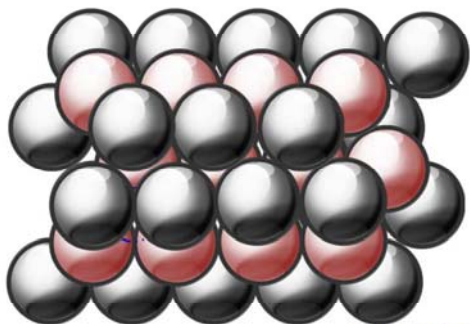


第二讲 晶体中质点的结合力与结合能

1

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

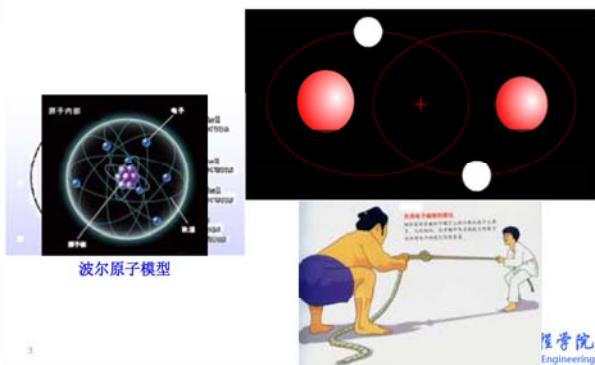
最紧密堆积方式



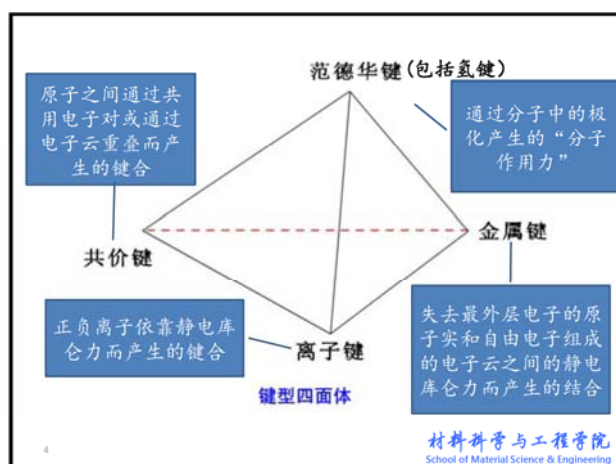
2

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

原子（离子）的结合



3



电负性

- **电负性**: 表示不同元素的原子在分子中吸引电子的能力。电负性与原子的亲合能和第一电离能之和成正比, $X=0.18(I+Y)$
- **I**-第一电离能, 原子失去一个电子而成为1价正离子所需能量。
- **Y**-亲合能, 一个中性原子获得一个电子成为负离子所放出的能量。
- Cl原子核外带有7个价电子, 具有强烈的获得电子的倾向; 而带有1个价电子的Na则容易失去其价电子。

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

电负性与键性的关系

- 电负性小的原子结合形成**金属键**;
- 电负性大的原子结合形成**共价键**;
- 电负性相差大的原子结合形成**离子键**;
- 电负性相差小的原子结合形成共价键和离子键的**混合键**。

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

晶体中离子键、共价键比例的估算

- 大多数氧化物及硅酸盐晶体中的化学键主要包含离子键和共价键。为了判断晶体的化学键中离子键所占的比例，可以借助于元素的电负性这一参数来实现。
- 一般情况下，当同种元素结合成晶体时，因其电负性相同，故形成非极性共价键；当两种不同元素结合成晶体时，随两元素电负性差值增大，键的极性逐渐增强。因此，可以用下面的经验公式计算有A、B两元素组成的晶体的化学键中离子键的百分数：

