

第二章 晶体结合

- 2.1 晶体的结合力和结合能
- 2.2 元素和化合物晶体结合的规律性

2.1 晶体的结合力和结合能

2.1 晶体的结合力和结合能

van der Waals 晶体

离子晶体

金属

共价晶体

氢键晶体

晶体结合

本章介绍原子、分子是以怎样相互作用结合成晶体的。晶体结合的方式与固体的结构以及物理化学性质都有密切关系，因此确定晶体的结合形式也是研究材料性质的基础。

晶体的结合力主要来源于原子核、电子之间的 Coulomb 作用。其它形式的相互作用（如核里的强弱相互作用、磁、引力）远比 Coulomb 作用要弱，讨论晶体结合的时候一般可以忽略不计。

在固体物理中，我们有一个 TOE (theory of everything)：求解包含原子核和电子的动能、Coulomb 吸引和排斥作用的 Hamiltonian 决定的方程就可以解释固体物理的性质，

$$\mathcal{H} = \sum_I \frac{\mathbf{P}_I^2}{2M_I} + \frac{1}{2} \frac{z_I z_J e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} + \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_e} + \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{Ii} \frac{z_I e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_i|}$$

I 代表原子核指标，*i* 代表电子指标

晶体的结合力和结合能

晶体是在众多粒子间的排斥、吸引共同作用下达到的热力学平衡态。平衡时是自由能 ($F = U - TS$) 或者 Gibbs 自由能 ($G = U - TS + pV$) 达到极小。

在常温常压下，可以近似处理成 $T = 0\text{ K}$ ，此时系统处于能量最低的状态，即基态。自然界的矿物中绝大多数物质都以晶态存在，说明晶体的能量比构成晶体的粒子处在自由状态时的能量总和要低。

基态能量的通常用晶体结合能来描述。晶体结合能定义为： $E_b = E_N - U_0$ 。 U_0 是晶体在 0 K 时的总能量， E_N 不考虑相互作用且静止不动时组成晶体的粒子能量之和。因此 E_b 是 0 K 时把晶体分解为相距无限远、静止的粒子（中性原子或者离子）所需要的能量，称作内聚能（Cohesive energy）或结合能（binding energy）。取 $E_N = 0$ ，做能量基点，那么 $E_b = -U_0$ 。

晶体的结合力和结合能

不同晶体结合能不同，可以相差很大。例如中性粒子组成的晶体（van der Waals 晶体）的结合能可以弱到 $\sim 0.1 \text{ eV/atom}$ ，而带电粒子组成的晶体（离子晶体）可以达到 $\sim 10 \text{ eV/atom}$ 。

严格计算晶体基态性质需要求解复杂的多粒子体系的定态薛定谔方程，这是十分困难的。并且不同的晶体的结合能相差很大，因此我们没有办法用一个模型来处理所有晶体。只能对不同的晶体采用不同的微观模型来描述粒子之间的相互作用，并借助宏观物理量来确定微观模型里的某些参数，这样在一定程度上可以帮助我们理解甚至预言系统行为。

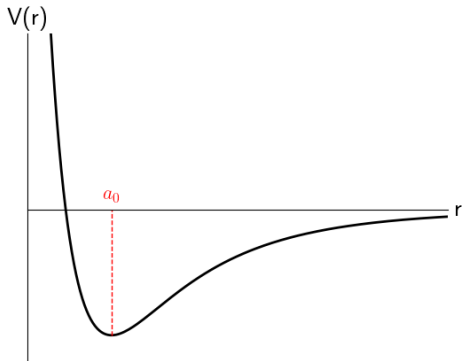
晶体的结合形式对晶体的宏观（热力学）性质具有非常重要的影响。例如结合力比较弱时，结合能比较小，其晶体熔点就比较低，弹性模量也比较小。反过来，如果结合力比较强时，结合能就比较大，熔点较高，弹性模量也大。（不同材料的结合能、熔点和弹性模量可以参看 Kittel 书的表格 3.1–3.3。）

我们下面就来看看晶体中几种主要的相互作用和结合形式。

晶体内“粒子”之间的相互作用

- 原子核和内层电子结合比较紧密，受到其它粒子影响比较小，因此可以合起来当成一体处理。
- 我们把系统分为原子内核（包括原子核和内层电子）以及价电子（最外层电子）。这二者之间的相互作用决定了晶体的类型。
- 不同原子的内核与外层电子结合强度不同，有些原子容易失去外层电子，有些原子容易捕获电子。（原子捕获电子能力由原子电负性描述。）因此不同原子靠近后，外层电子在空间上的分布发生改变，导致原子相互作用形式不同。
- 原子内核之间、原子内核与价电子，以及价电子与价电子之间的相互作用已经不再是简单的 **Coulomb** 作用，我们首先引入一些模型描述这些“粒子”之间的相互作用，再进一步讨论这些粒子以各种不同的方式结合在一起，形成各种不同的晶体。

