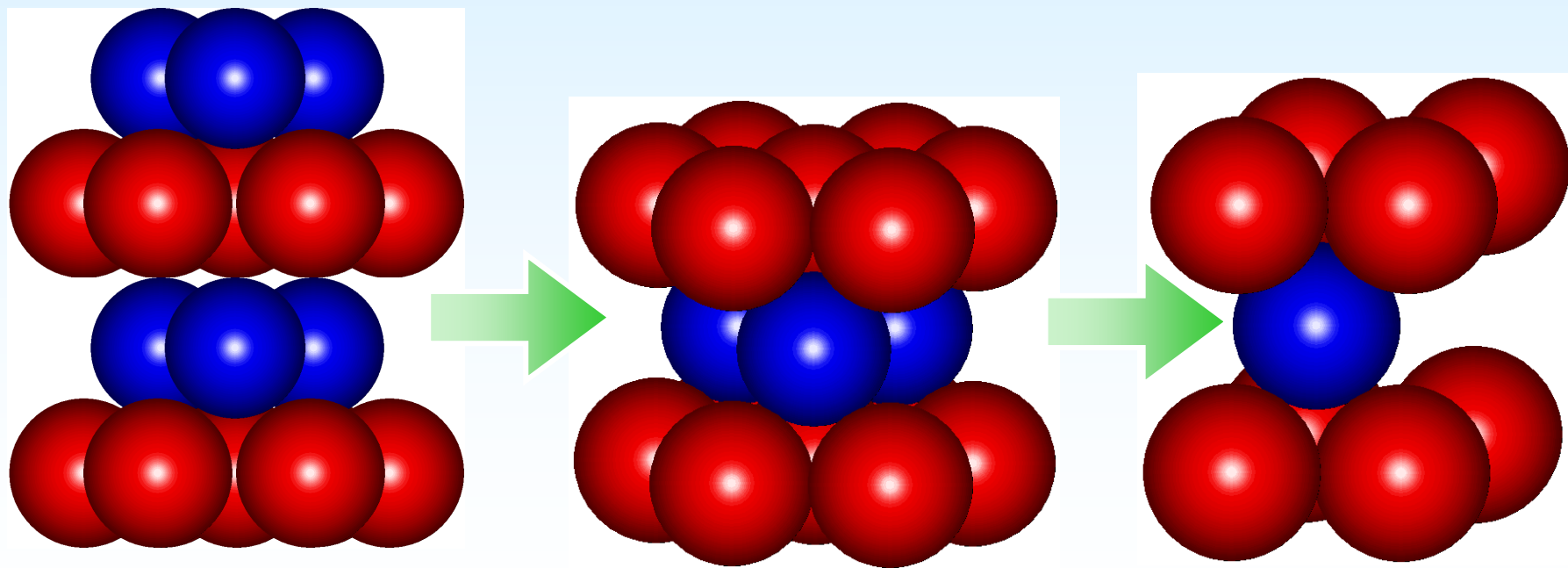
$$V_S = (4)\frac{4}{3}\pi R^3 = \frac{16}{3}\pi R^3$$

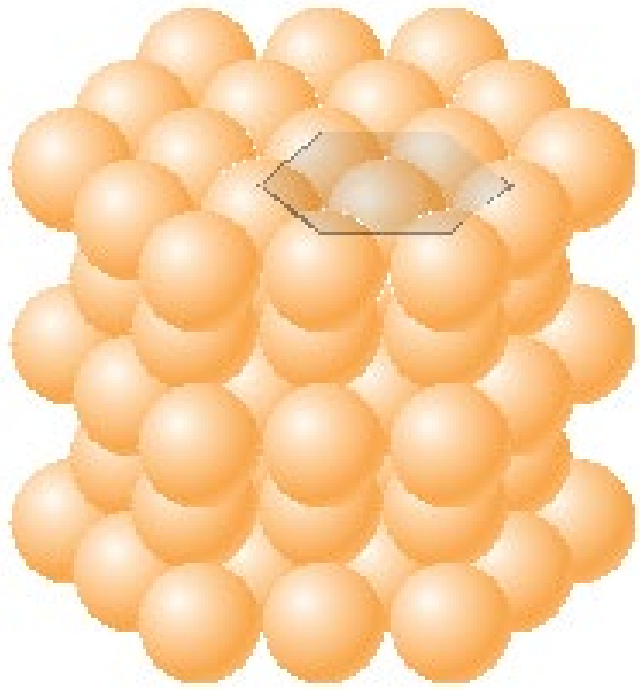
$$\text{APF} = \frac{\text{volume of atoms in a unit cell}}{\text{total unit cell volume}} = \frac{V_S}{V_C}$$

$$\text{APF} = \frac{V_S}{V_C} = \frac{(\frac{16}{3})\pi R^3}{16R^3\sqrt{2}} = 0.74$$

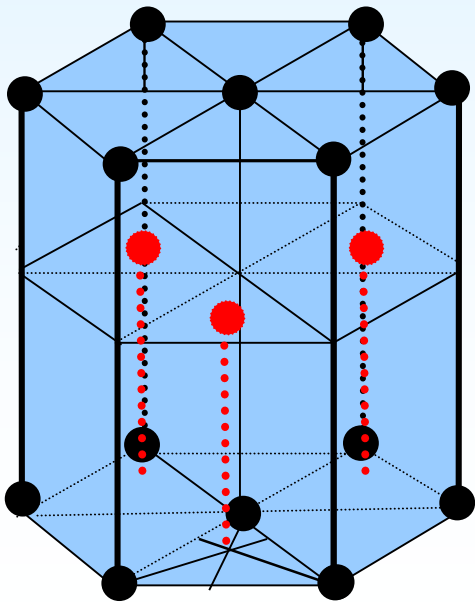
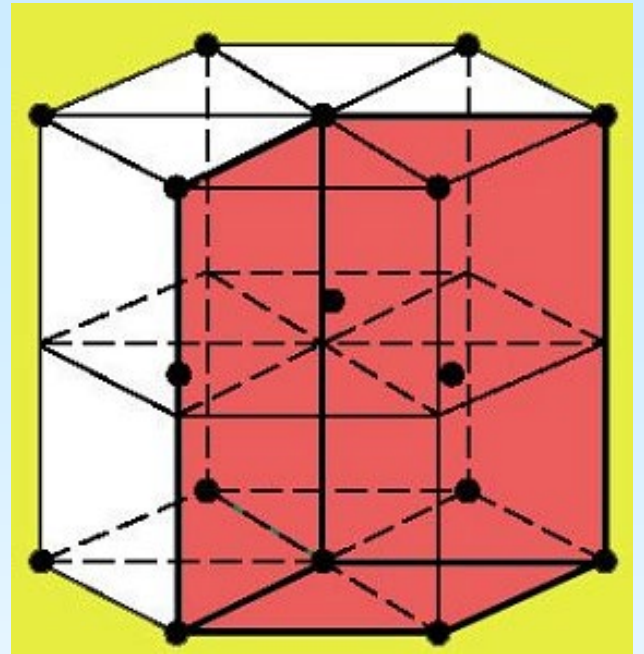
## ② 六方最密堆积(A3)

A3最密堆积形成后, 从中可以划分出六方晶胞.

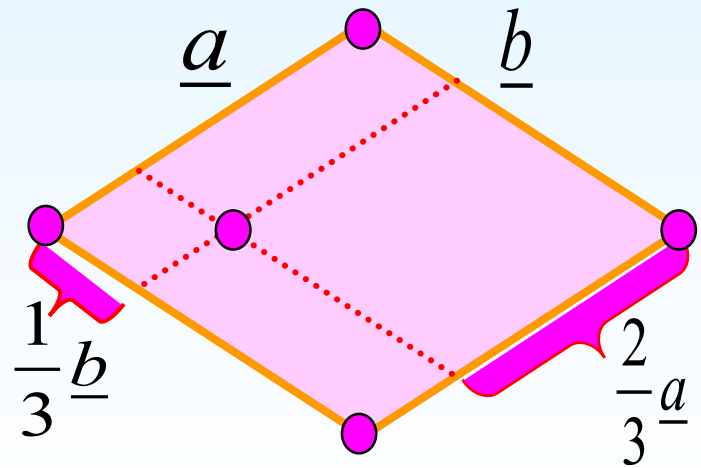




每个晶胞含2个原子(即 $8 \times 1/8 + 1$ ), 组成一个结构基元. 可抽象成六方简单格子. 六方晶胞的 $c$ 轴垂直于密置层:



六方晶胞



六方晶胞中的圆球位置

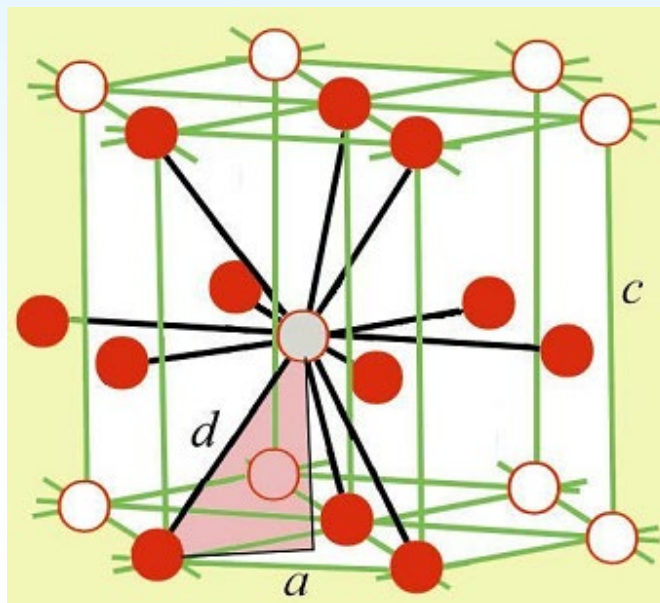
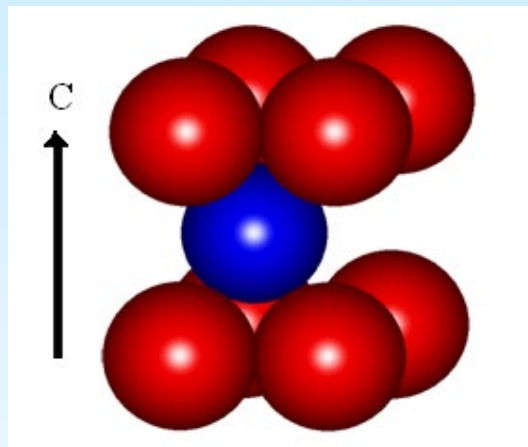
A3密置层为(001)面，晶胞内有2个球代表2个金属原子。

