

晶体结构

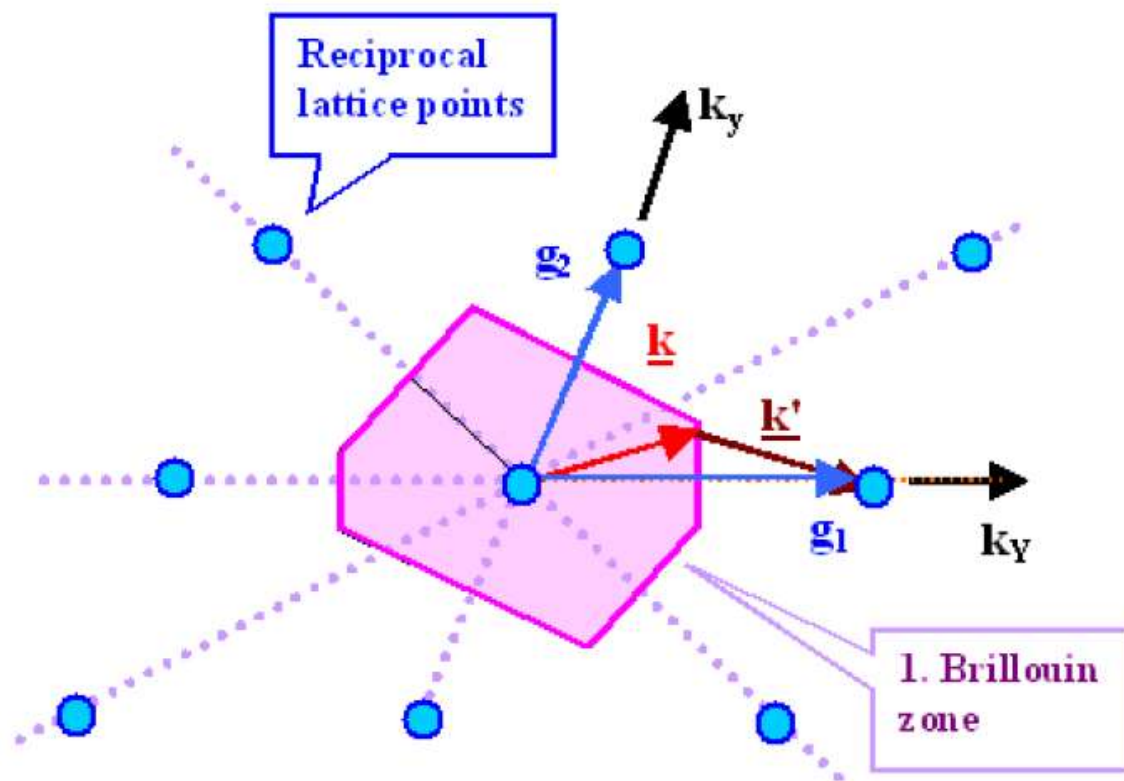
正格

1. $\vec{R}_n = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3$
2. 与晶体中原子位置相对应;
3. 是真实空间中点的周期性排列;
4. 线度量纲为[长度]

倒格

1. $\vec{K}_n = h'_1 \vec{b}_1 + h'_2 \vec{b}_2 + h'_3 \vec{b}_3$
2. 与晶体中一族晶面对应;
3. 是与真实空间相联系的傅里叶空间中点的周期性排列;
4. 线度量纲为[长度]⁻¹

任选一倒格点为原点，从原点向它的第一、第二、第三.....近邻倒格点画出倒格矢，并作这些倒格矢的中垂面，这些中垂面绕原点所围成的多面体称第一布里渊区，其“体积”为倒格子原胞体积 $\Omega^* = b_1 \cdot (b_2 \times b_3)$



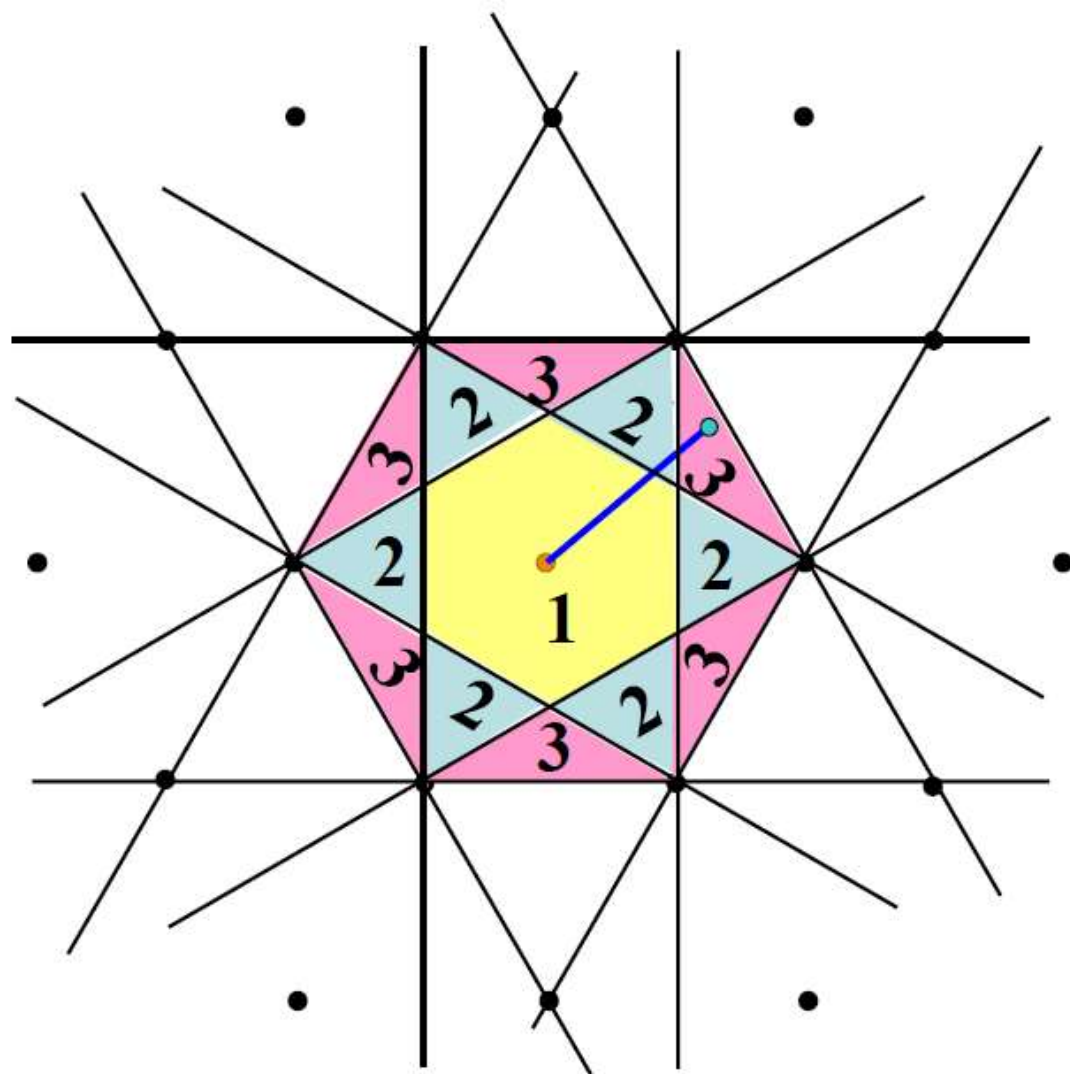
- ◆ 第一布里渊区又可表述为从原点出发，不与任何中垂面相交，所能达到的倒空间区域。第 n 个布里渊区则是从原点出发跨过 $(n-1)$ 个倒格矢中垂面所达到的区域；
- ◆ 各级布里渊区的体积相等。

布里渊区的边界面是倒格矢的垂直平分面

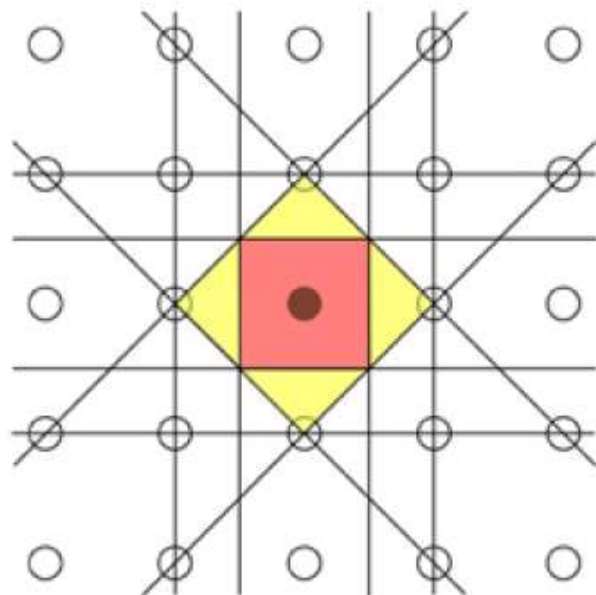
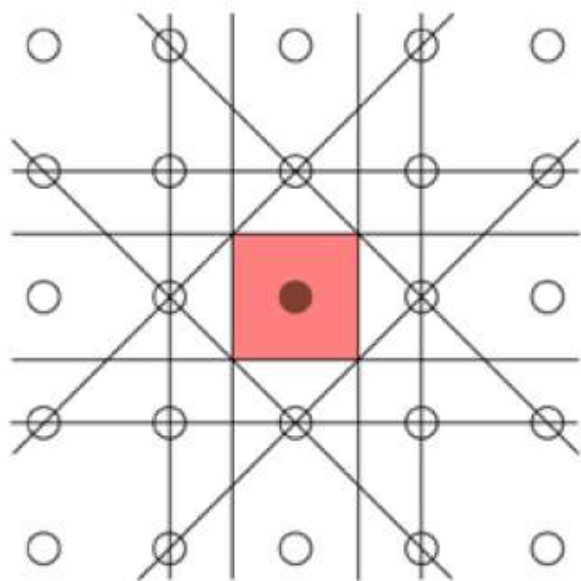
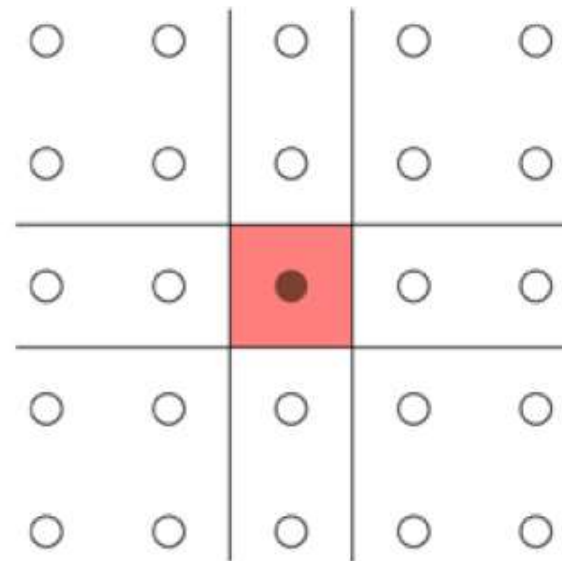
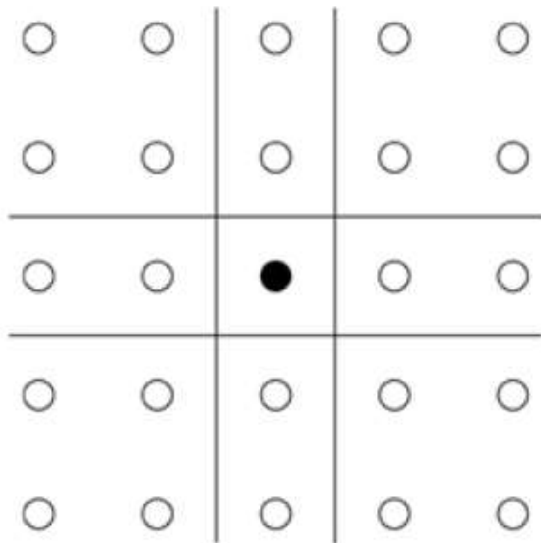
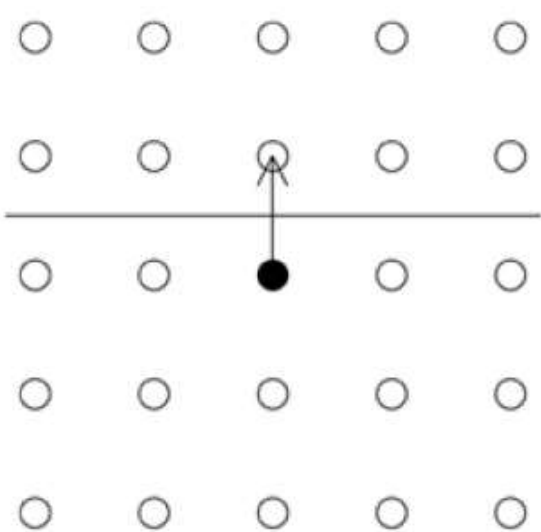
布里渊区的几何作图法：