$$\text{离子键}\% = 1 - \exp[-1/4 \times (X_A - X_B)^2]$$

式中 X_A 、 X_B 分别为A、B元素的电负性值。

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering



材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

例题：计算MgO和GaAs晶体中离子键成分是多少？

- 解：查元素电负性数据得到 $X_{\text{Mg}}=1.31$,

$$X_{\text{O}}=3.44, X_{\text{Ga}}=1.81, X_{\text{As}}=2.18$$

则

MgO中离子键%=

$$1 - \exp[-1/4(1.31-3.44)^2] = 0.68$$

GaAs中离子键%=

$$1 - \exp[-1/4(1.81-2.18)^2] = 0.04$$

由此可见，MgO晶体的化学键以离子键为主，GaAs晶体则是典型的共价键晶体。

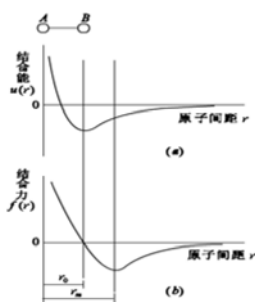
材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

结合力的一般性质

- 各种不同晶体，其结合力的类型和大小不同，但在任何晶体中，两个质点间的相互作用力或相互作用势能与质点间距离的关系在定性上相同。晶体中质点的相互作用分为吸引作用和排斥作用两大类。吸引作用在远距离是主要的，而排斥作用在近距离是主要的。在某一适当的距离时，两者作用相抵消，晶体处于稳定状态。
- 晶体处于稳定状态，吸引作用来自于异性电荷之间的吸引，排斥作用主要来源于同性电荷之间的库仑斥力和泡利原理所引起的排斥力。

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

原子间的相互作用



- 相互作用势能和原子间距的关系
- 相互作用力和原子间距之间的关系

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

- 两个原子间的相互作用势能常可以用幂函数来表达，式中 r 为两个原子间的距离， A ， B ， m ， n 皆为大于零的常数，第一项为库仑引力能，第二项为泡利排斥能；

$$u(r) = -A/r^m + B/r^n$$

相互作用力： $f(r) = -du(r)/dr$

总作用力为斥力时， $f(r) > 0$ ，为引力时 $f(r) < 0$

在某适当距离 r_0 ，引力和斥力相互抵消， $f(r) = 0$ ，此时为原子的平衡距离。

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

离子晶体晶格能

- 在离子晶体中，正负离子通过静电作用力而结合形成离子键，离子键的强度可用晶体的晶格能来衡量。
- 离子晶体的晶格能 E_L 定义为：1mol离子晶体中的正负离子，由相互远离的气态结合成离子晶体时所释放出的能量。

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

- 离子晶体晶格能的计算：

离子晶体中，正负离子的电子层与惰性元素的电子层结构相同，所以正负离子可以看成是电场为球形对称的点电荷，这样从静电吸引理论可以得出晶格能的理论计算公式。

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

- 计算一对正负离子的势能

$$u_i = u_{\text{吸引}} + u_{\text{排斥}}$$

$$u_{\text{吸引}} = -e^2 Z_1 Z_2 / 4\pi\epsilon_0 r$$

$$u_{\text{排斥}} = B/r^n$$

计算1mol的一般二元型（AX）离子晶体

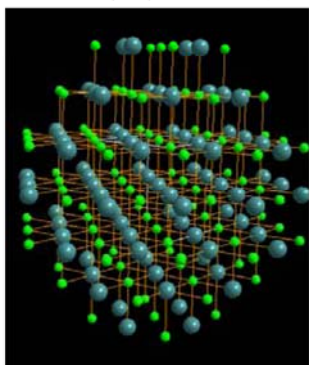
$$\text{总势能 } u = N_0 u_i A$$

$$\text{AX晶格能} = -u = e^2 N_0 A Z^2 / 4\pi\epsilon_0 r_0 (1 - 1/n)$$

其中：A称为马德隆常数，是一个仅与晶体结构有关的常数，n称为伯恩指数，其值大小与离子的电子层结构有关，B是比例常数。

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

计算NaCl晶体的马德隆常数



$$A = \sum_j \pm \frac{1}{a_j}$$

$$= \frac{6}{1} - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{\sqrt{4}} + \dots$$

$$\approx 1.7476$$

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

谢谢大家!

17

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering
