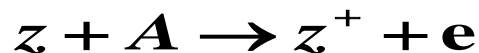


§ 2.5 元素和化合物晶体结合的规律性

电离能和电子亲和能

1. 电离能

中性原子失去1个电子成为+1价离子时所需要的能量为第一电离能，从+1价离子再移去一个电子所需的能量为第二电离能。



其中A为第一电离能

电离能越大，原子对价电子的束缚能力越强。

电离能 (单位: eV)

元素	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
电离能	5.138	7.644	5.984	8.149	10.55	10.357	13.01	15.755
元素	K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	kr
电离能	4.339	6.111	6.00	7.88	9.87	9.750	11.84	13.996

小
→
 大

2. 电子亲和能:

中性原子获得电子成为-1价离子时所放出的能量。



负电性

负电性=0.18(电离能+亲和能)

对比下表各个周期,可看出以下两个特性：

- (1)周期表由上到下，负电性逐渐弱；
- (2)周期表越往下，一个周期内负电性的差别也越小。

负 电 性

IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA
Li	Be	B	C	N	O	F
1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
0.9	1.2	1.5	1.8	2.1	2.5	3.0
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br
0.8	1.0	1.5	1.8	2.0	2.4	2.8

IA、IIA负电性低的元素对电子束缚较弱，价电子易于摆脱原子束缚成为共有化电子，因此在形成晶体时便采取典型的金属结合。

IVA、VA具有较强的负电性，它们束缚电子的能力较强，适于形成共价结合。

周期表左端的元素负电性弱，易于失去电子；而右端的元素负电性强，易于获得电子，因此它们形成离子晶体。

1 New IA Original												18 VIIIA	
1 H Hydrogen 1.00794	2 He Helium 4.002602											10 Ne Neon 20.1797	
3 Li Lithium 6.941	4 Be Beryllium 9.012182											16 S Sulfur 32.06	17 Cl Chlorine 35.453
11 Na Sodium 22.989769	12 Mg Magnesium 24.304	13 Al Aluminum 26.981538	14 Si Silicon 28.0855	15 P Phosphorus 30.973762	16 S Sulfur 32.06	17 Cl Chlorine 35.453	18 Ar Argon 39.948						
19 K Potassium 39.0983	20 Ca Calcium 40.078	21 Sc Scandium 44.955912	22 Ti Titanium 47.867	23 V Vanadium 50.9415	24 Cr Chromium 51.9961	25 Mn Manganese 54.938045	26 Fe Iron 55.845	27 Co Cobalt 58.933195	28 Ni Nickel 58.6934	29 Cu Copper 63.546	30 Zn Zinc 65.38	31 Ga Gallium 69.723	32 Ge Germanium 72.63
37 Rb Rubidium 85.4678	38 Sr Strontium 87.62	39 Y Yttrium 88.905848	40 Zr Zirconium 91.224	41 Nb Niobium 92.90638	42 Mo Molybdenum 95.94	43 Tc Technetium 98	44 Ru Ruthenium 101.07	45 Rh Rhodium 102.9055	46 Pd Palladium 106.3675	47 Ag Silver 107.8682	48 Cd Cadmium 112.411	49 In Indium 114.818	50 Sn Tin 118.710
55 Cs Cesium 132.9054519	56 Ba Barium 137.327	57 to 71 Lanthanide series	72 Hf Hafnium 178.49	73 Ta Tantalum 180.94788	74 W Tungsten 183.84	75 Re Rhenium 186.207	76 Os Osmium 190.23	77 Ir Iridium 192.222	78 Pt Platinum 195.084	79 Au Gold 196.966569	80 Hg Mercury 200.59	81 Tl Thallium 204.3833	82 Pb Lead 207.2
87 Fr Francium 223	88 Ra Radium 226	89 to 103 Actinide series	104 Rf Rutherfordium 261	105 Db Dubnium 262	106 Sg Seaborgium 266	107 Bh Bohrium 264	108 Hs Hassium 277	109 Mt Meitnerium 268	110 Uun Ununennium 288	111 Uub Unbibium 284	112 Uuq Unquadium 285	113 Uuh Unhennium 288	114 Uuq Unquadium 289
Atomic masses in parentheses are those of the most stable or common isotope.													
Note: The subgroup numbers 1-10 were adopted in 1984 by the International Union of Pure and Applied Chemistry. The names of elements 110-118 are the Latin equivalents of those numbers.													
57 La Lanthanum 138.90547	58 Ce Cerium 140.12	59 Pr Praseodymium 140.90766	60 Nd Neodymium 144.24	61 Pm Promethium 145	62 Sm Samarium 150.36	63 Eu Europium 151.964	64 Gd Gadolinium 157.25	65 Tb Terbium 158.92534	66 Dy Dysprosium 162.50	67 Ho Holmium 164.93032	68 Er Erbium 167.26	69 Tm Thulium 168.93481	70 Yb Ytterbium 173.054
89 Ac Actinium 227	90 Th Thorium 232.0377	91 Pa Protactinium 231.03688	92 U Uranium 238.02891	93 Np Neptunium 237	94 Pu Plutonium 244	95 Am Americium 243	96 Cm Curium 247	97 Bk Berkelium 247	98 Cf Californium 251	99 Es Einsteinium 252	100 Fm Fermium 257	101 Md Mendelevium 258	102 No Nobelium 259

一个有用的网上周期表 - <http://www.webelements.com/>

氢键和氢键晶体 $H(1s^1)$ (不作要求)

氢键是一种由于氢原子结构上的特殊性所仅能形成的特异键型！

1. 举例：

冰；铁电晶体 — 磷酸二氢钾 (KH_2PO_4)；固体氟化氢 $[(HF)_n]$ ；蛋白质、脂肪、糖等含有氢键

2. 特点：

H原子只有一个1s电子，可以同时和两个负电性较强的而半径较小的原子结合 如：O、F、N

① 其中与一个结合较强，具有共价键性质

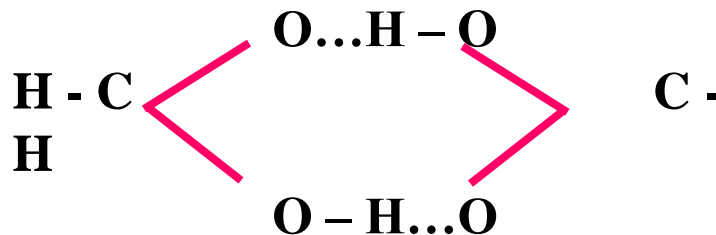
短键符号表示“—”

注： \therefore 共价键中电荷分布趋向负电性强的原子；
 O、F、N 负电性较强。
 \therefore H 原子核就相对露在外面 — 显示正电性

② 另一个靠静电作用同另一个负电性原子结合起来 — 氢键（弱于 Van der Waals 键）

长键符号表示“...”

例 $(\text{HCOOH})_2$
 甲酸二聚分子结构



性质：氢键具有饱和性和方向性

★ 饱和性：

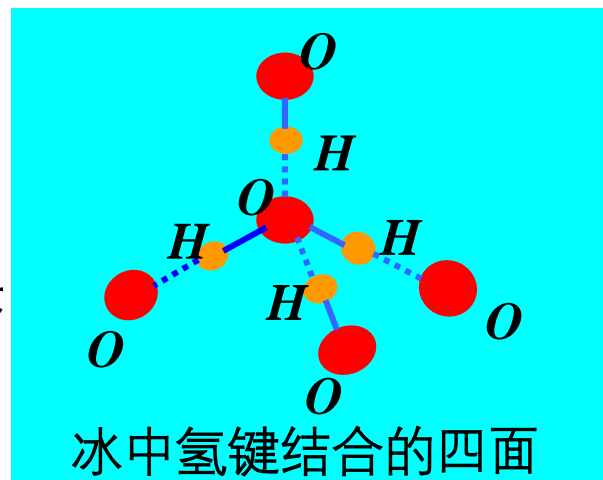
H_2O 晶体的键结构为 $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$
→ 第三个 O 原子向 H 靠近, 受到
已结合的两个 O 原子的负电排斥
不能与 H 结合

★ 方向性：冰，四面体结构

每个O原子按四面体结构形式与其他4个H邻接；

每个H原子与 { 一个O共价结合，
另一个O按氢键结合

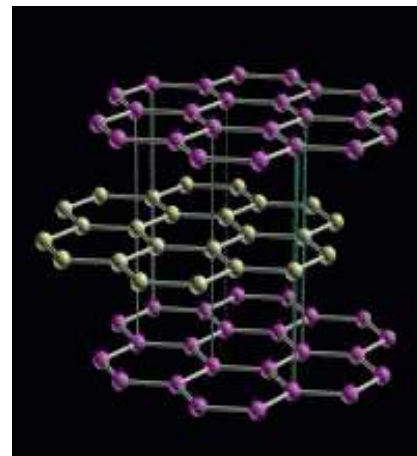
表明：氢键能使分子按特定的方向联系起来！



混合键

例子：石墨 — 层状结构（二维）

1. 由 C 原子组成，成键方式 \neq 金刚石
2. 层内：三个价电子 — sp^2 杂化，分别与相邻的三个 C 原子 \rightarrow 形成三个共价键
(键长：1.42Å)



粒子之间相互作用较强！



同一平面内， 120° （六角平面网状结构）

平面上的所有 $2p_z$ 电子互相重叠 — 共价键

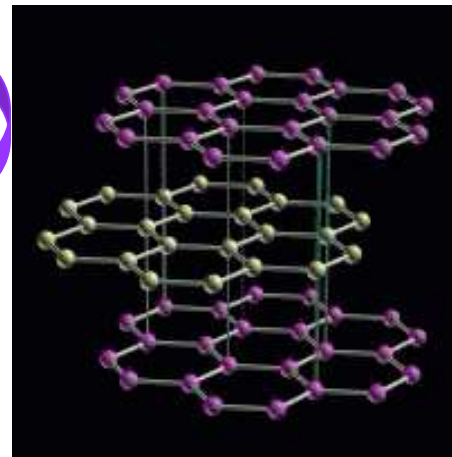
3. 层间：第三个 p_z 电子可沿层平面自由远动

使其具有金属键的性质 — 使
石墨晶体具有良好的导电性

网层间通过范德瓦尔斯力结合 — 分子键

层与层间的距离为 3.40\AA \gg 一般的 C-C 链长

导致层与层之间易于滑移 —
表现石墨晶体特有的滑腻性质



性能：

层与层之间靠很弱的Vander weals键结合缺少电子
表现层间导电率只有层内导电率的千分之一

层与层之间容易相对位移 → 碱金属，碱土金属，氧化物，硫化物等物质的原子或分子排成平行于石墨层的单层，按一定的次序插进石墨晶体的层与层的空间— 石墨插层化合物

可改变导电率 → 达到层面内导电率超过铜 → 成为人造金属！

第三章 晶格振动 与晶体的热学性质

- 3.1: 简谐振动
- 3.2: 一维单原子链
- 3.3: 一维双原子链: 声学波与光学波

学习的意义与目的:

1. 回顾:

组成晶体的原子被认为是固定在格点位置(平衡位置)
静止不动的!

理想化模型

2. 认识:

有限温度($T \neq 0K$)下, 组成晶体的原子或离子围绕平衡位置作微小振动

格点

“晶格振动”

有限温度下, 组成晶体的原子并非固定于格点位置, 而是以格点为平衡位置作热振动, 这种运动称为晶格振动

3· 晶格振动的作用与学习意义：

- ※ 晶格振动使晶体势场偏离严格的周期性；
- ※ 对电子有散射作用，从而影响与电子有关的运输性质：电导，霍尔效应，磁阻，温差电效应；
- ※ 晶体的比热，热膨胀和热导等热学性质直接依赖于晶格振动；
- ※ 晶体的光吸收和光发射等光学性质与晶格振动有关
- ※ 电子-电子间通过晶格振动可出现不同于库仑力的相互作用，形成所谓库柏对，产生超导性。

4· 晶格振动的出现及发展历程

① 起源于晶体热学性质的研究

杜隆—柏替经验规律把热容量和原子振动联系起来!

得到：摩尔热容量为 $3Nk = 3R \quad 8.3145\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$

问题：与低温热容量相矛盾 — $T\downarrow, C_v\downarrow$

② 爱因斯坦发展普朗克量子假说—量子热容量理论

得到：热容量与原子振动的具体频率有关

③ 建立“格波”形式 → 研究晶格振动

晶格中各个原子间的振动相互间存在着固定的位相关系—晶格中存在着角频率 ω 为的平面波

§3.1 简谐近似

晶格振动是典型的小振动问题！——经典力学观点



力学体系自平衡位置发生微小偏移
→ 该力学体系的运动属于小振动

处理小振动问题的理论方法和主要结果



学习晶格振动的理论基础

原子在平衡位置附近作微小振动



布拉伐格矢 \vec{R} 是平衡位置

简谐近似

简谐近似——体系的势能函数只保留至二次项

研究对象——由 N 个质量为 m 的原子组成的晶体

第 n 个原子的平衡位置 \vec{R}_n

偏离平衡位置的位移矢量 $\vec{\mu}_n(t)$

原子的位置 $\vec{R}_n' = \vec{R}_n + \vec{\mu}_n(t)$ 原子位移宗量

3个方向上的分量 $\mu_{ni} \ (i = 1, 2, 3)$

N 个原子的位移矢量 $\vec{\mu}_i(t)$ μ_i ($i = 1, 2, 3, 4, \dots, 3N$)

N 个原子体系的势能函数在平衡位置按泰勒级数展开

$$V = V_0 + \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial V}{\partial \mu_i} \right)_0 \mu_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{3N} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial \mu_i \partial \mu_j} \right)_0 \mu_i \mu_j + \text{High items}$$

$$V_0 = 0 \quad \text{平衡位置} \quad \left(\frac{\partial V}{\partial \mu_i} \right)_0 = 0 \quad \text{—— 不计高阶项}$$

系统的势能函数

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{3N} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial \mu_i \partial \mu_j} \right)_0 \mu_i \mu_j$$

系统的势能函数

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{3N} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial \mu_i \partial \mu_j} \right)_0 \mu_i \mu_j$$

系统的动能函数

$$T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} m_i \dot{\mu}_i^2$$

系统的哈密顿量

$$H = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} m_i \dot{\mu}_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{3N} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial \mu_i \partial \mu_j} \right)_0 \mu_i \mu_j$$

引入简正坐标 $Q_1, Q_2, Q_3, \dots, Q_{3N}$

——原子的坐标和简正坐标通过正交变换联系起来

假设存在线性变换 $\sqrt{m_i} \mu_i = \sum_{j=1}^{3N} a_{ij} Q_j$

系统的哈密顿量 $H = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \dot{Q}_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \omega_i^2 Q_i^2$

※ 对热膨胀和热传导等问题必须考虑高阶项

--- 特别是3次和4次项的作用

→ 这称为非谐项或非谐作用 - $V_{\text{非谐}}$

※ 具体处理问题时,把非谐项看成是对起主要作用的简谐项的微扰!

简正振动模式: 在简谐近似下, 由 N 个原子构成的晶体的晶格振动, 可等效成 $3N$ 个独立的谐振子的振动. 每个谐振子的振动模式称为简正振动模式

简正振动模式对应着所有的原子都以该模式的频率做振动, 它是晶格振动模式中最简单最基本的振动方式.

原子的振动 — 格波振动通常是这 $3N$ 个简正振动模式的线形迭加.

§ 3.2 一维单原子链

绝热近似—— 用一个均匀分布的负电荷产生的常量势场来描述电子对

—— 将电子的运动和离子的运动分开

晶格具有周期性，晶格的振动具有波的形式—— 格波

格波的研究

—— 先计算原子之间的相互作用力

—— 根据牛顿定律写出原子运动方程，最后求解方程

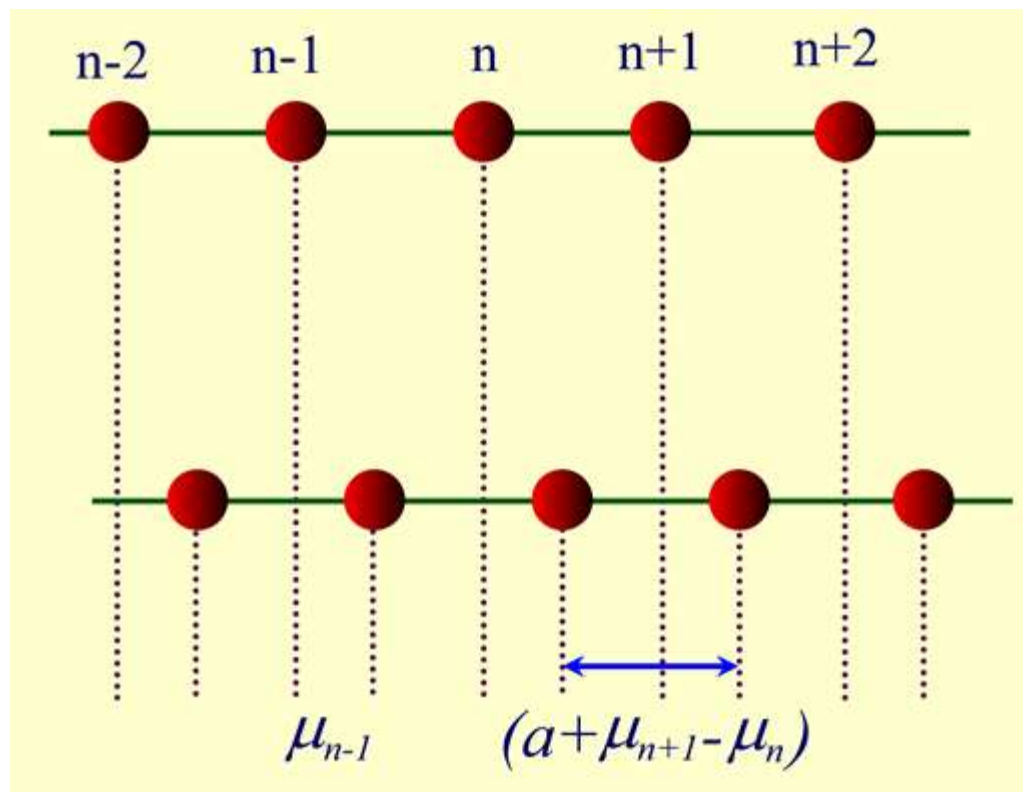
一维无限原子链 —— 每个原子质量 m ，平衡时原子间距 a

—— 原子之间的作用力

第 n 个原子离开平衡位置的位移 μ_n

第 n 个原子和第 $n+1$ 个原子间的相对位移

$$\mu_{n+1} - \mu_n$$



第 n 个原子和第 $n+1$ 个原子间的距离 $a + \mu_{n+1} - \mu_n$

平衡位置时，两个原子间的相互作用势能 $v(a)$

发生相对位移 $\delta = \mu_{n+1} - \mu_n$ 后，相互作用势能 $v(a + \delta)$

$$v(a + \delta) = v(a) + \left(\frac{dv}{dr}\right)_a \delta + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2v}{dr^2}\right)_a \delta^2 + \text{High items}$$

$$v(a) \text{ —— 常数} \quad \left(\frac{dv}{dr}\right)_a = 0 \text{ —— 平衡条件}$$

简谐近似 —— 振动很微弱，势能展式中只保留到二阶项

$$\text{相邻原子间的作用力} \quad f = -\frac{dv}{d\delta} \approx -\beta\delta \quad \beta = \left(\frac{d^2v}{dr^2}\right)_a$$

原子的运动方程

—— 只考虑相邻原子的作用，第 n 个原子受到的作用力

$$\beta(\mu_{n+1} - \mu_n) - \beta(\mu_n - \mu_{n-1}) = \beta(\mu_{n+1} + \mu_{n-1} - 2\mu_n)$$