- ❖ 根据晶体结构，作出该晶体的倒易空间点阵，任取一个倒格点为原点；
- ❖ 由近到远作各倒格矢的垂直平分面；
- ❖ 在 origin 周围围成一个包含原点在内的最小封闭体积，即为简约区或第一布里渊区。

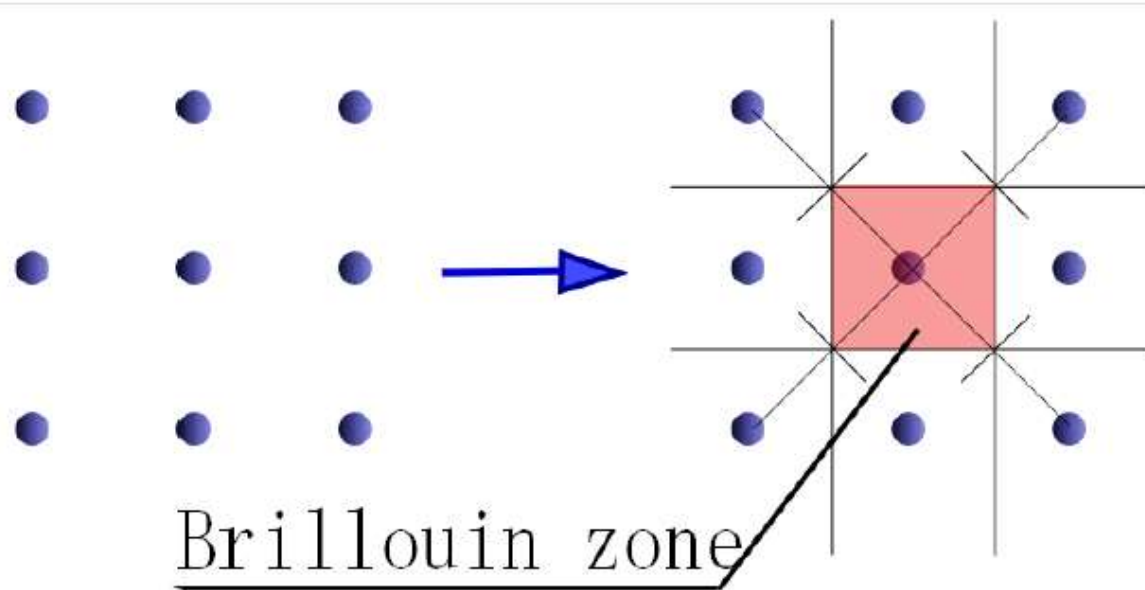
简约区就是倒易空间中的Wigner-Seitz原胞



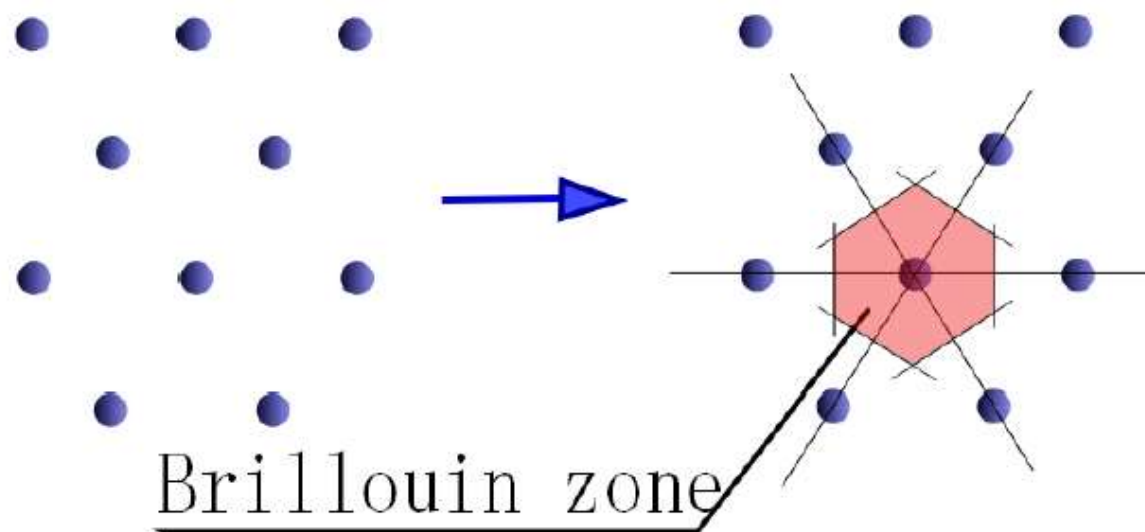
每个布里渊区的体积均相等，都等于第一布里渊区的体积，即倒格子原胞的体积 Ω_b

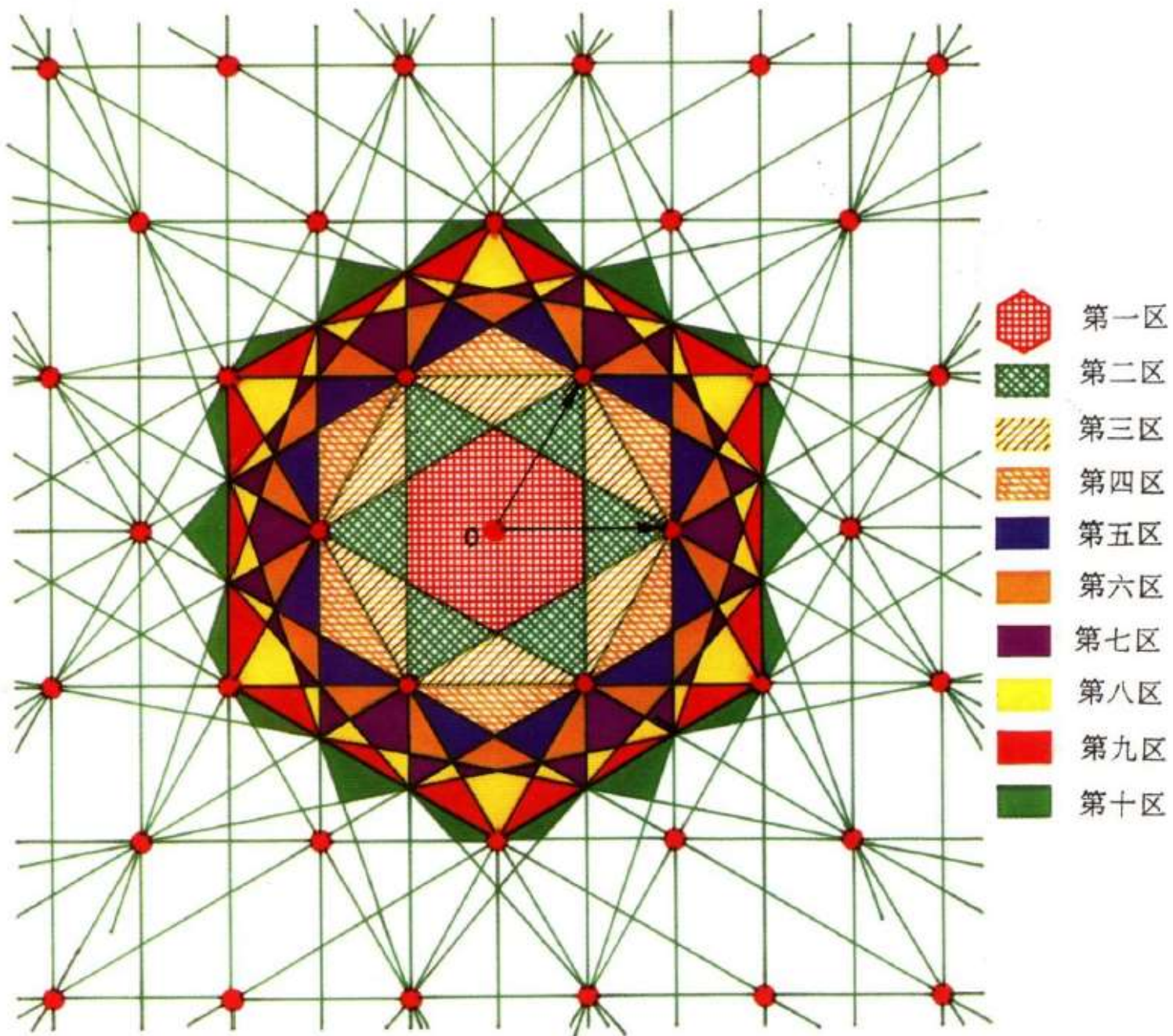


a)