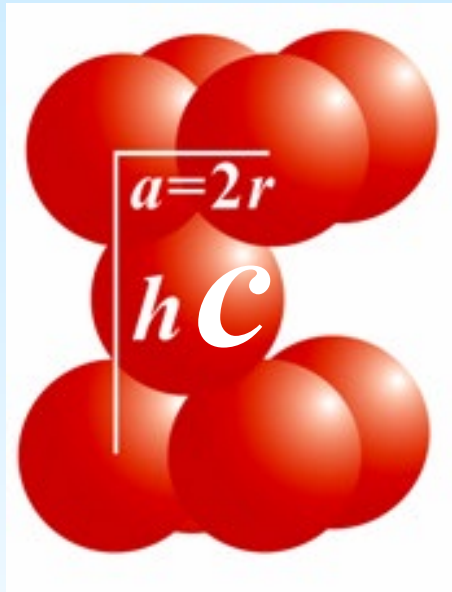
原子分数坐标：

顶点： $(0,0,0)$ ；

侧体心： $(2/3,1/3,1/2)$

配位数： $CN = 12$



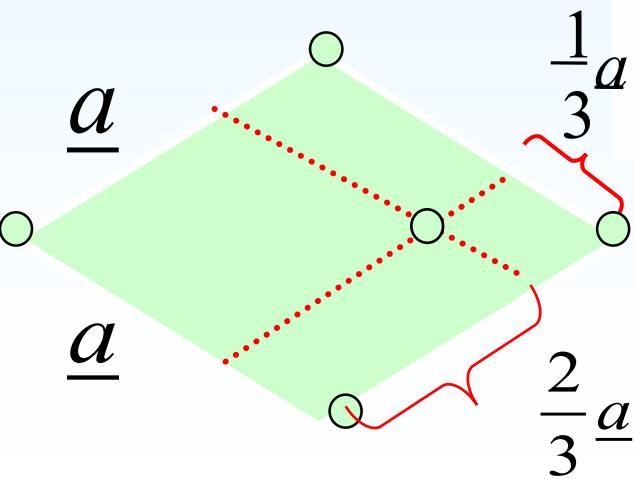


$$V_{atoms} = \frac{4}{3} \pi r^3 \times 2 = \frac{8}{3} \pi r^3$$

$$V_{cell} = (\underline{a}\underline{b}\underline{c}) = (\underline{a} \times \underline{b}) \cdot \underline{c} = S \cdot \underline{c} = 8\sqrt{2}r^3$$

$$\therefore S = |\underline{a} \parallel \underline{b}| \sin 60^\circ = (2r)(2r) \frac{\sqrt{3}}{2} = 2\sqrt{3}r^2$$

$$\underline{c} = \frac{2r}{\sqrt{2}} \cdot \sqrt{3} \cdot \frac{2}{3} \cdot 2 = \frac{8}{3} \sqrt{\frac{3}{2}} r = 4 \sqrt{\frac{2}{3}} r$$



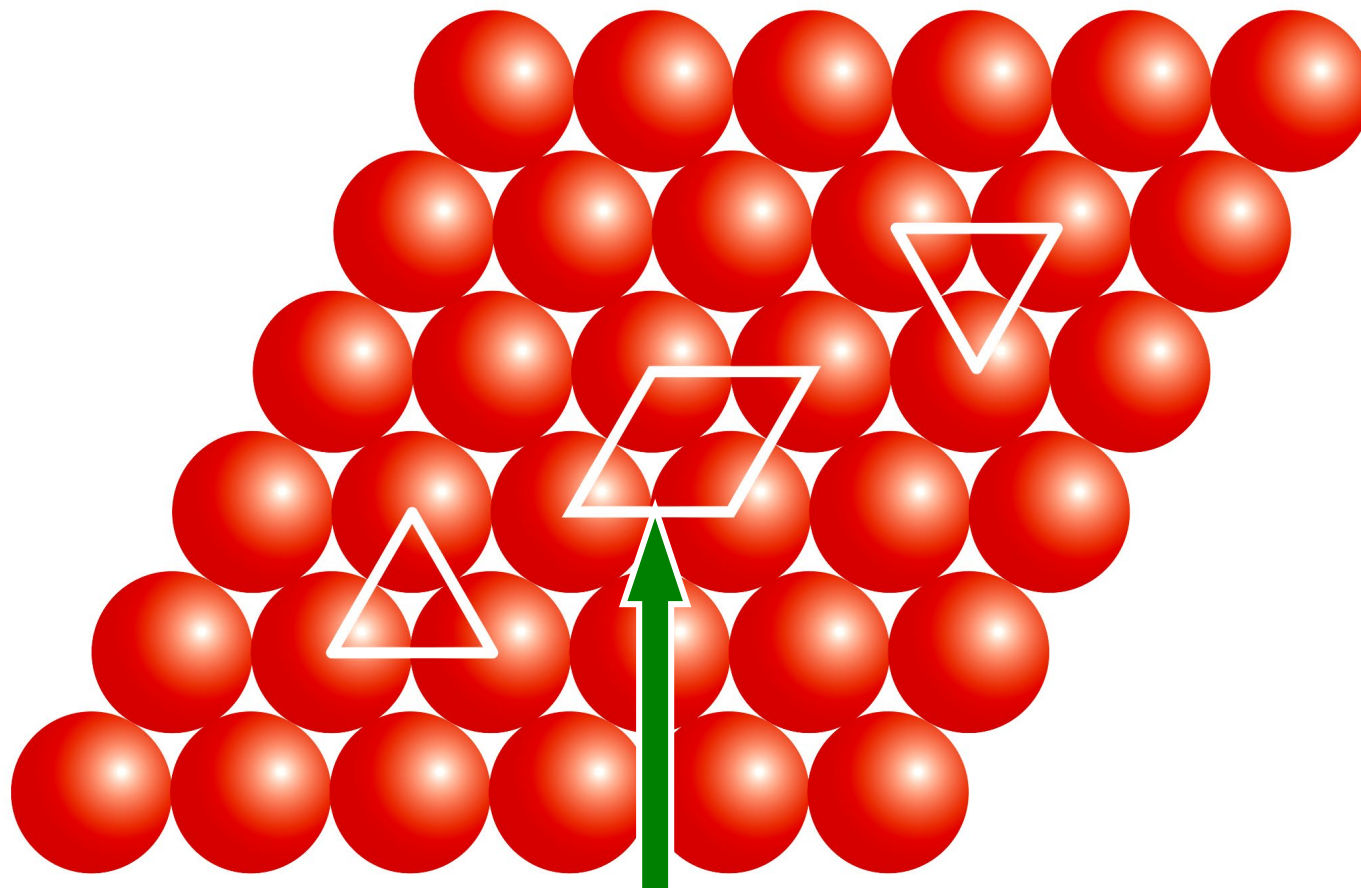
$$APF = \frac{V_{atoms}}{V_{cell}} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} = 74.05\%$$

### 3、最密堆积结构中的空隙类型

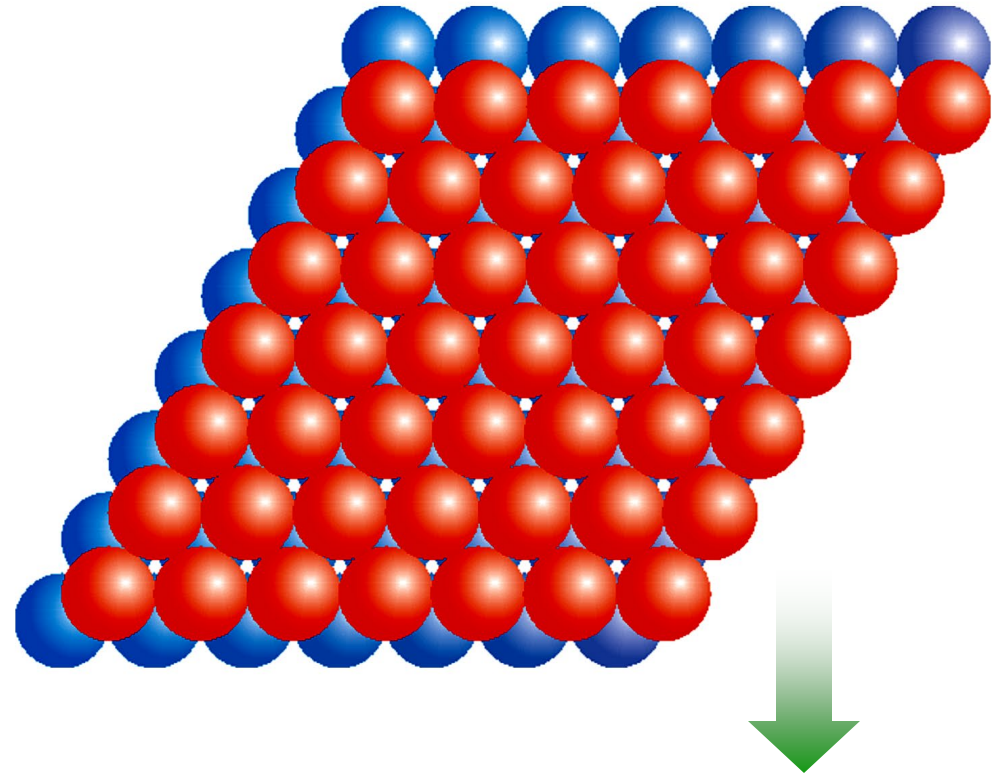
球堆积决不可能将空间完全填满，必然要留下空隙。下面将由简到繁地讨论空隙数目与球的数目有什么关系。



在一个密置层中, 有上三角形与下三角形两种空隙:



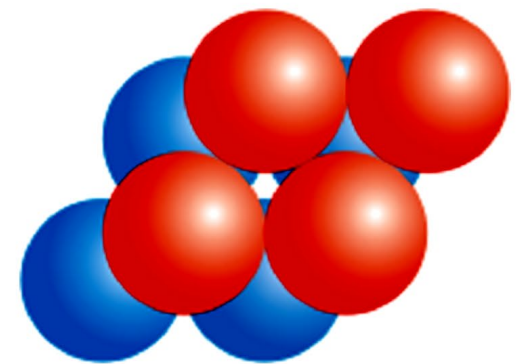
从一个平行四边形正当格子可看出, 球数 : 上三角形空隙数 : 下三角形空隙数 = 1 : 1 : 1, 或者说球数 : 三角形空隙数 = 1 : 2



密置双层中有两种空隙:

正八面体空隙(由3A+3B构成)

正四面体空隙(由3A+1B或1A+3B构成)

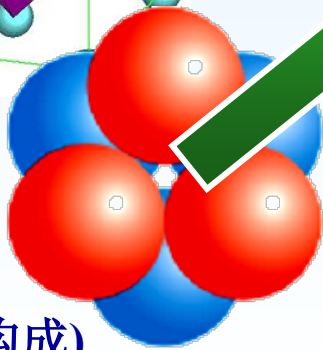
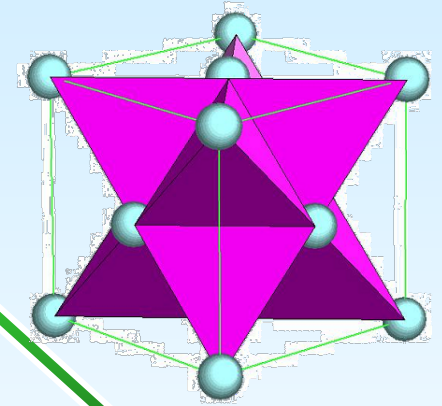
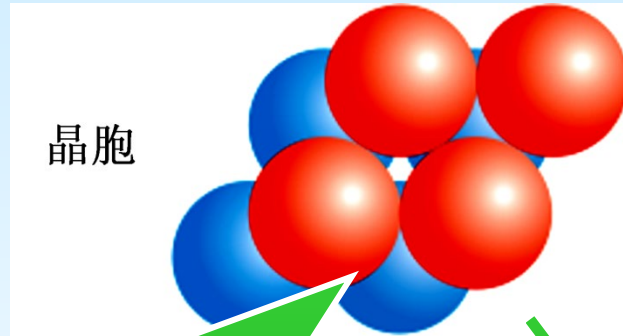
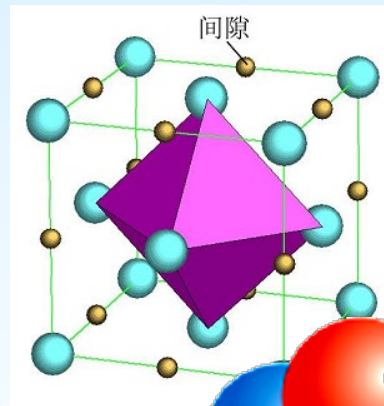


密置双层的晶胞中含1个正八面体空隙和2个正四面体空隙.

