

第一章 晶格结构

- 1.1 物质的结构：从原子到晶体
- 1.2 晶体结构的周期性：晶格、点阵
- 1.3 晶体的对称性：晶系、点群、空间群
- 1.4 倒易点阵和布里渊区：Bravais 格子的 Fourier 变换
- 1.5 晶体结构的实验测定
- 1.6 典型的晶体结构

1.1 物质的结构：从原子到晶体

1.1 物质的结构：从原子到晶体

原子

离子晶体

van der Waals 晶体

共价晶体

金属

元素和化合物晶体结合的规律性

原子之间的相互作用

物质是由大量原子结合在一起组成。如果不考虑这些原子的相互作用，那么这些原子以相互无关的方式运动，形成的体系是气体，原子们会占据所有可占据的空间。但凝聚态系统（例如液体、固体）显然不是如此，因此一定是有某种形式的吸引作用把这些原子们结合在一起，形成凝聚态体系。

这一小节我们介绍原子之间的结合力，也就是考察原子是以怎样相互作用结合成凝聚态体系，尤其是如何形成晶体的。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。

结合力

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

但不幸的是，我们没有办法求解。为了解释丰富多彩的固体物理世界，我们引入各种模型来简化不同的问题。

单个原子

- 带正电荷的原子核 ($+Ze$, Z 个质子、若干个中子靠强相互作用结合在一起), 以及核外 Z 个带负电 ($-e$) 的电子构成一个中性的原子。
- 只有一个电子时核外电子态 $|nlm\sigma_z\rangle$

$$\varepsilon_n = -\frac{Z^2 m_e e^4}{8h^2 \epsilon_0^2 n^2} = -\frac{13.6\text{eV} \times Z^2}{n^2} = -\frac{Z^2 \text{Ry}}{n^2} \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

- 每个能级 $2n^2$ 重简并, $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$, $m = -l, -l+1, \dots, l-1, l$, $\sigma_z = +1, -1$ 。能量相同的电子态被称为一个电子壳层。
- 由多个电子时, 没有解析解。但是由一些经验、半解析的结果。简化结果如下:
 - Madelung 规则: l 量子数的简并解除, 能量变为 $\varepsilon_{n,l}$, $n+l$ 越小的能级越小, $n+l$ 相同时, n 越小能量越小。
 - Pauli 不相容原理: 每个量子态上最多有一个电子占据。
 - Aufbau 原理: 电子先占据低能壳层, 所有低能壳层被占据之后才开始占据高能壳层。

元素周期表

- 原子内的电子之间的相互作用很复杂，对电子能级的影响很大。最粗糙的计算时考虑屏蔽。外层电子对内层电子能量影响比较小。内层电子对外层电子产生屏蔽，减小原子核对外层电子的作用，这种屏蔽作用可以用有效核电荷描述。

$$\varepsilon_{nl} \approx -\frac{Z_{nl}^{*2} \text{Ry}}{n^2} \quad Z_{nl}^* \approx Z - \text{内层电子数} - \text{同层电子数}/2$$

- 从左到右，从原子中移除一个电子所需的能量（电离能）变大：电离能 = (+1 价离子) + 无穷远处电子的总能量 - 中性原子能量 \approx |原子内被占据的最高电子能级|

例：钠原子电离能 $\approx |\varepsilon_{3s}(\text{Na})| \approx \frac{(11-10)^2 \text{Ry}}{3^2} = \frac{\text{Ry}}{9}$

- 从左到右，原子捕获一个电子释放的能量（电子亲和能）变大：电子亲和能 = (-1 价离子能量) - (中性原子 + 无穷远处电子的总能量) \approx |原子内未被占据的最低能级|

例：氯原子亲和能 $\approx |\varepsilon_{3p}(\text{Cl})| \approx \frac{(17-10-7/2)^2 \text{Ry}}{3^2} \approx \frac{12.25 \text{Ry}}{9}$