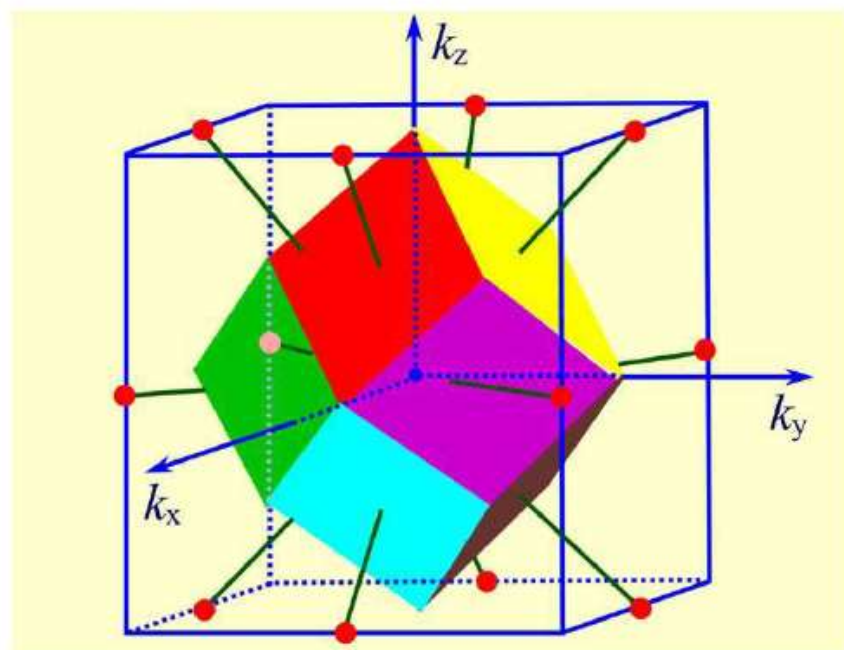
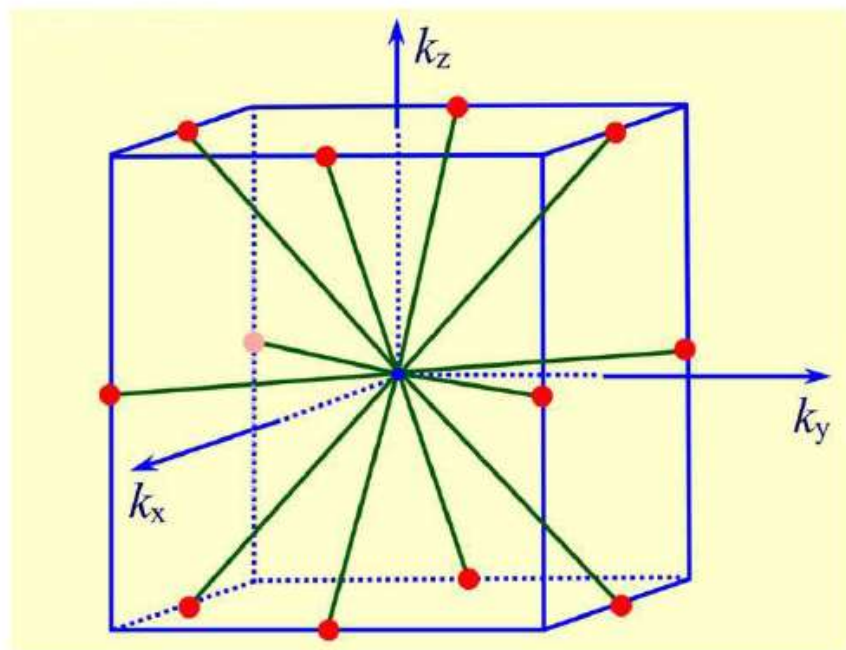


b)

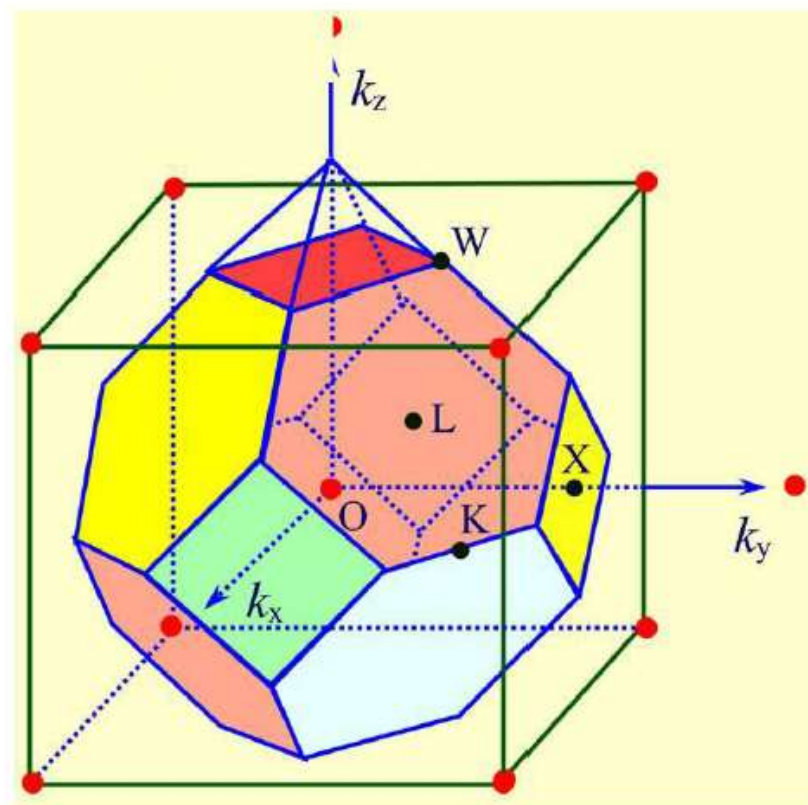
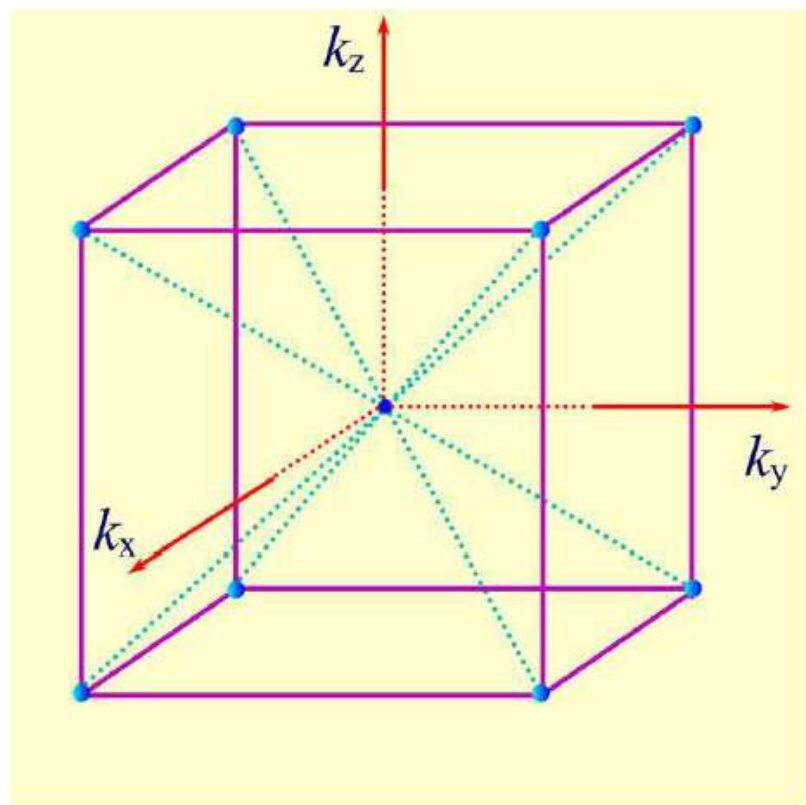




正格子	格常数	倒格子	格常数	简约区 (第一布里渊区)
sc	a	sc	$\frac{2\pi}{a}$	由6个{100}面围成的立方体
bcc	a	fcc	$\frac{4\pi}{a}$	由12个{110}面围成的正12面体
fcc	a	bcc	$\frac{4\pi}{a}$	由8个{111}面和6个{100}面围成的14面体