晶体里粒子相互作用的典型形式

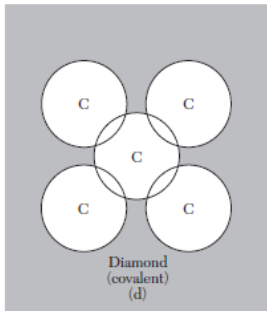
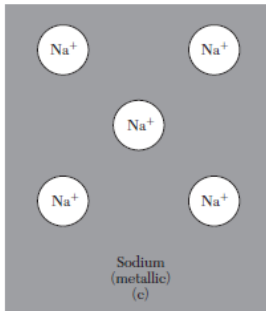
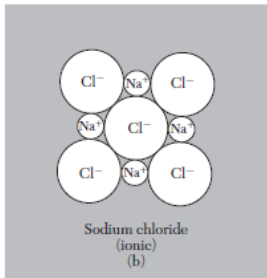
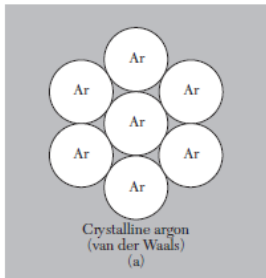


Lennard-Jones 势

- 不同情况下粒子之间相互作用形式不同，但是具有一些共性。
- 距离很近时表现出强烈的排斥作用（主要是 Pauli 排斥）。
- 距离比较远时，粒子之间的作用主要体现为吸引作用。两个粒子的典型的作用形式如图。

☞ 根据内核与外层电子分布不同，吸引作用来源或者表现具有很大的不同 \Rightarrow 不同的结合力
共价键；离子晶体中的（长程）Coulomb 作用；金属中的屏蔽（短程）Coulomb 作用；中性粒子之间的 van der Waals 力。

晶体结合力的基本类型



根据结合力类型不同,我们可以大体上把晶体分为

- a van der Waals 晶体 (分子晶体)
- b 离子晶体
- c 金属
- d 共价晶体
- ☞ 氢键晶体

以结合力的形式不同可以将晶体分为5类,但多数晶体是两种或多种结合力的混合型,所以分类不可能是严格的,我们只讨论典型晶体。

Pauli 排斥

当两个粒子距离很近的时候，它们的核外电子云强烈交叠，总体上体现出强烈的排斥力。这里有 Coulomb 作用的贡献，但是主要来自于 Pauli 排斥。由于 Pauli 不相容原理，两个电子不能占据相同的微观态。因此两个粒子足够近时，它们的电子不能都占据低能态上，有一部分电子必须跑到高能态上，导致体系能量大幅度升高。这等价于粒子之间有很强烈的排斥作用。Pauli 排斥作用非常复杂，很难得到具体的表达式。常见的近似有

- power law 形式，假设强度 $\propto r^{-n}$

$$u_p(r) = \frac{B}{r^n}$$

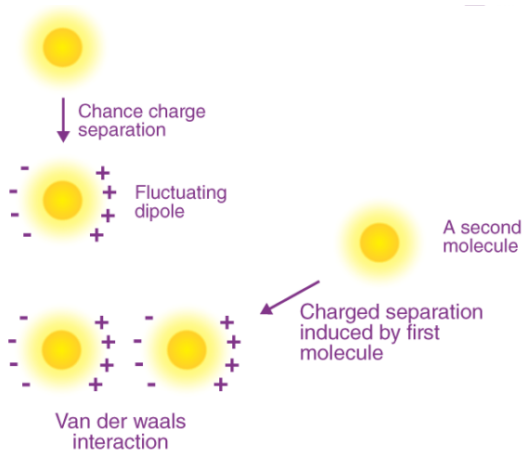
☞ B, n 是待定的参数。

- 指数形式

$$u_p(r) = B e^{-r/\rho}$$

☞ B, ρ 待定。采用这种方式也是为了体现排斥力快速变化的特点。

van der Waals 作用力



- 中性粒子之间无净 Coulomb 作用
- 处于原点的第一个原子自发涨落，产生电偶极矩 p_1 ，在 r 处产生电场 $E \propto p_1/r^3$ 。
- 处于 r 处的原子受激产生电偶极矩 $p_2 \propto E \propto \chi p_1/r^3$
- 两个电偶极矩相互作用能量 $\propto p_1 p_2 / r^3 \propto p_1^2 / r^6$

当两个中性原子距离比较远时，这种（诱导的）电偶极矩 - 电偶极矩之间的吸引力占主导，即 van der Waals 力。可以用 van der Waals 势来描述： $u_a(r) = -\frac{a}{r^6}$ ， $a > 0$ 为参数。