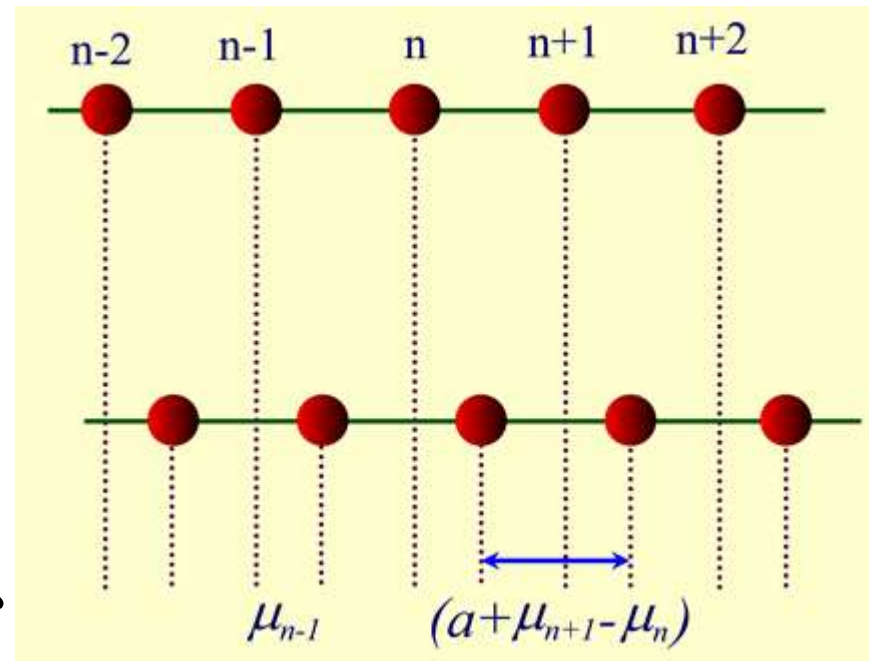
第 n 个原子的运动方程

$$m \frac{d^2 \mu_n}{dt^2} = \beta(\mu_{n+1} + \mu_{n-1} - 2\mu_n)$$


$$(n = 1, 2, 3L, N)$$

—— 每一个原子运动方程类似

—— 方程的数目和原子数相同



方程解和振动频率

$$m \frac{d^2 \mu_n}{dt^2} = \beta(\mu_{n+1} + \mu_{n-1} - 2\mu_n)$$


设方程组的解

$$\mu_n = A e^{i(\omega t - naq)}$$

naq — 第 n 个原子振动位相因子

$$\mu_{n-1} = A e^{i[\omega t - (n-1)aq]}$$

$$\mu_{n+1} = A e^{i[\omega t - (n+1)aq]}$$

得到

$$-m\omega^2 = \beta(e^{iaq} + e^{-iaq} - 2)$$

$$\omega^2 = \frac{4\beta}{m} \sin^2\left(\frac{aq}{2}\right)$$

格波方程 $\mu_n = Ae^{i(\omega t - naq)}$ $\omega^2 = \frac{4\beta}{m} \sin^2\left(\frac{aq}{2}\right)$

格波的波速 $v_p = \frac{\omega}{q}$ —— 波长的函数

$\omega \sim q$ —— 一维简单晶格中格波的色散关系，即振动频谱

格波的意义

连续介质波 $Ae^{i(\omega t - 2\pi \frac{x}{\lambda})} = Ae^{i(\omega t - qx)}$ 波数 $q = \frac{2\pi}{\lambda}$