密置双层中有两种空隙:

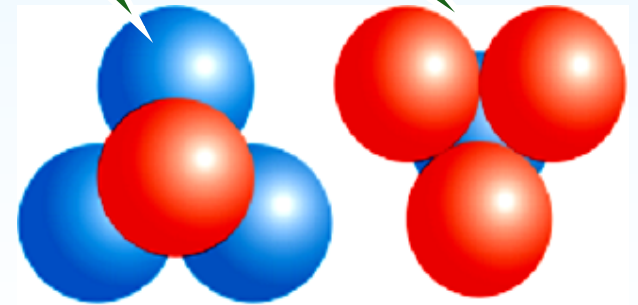
正八面体空隙

正四面体空隙



(由3A+3B构成)

正八面体空隙



(由3A+1B或1A+3B构成)

正四面体空隙

# $A_1$ 和 $A_3$ 最密堆积中的空隙

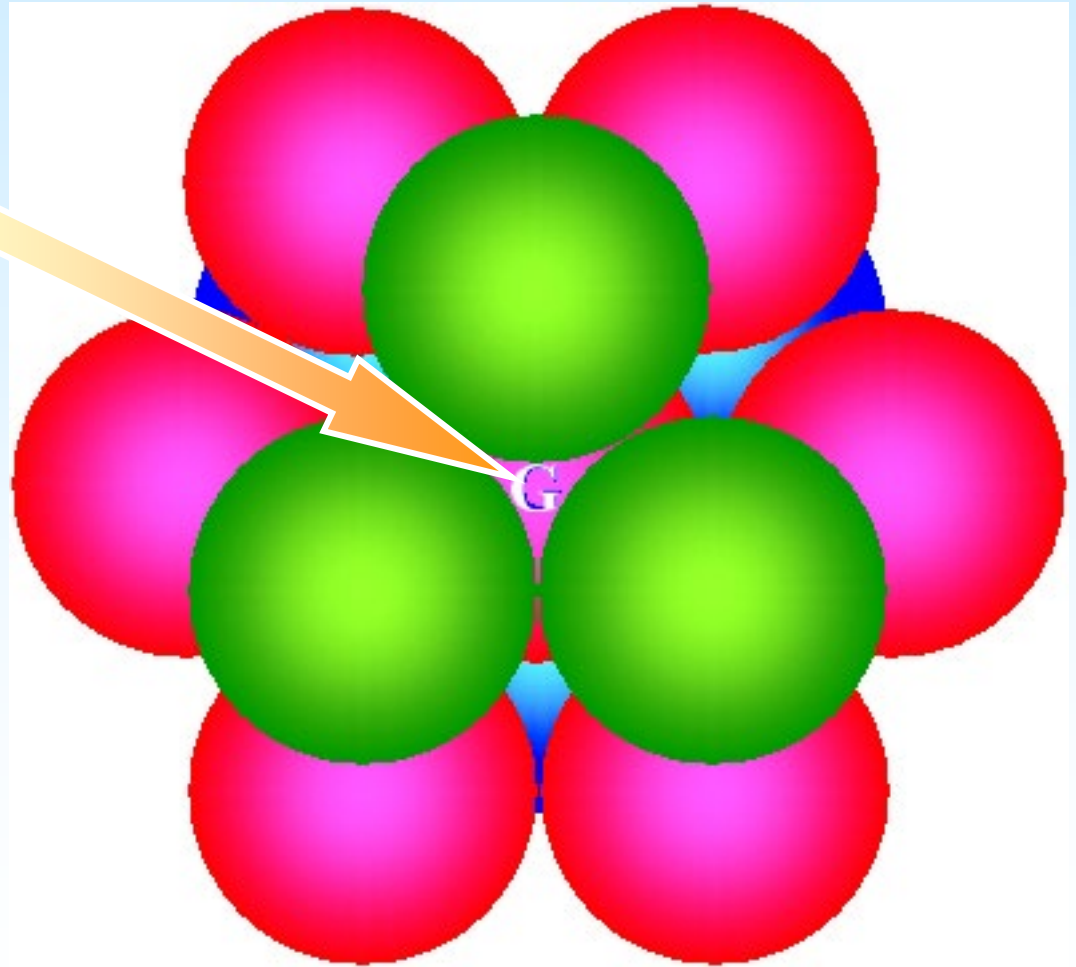
$A_1$ 和 $A_3$ 中也只有正八面体和正四面体空隙。为求出它们与球数的比例，原则上也是取一个晶胞，对于球和两种空隙计数。实际作起来却不易搞明白。

为此，换一种方法来理解：指定一个球(球数为1)，观察它参与形成正八面体空隙的次数，每参与一次，它就对应着 $1/6$ 个正八面体空隙。对正四面体空隙也依此类推，只不过每参与一次对应着 $1/4$ 个正四面体空隙。

# $A_1$ 中球数:八面体空隙数:四面体空隙数=1:1:2的图解

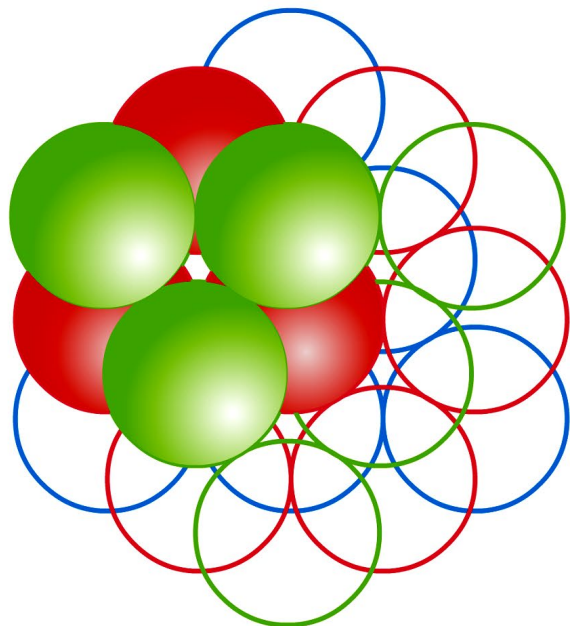
1. 指定中心一个球G, 即球数=1

(为看得清楚,  
绿球和蓝球层各有3个球未画出,  
下面动画演示时加上)

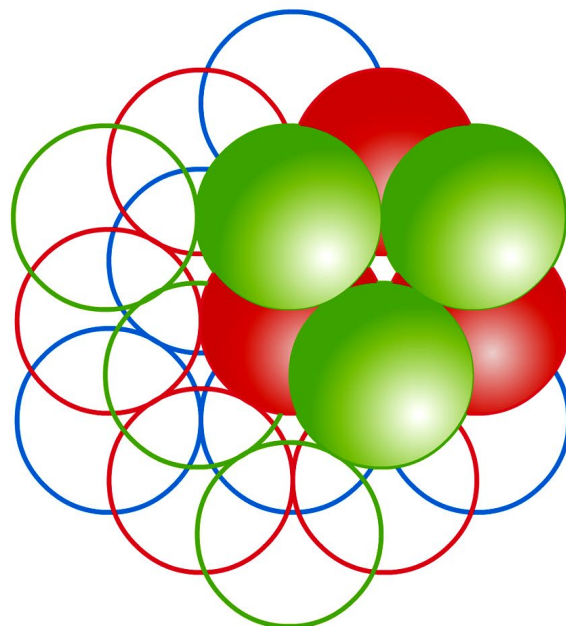


2. G参与形成八面体空隙共6次. 其中第1-3次发生在绿球层与红球层之间:

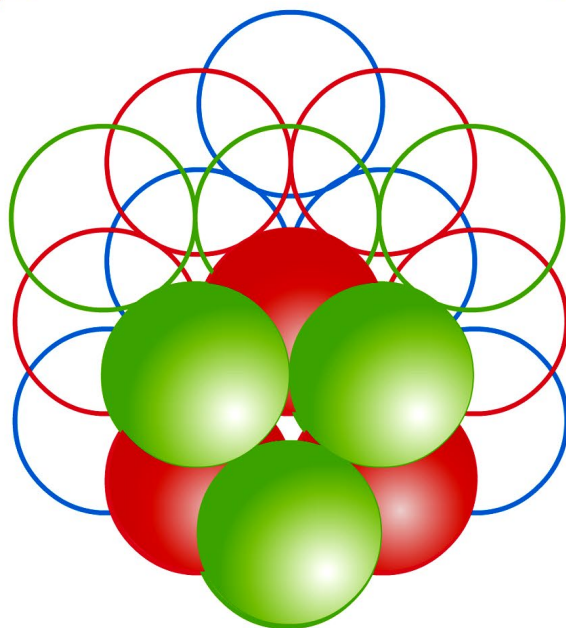
八面体空隙-1



八面体空隙-2

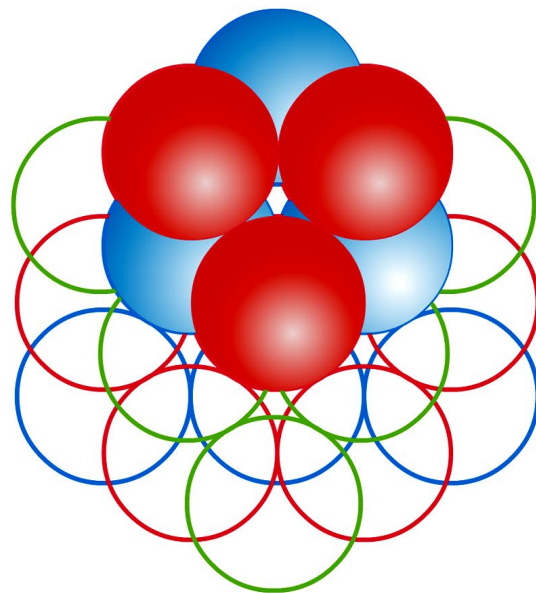


八面体空隙-3



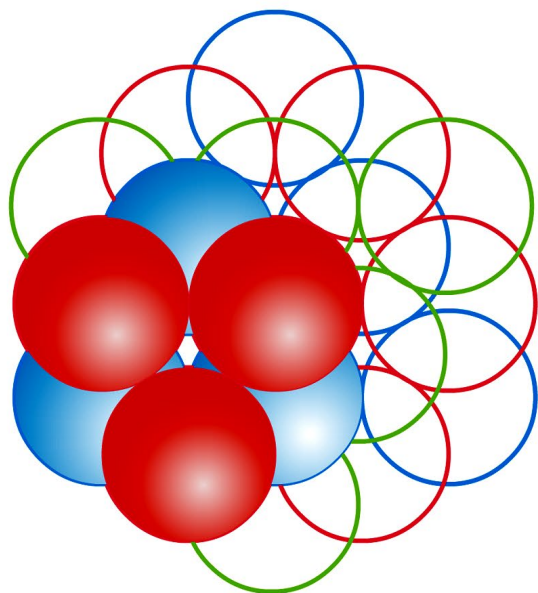
第4-6次发生在  
红球层与蓝球  
层之间:

八面体空隙-4

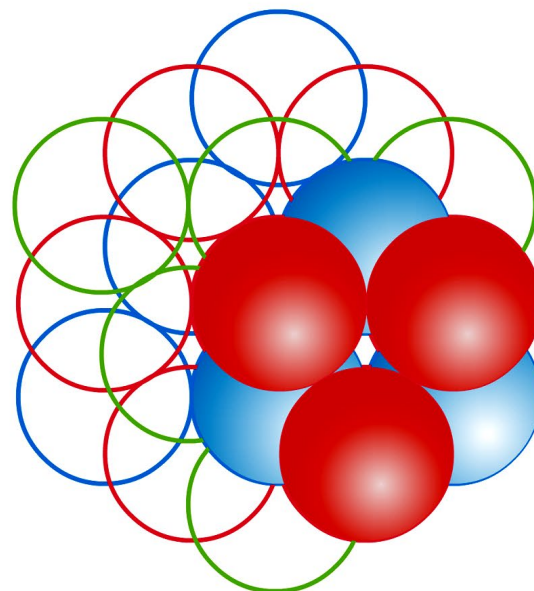


3. G每参与形成八面体1次,它就对应着 $1/6$ 个八面体。G共参与6次,故对应着 $6 \times 1/6 = 1$ 个八面体空隙.

八面体空隙-5

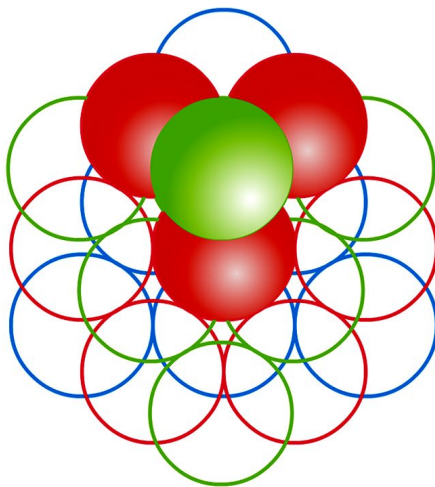


八面体空隙-6

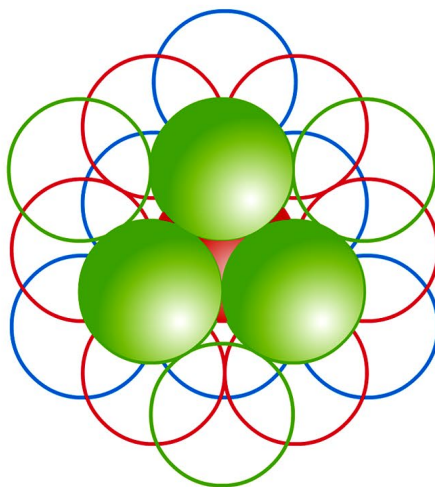


4. G参与形成四面体共8次. 其中, 第1-4次发生在绿球层与红球层之间:

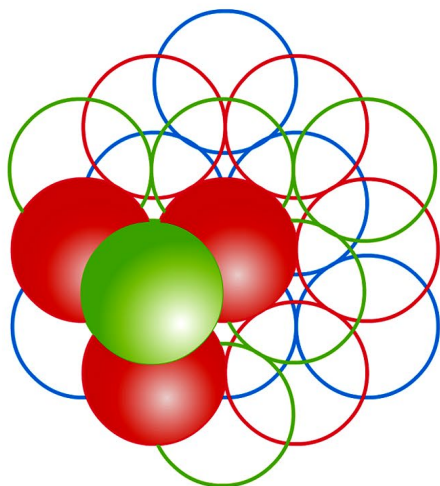
四面体空隙-1



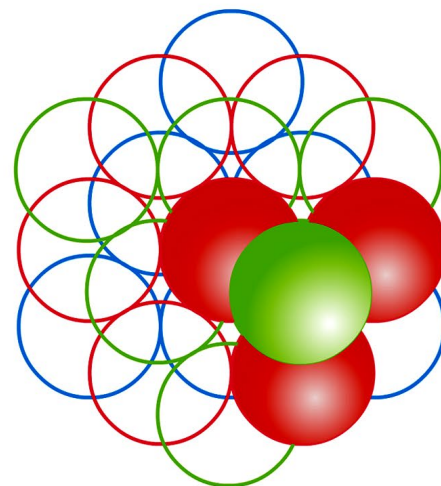
四面体空隙-4



四面体空隙-2

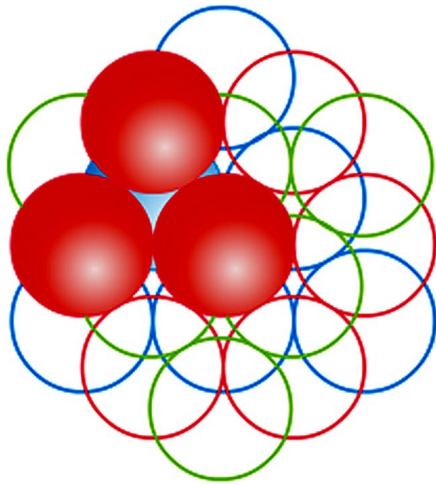


四面体空隙-3

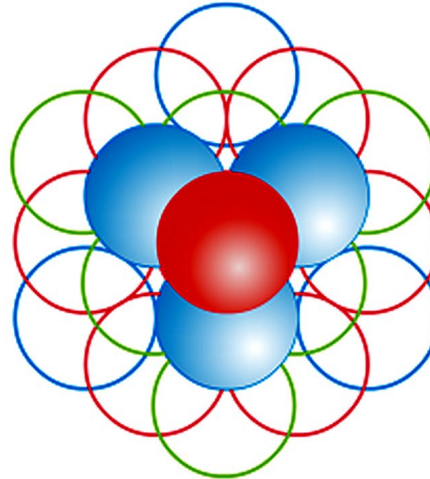




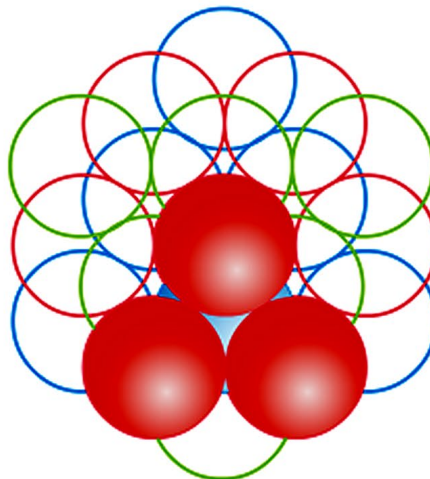
四面体空隙-5



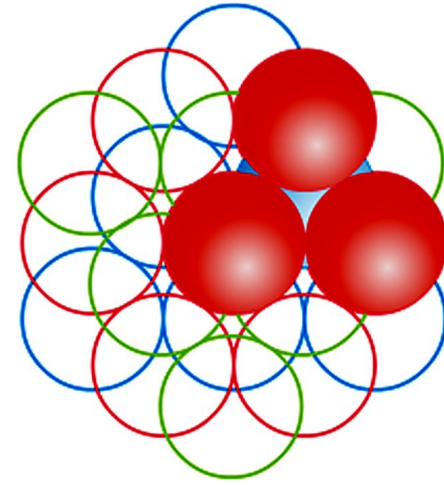
四面体空隙-8



四面体空隙-7

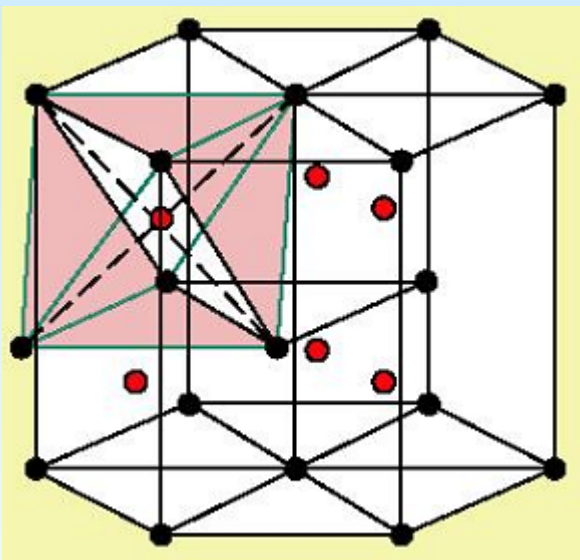


四面体空隙-6

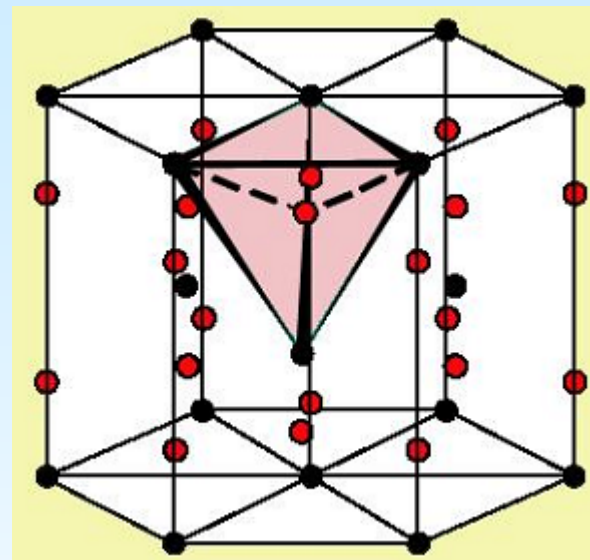


第5-8次发生在红  
球层与蓝球层之间:

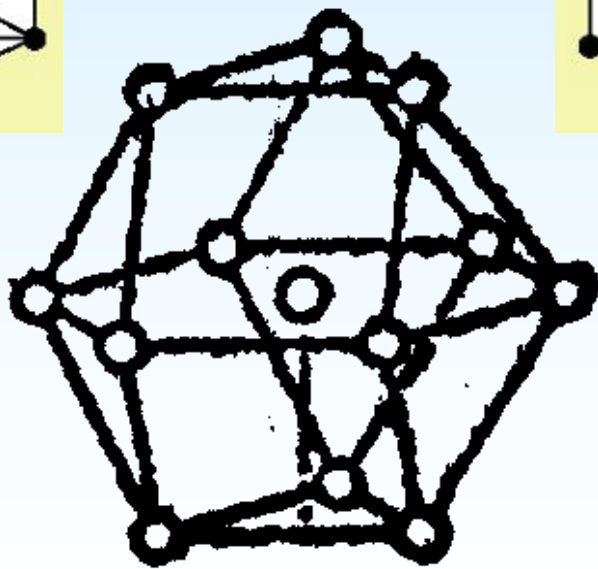
G每参与形成四面体1次, 就对应着1/4个四面体. G共参与8次, 故对应着  $8 \times 1/4 = 2$  个四面体空隙.



八面体间隙



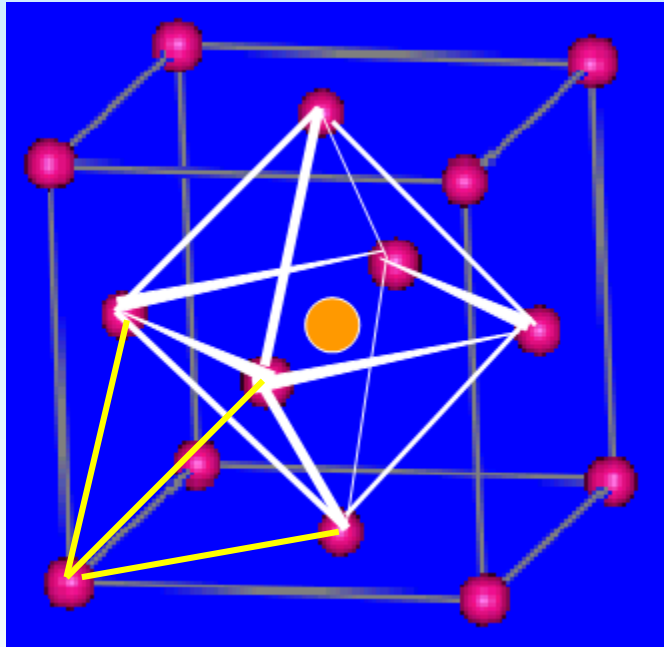
四面体间隙



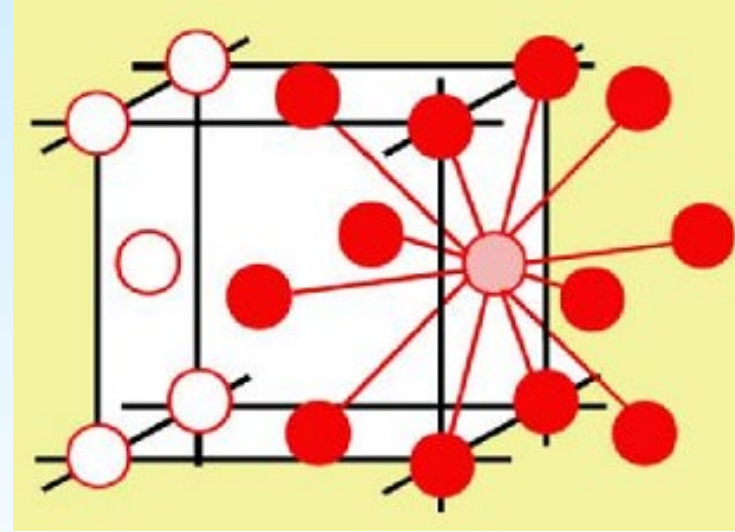
配位数为 12

**结论:**  $A_1$ 堆积中球数:八面体空隙数:四面体空隙数=1:1:2.

仿照以上方法很容易证明  $A_3$ 堆积中也有相同的关系.



配位数(coordination number,CN):  
12



八面体空隙 四面体空隙

**A1 型**

球数：八面体空隙数：四面体空隙数=1：1：2

在晶格常数的测量不是很方便的情况下，也可以通过测定金属晶体的密度来估算金属原子的半径。

### Theoretical density for metals (金属晶体理论密度)

$$\rho = \frac{nA}{V_C N_A}$$

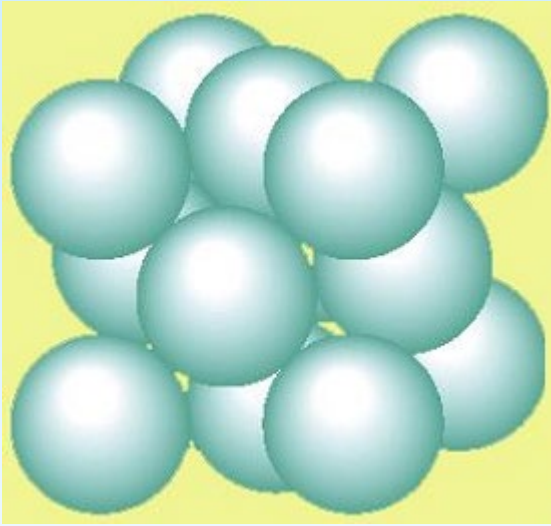
Where

$n$  = number of atoms associated with each unit cell

$A$  = atomic weight (原子量)

$V_C$  = volume of the unit cell (晶胞体积)

$N_A$  = Avogadro's number ( $6.023 \times 10^{23}$  atoms/mol)



例:

$$\rho = \frac{nA}{V_C N_A}$$

因为:

$$a = 2R\sqrt{2}$$

$$V_C = a^3 = (2R\sqrt{2})^3 = 16R^3\sqrt{2}$$

Cu, FCC

$$A_{\text{Cu}} = 63.5 \text{ g/mol} \quad R = 0.128 \text{ nm}$$

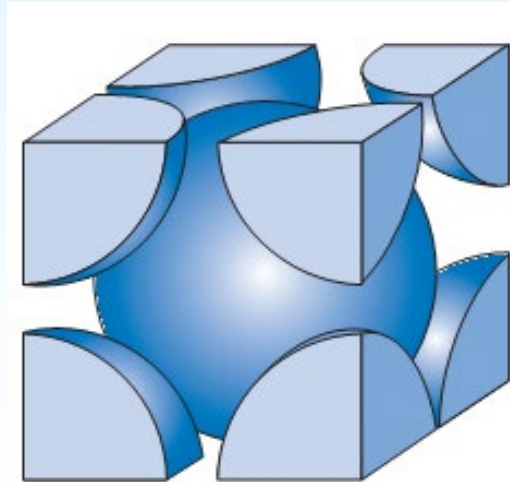
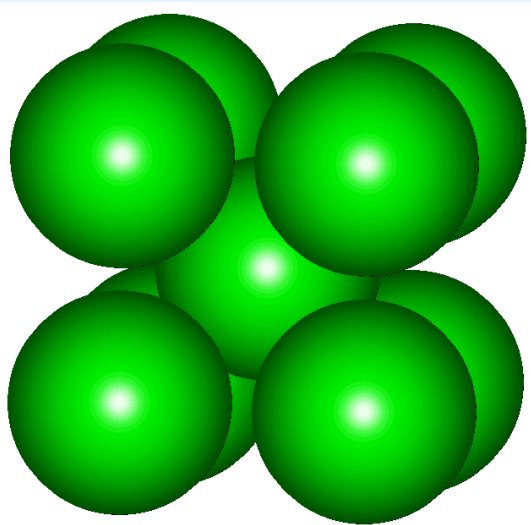
$$\rho = \frac{nA_{\text{Cu}}}{V_C N_A} = \frac{nA_{\text{Cu}}}{(16R^3\sqrt{2})N_A}$$

$$= \frac{(4 \text{ atoms/unit cell})(63.5 \text{ g/mol})}{[16\sqrt{2}(1.28 \times 10^{-8} \text{ cm})^3/\text{unit cell}](6.023 \times 10^{23} \text{ atoms/mol})} = 8.89 \text{ g/cm}^3$$

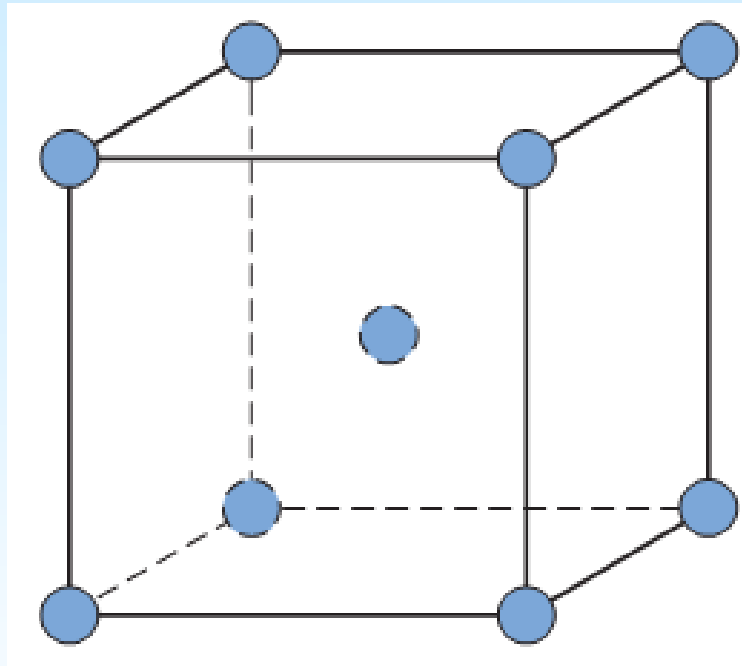
## 4、非最密堆积结构A2和A4

### (1) A2 型密堆积

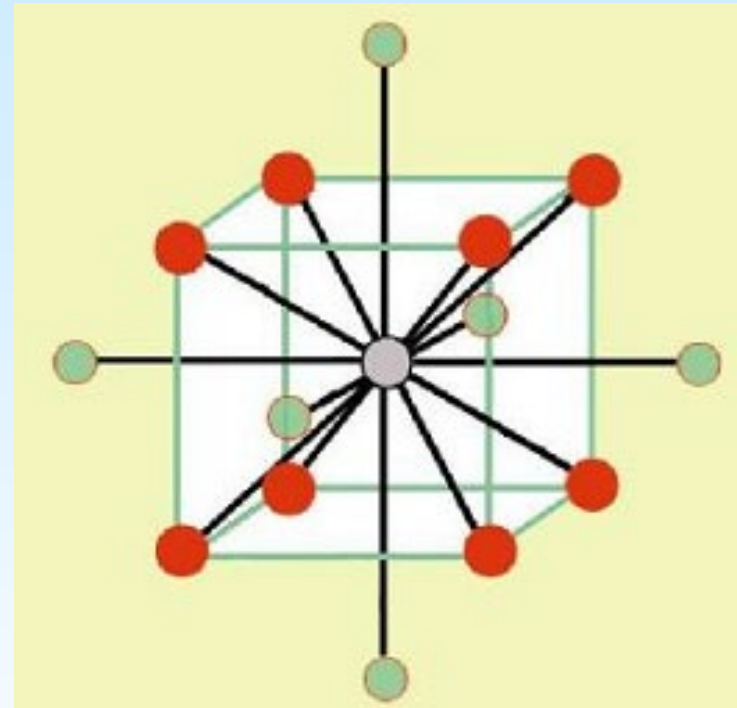
每个金属原子最近邻有8个金属原子,次近邻有6个金属原子(距离较直接接触大15.5%),不是最密堆积。体心立方密堆积(body cubic packing, 简称 bcp,或 A2)。