- 电离能和亲和能大小决定了化学性质：

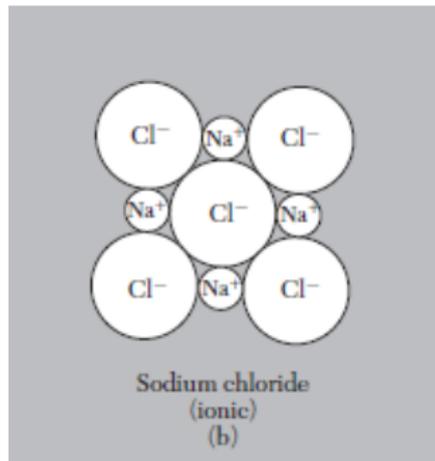
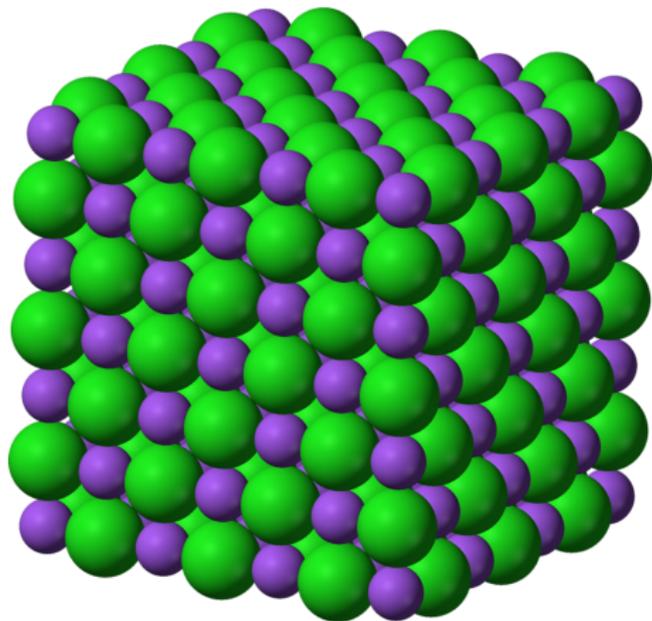
Mulliken 电负性 = $0.18 \times (\text{电离能} + \text{亲和能})$

化学键：原子之间的相互作用

离子键

- 不同原子靠近时，由于电负性不同，可以发生电子转移，形成能量更低的结构 \Rightarrow 分子、晶体等。
- 例如，距离无穷远的钠原子 + 氯原子 \Rightarrow 距离无穷远钠离子 + 氯离子，能量该变量 = 钠的电离能 - 氯的亲合能 < 0
- 钠离子和氯离子互相靠近可以进一步减小系统能量。
- “钠离子”和“氯离子”之间的相互作用
 - 距离很远时，可以看成点粒子，相互作用可以用点粒子的 Coulomb 吸引作用近似： $V(R) \simeq -e^2/(\epsilon_0 R)$
 - 距离很接近时，不能看成点粒子，由于 Coulomb 作用和 Pauli 不相容原理，表现为很强的排斥作用。
 - Pauli 排斥：最粗糙的近视下离子可以看成实心的小球，不同的离子半径（~ 最高占据电子态的半径）不同。
- 平衡时，能量极小，只有一个钠、一个氯离子时挨在一起形成 NaCl 分子，两离子的间距约为各自半径之和。
- 当有很多钠、氯原子时，能量最低的应该是这些离子交替的排列，形成规整的、周期的结构 \Rightarrow 晶体。

NaCl 晶体结构



绿球：Cl⁻，紫球：Na⁺

- 只考虑离子之间的点粒子型 Coulomb 作用时，粒子间距越小，体系能量越低。
- 短程时，离子不能当成点粒子，电子之间的 Coulomb 排斥作用以及 Pauli 排斥可以阻止晶体塌缩。

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

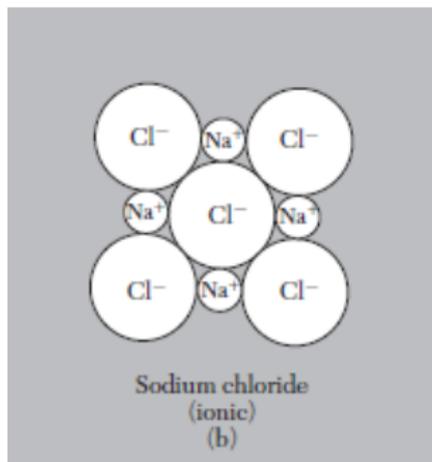
$$u_p(r) = B e^{-r/\rho}$$

☞ 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。

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）。

- 配位数：最近邻原子/离子数目，常用于表征堆积密度，即“实心”小球占据体积和总体积之比。
- 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。

- 总结合能: 把相距无穷远的离子聚集成晶体释放的能量

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

- 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

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

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

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。

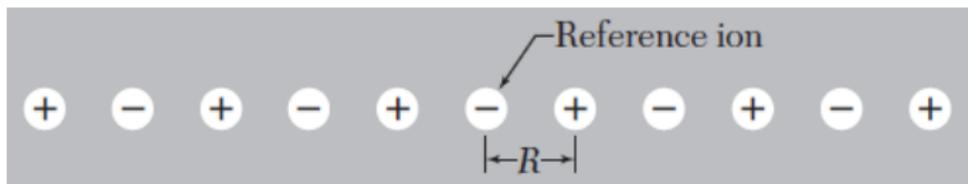
它与实验值的比较见黄昆书 p55。比较可知，离子晶体相互作用能（结合能）的理论值与实验值符合得很好，这说明把离子晶体的相互作用看成是由以正负离子为单元，主要依靠离子间的库仑作用而结合是符合实际情况的。