London 对 van der Waals 作用力的量子力学解释

两个氢原子, 原子核位置: $\mathbf{R}_A, \mathbf{R}_B = \mathbf{R}_A + \mathbf{R}$; 电子位置: $\mathbf{R}_A + \mathbf{r}_A, \mathbf{R}_B + \mathbf{r}_B$

$$\begin{aligned}\mathcal{H} &= \frac{\mathbf{p}_A^2}{2m_e} - \frac{e^2}{|\mathbf{r}_A|} + \frac{\mathbf{p}_B^2}{2m_e} - \frac{e^2}{|\mathbf{r}_B|} \\ &+ \frac{e^2}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|} - \frac{e^2}{|\mathbf{R}_A + \mathbf{r}_A - \mathbf{R}_B|} - \frac{e^2}{|\mathbf{R}_B + \mathbf{r}_B - \mathbf{R}_A|} + \frac{e^2}{|\mathbf{R}_A + \mathbf{r}_A - \mathbf{R}_B - \mathbf{r}_B|} \\ &= \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}'\end{aligned}$$

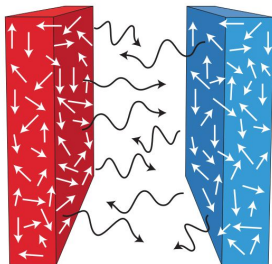
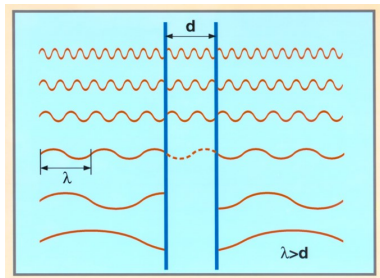
$$\mathcal{H}' \simeq \frac{e^2}{R^3} [\mathbf{r}_A \cdot \mathbf{r}_B - 3(\mathbf{r}_A \cdot \hat{R})(\mathbf{r}_B \cdot \hat{R})]$$

$$|\Psi_0\rangle = |\psi_{100}(\mathbf{r}_A)\psi_{100}(\mathbf{r}_B)\rangle$$

$$E_0 = \varepsilon_{100} + \varepsilon_{100}$$

$$\begin{aligned}E &= E_0 + \langle \Psi_0 | \mathcal{H}' | \Psi_0 \rangle + \sum_n \frac{\langle \Psi_0 | \mathcal{H}' | \Psi_n \rangle \langle \mathcal{H}' | \Psi_n \rangle}{E_0 - E_n} \\ &= E_0 + 0 - \sum_n \frac{e^4}{R^6} \frac{\langle \Psi_0 | \cdots | \Psi_n \rangle \langle \Psi_n | \cdots | \Psi_0 \rangle}{E_n - E_0} = E_0 - \frac{C}{R^6}\end{aligned}$$

Casimire force and van der Waals force



$$\frac{\bar{E}}{A} = -\frac{\hbar c \pi^2}{720 d^3}$$

$$\frac{F}{A} = -\frac{\partial}{\partial d} \frac{\bar{E}}{A} = -\frac{\hbar c \pi^2}{240 d^4}$$

- 👉 van der Waals 力是由于涨落导致的力——dispersion force
- 宏观尺度上的涨落导致的力，例如两个不带电的金属板之间的引力：Casimir 效应，通常用真空涨落解释
- 👉 当两个层状材料很接近时，这个力可以很大。例如双层石墨烯。

Spider-Man, gecko and van der Waals force?



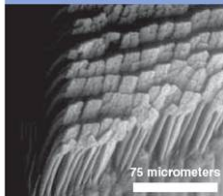
macrostructure



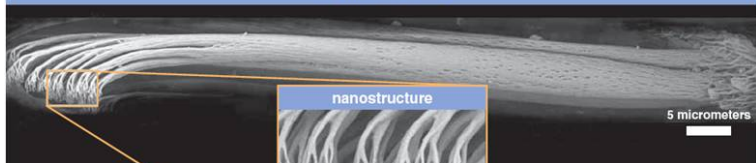
mesostructure



microstructure



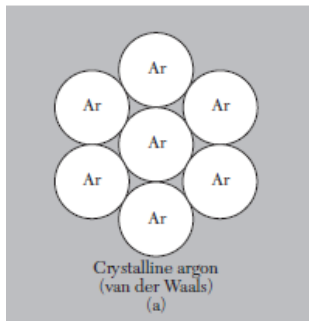
fine microstructure



nanostructure

5 micrometers

一、van der Waals 晶体 (分子晶体)



外层电子和内核结合比较紧密，结合之后基本和孤立原子简单叠加差不多。这些中性原子靠 van der Waals 力结合成 van der Waals 晶体。典型的例子是惰性元素形成的晶体。