体心立方晶格的倒格子与简约区



面心立方晶格的倒格子与简约区

晶体表面相（扩展知识，不做要求）

对于晶体表面结构的研究表明，晶体表面的结构不完全是晶体内部相应结构的面的延续

晶体表面是晶体三维周期性结构和真空之间的过渡层，可以将它看作是特殊的相——表面相

晶体内部与表面平行的平面基矢 $\bar{a}_1 \text{ and } \bar{a}_2$

晶体表面二维晶格基矢 $\bar{a}_1^s \text{ and } \bar{a}_2^s$

这两族基矢有可能是不同的——表面的再构

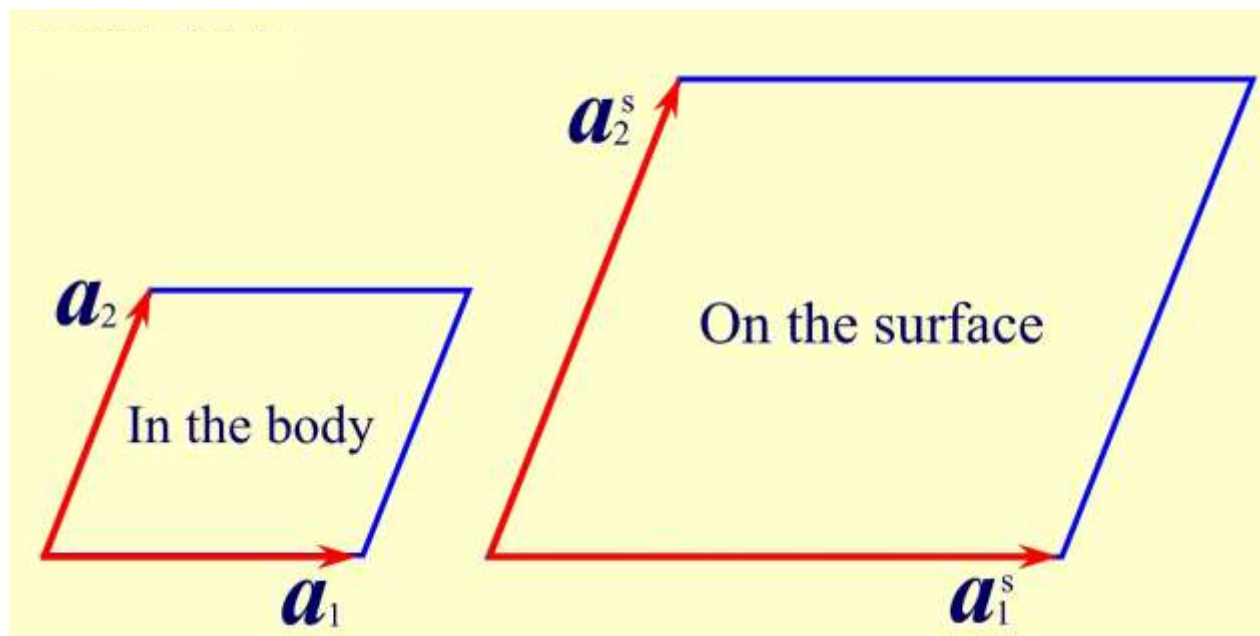
典型表面再构之一 —— $R(h_1, h_2, h_3)_{p \times q}$

$$\vec{a}_1 // \vec{a}_1^s \text{ and } \vec{a}_2 // \vec{a}_2^s; \quad \vec{a}_1^s = p\vec{a}_1 \text{ and } \vec{a}_2^s = q\vec{a}_2$$

R —— 晶体材料 **$h_1 h_2 h_3$** —— 晶体表面平面的密勒指数

$Si(111)_{7 \times 7}$

—— 硅 (111) 表面原子排列的周期为体内相应平面的7倍



典型表面再构之二 —— $R(h_1, h_2, h_3)_{p \times q - Q}$

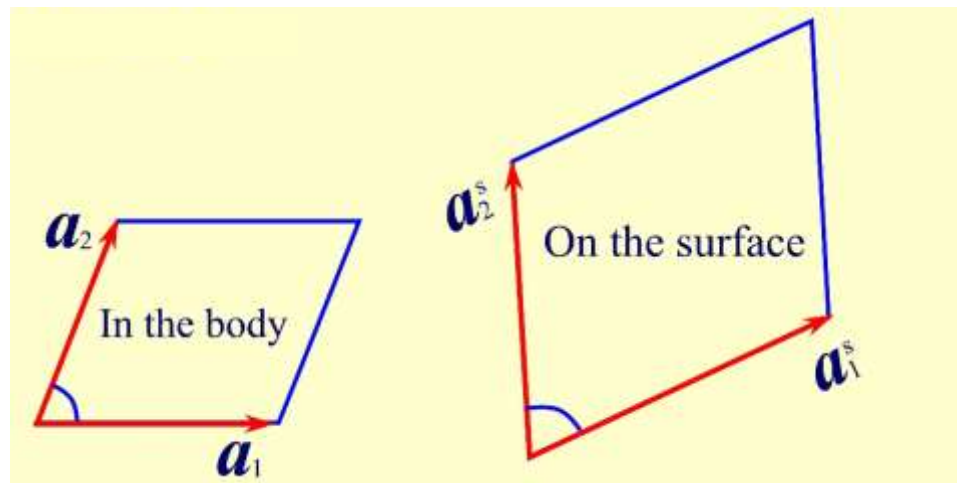
No $\vec{a}_1 // \vec{a}_1^s$ and $\vec{a}_2 // \vec{a}_2^s$

$\angle \vec{a}_1, \vec{a}_2 = \angle \vec{a}_1^s, \vec{a}_2^s$

例如 $Ni(100)_{\sqrt{2} \times \sqrt{2} - 45^\circ (S)}$

—— 其中S为表面吸附原子

—— 不同的方法可以获得不同的再构表面，表面的再构现象与表面原子的驰豫、原子的吸附有关，通常可由低能电子衍射(LEED)获得表面再构的几何规律



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

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

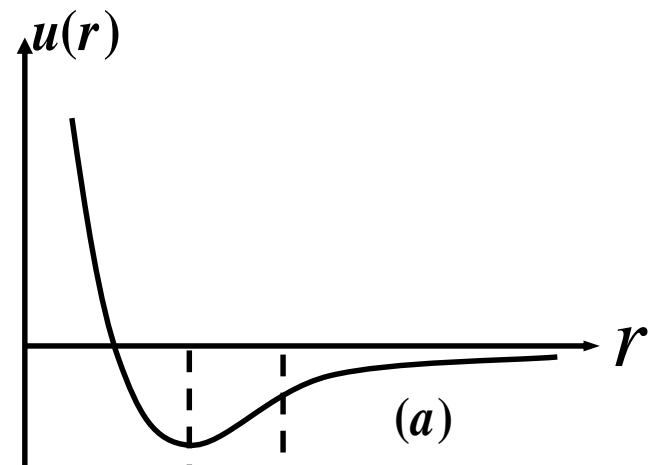
r ——两原子间的距离； A 、 B 、 m 、 $n > 0$,

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

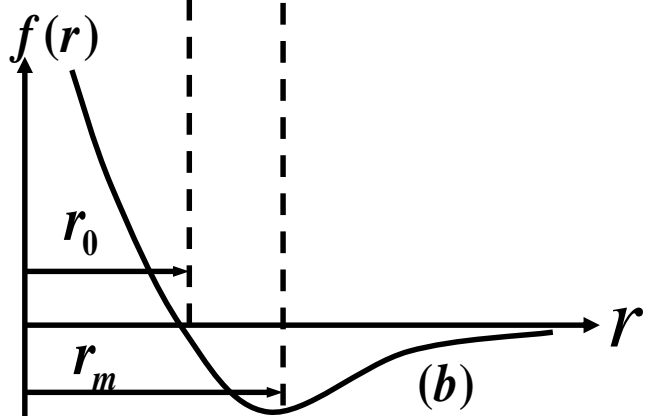


$r < r_0, f(r) > 0$, 斥力

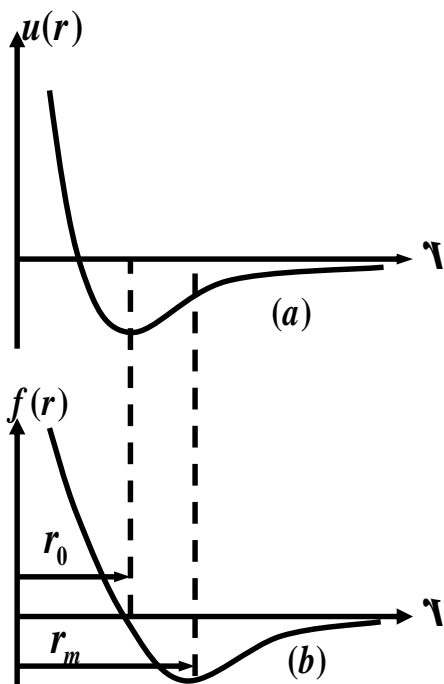
$r > r_0, f(r) < 0$, 引力

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

$r = r_m, f(r_m) \rightarrow$ 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。)

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

($r=r_0$ 处相互作用能有最小值。)