—— 格波和连续介质波具有完全类似的形式

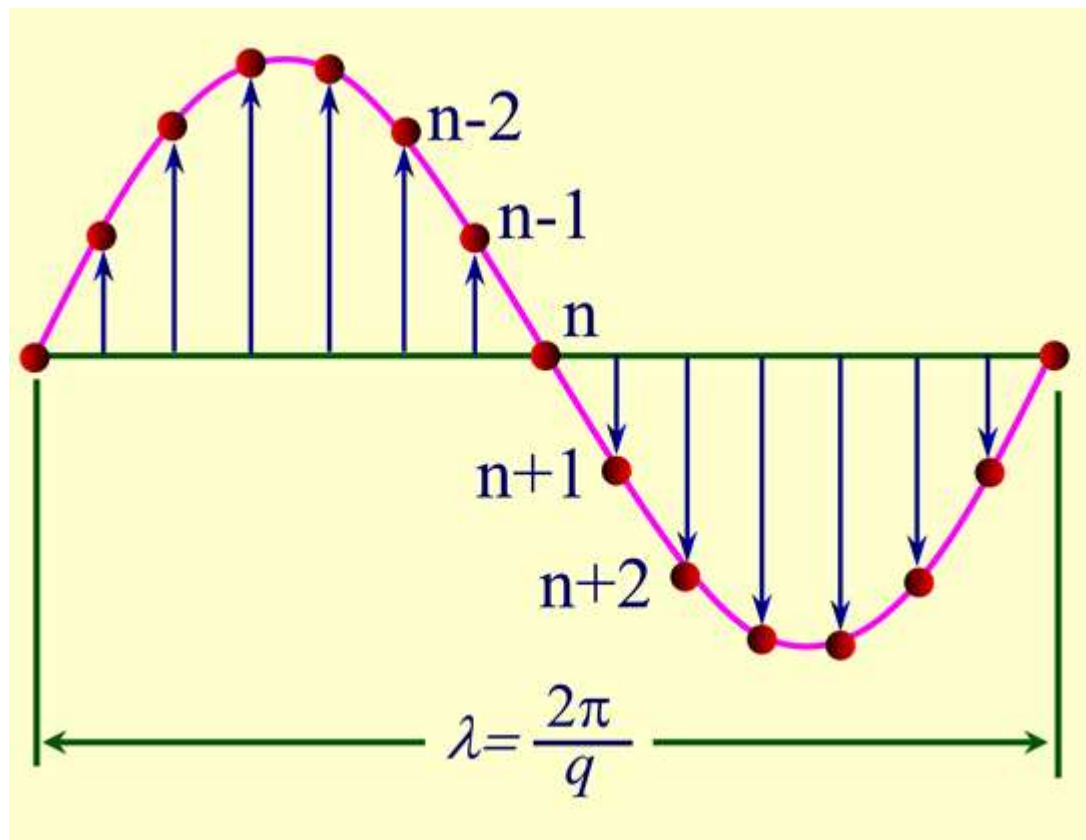
—— 一个格波表示的是所有原子同时做频率为 ω 的振动

$\mu_n = Ae^{i(\omega t - naq)}$ —— 简谐近似下，格波是简谐平面波

—— 格波的波形图

—— 向上的箭头代表原子沿X轴向右振动

—— 向下的箭头代表原子沿X轴向左振动

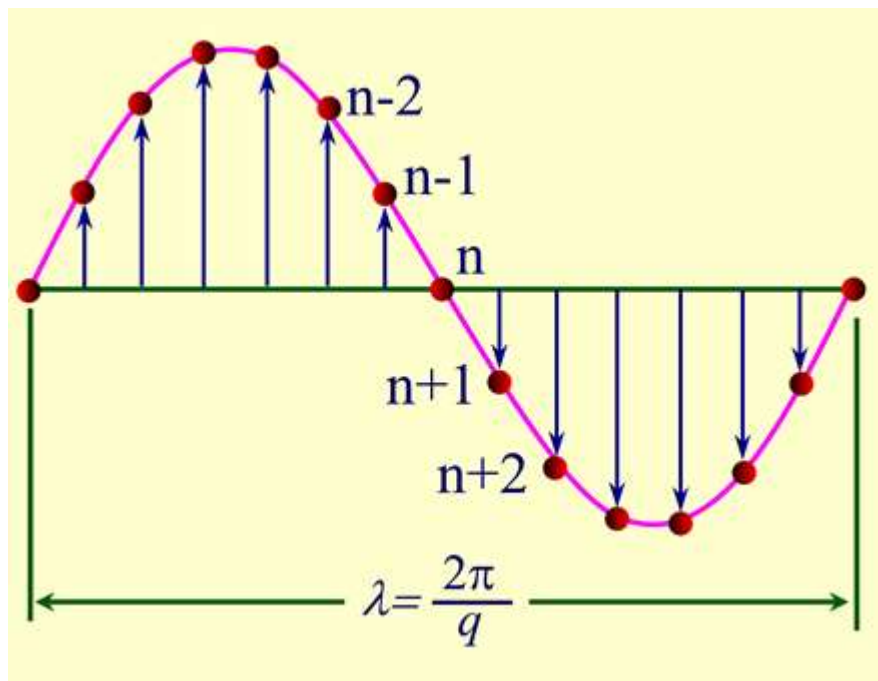


格波方程 $\mu_n = Ae^{i(\omega t - naq)}$

格波波长 $\lambda = \frac{2\pi}{q}$

格波波矢 $\frac{v}{q} = \frac{2\pi}{\lambda} \frac{v}{n}$

格波相速度 $v_p = \frac{\omega}{q}$



不同原子间位相差 $n'aq - naq = (n' - n)aq$

相邻原子的位相差 $(n+1)aq - naq = aq$

格波 $\mu_n = Ae^{i(\omega t - naq)}$

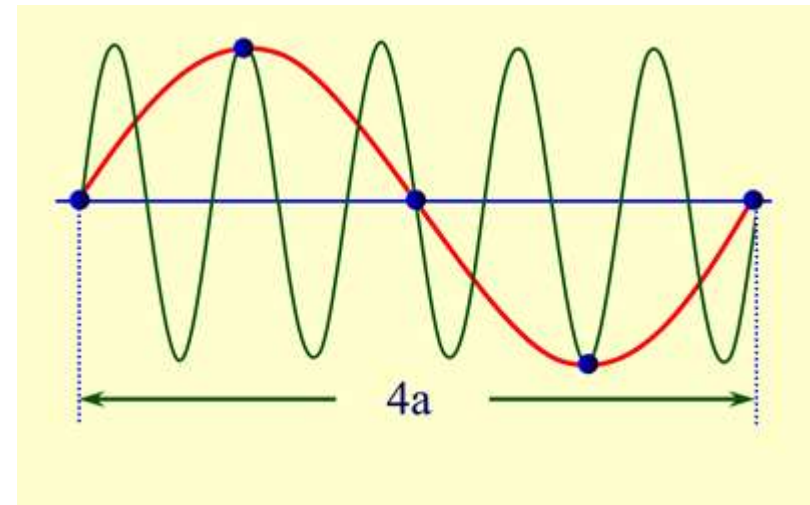
$$\omega^2 = \frac{4\beta}{m} \sin^2\left(\frac{aq}{2}\right)$$