也有可能几个原子结合比较紧密，形成分子。这些分子再靠 van der Waals 力结合在一起形成分子晶体。例如固态 N_2 、 O_2 、 H_2 、 CO_2 等。

van der Waals 结合相当弱，结合能较低，因此这类分子晶体的熔点很低 (Kr: 117 K; Ar: 84 K)。它们的质地软，可以压缩，也不导电。

van der Waals 晶体的结合能

- van der Waals 晶体里粒子的相互作用可以写成远距离时的 van der Waals 吸引作用和近距离时的 Pauli 排斥的之和 $u_a(r) + u_p(r)$ 。
- Lennard-Jones 势能
采用 power law 形式时, Pauli 排斥势里幂指数 n 还不能确定, 为计算方便取 $n = 12$ 。因此总相互作用势为

$$u(r) = -\frac{a}{r^6} + \frac{b}{r^{12}} = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

$$a = 4\epsilon\sigma^6; \quad b = 4\epsilon\sigma^{12} \quad \text{或者} \quad \sigma = \left(\frac{b}{a} \right)^{1/6}; \quad \epsilon = \frac{a^2}{4b}$$

这种势能被称为 Lennard-Jones 势, 在计算中经常使用。

ϵ : 能量量纲, 代表作用强度; σ : 长度量纲, 代表作用力程。

- 用这种相互作用势, 我们就可以得到结合能。由此可以得到各种宏观参数, 从而拟合出待定的参量 ϵ 和 σ 。下面以最简单的惰性元素晶体 (不包括 He) 为例子。

van der Waals 晶体的结合能

设晶体中有 N 个中性原子或者分子，并且这些原子 / 分子具有完全相同的地位。那么晶体中总相互作用能量为

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] = \frac{N}{2} 4\epsilon \sum_{i \neq 0} \left[\left(\frac{\sigma}{r_i} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_i} \right)^6 \right]$$

后一个等式是利用平移不变性得到的。假设原子间最近距离为 r ， $r_i = a_i r$ ， a_i 由晶体结构有关。

$$U = 2N\epsilon \left[A_{12} \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - A_6 \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

其中 $A_{12} = \sum_{i \neq 0} \frac{1}{a_i^{12}}$ 和 $A_6 = \sum_{i \neq 0} \frac{1}{a_i^6}$ 都只和晶体结构有关的常数。

下面是三种立方格子和六角密堆结构的 A_6 和 A_{12}

	SC	BCC	FCC	HCP
A_6	8.40	12.25330	14.45392	14.45489
A_{12}	6.20	9.11418	12.13188	12.13229

宏观物理量

$$U = 2N\epsilon \left[A_{12} \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - A_6 \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

- r 和晶格常数或者体积 V 有关系: $V = N\gamma r^3$, γ 和晶体结构有关, 简立方: $\gamma = 1$, BCC: $\gamma = 4/(3\sqrt{3})$, FCC: $\gamma = 1/\sqrt{2}$.
- 平衡时, $r = r_0$, 能量最低

$$0 = \left. \frac{\partial U}{\partial r} \right|_{r=r_0} = \frac{-2N\epsilon}{r_0} \left[12A_{12} \left(\frac{\sigma}{r_0} \right)^{12} - 6A_6 \left(\frac{\sigma}{r_0} \right)^6 \right]$$
$$\Rightarrow r_0 = \sigma \left(\frac{2A_{12}}{A_6} \right)^{1/6} \approx 1.09\sigma \quad \boxed{\text{FCC}}$$

$$U_0 = U(r_0) = -N\epsilon A_6 \left(\frac{\sigma}{r_0} \right)^6 = -N\epsilon \frac{A_6^2}{2A_{12}}$$

$$\Rightarrow u_0 = \frac{U_0}{N_0} = -\epsilon \frac{A_6^2}{2A_{12}} \quad \boxed{\text{每个原子能量}}$$

$$\approx -8.6\epsilon \quad \boxed{\text{FCC}}$$

宏观物理量

$$U = 2N\epsilon \left[A_{12} \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - A_6 \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

- 压缩系数 κ 和弹性模量 $K = 1/\kappa$

$$\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T$$

$$F = U - TS \quad dF = -pdV - SdT$$

$$K = \kappa^{-1} = -V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = V \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right)_T = V \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_{T=0}$$

$$\frac{\partial}{\partial V} = \frac{\partial r}{\partial V} \frac{\partial}{\partial r} = \frac{1}{3N\gamma r^2} \frac{\partial}{\partial r}$$

$$\frac{\partial^2}{\partial V^2} = \frac{1}{3N\gamma r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{3N\gamma r^2} \frac{\partial}{\partial r} \right) = \frac{1}{9N^2\gamma^2} \left(\frac{-2}{r^5} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^4} \frac{\partial^2}{\partial r^2} \right)$$

$$K = \kappa^{-1} = V \left. \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right|_{r=r_0} = \frac{1}{9\gamma r_0^3} \left[12 \times 15 A_{12} \left(\frac{\sigma}{r_0} \right)^{12} - 6 \times 9 A_6 \left(\frac{\sigma}{r_0} \right)^6 \right]$$

$$= \frac{4\epsilon}{\sqrt{2}\gamma} \frac{A_6^{5/2}}{A_{12}^{3/2}} \frac{1}{\sigma^3} \approx \frac{75\epsilon}{\sigma^3} \quad \boxed{\text{FCC}}$$