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

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

可知 $n > m$ ，排斥作用是短程的。

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

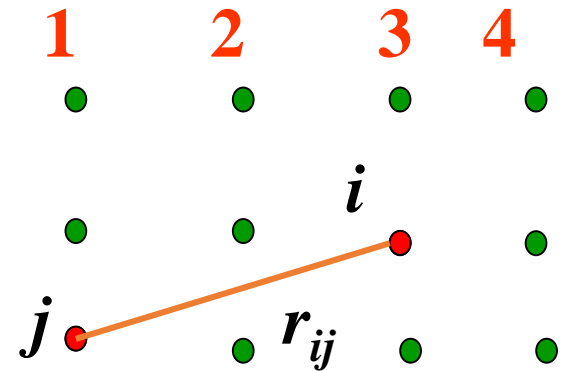
晶体总的相互作用能

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

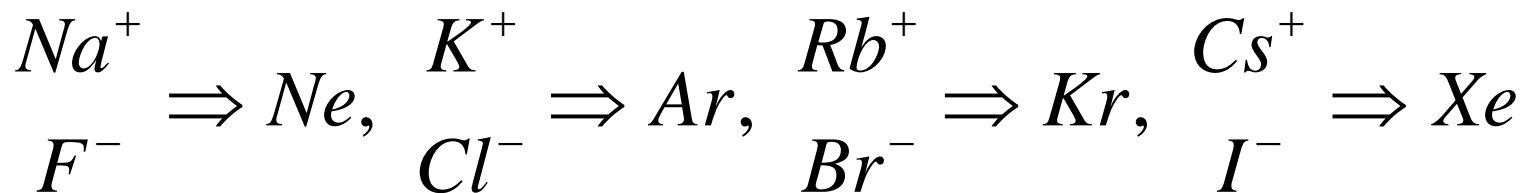
结合为离子晶体 —— NaCl, CsCl等

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

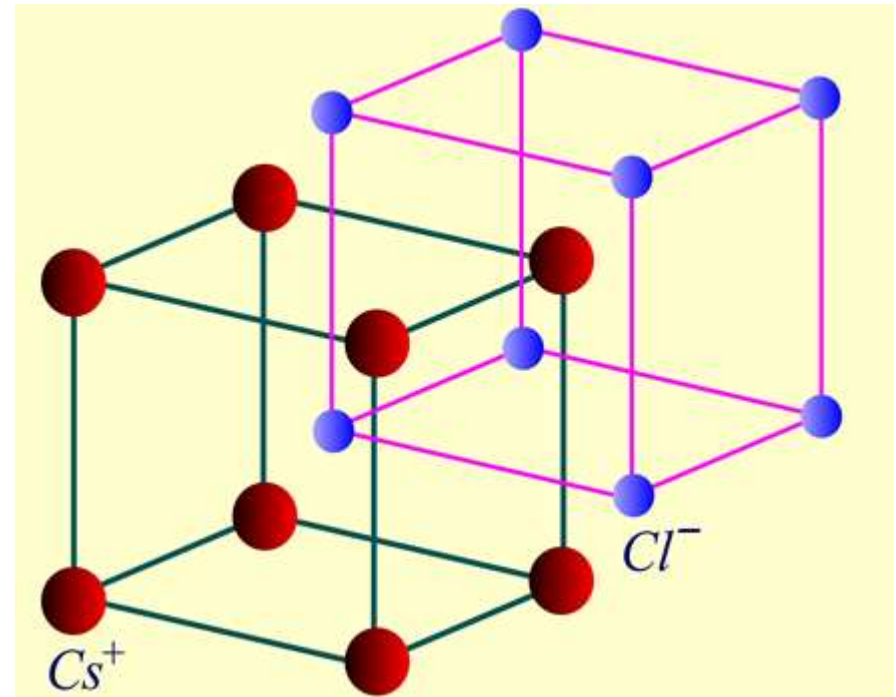
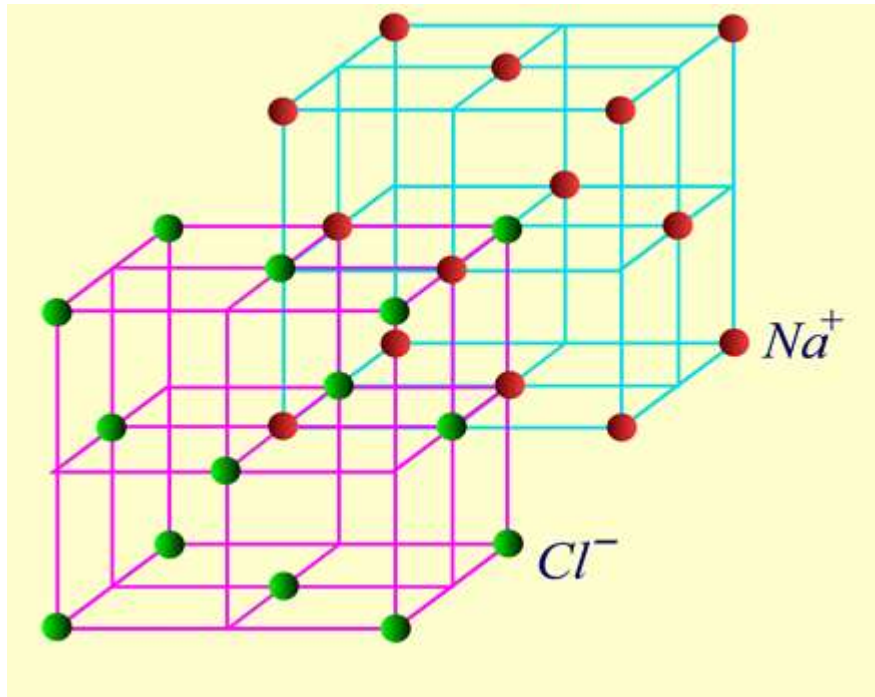
☒ 一种离子的最近邻离子为异性离子

☒ 离子晶体的配位数最多只能是8（例如CsCl晶体）

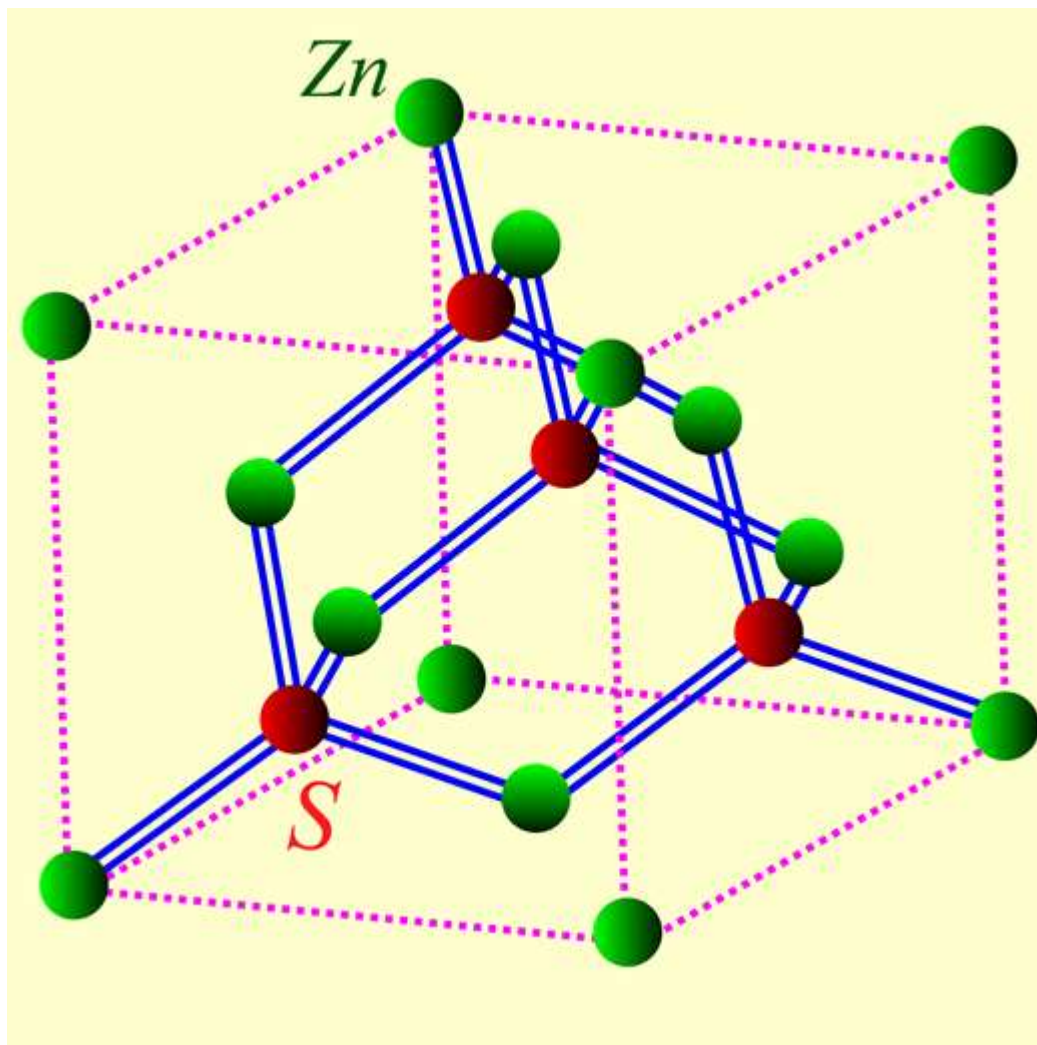
☒ 离子晶体结合的稳定性——导电性能差、熔点高、硬度高和膨胀系数小

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

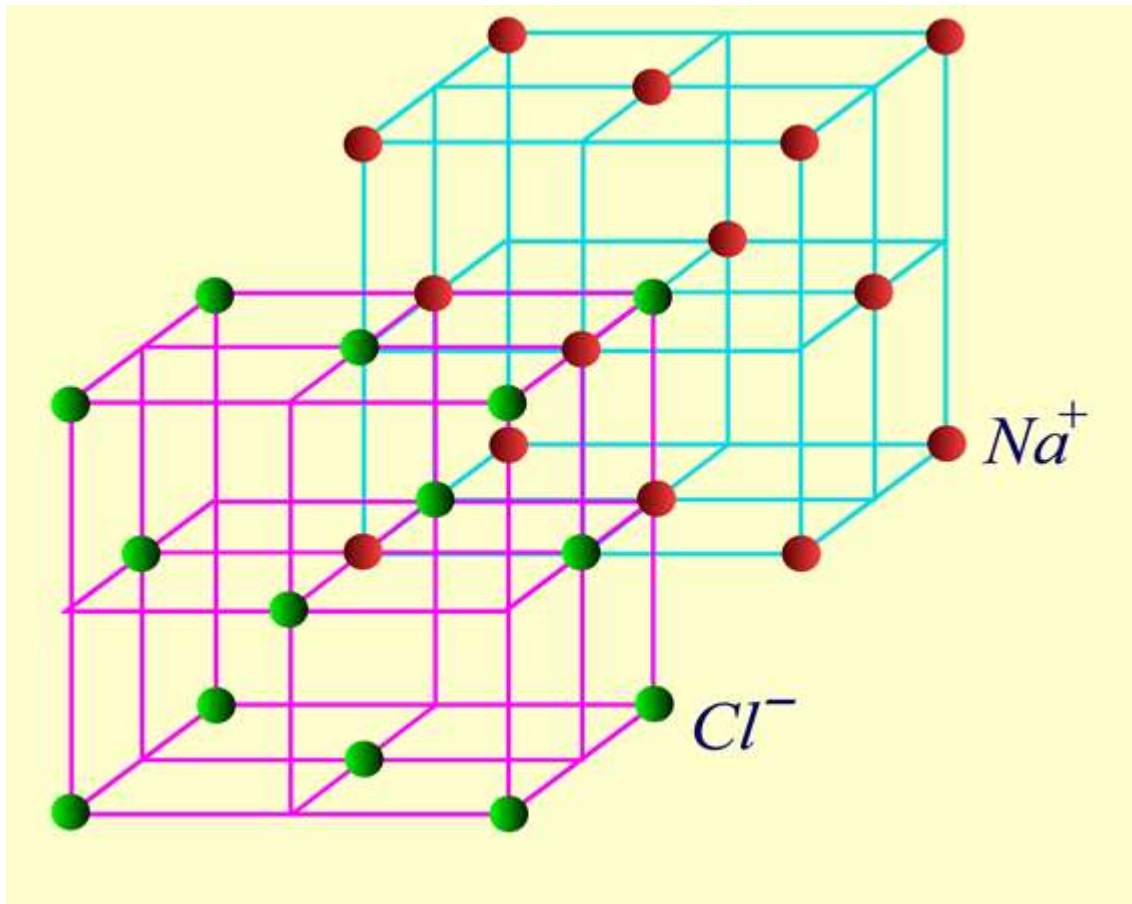
☒ 一个正离子的平均库仑能

$$\frac{1}{2} \sum_{n_1, n_2, n_3} \frac{q^2 (-1)^{n_1+n_2+n_3}}{4\pi\epsilon_0 (n_1^2 r^2 + n_2^2 r^2 + n_3^2 r^2)^{1/2}} \quad \begin{matrix} n_1, n_2, n_3 \\ \text{—— 正整数} \end{matrix}$$