A2型为立方体心堆积,每个晶胞中有两个球,1个球为1个结构基元。

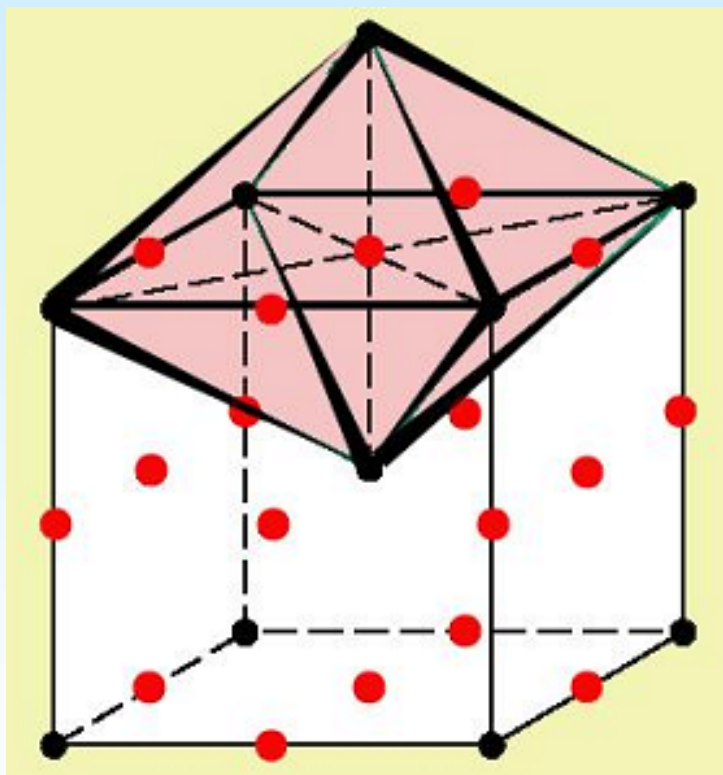


原子的坐标是  $(000)$   
 $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$

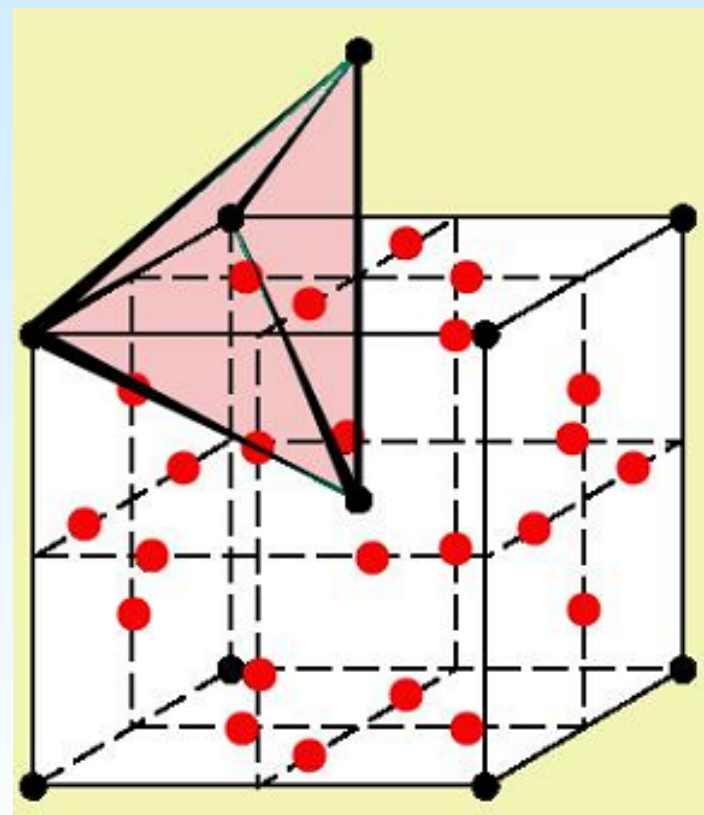


每个原子有8个最近邻原子及6个次近邻原子。次近邻原子间的距离仅比最近邻原子距离约大15%，因此往往要考虑次近邻的作用，有时将配位数记为8+6，即有效配位数大于8



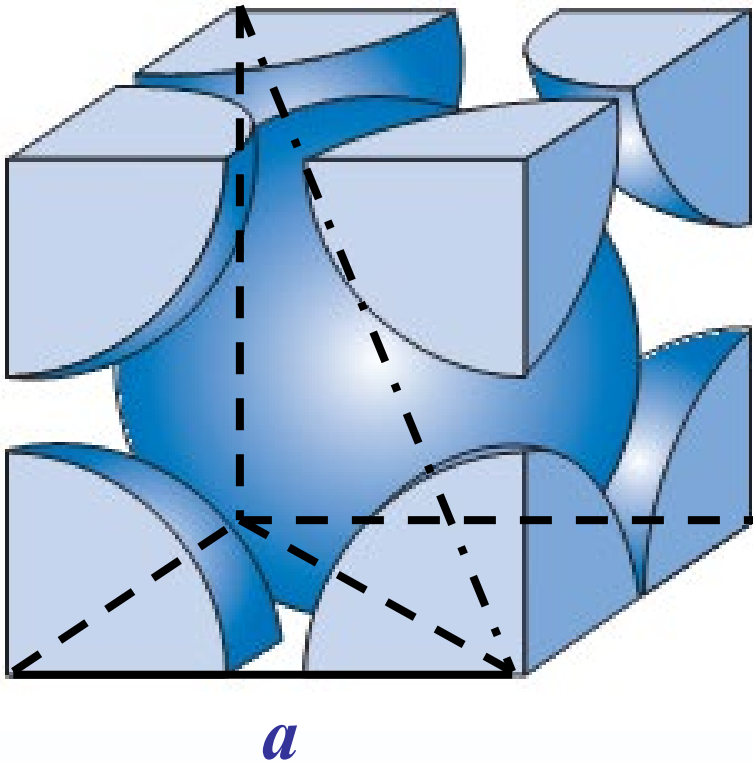


扁八面体间隙



四面体间隙

# APF



$$\sqrt{3}a = 4r \rightarrow a = \frac{4r}{\sqrt{3}}$$

$$V_{atoms} = \frac{4}{3}\pi r^3 \times 2 = \frac{8}{3}\pi r^3$$

$$V_{cell} = a^3 = \left(\frac{4r}{\sqrt{3}}\right)^3 = \frac{64r^3}{3\sqrt{3}}$$

$$APF = \frac{V_{atoms}}{V_{cell}} = \frac{\sqrt{3}\pi}{8} = 68.02\%$$

空间利用率(占有率,堆积密度,堆积系数):

$$\frac{2 \times \frac{4}{3} \pi r^3}{a^3} = \frac{\frac{8}{3} \pi r^3}{\left(\frac{4r}{\sqrt{3}}\right)^3} = 0.6802$$

(A2型堆积中,存在关系: 体对角线长  $4r = \sqrt{3}a$  )

A2型为堆积中,存在三类空隙:

变形八面体, 变形四面体和三角形空隙.

变形八面体空隙存在于: 面心与棱心,数目为:

$$6 \times 1/2 + 12 \times 1/4 = 6$$

变形四面体空隙存在于：

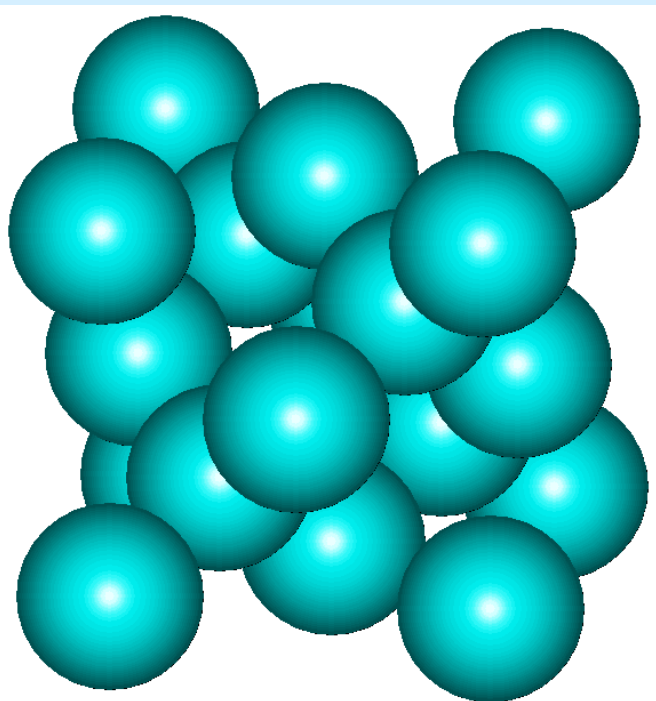
每个面上有4个： $6 \times 4 \times 1/2 = 12$

球数与空隙数之比：

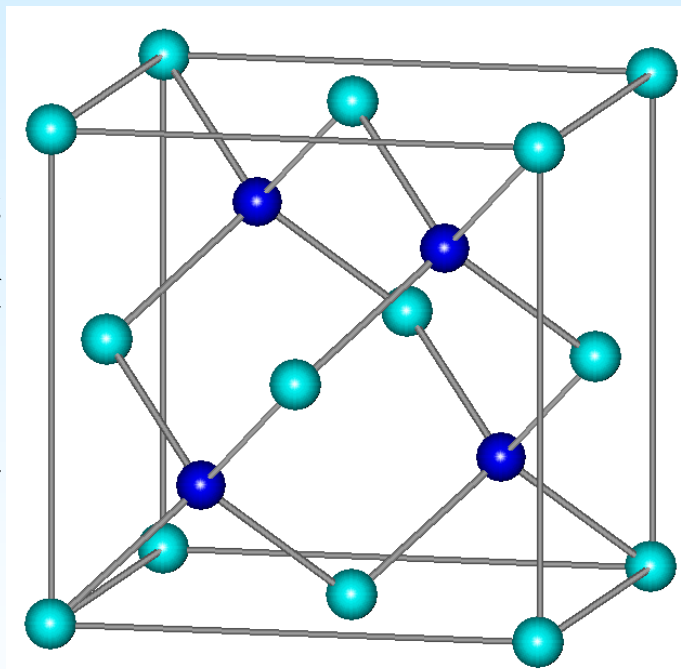
球数：变形八面体空隙数：四面体空隙数变形  
 $= 2 : 6 : 12 = 1 : 3 : 6$

因此A2型为堆积中每个球分摊到21个空隙，这些空隙的大小和分布特征直接影响到金属的性质。

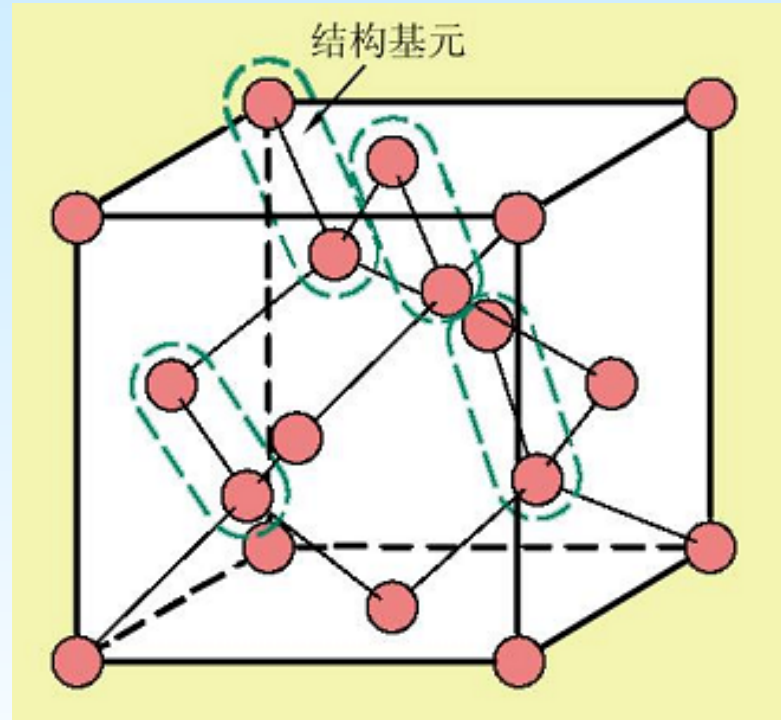
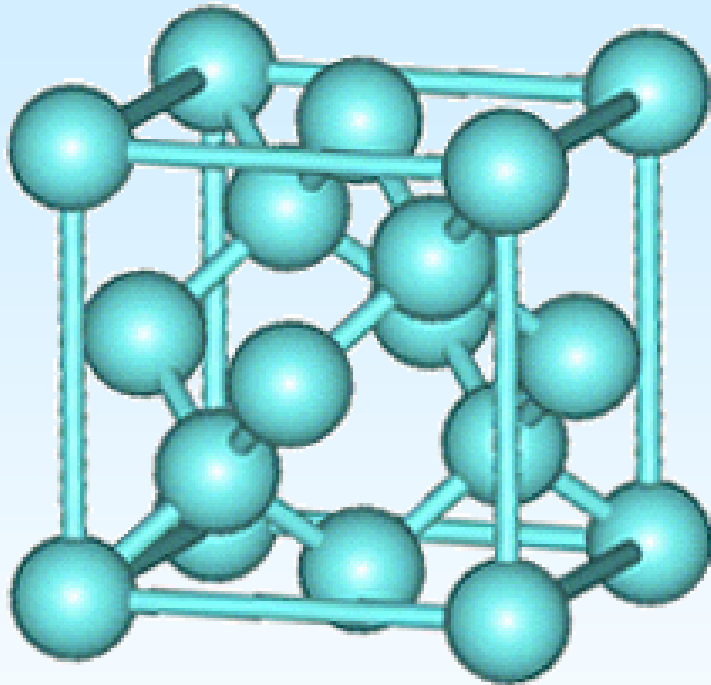
## (2) A4 型堆积(金刚型或四面体型堆积)



晶胞都是C原子，但所处的环境不同(用两色颜色来区分).



