

Periodic Table of the Elements																	
1 H Hydrogen 1.008	2 He Helium 4.003															3 Li Lithium 6.941	4 Be Beryllium 9.012
5 Na Sodium 22.990	6 Mg Magnesium 24.305	7 Al Aluminum 26.982	8 Si Silicon 28.086	9 P Phosphorus 30.974	10 S Sulfur 32.06	11 Cl Chlorine 35.453	12 Ar Argon 39.948	13 K Potassium 39.098	14 Ca Calcium 40.078	15 Sc Scandium 44.956	16 Ti Titanium 47.88	17 V Vanadium 50.942	18 Cr Chromium 51.996	19 Mn Manganese 54.938	20 Fe Iron 55.845	21 Co Cobalt 58.933	22 Ni Nickel 58.693
23 Rb Rubidium 85.468	24 Sr Strontium 87.62	25 Y Yttrium 88.906	26 Zr Zirconium 91.224	27 Nb Niobium 92.906	28 Mo Molybdenum 95.95	29 Tc Technetium 98.907	30 Ru Ruthenium 101.07	31 Rh Rhodium 102.906	32 Pd Palladium 106.42	33 Ag Silver 107.868	34 Cd Cadmium 112.414	35 In Indium 114.818	36 Sn Tin 118.711	37 Sb Antimony 121.760	38 Te Tellurium 127.6	39 I Iodine 126.905	40 Xe Xenon 131.294
41 Cs Cesium 132.905	42 Ba Barium 137.328	43-47 La-Lu Lanthanides	48 Hf Hafnium 178.49	49 Ta Tantalum 180.948	50 W Tungsten 183.85	51 Re Rhenium 186.207	52 Os Osmium 190.23	53 Ir Iridium 192.22	54 Pt Platinum 195.08	55 Au Gold 196.967	56 Hg Mercury 200.59	57 Tl Thallium 204.383	58 Pb Lead 207.2	59 Bi Bismuth 208.980	60 Po Polonium [209]	61 At Astatine [210]	62 Rn Radon [222]
71 Fr Francium [223]	72 Ra Radium [226]	73-103 Actinides	74 Rf Rutherfordium [261]	75 Db Dubnium [262]	76 Sg Seaborgium [266]	77 Bh Bohrium [264]	78 Hs Hassium [277]	79 Mt Meitnerium [278]	80 Ds Darmstadtium [281]	81 Rg Roentgenium [280]	82 Cn Copernicium [285]	83 Nh Nihonium [286]	84 Fl Flerovium [289]	85 Mc Moscovium [288]	86 Lv Livermorium [293]	87 Ts Tennessine [294]	88 Og Oganesson [294]

Lanthanide Series	57 La Lanthanum 138.905	58 Ce Cerium 140.116	59 Pr Praseodymium 140.908	60 Nd Neodymium 144.243	61 Pm Promethium 144.913	62 Sm Samarium 150.36	63 Eu Europium 151.964	64 Gd Gadolinium 157.25	65 Tb Terbium 158.925	66 Dy Dysprosium 162.500	67 Ho Holmium 164.930	68 Er Erbium 167.259	69 Tm Thulium 168.934	70 Yb Ytterbium 173.055	71 Lu Lutetium 174.967
	89 Ac Actinium 227.028	90 Th Thorium 232.038	91 Pa Protactinium 231.036	92 U Uranium 238.029	93 Np Neptunium 237.048	94 Pu Plutonium 244.064	95 Am Americium 243.061	96 Cm Curium 247.070	97 Bk Berkelium 247.070	98 Cf Californium 251.080	99 Es Einsteinium [254]	100 Fm Fermium 257.095	101 Md Mendelevium 258.1	102 No Nobelium 259.101	103 Lr Lawrencium [262]
Actinide Series															
	Alkali Metal	Alkaline Earth	Transition Metal	Basic Metal	Semimetal	Nonmetal	Halogen	Noble Gas	Lanthanide	Actinide					

课程信息

- 第一次作业提交截止时间：3月10日 23:59pm
- 完成第一章课后测试（超星平台），截止时间3月10日23:59pm
- 第二次作业：
 - 1. 阅读黄昆《固体物理学》第二章2-1至2-5小节、第三章3-1至3-3小节，胡老师讲义2-1至2-5小节，并解释以下重要概念：离子键、共价键、金属性结合、范德瓦尔结合、电离能、亲合能、负电性、氢键、混合键。
 - 2. 书后习题2.3，3.3
 - 3. 画出固体中原子相互作用力 $f(r)$ 与原子间距 r 的关系，并在图中标明：
1) 平衡位置；2) 最大有效引力。

第二章

固体的结合

第二章 固体的结合

- 2.1：离子性结合
- 2.2：共价结合
- 2.3：金属性结合
- 2.4：范德瓦尔斯结合
- 2.5：元素和化合物结合的规律性

学习目的:

从晶体的几何对称性观点讨论了固体的分类!

很难直接看到晶体结构对其性能影响的物理本质

原子或离子间的相互作用 或 结合的性质 与固体材料的结构和物理、化学性质有密切关系，是研究固体材料性质的重要基础!

(物理本质:) 全部归因于静电吸引作用!

(规律性:) 晶体的结合决定于其组成粒子间的相互作用 → 化学键 → 由结合能及结合力来反映!

晶体结合能的普遍规律

晶体的结合能就是将自由的原子(离子或分子)结合成晶体时所释放的能量。

$$E_b = E_N - E_0$$

E_0 是晶体的总能量， E_N 是组成该晶体的 N 个原子在自由状态时的总能量， E_b 即为晶体的结合能。

原子间的相互作用力 $\left\{ \begin{array}{l} \text{吸引力—— 库仑引力} \\ \text{排斥力——} \left\{ \begin{array}{l} \text{库仑斥力} \\ \text{泡利原理引起} \end{array} \right. \end{array} \right.$