波矢的取值和布里渊区

相邻原子位相差 $aq \Rightarrow 2\pi + aq$

—— 原子的振动状态相同

格波1(Red)波矢 $q_1 = \frac{2\pi}{4a} = \frac{\pi}{2a}$



相邻原子位相差 $aq_1 = \pi / 2$

格波2(Green)波矢 $q_2 = \frac{2\pi}{4a/5} = \frac{5\pi}{2a}$

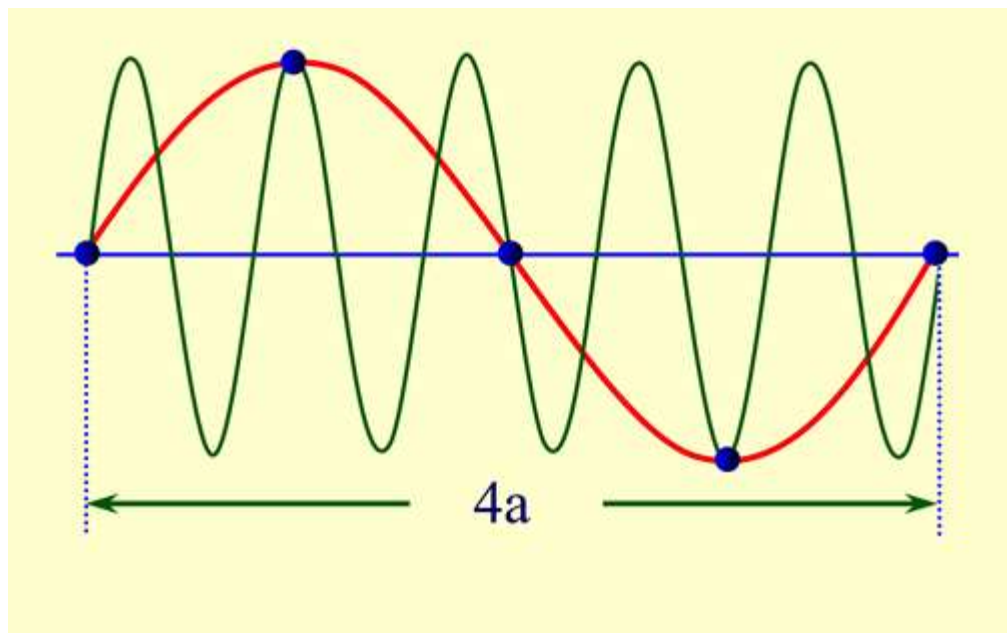
相邻原子的位相差 $aq_2 = 2\pi + \pi / 2$

$$aq_1 = \frac{\pi}{2} \qquad aq_2 = 2\pi + \frac{\pi}{2}$$

—— 两种波矢的格波中，
原子的振动完全相同

相邻原子的位相差

$$-\pi < aq \leq \pi$$



波矢的取值 $-\frac{\pi}{a} < q \leq \frac{\pi}{a}$ —— 第一布里渊区

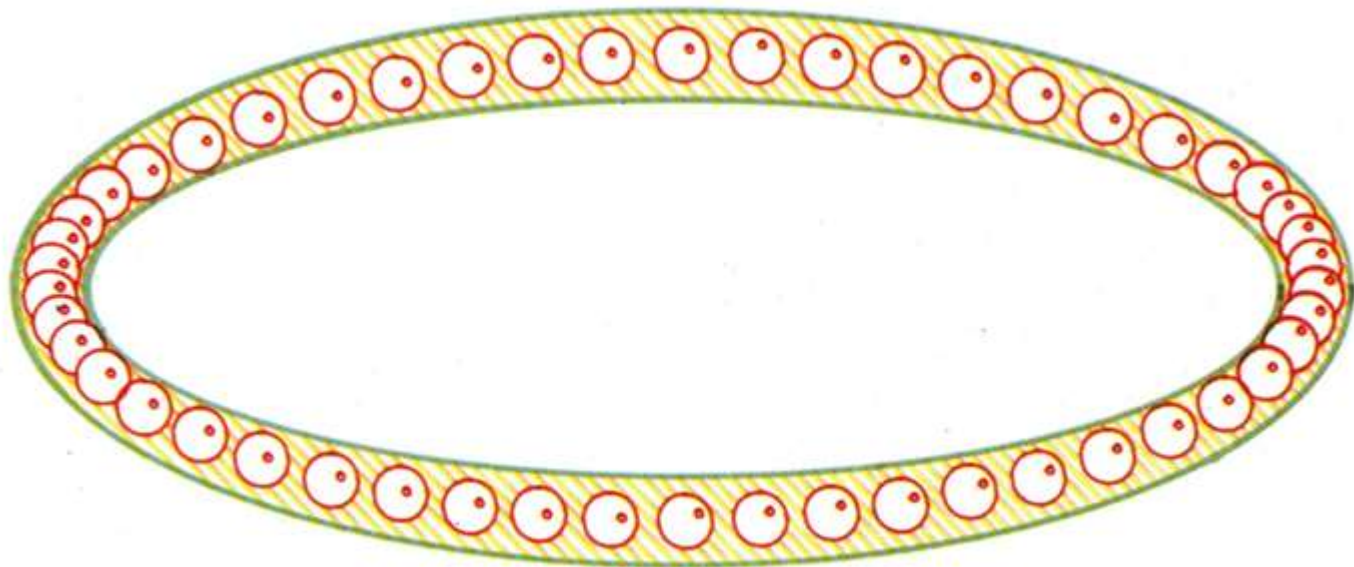
—— 只研究清楚第一布里渊区的晶格振动问题

—— 其它区域不能提供新的物理内容

玻恩—卡门（Born-Karman）周期性边界条件

—— 一维单原子晶格看作无限长，所有原子是等价的，每个原子的