—— 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

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

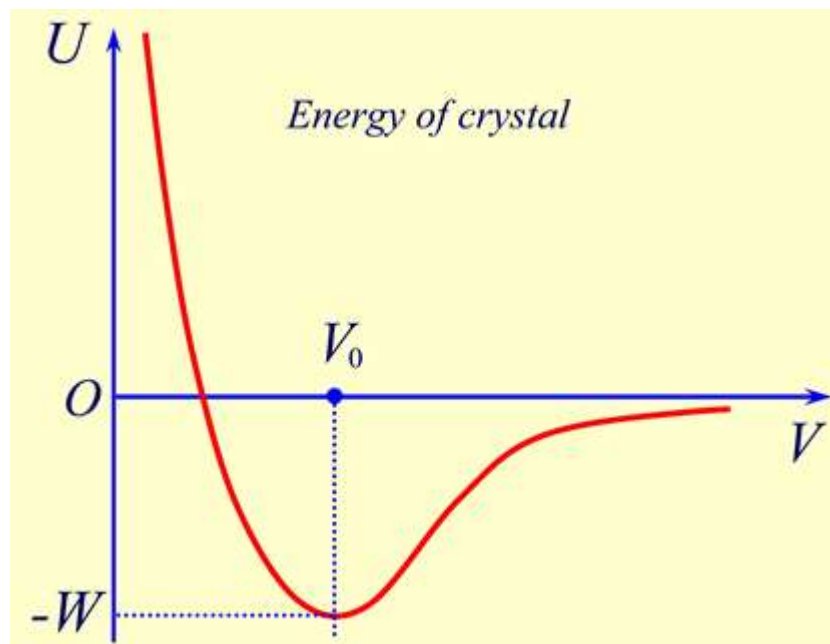
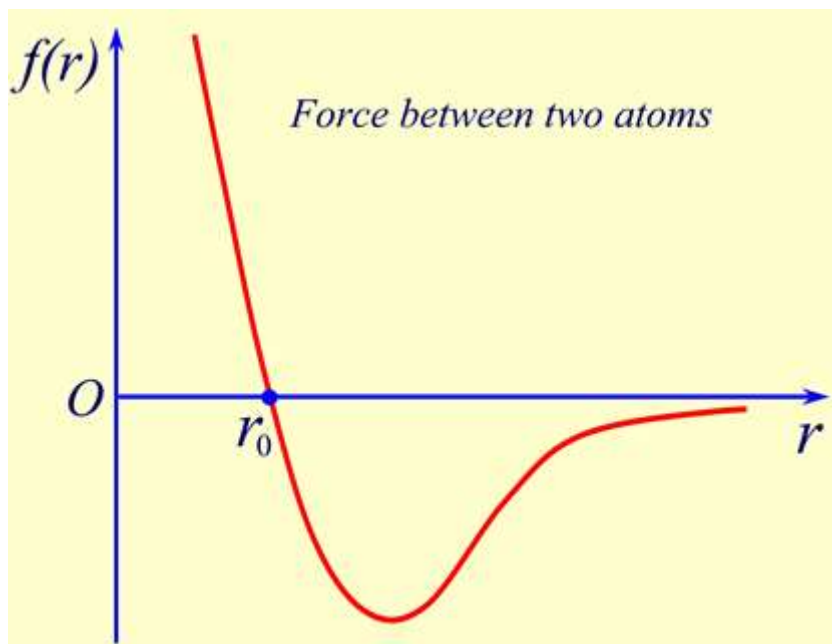
$$A = -\frac{\alpha q^2}{4\pi\epsilon_0}, \quad B = 6b$$

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

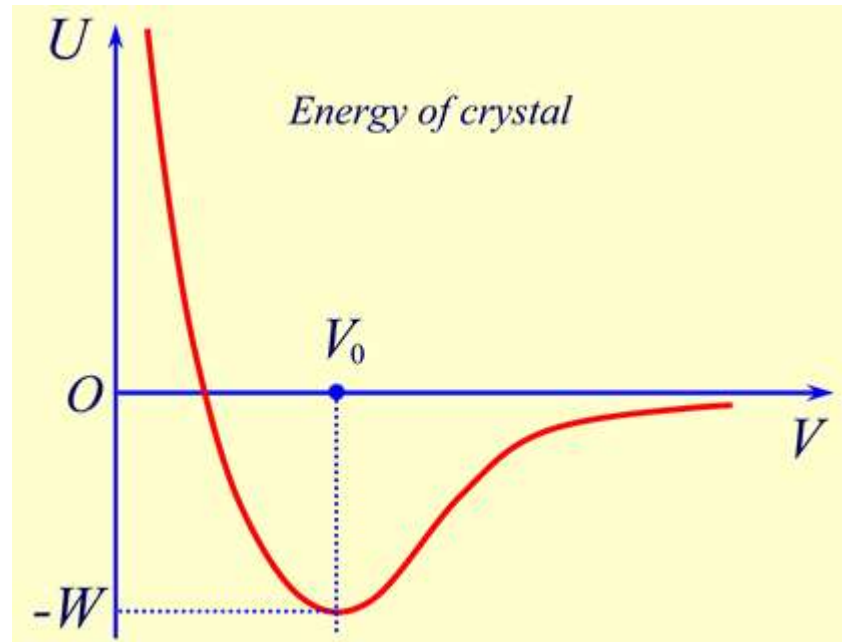


不考虑热效应，外界做功等于系统内能增量

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

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



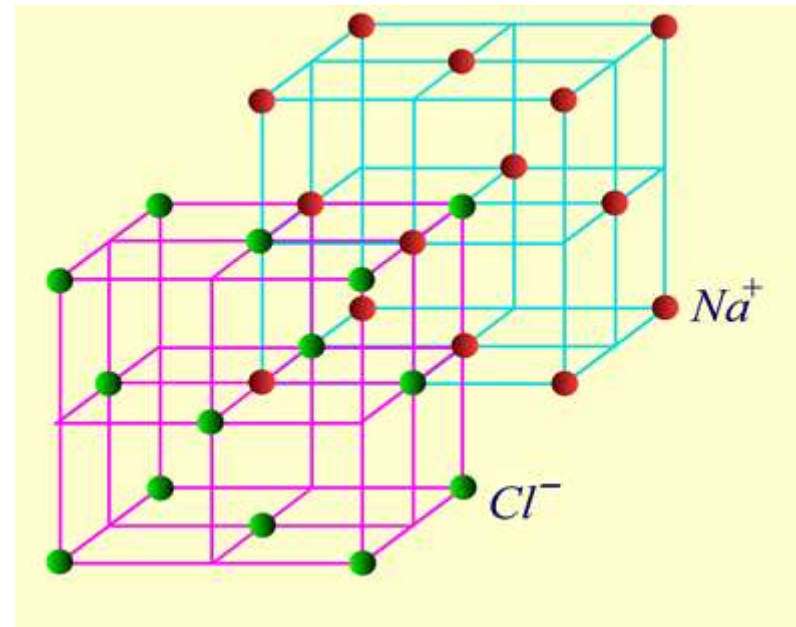
NaCl晶体的内能 $U = N[-\frac{A}{r} + \frac{B}{r^n}]$

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 $W = -U(r_0)$ $U = N[-\frac{A}{r} + \frac{B}{r^n}]$

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

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

§ 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 $\psi_1(\vec{r}), \psi_2(\vec{r})$

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

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

Linear Combination of Atomic Orbitals —— LCAO

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

—— 变分计算待定因子 $\lambda = \pm 1$

—— 归一化常数

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

$\psi_- = C_-(\varphi_A - \varphi_B)$ *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