相互作用势能

$$u(r) = -\frac{A}{r^m} + \frac{B}{r^n} \quad f(r) = -\frac{du(r)}{dr}$$

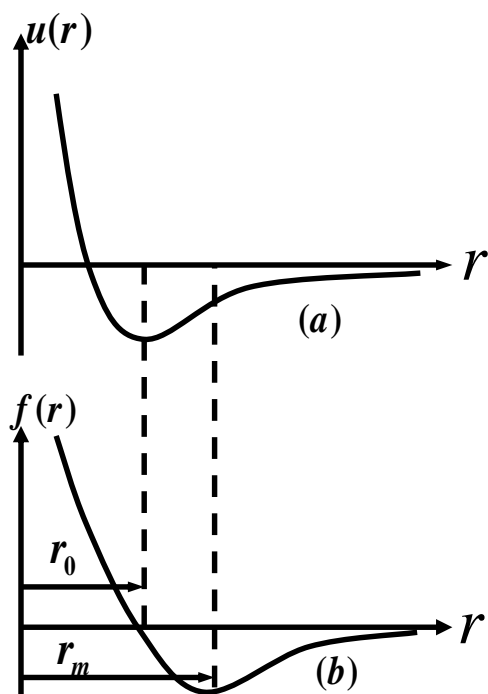
r ——两原子间的距离； A 、 B 、 m 、 $n > 0$,

$$-\frac{A}{r^m} \text{ —— 吸引能} \quad + \frac{B}{r^n} \text{ —— 排斥能}$$

假设相距无穷远的两个自由原子间的相互作用能为零，
相互作用力为零。

(a)相互作用势能和原子间距的关系

(b)相互作用力和原子间距的关系



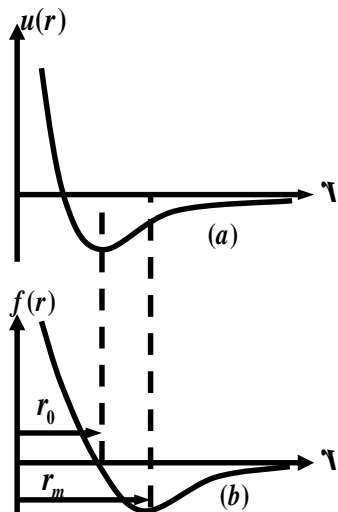
$r < r_0, f(r) > 0$, 斥力

$r > r_0, f(r) < 0$, 引力

$r = r_0, f(r) = 0, u(r)_{\min}$

$r = r_m, f(r_m) \rightarrow$ 最大有效引力

两原子间的相互作用力 $f(r) = -\frac{du(r)}{dr}$



$$-\left(\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}r}\right)_{r=r_0} = 0 \Rightarrow r_0$$

(r_0 平衡时原子间最近邻的距离。)

$$\left(\frac{\mathrm{d}^2u}{\mathrm{d}r^2}\right)_{r_0} > 0$$

($r=r_0$ 处相互作用能有最小值。)

$$u(r) = -\frac{A}{r^m} + \frac{B}{r^n}$$

$$\left(\frac{\mathrm{d}^2u}{\mathrm{d}r^2}\right) = \frac{m(m+1)(n-m)A}{(m+1)r_0^{m+2}} > 0$$

可知 $n > m$ ，排斥作用是短程的。

$$\left(\frac{df}{dr}\right) = -\left(\frac{d^2u}{dr^2}\right)_{r_m} = 0 \Rightarrow r = r_m, f(r_m) \rightarrow \text{最大有效引力}$$

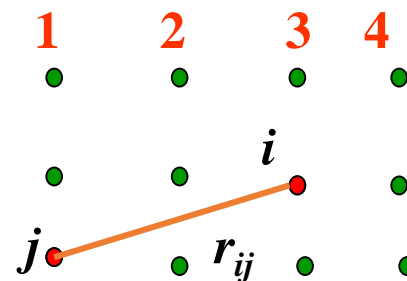
晶体总的相互作用能

设晶体中第*i*个原子与第*j*个原子之间的相互作用势能为 $u(r_{ij})$,

第*i*个原子与晶体中所有其它原子的相互作用势能为：

$$u_i = \sum_{j=1}^N u(r_{ij})$$

则由*N*个原子组成的晶体的总的相互作用势能为：



$$u(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N u_i = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N u(r_{ij})$$

因为晶体中原子数很多，因此晶体表面原子与晶体内部原子的差别可以忽略，上式近似为：

$$U(r) = \frac{N}{2} u_i = \frac{N}{2} \sum_{j=1}^N u(r_{ij})$$

$U(r) \left\{ \begin{array}{l} \text{原子数目} \\ \text{原子间距} \end{array} \right\}$ 晶体体积的函数 $U(v)$

若取 $E_N=0$ ，则晶体的结合能：

$$E_b = E_N - E_0 = -E_0 = -U(r_0)$$

§ 2.1 离子性结合

I 族碱金属元素 —— Li、Na、K、Rb、Cs

VII 族的卤素元素 —— F、Cl、Br、I

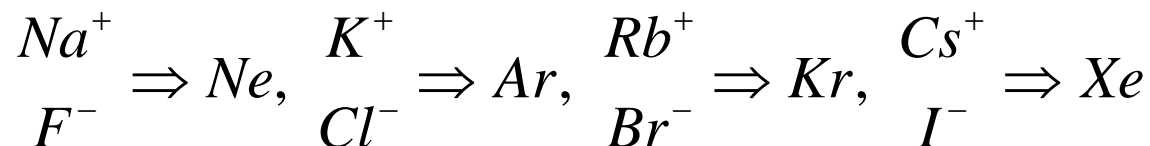
结合为离子晶体 —— NaCl, CsCl等

半导体材料 —— CdS、ZnS

1. 离子晶体结合的特点

CsCl晶体 —— Cs原子失去电子, Cl获得电子, 形成离子键

—— 离子为结合单元, 电子分布高度局域在离子实的附近, 形成稳定的球对称性的电子壳层结构



☒ 离子晶体的模型：正、负离子——刚球

☒ 离子晶体结合力

—— 库仑吸引力作用

—— 排斥力：靠近到一定程度，由于泡利不相容原理，两个离子的闭合壳层电子云的交迭产生强大的排斥力

—— 排斥力和吸引力相互平衡时，形成稳定的离子晶体

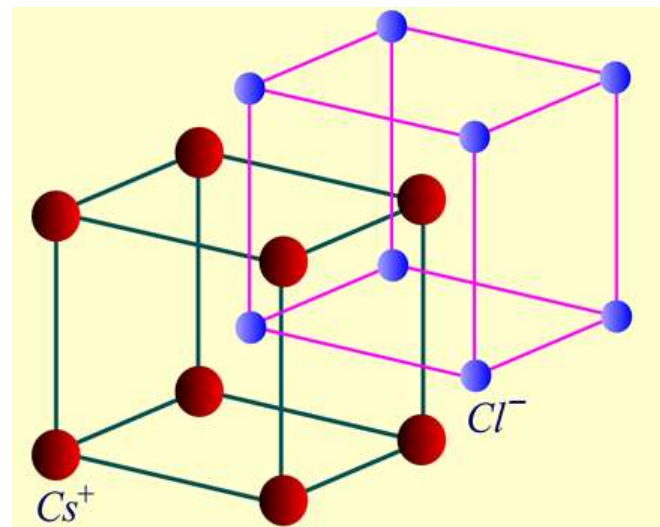
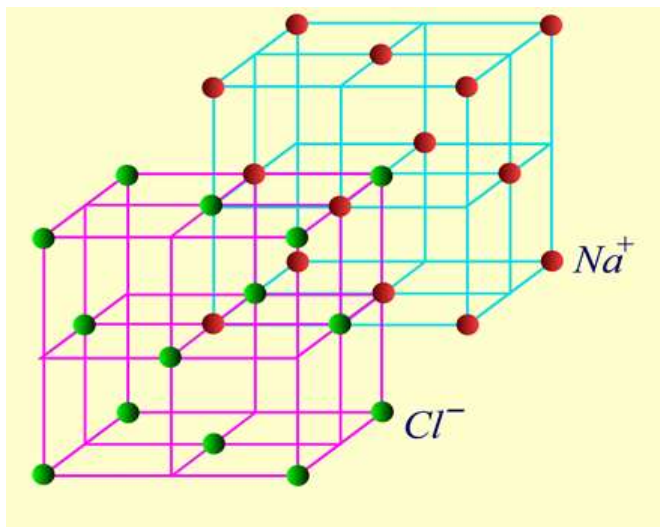
☒ 一种离子的最近邻离子为异性离子