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



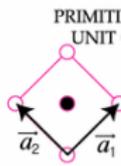
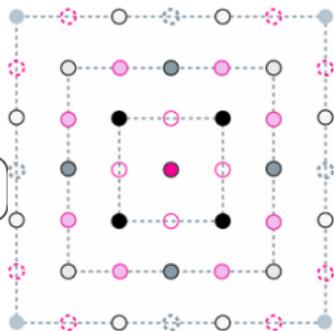
可以按照从距离原点近到远计算，把距离相同的电荷归类在一起算

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

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

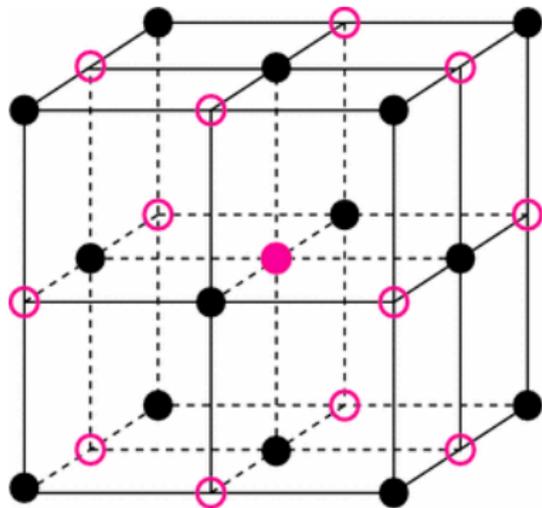


Σ' 表示对原点之外的整数点求和。

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 $3/4$

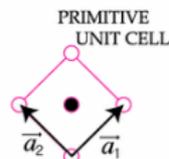
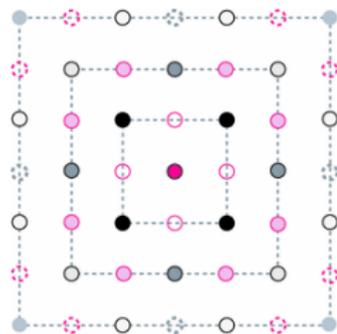
$$\alpha = \frac{4}{1} - \frac{4}{\sqrt{2}} + \frac{4}{\sqrt{4}} - \frac{8}{\sqrt{5}} + \frac{4}{\sqrt{8}} + \dots$$

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

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

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

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

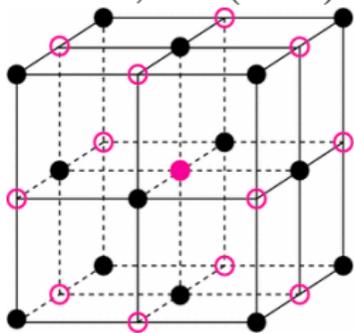


Evjen 方法

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

Ewald Summation of Lattice Sum

- Madelung 常数的表达式是相对收敛的，原因是 Coulomb 作用是长程作用

$$\alpha \propto U = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$$

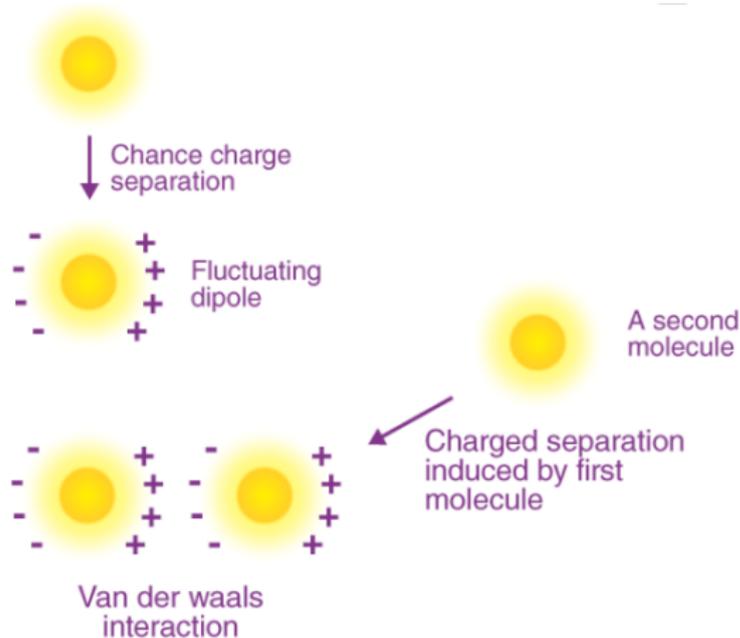
- 通过改变求和顺序，相对收敛的级数求和结果可以是任意的，那么 Madelung 常数有什么物理含义？
- 🔍 Madelun 常数表征电中性、且没有宏观极化时（即系统中无宏观电磁场时）的单位体积 Coulomb 作用能。
- 目前计算 Madelung 常数通过 Ewald summation