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

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

$$\varepsilon_+ < \varepsilon_-$$

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

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

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

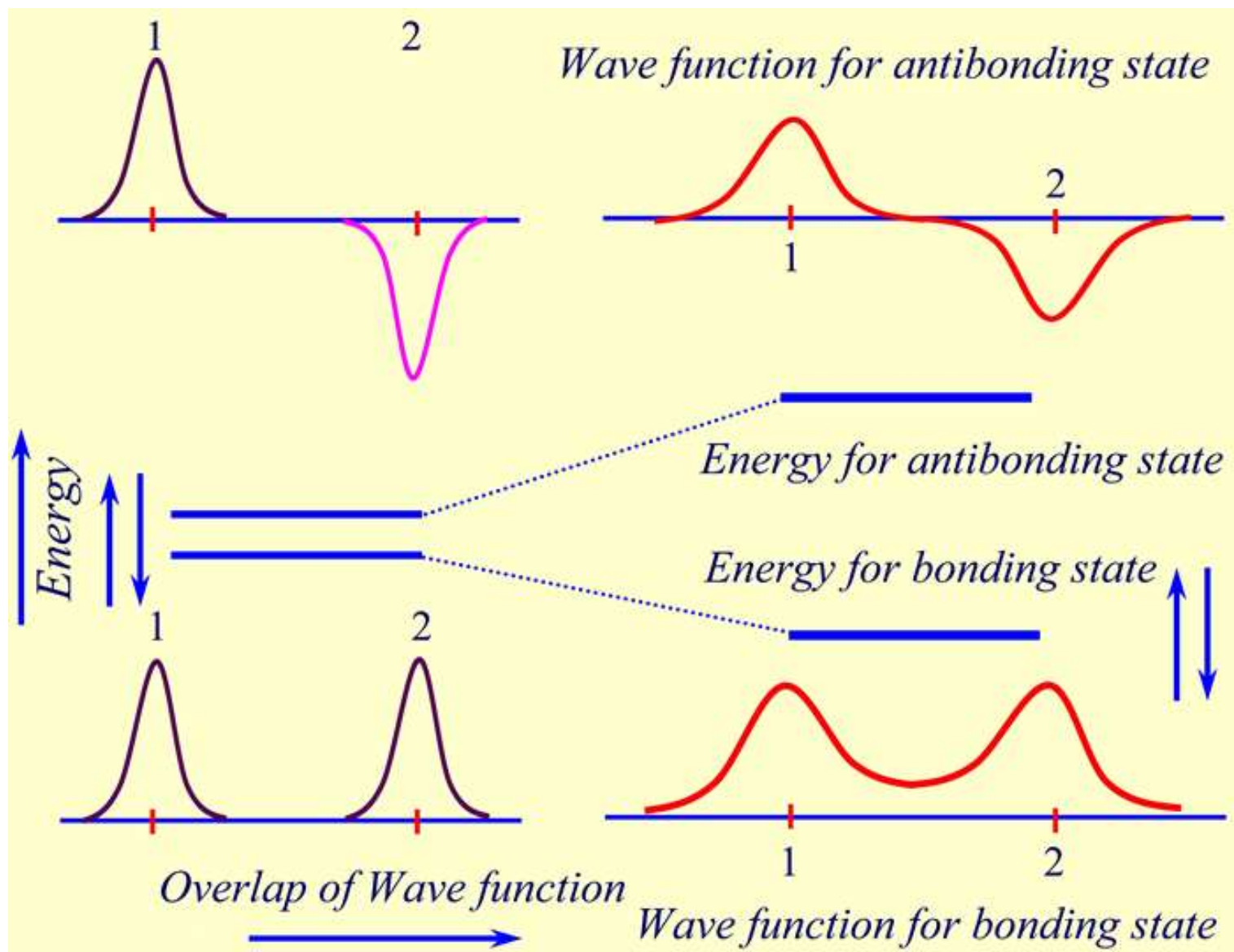
$$\varepsilon_+ < \varepsilon_-$$

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

—— 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

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

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

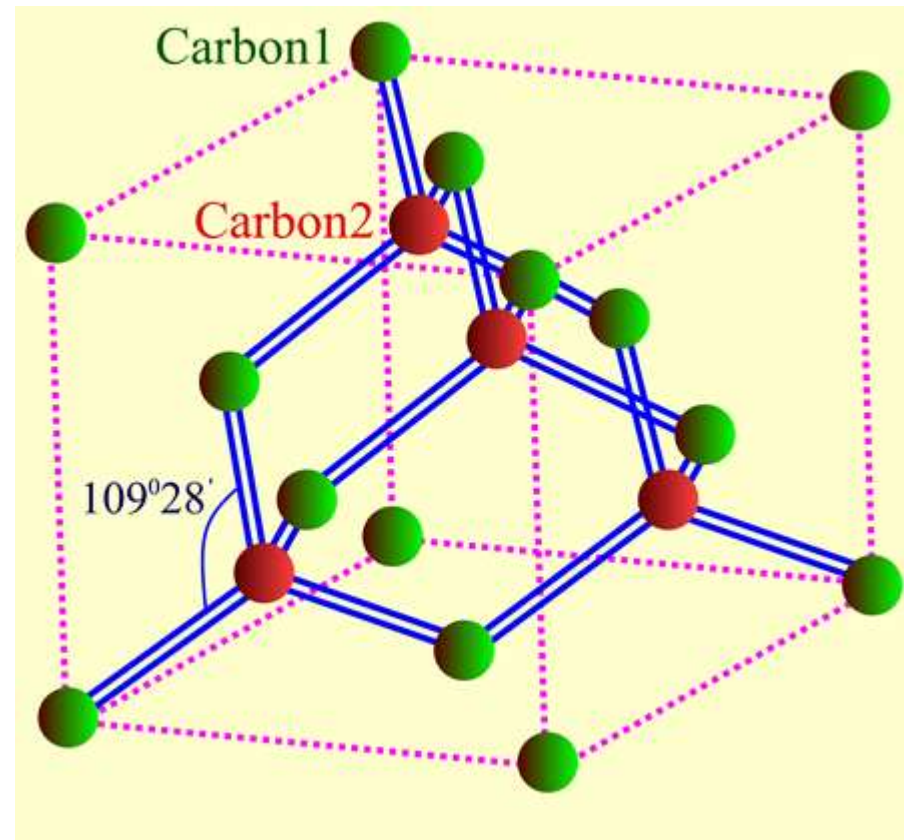
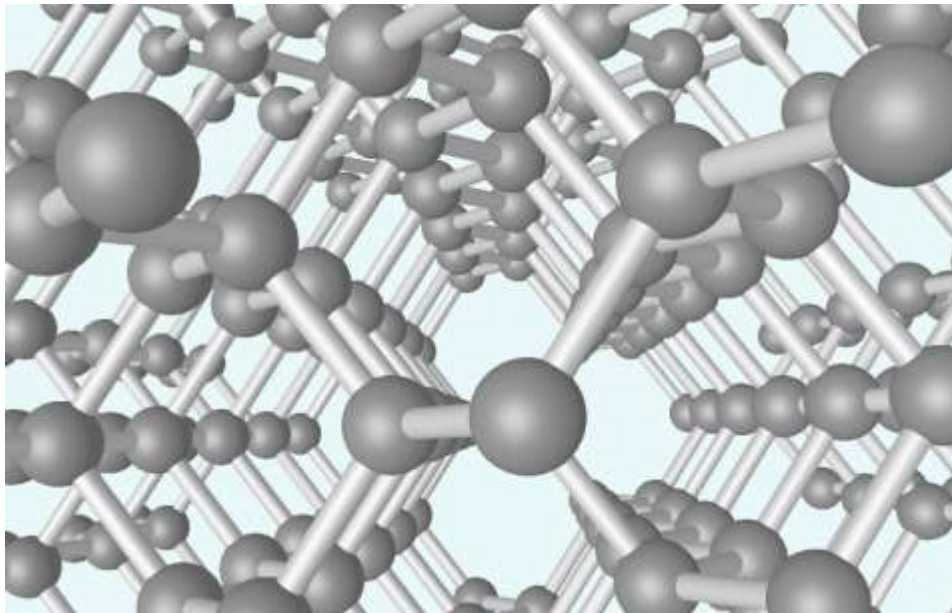
$$\psi_{h_3} = \frac{1}{2}(\phi_{2s} - \phi_{2p_x} + \phi_{2p_y} - \phi_{2p_z})$$