惰性元素晶体结合能

除了 He (HCP) 之外, 所有惰性元素晶体都是 FCC 结构 \Rightarrow

$$r_0 = 1.09\sigma \quad u_0 = -8.6\epsilon \quad K = \kappa^{-1} = \frac{75\epsilon}{\sigma^3}$$

- r_0 可以从密度或者晶格常数 (通过 X 射线衍射测得) \Rightarrow 得到 σ
- 从压缩系数 κ 或者弹性模量 K 可进一步得到 ϵ
- 由此得到理论上的 u_0 , 这样就可以和实验测量值相比 (通过测量升华热得到)

惰性元素晶体结合能

惰性气体元素的固体结合能

	$u_{\text{实验}} \text{ (eV/atom)}$	$u_{\text{理论}} \text{ (eV/atom)}$
Ne	-0.02	-0.027 (-0.019)
Ar	-0.08	-0.089 (-0.080)
Kr	-0.11	-0.120 (-0.113)
Xe	-0.17	-0.172

摘自黄昆书p70

比较可知，Xe 的结合能的理论值与实验值符合得相当好，随着原子量的减小，结合能的理论值大于实验值越来越明显，而 Ne 的偏差最大。这是由于原子的零点振动造成的。D. N. Bernards 考虑了零点振动能的修正，Ne、Ar 和 Kr 的结合能将分别减少 28%、10 % 和 6%。若考虑了零点振动能的修正，则理论与实验符合得相当好。这表明这个理论对于分子晶体也是相当成功的。

晶体结合能计算的 fine print

- 上面的内能计算中只考虑了静止的粒子之间的相互作用。严格的计算基态能量需要求解薛定谔方程，方程里包含了零点运动等量子效应。这会导致我们上面提到的零点能修正。
- 在有限温度下，还要考虑自由能和内能的不同，即熵的作用。
- 除此之外，有限温度下，晶格振动也会导致能量增加。
- 决定晶格结构有非常多因素，例如纯粹从能量来说，HCP 结构的能量 ($A_{12}^{HCP} = 14.45489$, $A_6^{HCP} = 12.13229$) 低于 FCC 结构的能量 ($A_{12}^{FCC} = 14.45392$, $A_6^{FCC} = 12.13188$)，二者相差 0.01%。但是除了氦之外的惰性气体的晶体都是 FCC 结构。

可能的原因

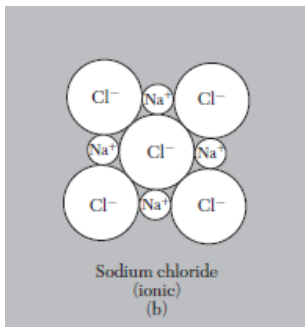
- HCP 和 FCC 结构的熵不同
- 零点能
- 晶体生长过程导致 FCC 比 HCP 更稳定

S. Heitkam, W. Drenckhan, and J. Fröhlich, Stability on Close-Packed Sphere Structures, Phys. Rev. Lett. 108, 148302 (2012)

二、离子晶体

离子晶体一般由电负性相差较大的两种元素的原子结合而成。电负性小的原子将其外层价电子转移给电负性大的原子，形成正负离子，正负离子靠库仑相互作用结合起来。典型的正负离子的电子壳层饱和，电子云的分布基本上是球对称，没有方向性和饱和性，因而在形成晶体时满足刚性球堆积原则，并可作为点电荷来处理。典型的结构有两种：NaCl型（6配位）和CsCl型（8配位）。

由于正负离子间的相互作用较强，所以离子晶体的结合能一般比较大，熔点较高，强度大，硬度高，但质地较脆。



离子晶体结合能

- 离子晶体里第 i, j 两个粒子之间的相互作用势为

$$u_{ij} = \frac{z_i z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \text{Coulomb 作用} + \frac{b}{r_{ij}^n} \text{Pauli 排斥}$$

z_i 为 i 个离子的价电子数, $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ 为两个离子间距。

- 总结结合能

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} u_{ij}$$

- 在晶体里, \mathbf{r}_i 由晶体结构确定, $\mathbf{r}_i = \mathbf{R}_i + \mathbf{r}'_i$, \mathbf{R}_i 为 Bravais 格矢, \mathbf{r}'_i 为离子在原胞 (晶胞) 里的相对位置。可以利用平移不变性, 固定其中一个 $\mathbf{R}_i = 0$, 这样得到

$$U = N\phi \quad \text{其中 } N \text{ 为原胞数, } \phi \text{ 为一个原胞的结合能}$$

$$\phi = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}_i=0, j \neq i} u_{ij}$$