$$U = \sum_{i \neq j} \frac{q_i q_j}{8\pi\epsilon_0} \phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) + \sum_{i \neq j} \frac{q_i q_j}{8\pi\epsilon_0} \left[\frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \right]$$

其中 $\phi(r)$ 在 $r = 0$ 附近有限，并且 $r \rightarrow \infty$ 时 $\phi(r) \simeq 1/r$ 。第一项是解析函数，可以通过 Fourier 变换计算。第二项快速收敛，可以直接求和。通常选取 $\phi(r) = \text{erf}(r/\lambda)$ 。

中性粒子之间的吸引力：van der Waals 力

两个满壳层原子（如惰性气体原子）在一起时，电子转移能量消耗太大，以中性粒子形式存在。



- 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。

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: $\mathbf{R}_A + \mathbf{r}_A, \mathbf{R}_B + \mathbf{r}_B$

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

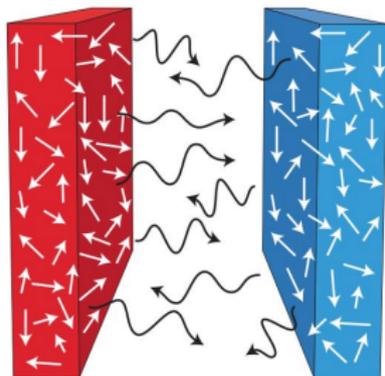
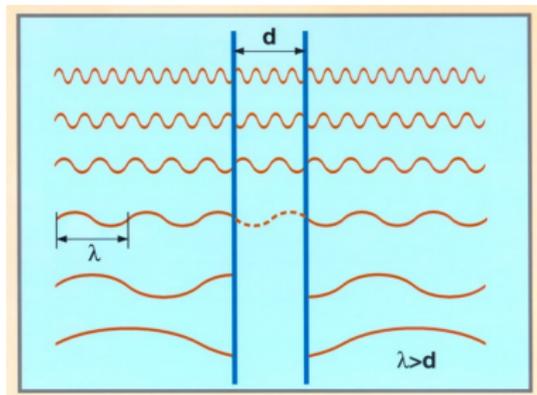
$$\mathcal{H}' \simeq \frac{e^2}{R^3} [\mathbf{r}_A \cdot \mathbf{r}_B - 3(\mathbf{r}_A \cdot \hat{R})(\mathbf{r}_B \cdot \hat{R})]$$

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

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

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

Casimire force and van der Waals force



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

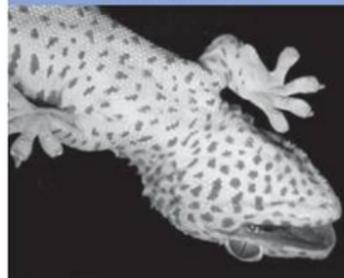
$$\frac{F}{A} = -\frac{\partial}{\partial d} \frac{\bar{E}}{A} = -\frac{\hbar c \pi^2}{240 d^4}$$

- 👉 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?