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

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

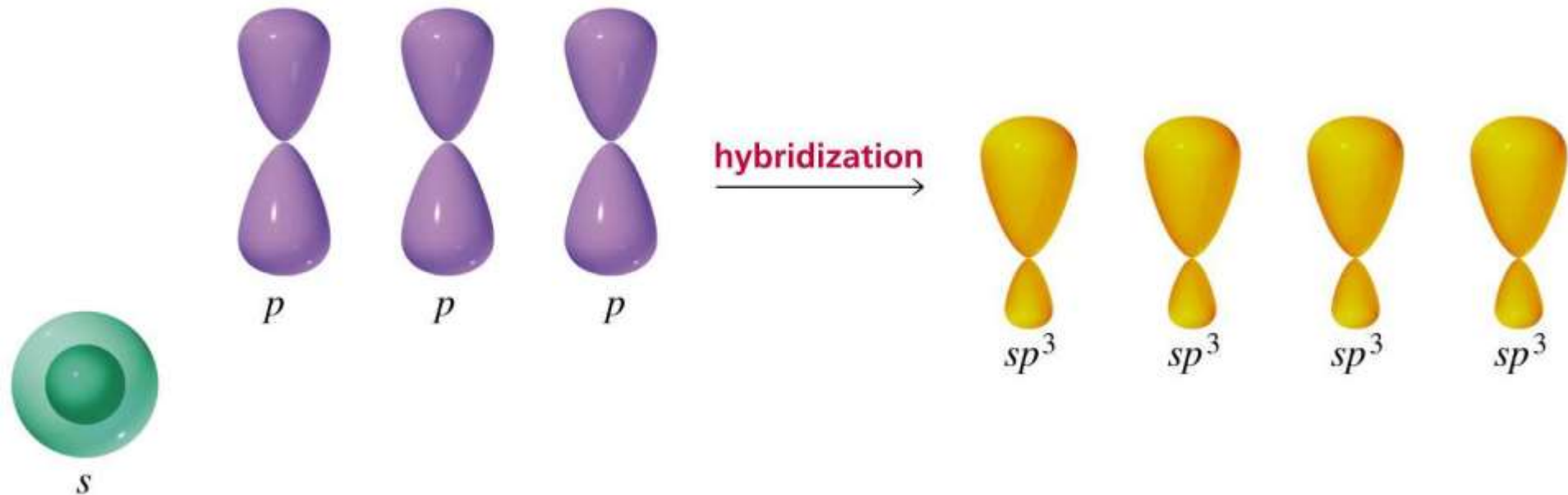
—— 两个键之间的夹角： $109^{\circ}28'$

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



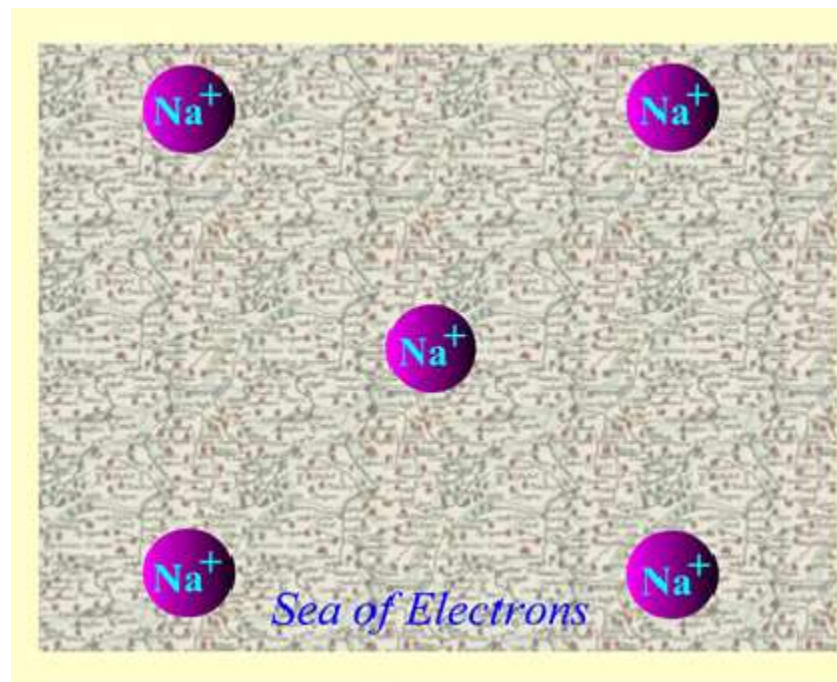
§ 2.3 金属性结合

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

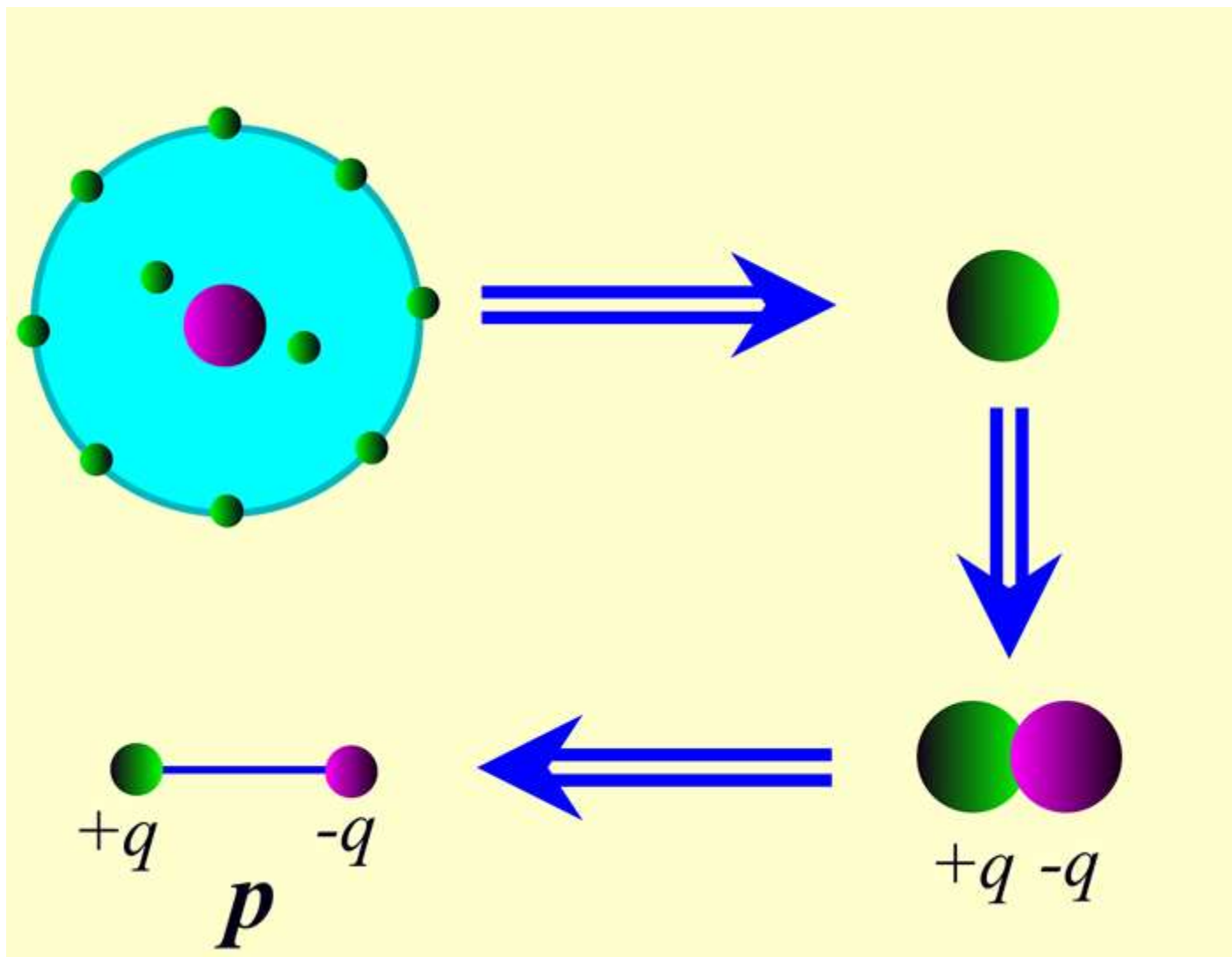
—— 使其它原子产生感应极矩

—— 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 $K = (V \frac{d^2U}{dV^2})_{V_0}$

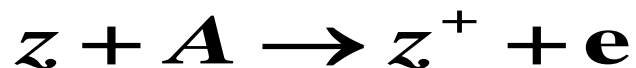
晶体的结合能 $W = -U(r_0)$

§ 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。

1	New IA	Original	Alkali Metals	Actinide series	C Solid	13	14	15	16	17	18
1	H	2	Alkaline earth Metals	Other Metals	Br Liquid	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	2
3	Li	4	Transition metals	Nonmetals	H Gas	5	6	7	8	9	10
11	Na	12	Lanthanide series	Noble gases	Tc Synthetic	13	14	15	16	17	18
19	K	20				21	22	23	24	25	26
37	Rb	38				39	40	41	42	43	44
55	Cs	56				57 to 71	72	73	74	75	76
87	Fr	88				89 to 103	104	105	106	107	108
Atomic masses in parentheses are those of the most stable or common isotope.											
Web Page Design Copyright © 1997-1999 Michael Davish. http://www.davish.com/periodic/											
57	La	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67
89	Ac	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99
Note: The subgroup numbers 1-18 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.											
101	102	103	104	105	106	107	108	109	110	111	112
113	114	115	116	117	118	119	120	121	122	123	124

Note: The subgroup numbers 1-18 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.

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

氢键和氢键晶体 $\text{H}(1\text{s}^1)$ (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 $[(\text{HF})_n]$ ；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

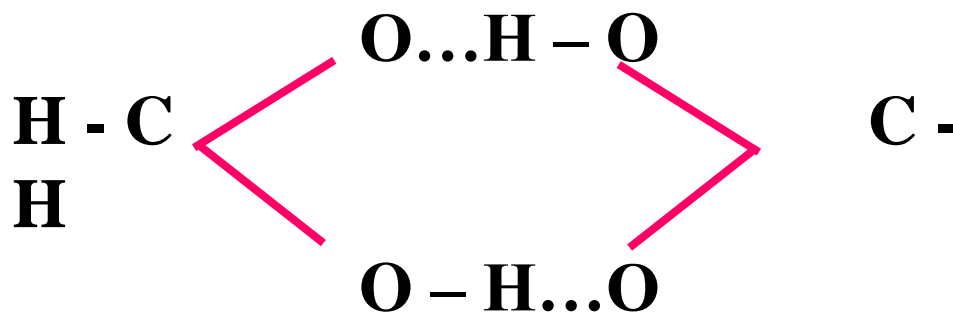
短键符号表示 “—”

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 “ \dots ”

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：

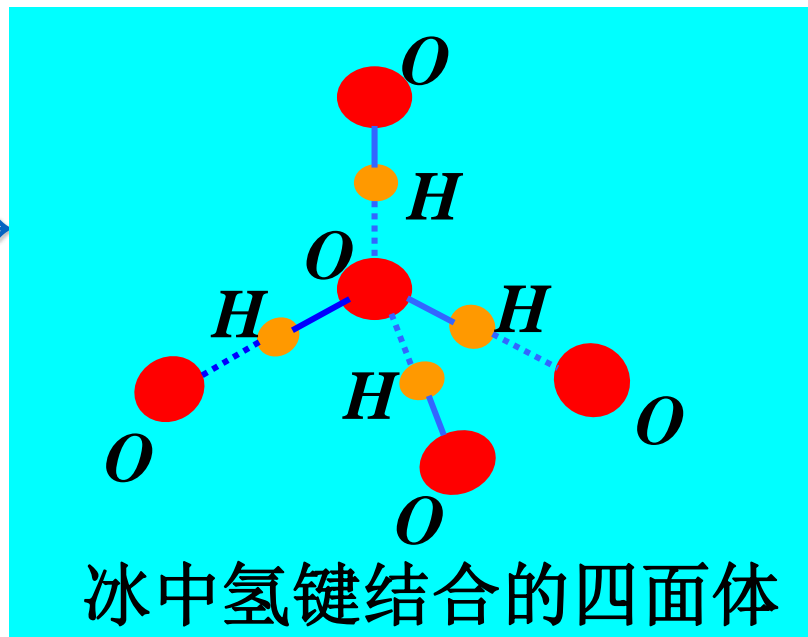
H_2O 晶体的键结构为 $\text{O}-\text{H}\dots\text{O}$ →
第三个 **O** 原子向 **H** 靠近,受到已
结合的两个 **O** 原子的负电排斥,
不能与 **H** 结合

★ 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

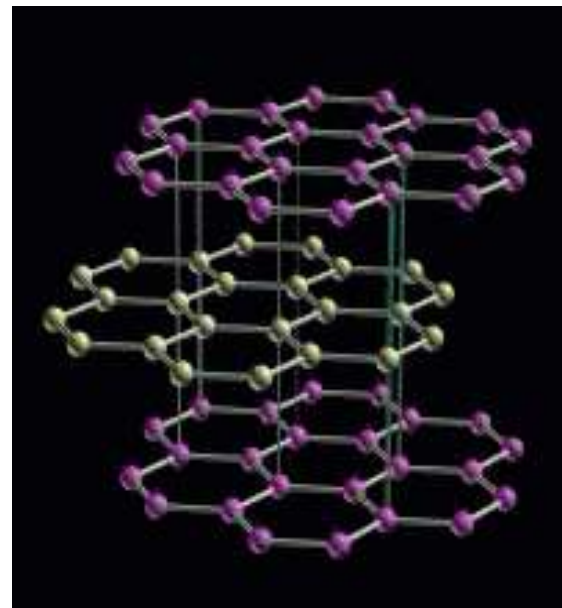
表明：氢键能使分子按特定的方向联系起来！



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： 1.42\AA)



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

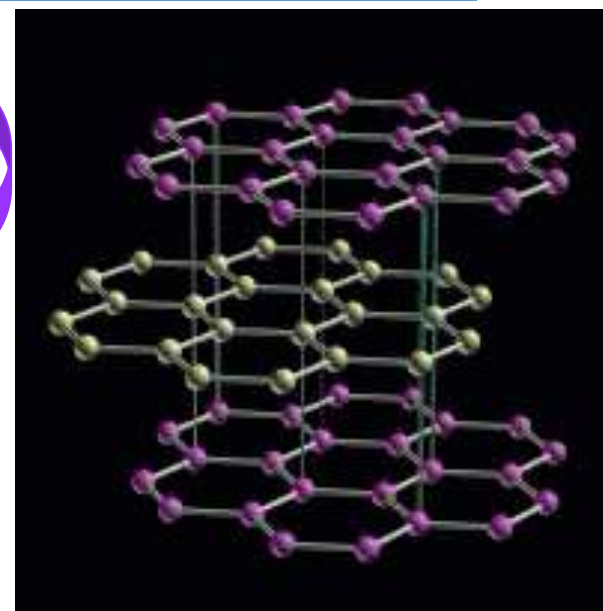
3. 层间：第三个 p_z 电子可沿层平面自由运动

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！