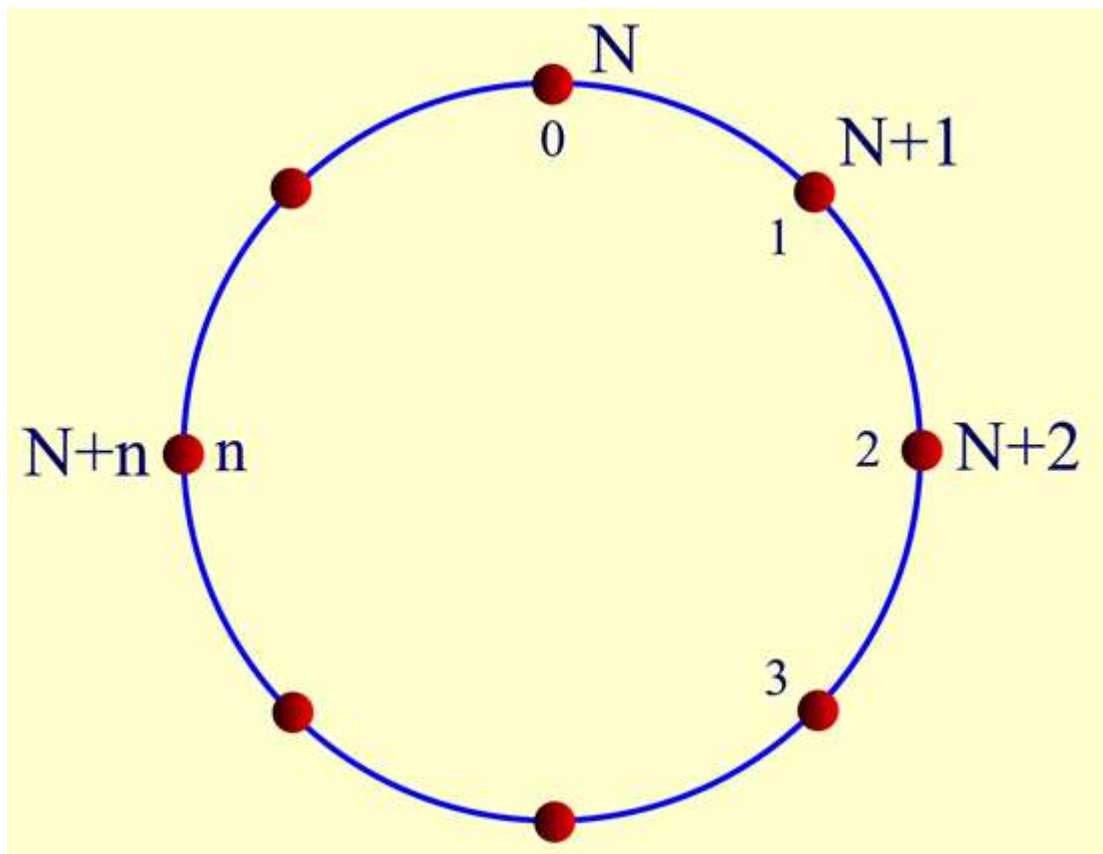
—— 实际的晶体为有限，形成的链不是无穷长，链两头的原子不能用中间原子的运动方程来描述



☒ N 个原子头尾相接形成一个环链，
保持了所有原子等价的特点

☒ N 很大，原子运动近似为直线运动

☒ 处理问题时要考虑到环链的循环性



设第n个原子的位移 μ_n

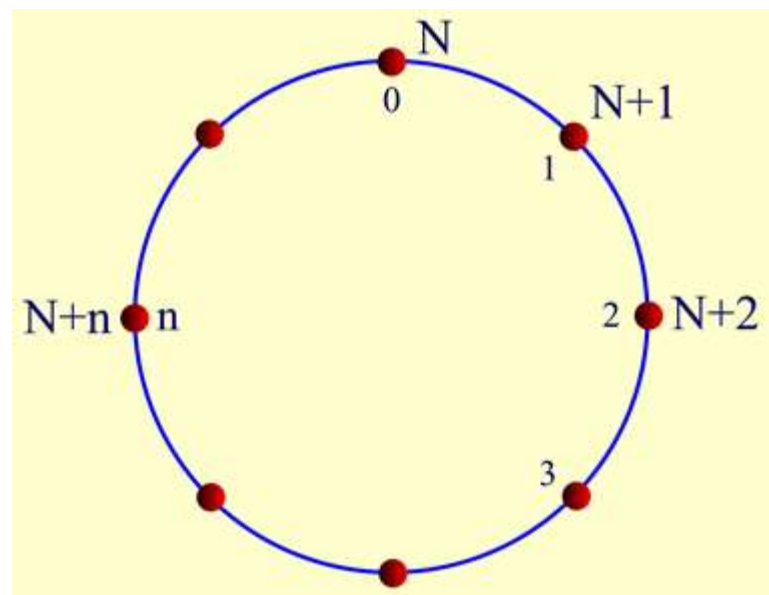
再增加N个原子之后，第N+n个原子的位移 μ_{N+n}

则有 $\mu_{N+n} = \mu_n$ $Ae^{i[\omega t - (N+n)aq]} = Ae^{i[\omega t - naq]}$

要求 $e^{-iNaq} = 1$ $Naq = 2\pi h$

$$q = \frac{2\pi}{Na} \times h \quad \text{—— } h \text{ 为整数}$$

波矢的取值范围 $-\frac{\pi}{a} < q \leq \frac{\pi}{a}$



$$h = -\frac{N}{2} + 1, -\frac{N}{2} + 2, -\frac{N}{2} + 3, \text{ L } 0, \text{ L } \frac{N}{2} - 2, \frac{N}{2} - 1, \frac{N}{2}$$