☒ 离子晶体的配位数最多只能是8（例如CsCl晶体）

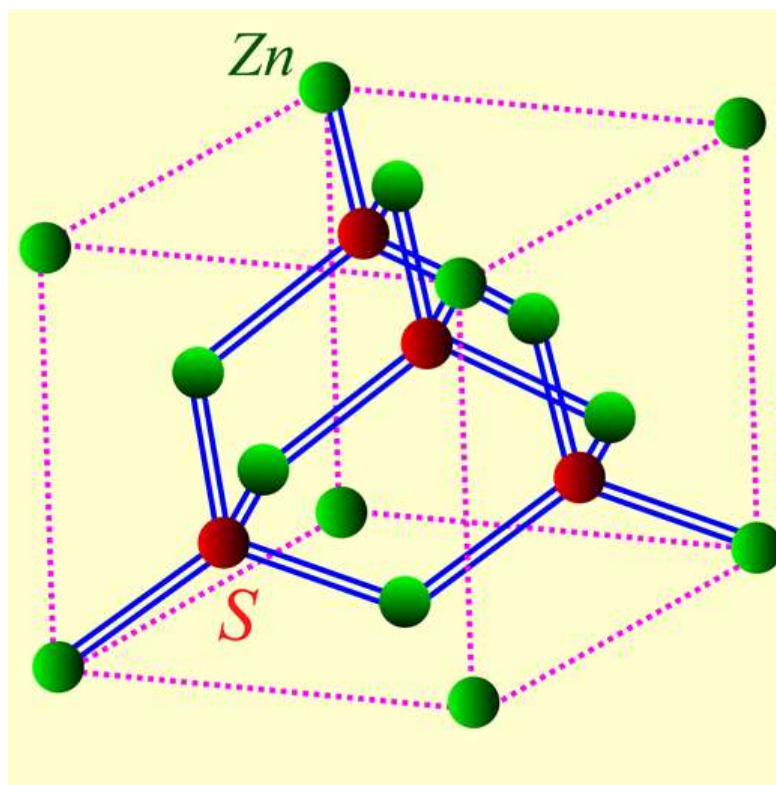
☒ 离子晶体结合的稳定性——导电性能差、熔点高、硬度高和膨胀系数小

氯化钠型 —— NaCl 、 KCl 、 AgBr 、 PbS 、 MgO (配位数6)

氯化铯型 —— CsCl 、 TlBr 、 TlI (配位数8)



离子结合成分较大的半导体材料ZnS等（配位数4）



2. 离子晶体结合的性质

1) 系统内能的计算

晶体内能 —— 所有离子相互吸引库仑能和重叠排斥能之和

以NaCl晶体为例， r —— 相邻正负离子的距离

☒ 一个正离子的平均库仑能

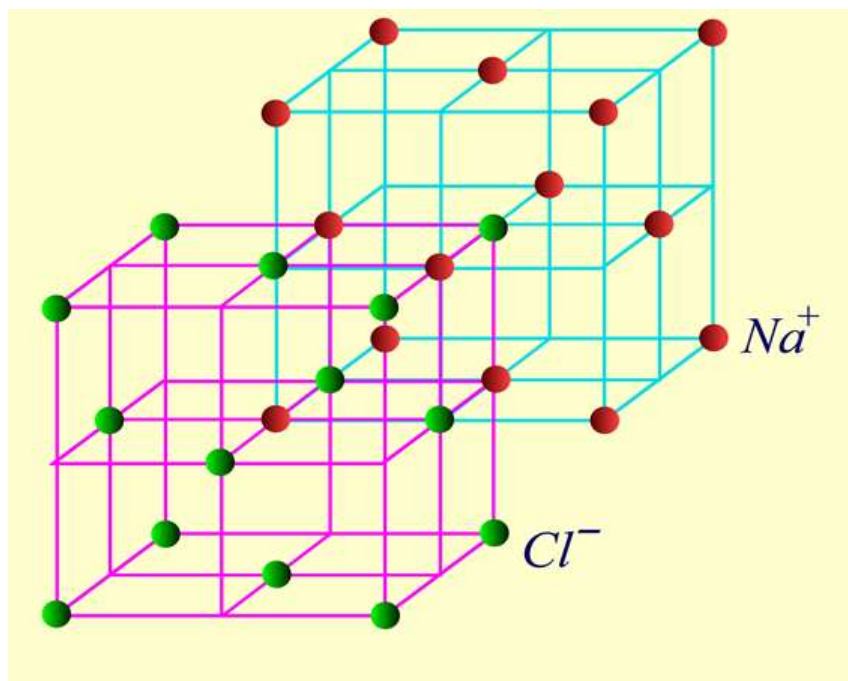
$$\frac{1}{2} \sum_{n_1, n_2, n_3}, \frac{q^2 (-1)^{n_1+n_2+n_3}}{4\pi\epsilon_0 (n_1^2 r^2 + n_2^2 r^2 + n_3^2 r^2)^{1/2}} \quad n_1, n_2, n_3$$

—— 正整数

—— 求和遍及所有正负离子

—— 因子1/2：库仑相互作用能为两个离子所共有

正离子的平均库仑能 $\frac{1}{2} \sum_{n_1, n_2, n_3} \frac{q^2 (-1)^{n_1+n_2+n_3}}{4\pi\epsilon_0 (n_1^2 r^2 + n_2^2 r^2 + n_3^2 r^2)^{1/2}}$



☒ 一个负离子的平均库仑能

$$\frac{1}{2} \sum_{n_1, n_2, n_3}, \frac{(-q)^2 (-1)^{n_1+n_2+n_3}}{4\pi\epsilon_0 (n_1^2 r^2 + n_2^2 r^2 + n_3^2 r^2)^{1/2}} \quad n_1, n_2, n_3$$