Madelung 常数

- 进一步简化，只考虑 AB 型离子晶体，带电荷 $z_i = \pm 1$ ，并且 A、B 离子在原胞里位置等价。比如 NaCl，CsCl 型晶体。
- 在这种情况下，晶体结合能可以进一步简化为

$$U = N\phi$$

$$\phi = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \sum_{i=0, j \neq i} \frac{(\mp 1)}{a_{ij}} + \frac{b}{r_0^n} \sum_{i=0, j \neq i} \frac{1}{a_{ij}^n} = \frac{A_n b}{r_0^n} - \frac{\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0}$$

其中 r_0 是最近邻离子距离， j 求和遍及除了原点之外的所有离子位置。 A_n 和 α 由晶格结构确定， α 被称为 Madelung 常数。

- 稳定时， U 取极小

$$0 = \frac{\partial U}{\partial r_0} = -\frac{nA_n b}{r_0^{n+1}} + \frac{\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0^2} \Rightarrow r_0 \frac{A_n b}{r_0^n} = \frac{\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 n r_0}$$

$$U_0 = N\phi_0 = -N \frac{\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

$$\text{晶体结合能 } E_b = -U_0$$

参数确定

参数 r_0 可以从晶格常数或者晶体体积 V 确定, n 可以从 $T = 0$ 时的等温压缩系数确定:

$$V = \gamma N r_0^3 \Rightarrow \frac{\partial}{\partial V} = \frac{\partial r_0}{\partial V} \frac{\partial}{\partial r_0} = \frac{1}{3\gamma N r_0^2} \frac{\partial}{\partial r_0}$$

$$\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T$$

$$F = U - TS \quad dF = -p dV - S dT$$

$$\kappa^{-1} = -V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = V \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right)_T = V \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_{T=0}$$

$$= \frac{\alpha e^2}{36\pi\epsilon_0 r_0^4} (n-1) \Rightarrow$$

$$n = 1 + \frac{36\gamma\pi\epsilon_0 r_0^4}{\alpha e^2 \kappa}$$

对于 NaCl, $n \approx 9.4$ 。

离子晶体结合能

- 从晶体结构可以计算得到 Madelung 常数 α
- 从衍射实验得到晶格常数 $\Rightarrow r_0$
- 通过弹性模量 K 得到排斥势幂指数 n

由此利用上述公式可以给出离子晶体结合能理论值。

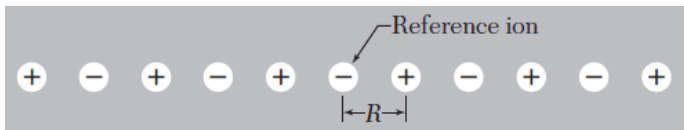
它与实验值的比较见黄昆书 p55。比较可知，离子晶体相互作用能（结合能）的理论值与实验值符合得很好，这说明把离子晶体的相互作用看成是由以正负离子为单元，主要依靠离子间的库仑作用而结合是符合实际情况的。

下表引自黄昆书 p55

	$U_{\text{实验}} (10^{-18} \text{J/pair})$	$U_{\text{理论}} (10^{-18} \text{J/pair})$
NaCl	-1.27	-1.25
NaBr	-1.21	-1.18
KCl	-1.15	-1.13
KBr	-1.10	-1.08
RbCl	-1.11	-1.10
RbBr	-1.06	-1.05

Madelung 常数的计算

一维链



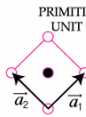
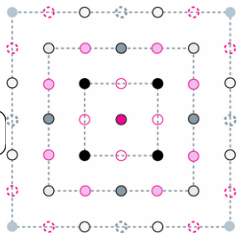
可以按照从距离原点近到远计算，把距离相同的电荷归类在一起算

$$\alpha_{1D} = 2 \left(\frac{1}{1} - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} + \dots \right) = 2 \ln 2$$

二维方格子

$$\alpha_{square} = \sum'_{ij} \frac{(-1)^{i+j}}{\sqrt{i^2 + j^2}}$$
$$= \frac{4}{1} - \frac{4}{\sqrt{2}} + \frac{4}{2} - \frac{8}{\sqrt{5}} + \dots$$

按距离

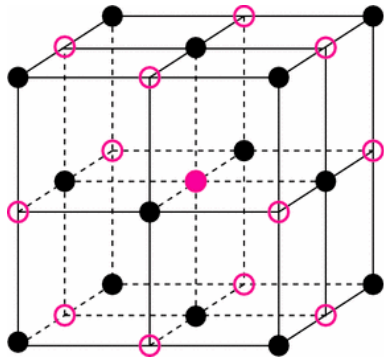


Σ' 表示对原点之外的整数点求和。

Madelung 常数的计算

- NaCl 结构 (三维)

$$\alpha_{NaCl} = \sum'_{ijk} \frac{(-)^{i+j+k}}{\sqrt{i^2 + j^2 + k^2}}$$
$$= \frac{6}{1} - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{2} + \dots$$