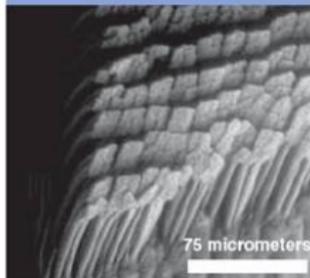
macrostructure



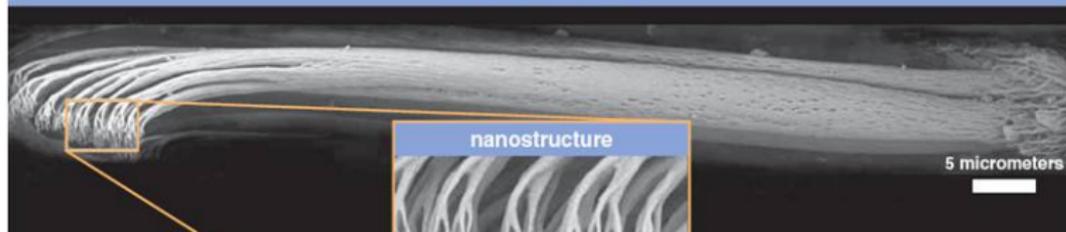
mesostructure



microstructure



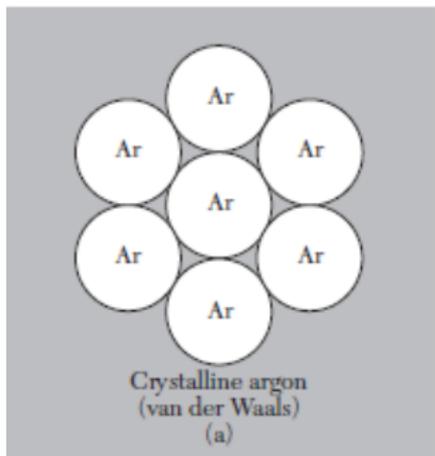
fine microstructure



nanostructure

5 micrometers

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

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

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

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}

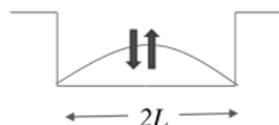
	SC	BCC	FCC	HCP
A_6	8.40	12.25330	14.45392	14.45489
A_{12}	6.20	9.11418	12.13188	12.13229

共价键

- 当两个电负性差不多原子组合在一起时，形成离子能量降低量并不太低。
- 两个原子可共享原子，更大的降低总能量 \Rightarrow 共价键
- 最粗糙的共价键模型



$$E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2}$$



$$E_{\text{bonding}} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m(2L)^2}$$

$$E_{\text{anti-bonding}} = \frac{\hbar^2 (2\pi)^2}{2m(2L)^2}$$

- 电子在原子之间的跃迁能量为 t ， $\varepsilon_{nl} = \varepsilon_{nl} \pm |t|$ 。
- 共价键具有方向性和饱和性。电负性相接近的原子之间通常形成共价键，例如 O_2 ， N_2 等。

金属键

- 金属键
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。这种结合方式称为金属键。
- 金属键和共价键有类似之处，都是通过共享电子的方式来降低能量。但是共价键只是在近邻原子/离子之间共享少数几个，而金属键时所有离子共享所有电子。
- 金属键没有方向性和饱和性。

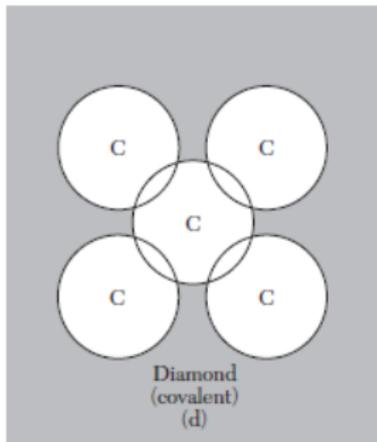
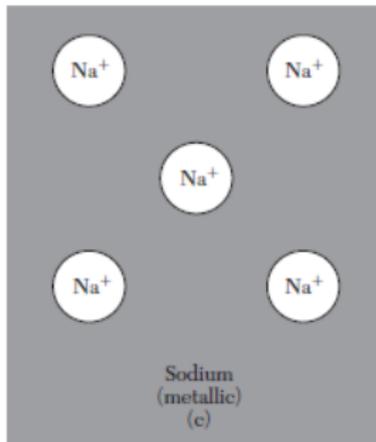
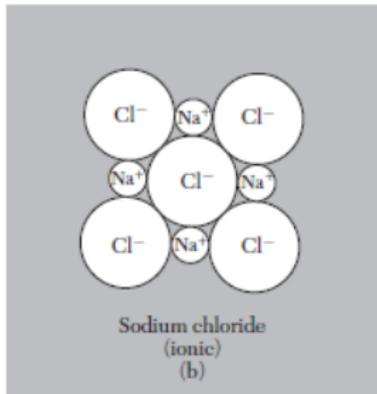
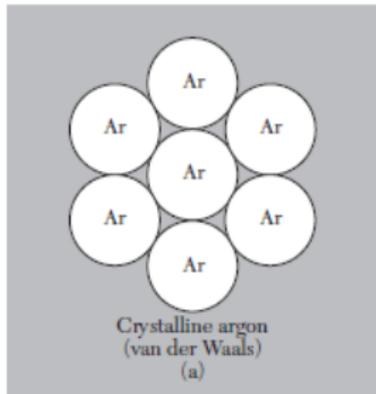
氢键

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，不受 Pauli 排斥的影响，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。

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。

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 (Phillips) 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。