—— 求和遍及所有正负离子

—— 因子1/2：库仑相互作用能为两个离子所共有

☒ 一个原胞有两个离子，其原胞的能量

$$\sum_{n_1, n_2, n_3}, \frac{q^2 (-1)^{n_1+n_2+n_3}}{4\pi\epsilon_0 (n_1^2 r^2 + n_2^2 r^2 + n_3^2 r^2)^{1/2}}$$

$$\text{令 } \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 r} \sum_{n_1, n_2, n_3} \frac{(-1)^{n_1+n_2+n_3}}{(n_1^2 + n_2^2 + n_3^2)^{1/2}} = -\frac{\alpha q^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

$$-\alpha = \sum_{n_1, n_2, n_3} \frac{(-1)^{n_1+n_2+n_3}}{(n_1^2 + n_2^2 + n_3^2)^{1/2}} \quad \text{— } \alpha \text{ 马德隆常数}$$

取决于晶体的结构

几种常见的晶体晶格的马德隆常数

离子晶体	NaCl	CsCl	ZnS
马德隆常数	1.748	1.763	1.638

相邻两个离子因电子云有显著重叠时的排斥能

$$be^{-r/r_0} \quad \text{or} \quad \frac{b}{r^n}$$

NaCl —— 计近邻离子排斥作用，每个原胞平均排斥能

✉ 晶体中有N个原胞，系统的内能

$$U = N \left[-\frac{\alpha q^2}{4\pi\epsilon_0 r} + 6\frac{b}{r^n} \right] = N \left[-\frac{A}{r} + \frac{B}{r^n} \right]$$

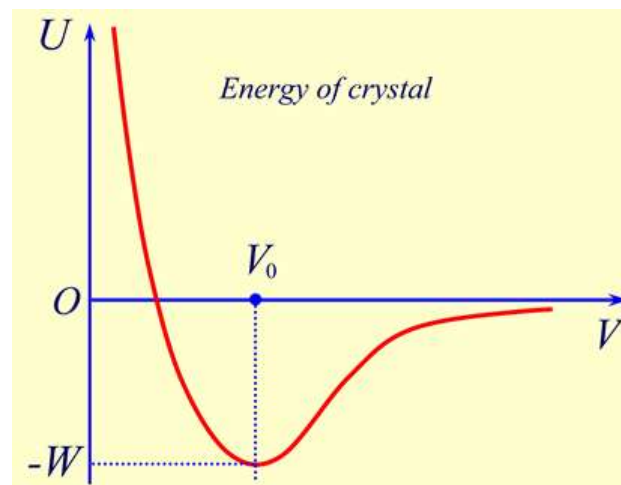
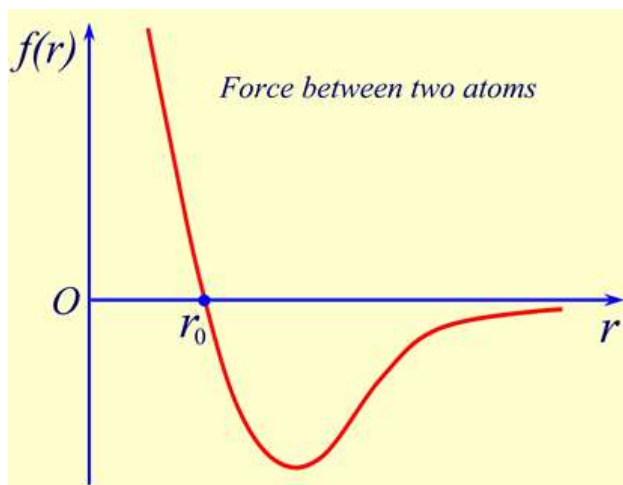
$$A = -\frac{\alpha q^2}{4\pi\epsilon_0}, \quad B = 6b$$

2) 平衡时晶体的体积和晶格常数

原子形成晶体以后，系统具有更低的能量

—— 如果分散周期性排列的原子构成的系统，其内能为零，形成晶体时内能降低，放出能量 W ，称 W 为结合能

– W —— 结合成晶体后系统的内能

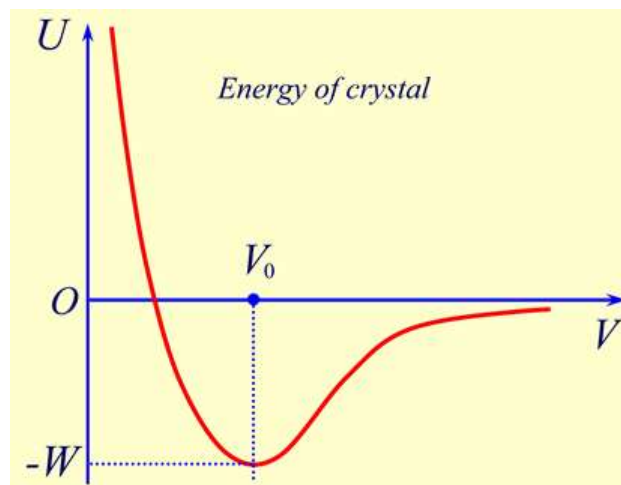


不考虑热效应，外界做功等于系统内能增量

$$-pdV = dU \quad p = -\frac{dU}{dV}$$

一般条件下，晶体只受大气压的作用，对晶体体积的影响很小

—— 如果已知晶体的内能，根据极值条件来确定晶体平衡时的体积和晶格常数



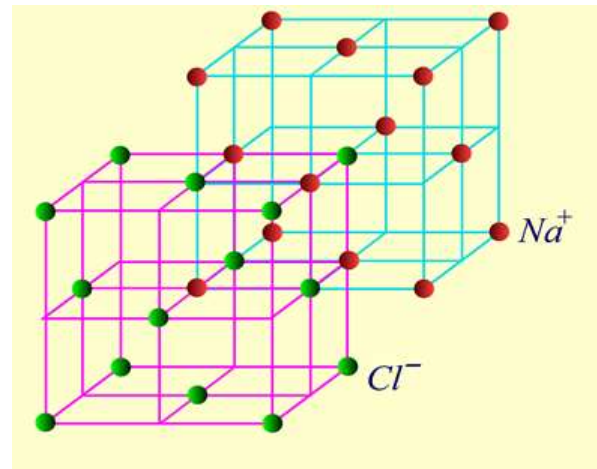
NaCl晶体的内能 $U = N[-\frac{A}{r} + \frac{B}{r^n}]$

晶格常数 $\left. \frac{dU}{dr} \right|_{r=r_0} = 0 \quad -\frac{A}{r_0^2} + \frac{nB}{r_0^{n+1}} = 0$

NaCl的晶格常数 $r_0 = \left(\frac{nB}{A}\right)^{\frac{1}{n-1}}$

NaCl原胞体积 $\frac{1}{4}a^3 = \frac{1}{4}(2r_0)^3$
 $= 2r_0^3$

NaCl晶体体积 $V_0 = 2Nr_0^3$



3) 晶体的体变模量和结合能

体变模量 $K = \frac{dp}{-dV/V}$ $p = -\frac{dU}{dV}$ $K = (V \frac{d^2U}{dV^2})$

平衡状态 $K = (V \frac{d^2U}{dV^2})_{V_0}$ $U = N[-\frac{A}{r} + \frac{B}{r^n}]$ $V_0 = 2Nr_0^3$