A4 型堆积的配位数为 4，堆积密度只有34.01%，不属于密堆积结构。晶胞中有 8 个C，属立方面心点阵，1 个结构基元代表 2 个C。

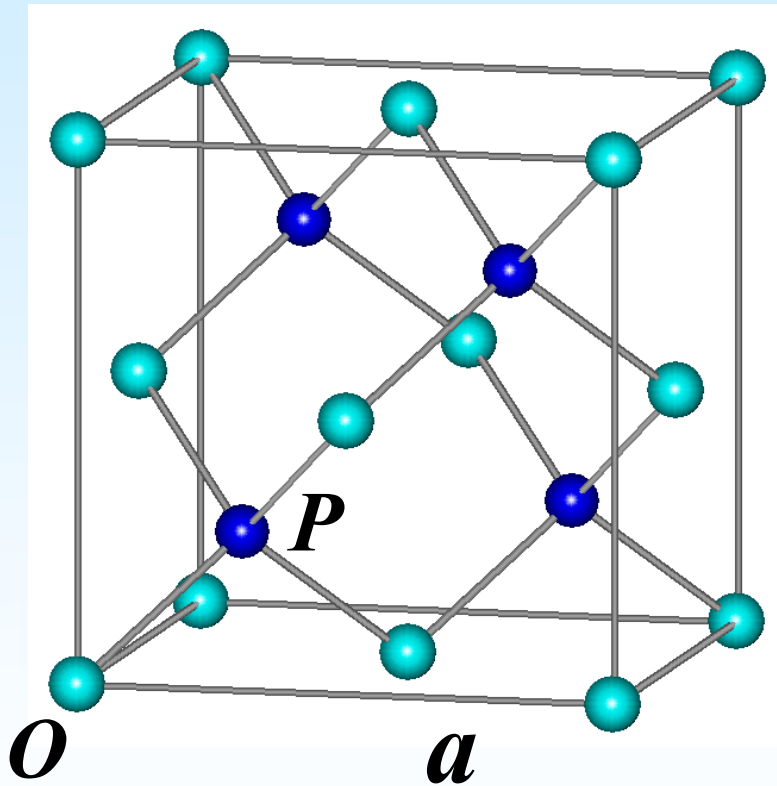


8个C的分数坐标为:

$(0,0,0), (1/2,1/2,0), (1/2,0,1/2), (0,1/2,1/2);$

$(1/4,1/4,1/4), (3/4,3/4,1/4), (1/4,3/4,3/4), (3/4,1/4,3/4)$

# APF



点 O:  $(0,0,0)$ ,

点 P:  $(1/4,1/4,1/4)$

$$\overline{OP} = d = l/4 = \sqrt{3}a/4 = 2r$$

$$\sqrt{3}a = 8r \rightarrow a = \frac{8r}{\sqrt{3}}$$

$$V_{atoms} = \frac{4}{3}\pi r^3 \times 8 = \frac{32}{3}\pi r^3$$

$$V_{cell} = a^3 = \left(\frac{8r}{\sqrt{3}}\right)^3 = \frac{512r^3}{3\sqrt{3}}$$

$$APF = \frac{V_{atoms}}{V_{cell}} = \frac{\sqrt{3}\pi}{16} = 34.01\%$$

绝大多数单质为A1, A3, A2型, 少数为A4及其它特殊堆积方式, 总结如下表:

## 1、金属单质晶体几种典型的结构

结构	堆积方式	密置层叠放方式	配位数	晶胞中球数	球数: 八面体空隙数: 四面体空隙数	空间利用率	实例
A1	立方最密堆积	ABCAB C	12	4	1:1:2=4:4:8	74.05%	Cu,Ag,Au, Ni,Pd,Pt,...
A3	六方最密堆积	ABABA B	12	2	1:1:2=2:2:4	74.05%	Be,Mg,Zn, Cd,Zr,La,...
A2	立方体心堆积		8	2		68.02%	Li,Na,K,Cr, Mo,W,...
A4	金刚石型堆积		4	8		34.01%	C,Ge,灰锡



																H	He																												
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne																												
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar																												
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr																												
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	J	X																												
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn																												
Fr	Ra	Ac																																											
<table border="1" style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <tr> <td>Ce</td><td>Pr</td><td>Nd</td><td>Pm</td><td>Sm</td><td>Eu</td><td>Gd</td><td>To</td><td>Dy</td><td>Ho</td><td>Er</td><td>Tu</td><td>Yb</td><td>Lu</td> </tr> <tr> <td>Th</td><td>Pa</td><td>U</td><td>Np</td><td>Pu</td><td>Am</td><td>Cm</td><td>Bk</td><td>Cf</td><td>El</td><td>Tm</td><td>Md</td><td></td><td></td> </tr> </table>																		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	To	Dy	Ho	Er	Tu	Yb	Lu	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	El	Tm	Md		
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	To	Dy	Ho	Er	Tu	Yb	Lu																																
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	El	Tm	Md																																		
<table style="margin: auto;"> <tr> <td style="background-color: #00FFFF; padding: 5px;">bcp</td> <td style="background-color: #800080; padding: 5px;">ccp</td> <td style="background-color: #FFFF00; padding: 5px;">hcp</td> </tr> </table>																		bcp	ccp	hcp																									
bcp	ccp	hcp																																											

## 金属单质的结构型式

金属中最最多的是A1(ccp)和A3(hcp)型，其次为A2(bcp)型。  
除A1~A3外，还有A4~A13，C-1，O-4，O-8，M-16等堆积方式。

金属晶体的结构型式与金属原子的电子组态有关：

当每个原子分摊到s, p的价电子数较多时呈A1构型，较少时呈A2构型，中间时A3构型

例如，Na为A2型，Mg为A3型，Al为A1型。

## 2、金属原子的半径

金属晶体中紧邻金属原子的核间距一半为金属原子半径，也称为**接触半径**。

确定金属单质的结构型式及晶胞参数后，就可求得金属原子的半径  $r$ 。

确定金属单质的结构型式与晶胞参数后,就可求得金属原子的半径  $r$ . 半径  $r$  与晶胞参数  $a$  的关系如下:

**A1型:**  $4r = \sqrt{2}a$  (面对角线);  $r = \frac{\sqrt{2}}{4}a$

**A3型:**  $2r = a$   $r = \frac{a}{2}$

**A2型:**  $4r = \sqrt{3}a$  (体对角线);  $r = \frac{\sqrt{3}}{4}a$

**A4型:**  $8r = \sqrt{3}a$  (体对角线);  $r = \frac{\sqrt{3}}{8}a$

例如: 对A1型 Cu,  $a = 361.4 \text{ pm}$

$$r_{\text{Cu}} = \frac{\sqrt{2}}{4}a = 127.8 \text{ pm}$$

### 3、配位数与半径的关系：

当配位数由12减小到4时，实际上键型也由金属键过渡到共价键。配位数降低，金属原子的半径减小。换算系数如下：

配位数	12	8	6	4
相对半径比	1.00	0.97	0.96	0.88

一般手册中的金属半径都以4换算成配位数为12时的半径。

## 4、金属原子半径变化规律：

- 1、同一族元素原子半径随着原子系数增加而增加。
- 2、同一周期主族元素原子半径随着原子系数增加而下降。
- 3、同一周期过渡元素原子半径随着原子系数增加开始稳定下降，而后稍有增大。
- 4、“镧系收缩”效应。随着 $z$ 的增加，电子进入4f轨道，屏蔽效应降低，以致原子半径明显减少。

### 例题

已知金属Pt为A1密堆积, 晶胞参数 $a = 3.923 \text{ \AA}$ , 原子量为 $M=195$ 。

- (1)指出正当晶胞的型式, 所属晶系和晶胞参数;
- (2)晶胞内有几个Pt原子, 写出各原子分数坐标;
- (3)求出空间占有率和密度。

解:

(1) 立方面心复晶胞

立方晶系:  $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

(2)含有4个Pt原子:

(000), (1/2 1/2 0 ), (1/2 0 1/2), (0 1/2 1/2 )

$$4r = \sqrt{2}a, \quad r = \sqrt{2} / 4a$$

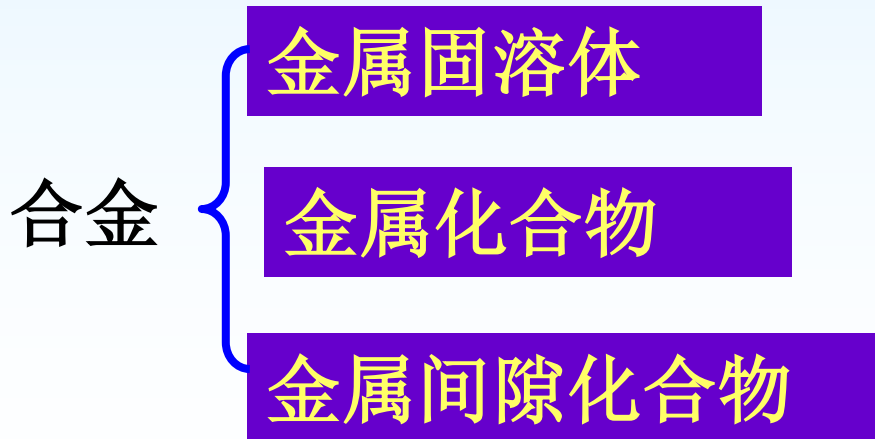
$$\eta = \frac{4/3\pi r^3 \times 4 = \sqrt{2}a}{a^3} = \frac{4/3\pi(\sqrt{2} / 4a)^3 \times 4}{a^3} \times 100\% = 74\%$$

$$\begin{aligned} \rho &= \frac{4M / N_0 \times 10^3}{a^3} = \frac{4 \times 195 \times 10^{-3}}{6.02 \times 10^{23} \times (3.923 \times 10^{-10})^3} \\ &= 21.46 \times 10^3 \text{ kg} / \text{m}^3 = 21.46 \text{ g} / \text{cm}^3 \end{aligned}$$

## 8.4 合金的结构和性质

### 1、合金的定义和分类

合金是两种或两种以上的金属经过熔合过程后所得的生成物,按合金的结构与相图的特点,合金一般可分为:



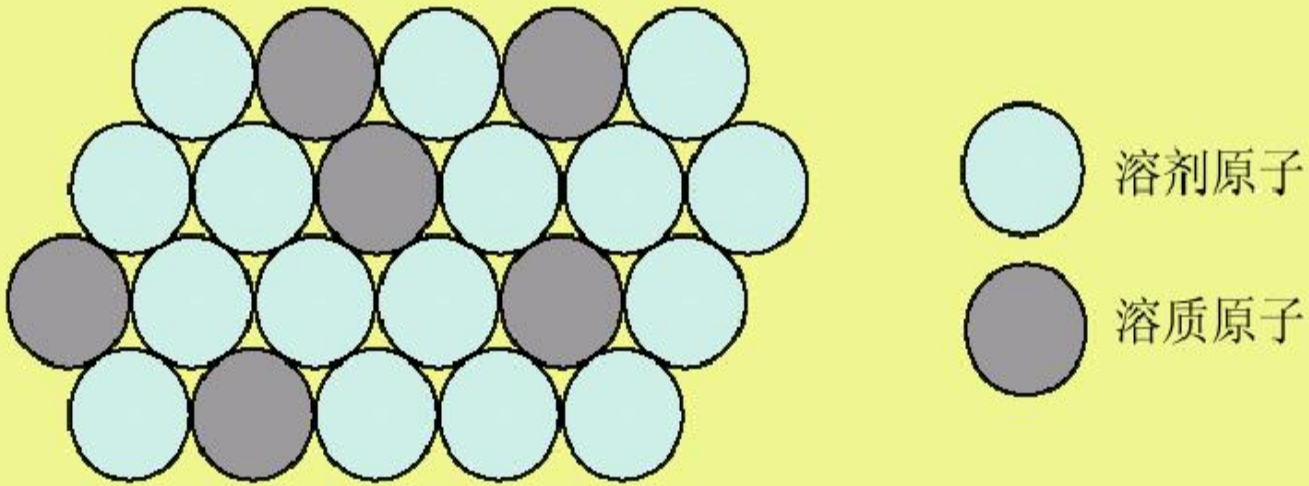


## 2、金属固溶体

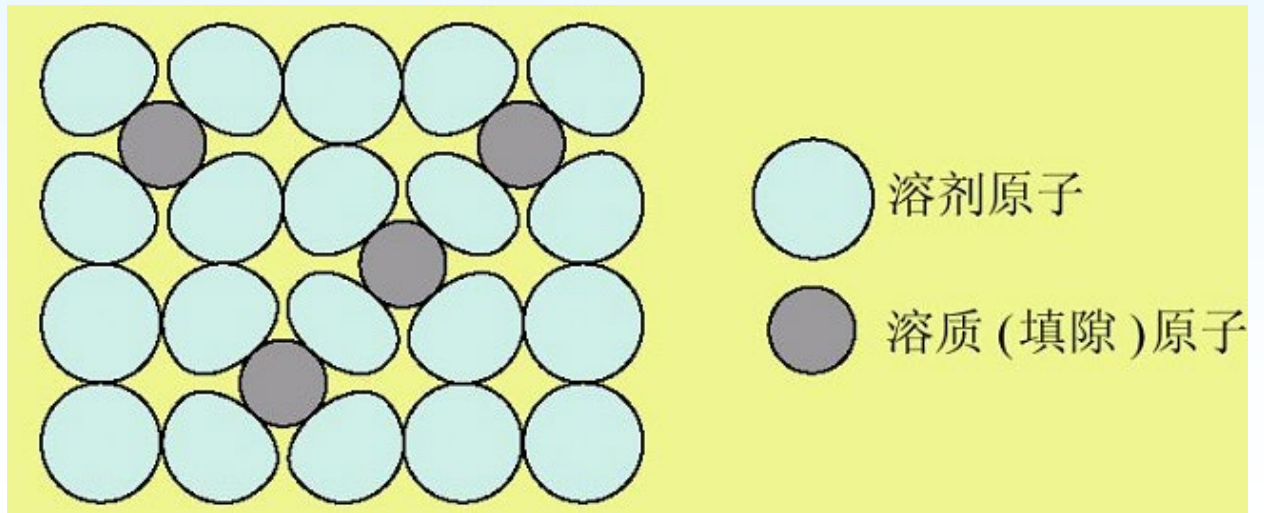
当两种金属原子的半径、结构型式、电负性相差较小时，组成的固溶体，其结构形式一般与纯金属相同，只是一种原子被另一种原子统计地取代，即每个原子位置上两种金属都可能存在，其概率正比两种金属在合金中所占的比例。这样，原子在很多效应上相当于一个统计原子，是一种无序结构。

无序固溶体经过缓慢冷却过程，即退火处理，结构会发生有序化，两种原子各自趋向确定的位置。

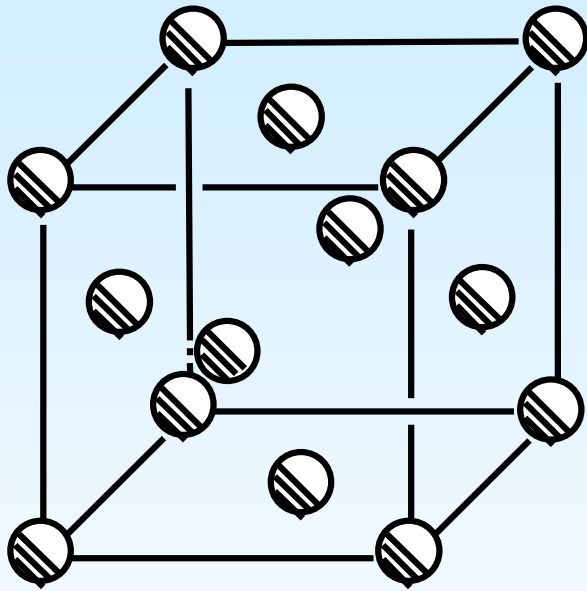
## 置換固溶体



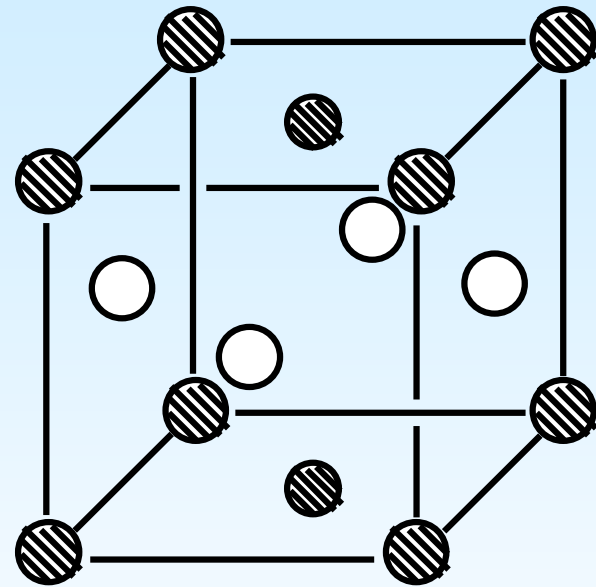
## 填隙固溶体



# 例如：CuAu合金的无序——有序转变



(a)



(b)

**AuCu的无序结构(a)和有序结构(b)**

形成金属固熔体的倾向有三个因素决定：

1. 物理性质和化学性质接近(电负性相近)。
2. 原子半径接近(<15%)。
3. 单质的结构型式。

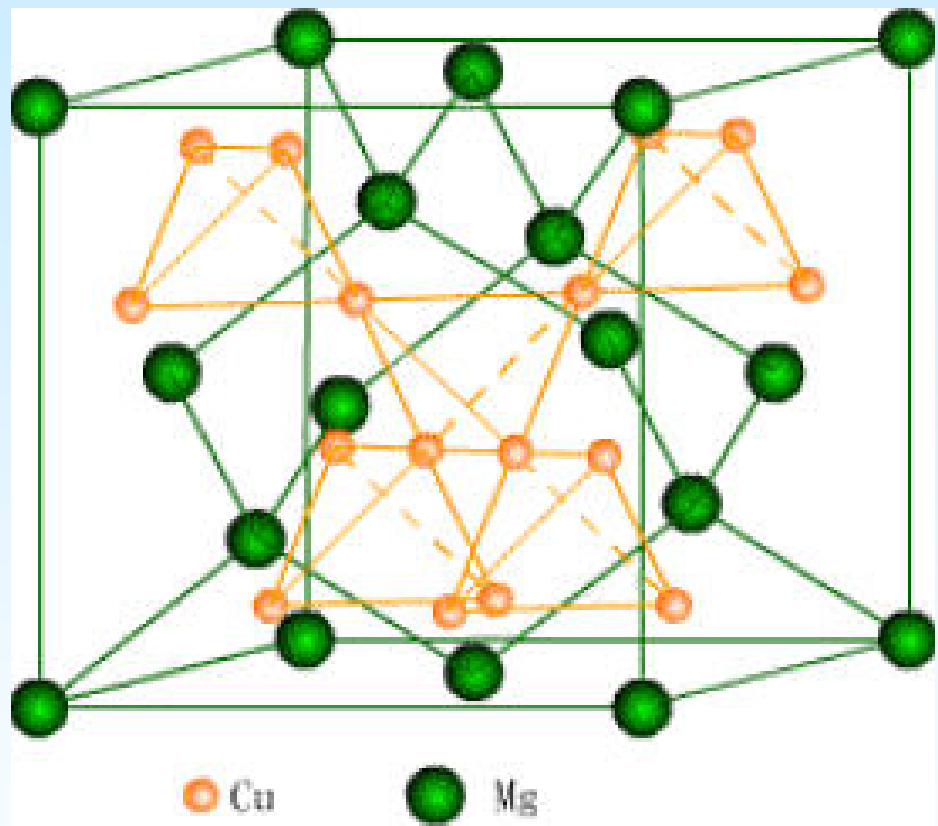
如：**ccp: Ag-Cu; Ni-Pd; bcp: Mo-W。**

### 3、金属化合物

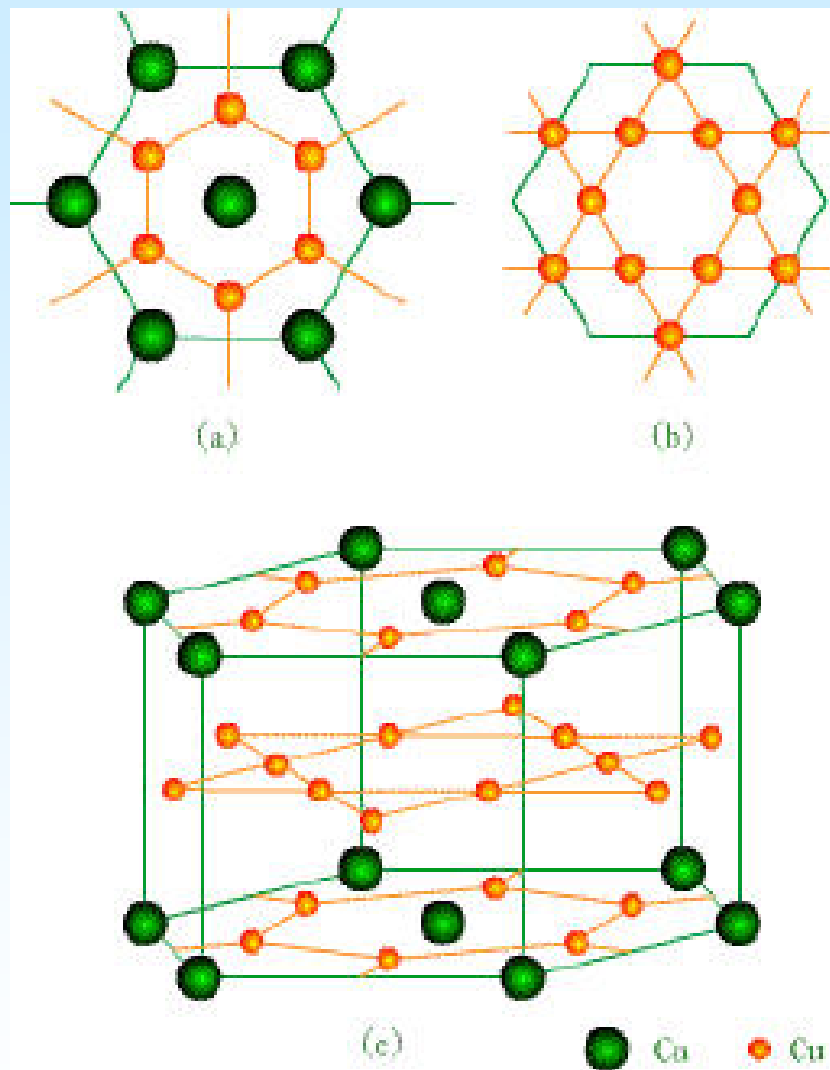
当两种金属结构型式、电负性和原子半径差别大(>25%), 生成金属化合物的倾向就大。

金属化合物的物相有两种主要型式:

- 1、组成确定的金属化合物物相。
- 2、组成可变的金属化合物物相(合金独有的化学性能)。



MgCu<sub>2</sub>



CaCu<sub>5</sub>

一些可用做储氢材料的合金如LaNi<sub>5</sub>,  
LaCo<sub>5</sub>,CeCo<sub>5</sub>等结构和CaCu<sub>5</sub>相同。

## 4、金属间隙化合物

小的非金属元素(如：H,B,C,N,Si 等)等填入金属原子堆积的空隙中，生成金属间隙固熔体。填隙原子与金属原子间存在共价键。填入金属晶体间隙的较小非金属原子不改变金属结构的特性和成键性质。

间隙化合物的特征：

1. 大多数间隙化合物采用NaCl型结构。
2. 具有很高的熔点和很大的硬度；导电性好，具有金属光泽。

# 作业