- 级数是条件收敛，直接按照距离归类计算收敛非常慢（如果收敛的话）

Evjen 方法

- ☞ 以原点为中心，把电荷分入不同的层，然后逐层相加。
- ☞ 每一层里总电荷接近零，距离又相差不远，因此每层贡献都很小，收敛速度很快。
- ☞ 例如，二维方格子可以按照下图的正方形分层。

- 边上电荷对内层贡献为 $1/2$ ，对外层贡献也为 $1/2$
- 顶点电荷对内层贡献为 $1/4$ ，对外层贡献为 $3/4$

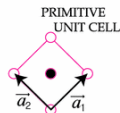
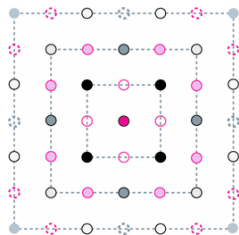
$$\alpha = \frac{4}{1} - \frac{4}{\sqrt{2}} + \frac{4}{\sqrt{4}} - \frac{8}{\sqrt{5}} + \frac{4}{\sqrt{8}} + \dots$$

$$= \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 + \dots$$

$$\alpha_1 = \frac{1}{2} \times \frac{4}{1} - \frac{1}{4} \times \frac{4}{\sqrt{2}}$$

$$\alpha_2 = \frac{1}{2} \times \frac{4}{1} - \frac{3}{4} \times \frac{4}{\sqrt{2}} + \frac{1}{2} \times \frac{4}{\sqrt{4}} - \frac{1}{2} \times \frac{8}{\sqrt{5}} + \frac{1}{4} \times \frac{8}{\sqrt{6}}$$

$$\alpha_3 = \frac{1}{2} \times \frac{4}{\sqrt{4}} - \frac{1}{2} \times \frac{8}{\sqrt{5}} + \frac{3}{4} \times \frac{8}{\sqrt{6}} + \dots$$

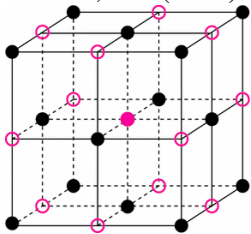


Evjen 方法

三维计算原理类似，NaCl 结构可以按下图分为不同的立方体层。

- 面内，边上和顶点电荷对内层的贡献分别是 $1/2$ ， $1/4$ 和 $1/8$ 。
- 面内，边上和顶点电荷对外层的贡献分别是 $1/2$ ， $3/4$ 和 $7/8$ 。

感兴趣的话可以参看 Quinn p31，或者 Evjen 的原文 Phys. Rev. **39**, 675 (1932)



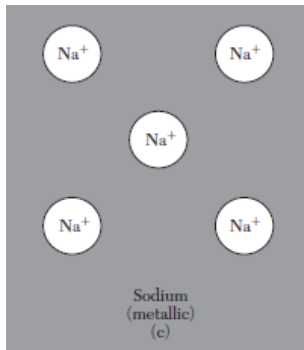
不同结构的 Madelung 常数

NaCl	CsCl	zinblende	wurtzite
1.74756	1.76267	1.63806	1.64132

三、金属

金属晶体由金属原子结合而成。由于金属原子的电负性小，容易失去其价电子而变成正离子，而这些价电子则归整块金属所共有，称为公有化电子。通过公有化电子与带正电的离子实之间的库仑相互作用将这些带正电的离子实结合起来。

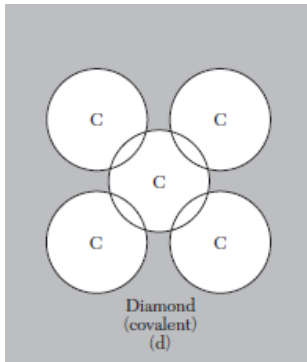
由于金属原子失去其价电子后，每一个离子实的电子云分布基本上是球对称的，符合球密堆原则，原子的配位数较大，可达 8 到 12。由于金属中存在着大量的自由电子，因而金属具有高的导电性和传热性。金属键没有方向性，因而金属可以接受锻压等加工。



四、共价晶体

共价晶体是靠共价键结合而成的晶体。典型的共价键晶体有：Si、Ge、金刚石、SiC、ZnS 等。原子之间的共价键结合是依靠相邻原子电子云的重叠而形成共用电子对，各原子间的共价键有一定的方向性和饱和性，从而规定了原子间结合的方位和配位数。

共价晶体的结构稳定、共价键能由中等到很高的都存在，因此共价键晶体的熔点、硬度和强度由中等到很高都有。成键的电子均束缚在原子之间，不能自由运动，因此共价键晶体导电性能很差。