利用 $K = \frac{1}{18r_0} [-\frac{2A}{r_0^3} + \frac{n(n+1)B}{r_0^{n+2}}]$

$$\left. \frac{dU}{dr} \right|_{r=r_0} = 0 \quad -\frac{A}{r_0^2} + \frac{nB}{r_0^{n+1}} = 0 \quad A = -\frac{\alpha q^2}{4\pi\epsilon_0}$$

体变模量 $K = \frac{(n-1)\alpha q^2}{4\pi\epsilon_0 \times 18r_0^4}$

体变模量 $K = \frac{(n-1)\alpha q^2}{4\pi\epsilon_0 \times 18r_0^4}$

—— 实验测得的晶格常数 r_0 和体变模量 K ，
由上式可以确定排斥力中的参数 n

晶体的结合能 $W = -U(r_0) \quad U = N\left[-\frac{A}{r} + \frac{B}{r^n}\right]$

利用 $\left.\frac{dU}{dr}\right|_{r=r_0} = 0 \quad -\frac{A}{r_0^2} + \frac{nB}{r_0^{n+1}} = 0 \quad A = -\frac{\alpha q^2}{4\pi\epsilon_0}$

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

§ 2.2 共价结合

☒ 共价结合是靠两个原子各贡献一个电子 —— 形成共价键

☒ IV 族元素C (Z=6)、Si、Ge、Sn (灰锡)等晶体，属金刚石结构

☒ 共价键的现代理论 —— 以氢分子的量子理论为基础

—— 两个氢原子A和B，在自由状态下时，各有一个电子

—— 归一化波函数 ϕ_A and ϕ_B

单个原子中的电子的波函数 ϕ_A and ϕ_B

分别满足薛定谔方程

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_A\right)\phi_A = \varepsilon_A\phi_A$$
$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_B\right)\phi_B = \varepsilon_B\phi_B$$

V_A, V_B —— 原子核的库仑势

—— 当原子相互靠近，波函数交叠，形成共价键

—— 两个电子为两个氢原子所共有

描写其状态的哈密顿量

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 + V_{A1} + V_{A2} + V_{B1} + V_{B2} + V_{12}$$

—— 下标A和B代表两个原子，1和2代表两个电子

薛定谔方程 $H\psi = E\psi$

☒ 分子轨道法 (Molecular Orbital method ——
MO method) 简化处理

—— 忽略两个电子之间的相互作用 V_{12} ，简化为单电子问题

—— 假定两个电子总的波函数 $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_1(\vec{r})\psi_2(\vec{r})$

分子轨道波函数 $\psi_1(\mathbf{r}), \psi_2(\mathbf{r})$

满足薛定谔方程

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2 + V_{A1} + V_{B1}\right)\psi_1 = \varepsilon_1\psi_1$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_2^2 + V_{A2} + V_{B2}\right)\psi_2 = \varepsilon_2\psi_2$$

—— 单电子波动方程

两个等价的原子A和B $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \varepsilon_0$

选取分子轨道波函数为原子轨道波函数的线性组合

$$\psi_i(\mathbf{r}) = C_i[\phi_A(\mathbf{r}) + \lambda_i\phi_B(\mathbf{r})]$$

Linear Combination of Atomic Orbitals —— LCAO

分子轨道波函数 $\psi_i(\mathbf{r}) = C_i[\phi_A(\mathbf{r}) + \lambda_i\phi_B(\mathbf{r})]$

—— 变分计算待定因子 $\lambda = \pm 1$

—— 归一化常数

分子轨道波函数 $\psi_+ = C_+(\phi_A + \phi_B)$ *Bonding state*

$$\psi_- = C_-(\phi_A - \phi_B) \quad \textit{Antibonding state}$$

分子轨道波函数 $\psi_+ = C_+(\phi_A + \phi_B)$, $\psi_- = C_-(\phi_A - \phi_B)$

两种分子轨道
之间能量差别

$$\varepsilon_+ = \frac{\int \psi_+^* H \psi_+ d\mathbf{r}}{\int \psi_+^* \psi_+ d\mathbf{r}} = 2C_+^2 (H_{aa} + H_{ab})$$

$$\varepsilon_- = \frac{\int \psi_-^* H \psi_- d\mathbf{r}}{\int \psi_-^* \psi_- d\mathbf{r}} = 2C_-^2 (H_{aa} - H_{ab})$$

$$\varepsilon_+ < \varepsilon_-$$

$$H_{aa} = \int \phi_A^* H \phi_A d\mathbf{r} = \int \phi_B^* H \phi_B d\mathbf{r} \approx \varepsilon_0$$

$$H_{ab} = \int \phi_A^* H \phi_B d\mathbf{r} = \int \phi_B^* H \phi_A d\mathbf{r} < 0$$

$$\varepsilon_+ = \frac{\int \psi_+^* H \psi_+ d\mathbf{r}}{\int \psi_+^* \psi_+ d\mathbf{r}} = 2C_+^2 (H_{aa} + H_{ab})$$

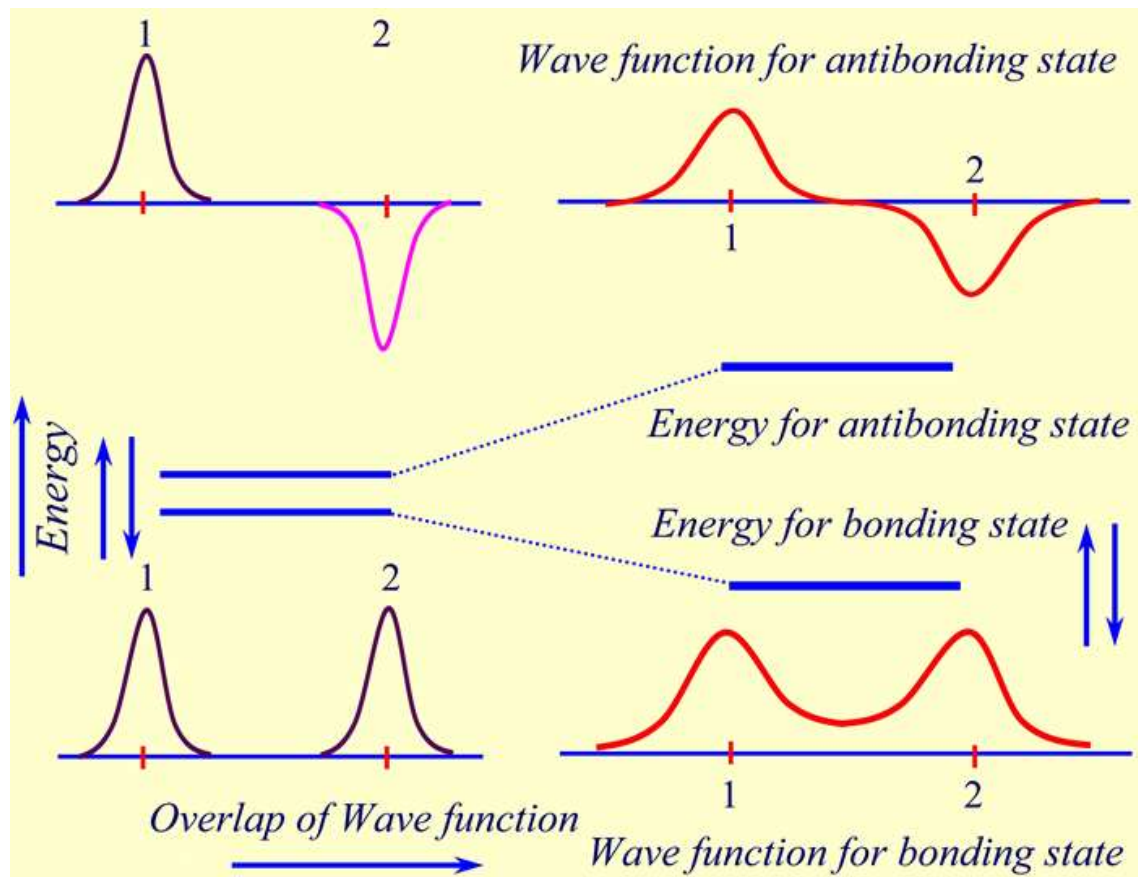
$$\varepsilon_- = \frac{\int \psi_-^* H \psi_- d\mathbf{r}}{\int \psi_-^* \psi_- d\mathbf{r}} = 2C_-^2 (H_{aa} - H_{ab})$$

$$\varepsilon_+ < \varepsilon_-$$

—— 负电子云与原子核之间的库仑作用，成键态能量相对于原子能级降低了，与此同时反键态的能量升高

—— 成键态上可以填充两个自旋相反的电子，使体系的能量下降，意味着有相互吸引的作用

分子轨道波函数 $\psi_+ = C_+(\phi_A + \phi_B)$, $\psi_- = C_-(\phi_A - \phi_B)$



共价键结合的两个基本特征 —— 饱和性和方向性

☒ 饱和性 —— 共价键形式结合的原子能形成的键的数目有一个最大值，每个键含有2个电子，分别来自两个原子

—— 共价键是由未配对的电子形成

—— 价电子壳层如果不到半满，所有电子都可以是不配对的，因此成键的数目就是价电子数目

—— 价电子壳层超过半满时，根据泡利原理，部分电子必须自旋相反配对，形成的共价键数目小于价电子数目

IV族 — VII族的元素共价键数目符合 $8 - N$ 原则

☒ 方向性 —— 原子只在特定的方向上形成共价键，各个共价键之间

根据共价键的量子理论，共价键的强弱取决于形成共价键的两个电子轨道相互交叠的程度

—— 一个原子在价电子波函数最大的方向上形成共价键

—— 对于金刚石中C原子形成的共价键，要用“轨道杂化”理论进行解释

原子 —— 6个电子， $1s^2$ ， $2s^2$ 和 $2p^2$ 。

—— 只有2个电子是未配对的

—— 而在金刚石中每个C原子和4个近邻C原子形成共价键

金刚石共价键
的基态由2s和
2p波函数的组
合构成

$$\psi_{h_1} = \frac{1}{2}(\phi_{2s} + \phi_{2p_x} + \phi_{2p_y} + \phi_{2p_z})$$

$$\psi_{h_2} = \frac{1}{2}(\phi_{2s} + \phi_{2p_x} - \phi_{2p_y} - \phi_{2p_z})$$

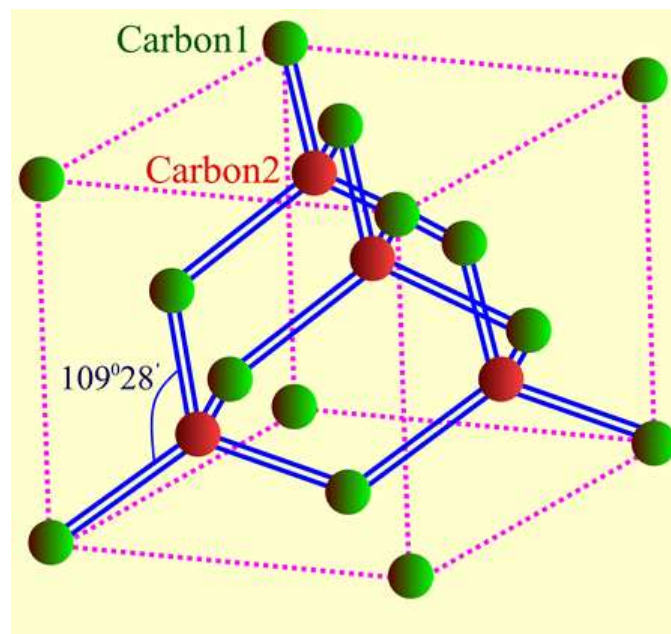
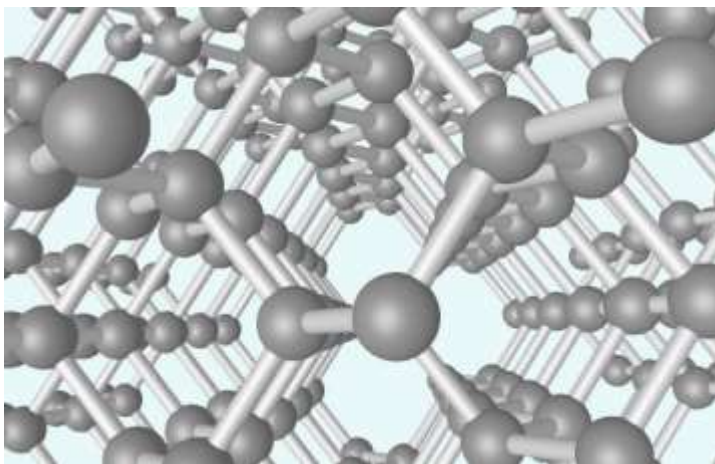
$$\psi_{h_3} = \frac{1}{2}(\phi_{2s} - \phi_{2p_x} + \phi_{2p_y} - \phi_{2p_z})$$

$$\psi_{h_4} = \frac{1}{2}(\phi_{2s} - \phi_{2p_x} - \phi_{2p_y} + \phi_{2p_z})$$