共价键特点

- 饱和性
一个原子只能形成一定数目的共价键，其取决于未配对的电子数 N
 - 通常价电子壳层小于半满时，共价键数 $=N$
 - 价电子数超过半满时，共价键数 $<N$ 如：C (4)、P、N (3)、S (2)
- 方向性
共价键的强弱取决于形成共价键的两个电子轨道交叠的程度，因而共价键在两个原子电子波函数交叠最大的方向形成。
- 对结构的限制
由于共价键具有饱和性和方向性的特点，因此对结构有严格的要求。如 IV 族元素 C, Si, Ge 三维晶体基本上都是四面体金刚石结构。

碳的共价键

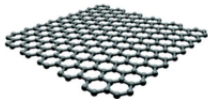
1D



carbon chains

sp^1

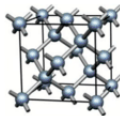
2D



graphene

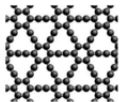
sp^2

3D

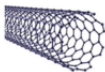


diamond

sp^3



graphynes



nanotubes



fullerenes

不同的电子轨道杂化，形成不同形式的共价键 \Rightarrow 不同形态的晶体

共价晶体的结合能

共价晶体和金属结合能的计算远比离子晶体结合能的计算要复杂的多，需要许多量子力学知识。上世纪 70 年代以后发展了密度泛函理论，在这个理论基础上对各类半导体和金属材料的结合能、晶格常数、体弹性模量进行了计算，与实验结果符合的很好。

五、氢键晶体

氢键由氢原子与其他电负性较大的原子（如 F、O 等）或原子团而形成的。一个氢原子在与一个原子 A 键合的同时，由于电子对偏向 A 原子，使得氢原子变成一个质子。由于质子外没有电子，因此可以和另外一个负电性很强的 B 原子电子云重合，从而形成一个附加键，称作氢键。含有这种氢键的化合物就是氢键晶体。例如冰和铁电晶体磷酸二氢钾（ KH_2PO_4 ）等。

氢键晶体的结合能比离子晶体和共价晶体要低，但比 van der Waalsi 相互作用强。因此其作用不可忽略，比如含有氢键物质的熔点和沸点要比没有氢键的同类化合物要高。

氢键在有机物里具有非常重要的作用，它决定了很多重要的生命物质例如蛋白质、DNA 的结构。

2.2 元素和化合物晶体结合的规律性

从上面分析我们看到原子束缚或得到电子的能力对晶体结合形式影响非常大。这种能力可以用原子的电负性 (electronegative) 来定量描述, 它是用来综合标志原子得失电子能力的物理量。

马利肯 (Mulliken) 定义:

原子电负性 = $0.18 \times (\text{电离能} + \text{电子亲和能})$

电离能: 使电中性原子失去一个电子所需的能量

亲和能: 一个电中性原子获得一个电子成为负离子所放出的能量

上面的系数 0.18 只是为了使 Li 的电负性为 1。电负性有不同定义, 除去马利肯的定义外, 还有鲍林 (Pauling) 和菲利普 (Philips) 等定义方式, 其数值不尽相同, 但大体规律相同。

电负性对晶体结合的总体规律

- 一个普遍的规律是周期表中同一周期的原子电负性从左到右不断加强，周期表由上到下，负电性逐渐减弱。
- 碱金属电负性最低，最易失去电子，所以形成金属。
- IV - VI 族元素具有较强的电负性，它们束缚电子比较牢固，获得电子的能力也强，最易形成共价键，IV 族元素是典型的共价晶体，它们按 C、Si、Ge、Sn、Pb 的顺序，电负性不断减弱，金刚石的电负性最大、共价性最强，Pb 的电负性最弱，已是金属键结合，中间的 Si、Ge 是典型的半导体。
- 周期表左右两端元素电负性差别大，所以 I-VII 元素最易形成离子化合物，例如 NaCl, CsCl 等。随着 II - VI, III - V 元素之间负电性差别的减小，它们之间的化合物由离子性化合物逐渐过渡到共价性化合物，所以 AlP、GaAs、InSb 等都具有类似金刚石结构的闪锌矿结构，也是半导体材料。
- 这些规律规律虽然简单，但对材料制备而言非常有用。

离子半径

在晶体生长和材料制备过程中，经常需要寻找替代和参杂原子，选择替代原子不仅要考虑它的价数，还必须考虑离子的尺寸。因此离子半径（自洽半径）是一个重要的物理量。（严格来说，电子的状态要用波函数表示，因而无法用一严格的刚性球的边界来限制，引入半径的概念是为了在讨论和预测原子间距时方便）

原子半径主要由核外电子云来决定，当原子形成晶体后，其电子云的分布已经不同于自由原子状态，而且同一原子在不同的晶体结构中会有不同的电子云分布，因此只能分别给出金属半径，共价半径，离子半径，和范德瓦尔斯半径等。

X 射线衍射可以很准确地测出两个原子之间的距离，但无法判定它们各自的半径。金属半径可以定义为两核距离的一半；离子晶体中，正负离子半径一般不相等，通常采用 Goldschmidt 和 Pauling 方法定义。