杂化轨道的特点 —— 电子云分别集中在四面体的4个顶角方向上，2个2s和2个2p电子都是未配对的，在四面体顶角方向上形成4个共价键

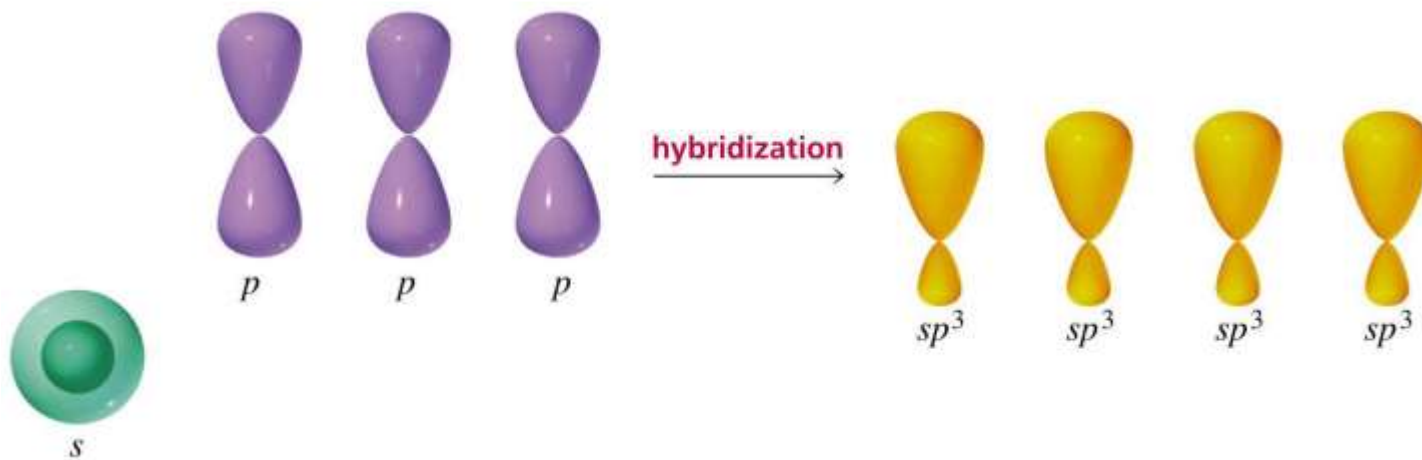
—— 两个键之间的夹角： $109^{\circ}28'$

Diamond



sp^3 杂化轨道

- 25% s 轨道 + 75% p 轨道 = sp^3 杂化轨道.
- 一个 s 轨道和三个 p 组合形成四个 sp^3 杂化轨道
- 一个 sp^3 杂化轨道的能量低于 p 轨道，高于 s 轨道



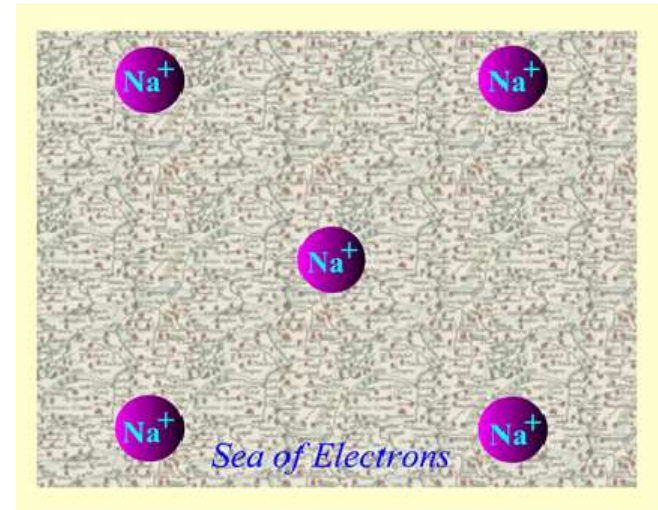
§ 2.3 金属性结合

I族、II族元素及过渡元素 —— 典型的金属晶体，最外层电子一般为1~2个

组成晶体时每个原子最外层电子为所有原子所共有

价电子 —— 电子云

原子实 —— 沉浸在电子云



电子云和原子实的作用 —— 库仑作用
体积越小电子云密度越高，库仑相互作用的能愈低，表现为原子聚合起来的作用

✉ 晶体的平衡 —— 依靠库仑作用力和一定的排斥力

排斥来自两个方面

- 体积减小，电子云的密度增大，电子的动能将增加
- 原子实相互接近到一定的距离时，它们的电子云发生显著的重叠，将产生强烈的排斥作用
- 金属性结合对原子的排列没有特殊的要求，容易造成原子排列的不规范性，使其具有很大的范性

§ 2.4 范德瓦耳斯结合

☒ VIII 族元素在低温时结合成的晶体 —— 非极性分子晶体

☒ 分子晶体的作用力

—— 惰性元素最外层8个电子，具有球对称的稳定封闭结构

—— 某一瞬时正负电中心不重合使原子呈现出瞬时偶极矩

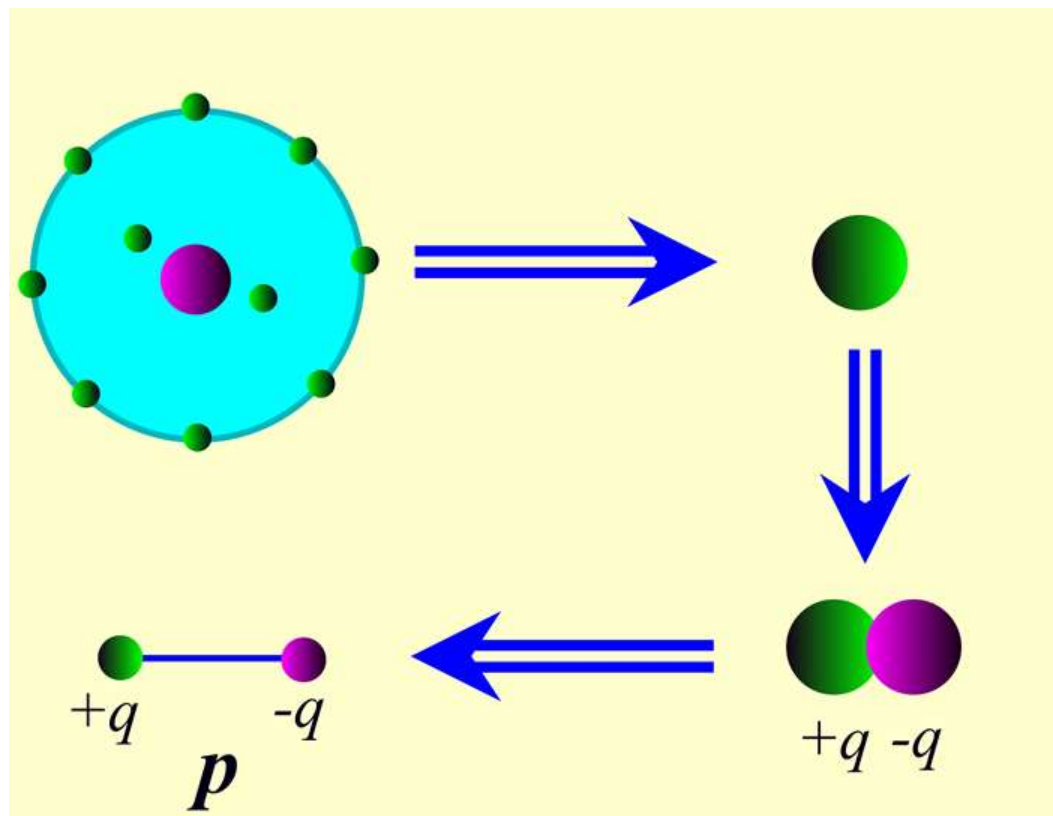
—— 使其它原子产生感应极矩

—— 非极性分子晶体依靠瞬时偶极矩的相互作用而结合

—— 作用力非常微弱

—— 1873年范德瓦耳斯(Van der Waals) 提出在实际气体分子中，两个中性分子间存在着“分子力”

原子呈现出瞬时偶极矩



—— 惰性元素具有球对称，结合时排列最紧密以使势能最低

—— Ne、Ar、Kr、Xe的晶体都是面心立方

—— 透明的绝缘体，熔点特低

—— 分别为24K、84K、117K和161K

☒ 两个惰性原子之间的相互作用势能

—— 两个相距为r的原子，原子中电子是对称分布

—— 偶极矩作用

设原子1的瞬时电偶极矩 \vec{p}_1

在r处产生的电场 $E \sim \frac{p_1}{r^3}$

原子1的电场 $E \sim \frac{p_1}{r^3}$

原子2在电场的作用下感应偶极矩 $p_2 = \alpha E$

—— α 原子的极化率

两个电偶极子之间的相互作用能 $\Delta E = \frac{p_1 p_2}{r^3} = \frac{\alpha p_1^2}{r^6}$

—— 作用能与 p_1 的平方成正比，对时间的平均值不为零

—— 力随距离增加下降很快，两个原子之间的相互作用很弱

两个原子的相互作用势能 $u(r) = -\frac{A}{r^6} + \frac{B}{r^{12}}$

—— B/r^{12} : 重叠排斥势能，A和B为经验参数，都是正数

两原子相互作用势能

$$u(r) = -\frac{A}{r^6} + \frac{B}{r^{12}}$$

引入新的参量 ε and σ $4\varepsilon\sigma^6 = A, 4\varepsilon\sigma^{12} = B$

相互作用势能 $u(r) = 4\varepsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6\right]$

—— 勒纳 - 琼斯 (Lennard-Jones)

势晶体总的势能 — N 个原子

$$U(r) = \frac{1}{2}N(4\varepsilon)\left[A_{12}\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - A_6\left(\frac{\sigma}{r}\right)^6\right]$$

—— 1/2因子: 相互作用能为两个原子共有

—— A_{12} 和 A_6 : 与晶格结构有关的求和项

晶体总的势能 $U(r) = \frac{1}{2} N(4\varepsilon) [A_{12} (\frac{\sigma}{r})^{12} - A_6 (\frac{\sigma}{r})^6]$

—— 非极性分子晶体的晶格常数、结合能和体变模量

晶格常数 $\left. \frac{dU}{dr} \right|_{r=r_0} = 0$

平衡状态体变模量 $K = (V \frac{d^2U}{dV^2})_{V_0}$

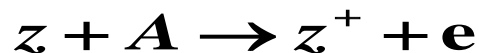
晶体的结合能 $W = -U(r_0)$

§ 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。

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

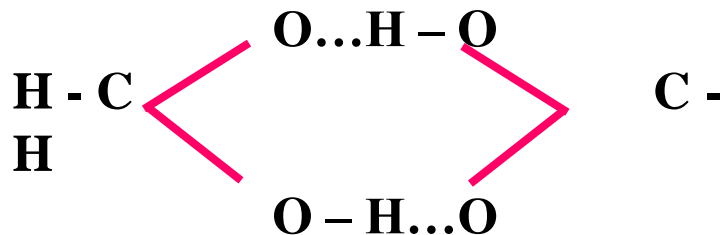
短键符号表示“—”

注：
 O 、 F 、 N 负电性较强。
 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：

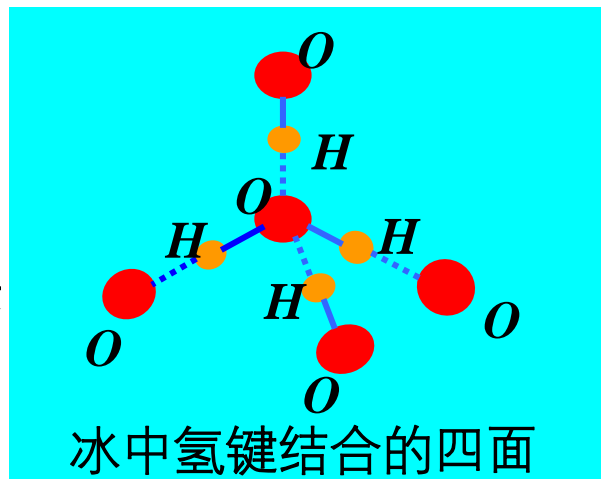
H_2O 晶体的键结构为 $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$
→ 第三个 O 原子向 H 靠近,受到已结合的两个 O 原子的负电排斥不能与 H 结合

★ 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

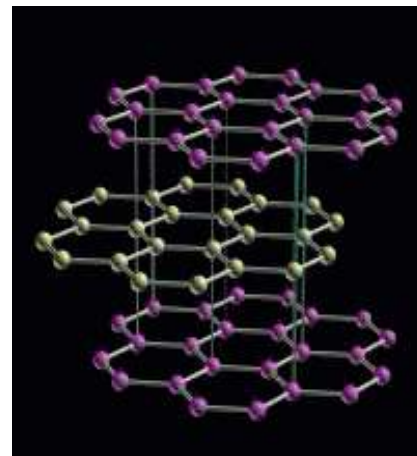
表明：氢键能使分子按特定的方向联系起来！



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

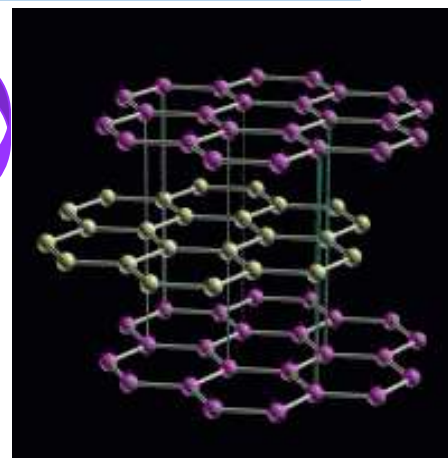
3. 层间：第三个 p_z 电子可沿层平面自由远动

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 >> 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！