

## 第二章 晶体结合

- 2.1 晶体中的结合力和结合能；
- 2.2 元素和化合物晶体结合的规律性；
- 2.3 弹性应变和晶体中的弹性波；

本章介绍原子、分子是以怎样相互作用结合成晶体的。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。

H为什么会形成H<sub>2</sub>?

为什么金属可以弯曲而钻石不能?

为什么金属能够导电?

## 2.1 晶体的结合力和结合能

Why and how do atoms form solids?

固体中的原子是怎样相互作用的?  
(我们学习过什么类型的相互作用? )

结合能: Binding Energy, Cohesive Energy  
表征了固体的稳定性

离子键 ionic bonding

共价键 covalent bonding

金属键 metallic bonding

分子键 (包括H键、范德瓦耳斯相互作用) H bonds, van der Waals interaction  
固体中原子不同的相互作用方式

原子之间的结合主要依靠电磁相互作用，与其价电子行为密切相关

$E_{ip}$ : **ionization potential**, 电离能，失去一个电子所耗费的能量

$E_{af}$ : **electron affinity**, 电子亲和势，得到一个电子所放出的能量

**Mulliken**电负性概念： $x=0.18(E_{ip}+E_{af})$

元素电负性数值越大，原子在形成化学键时对成键电子的吸引力越强。

同一周期从左至右，有效核电荷递增，原子半径递减，对电子的吸引能力渐强，因而电负性值递增；同族元素从上到下，随着原子半径的增大，元素电负性值递减。

我们将讨论：

离子晶体  
共价晶体  
金属晶体  
分子晶体

# 原子结合成为晶体的一般概念

- 固体的能量比孤立原子的能量之和低
- 独立的原子聚合在一起释放出的能量就称为结合能

$$E_b = E_N - U_0$$

$E_N$ 为N个孤立原子能量之和， $U_0$ 为固体总能量

- 结合能越大，固体越稳定

如果假设固体中相邻原子间距为r,那么晶体的结合能可以写成:

$$E_b = U(r) - U(\infty)$$

$$w = E_b / N$$

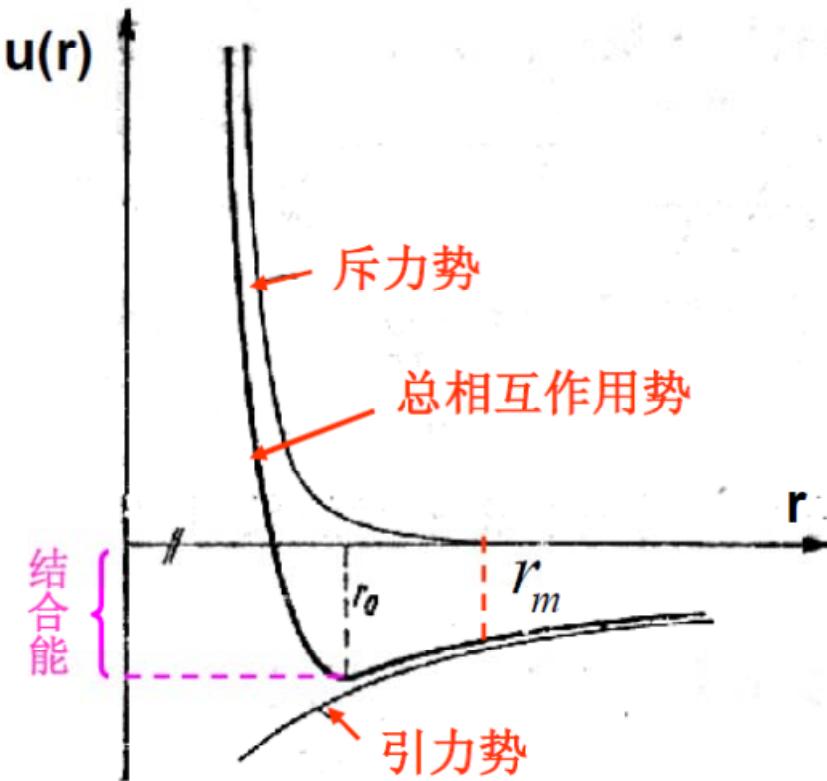
可以得到原子间的作用力  $F(r) = -dU / dr$

## 两个粒子间相互作用势的典型形式

尽管不同晶体的结合力大小和类型不同，但两个粒子之间的相互作用与他们间距离的关系定性上是一样的。

晶体中粒子的相互作用可以分为2大类：斥力和引力。较大距离上引力为主，很接近时斥力为主，无限远处，相互作用为零，晶态是粒子间斥力、引力处于平衡时的状态

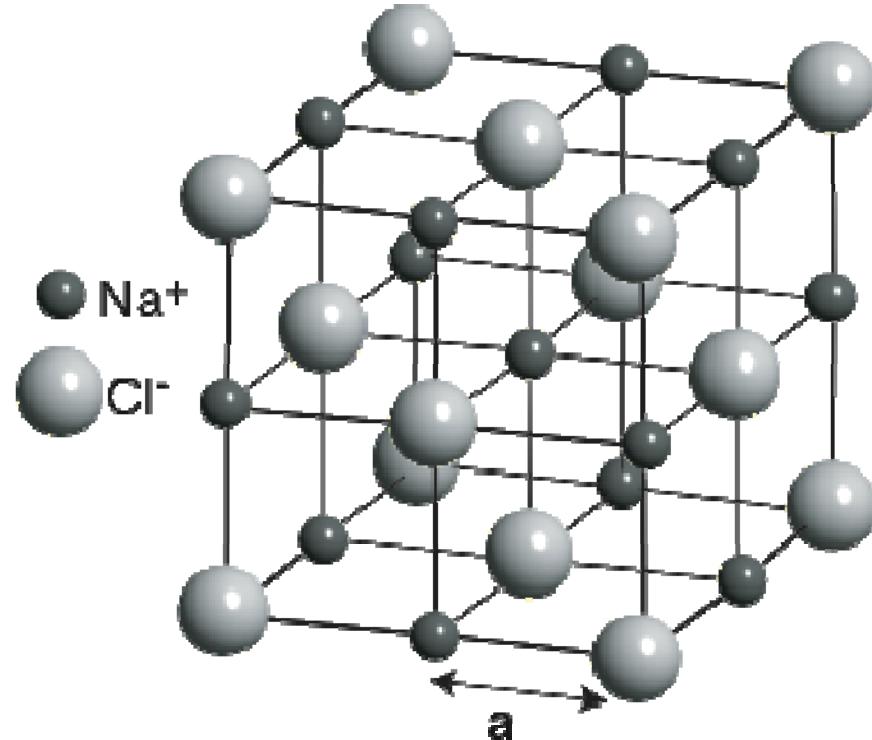
引力的贡献对于不同类型的晶体来源不同，可以是库仑相互作用或交换能，近距离迅速增加的排斥力主要来源于交换能，源于Pauli不相容原理，两个电子云的交迭会带来强大的斥力。



$$U = \frac{1}{2} \sum_{ij} U(r_{ij}) = \frac{1}{2} N \sum_j U(r_{ij})$$

# 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。典型的离子晶体中正负离子的电子壳层都是饱和的，电子云分布是球状，因此没有方向性。



# 电负性

电负性（简写 EN）（electronegativity），也译作电负度、负电性及阴电性，是综合考虑了电离能和电子亲合能，首先由莱纳斯·鲍林于1932年提出。它以一组数值的相对大小表示元素原子在分子中对成键电子的吸引能力，称为相对电负性，简称电负性。元素电负性数值越大，原子在形成化学键时对成键电子的吸引力越强。

同一周期从左至右，有效核电荷递增，原子半径递减，对电子的吸引能力渐强，因而电负性值递增；同族元素从上到下，随着原子半径的增大，元素电负性值递减。

元素的电负性愈大，吸引电子的倾向愈大

# 异性相吸



## 离子晶体结合能来源：

- (1)  $N$ 个 $\text{Na}^+$ 与 $N$ 个 $\text{Cl}^-$ 的库仑相互作用，以库仑吸引为主
- (2) 当离子接近时， $2\text{p}$ 轨道和 $3\text{p}$ 交叠产生的交换势，随离子间距的减小而迅速增大

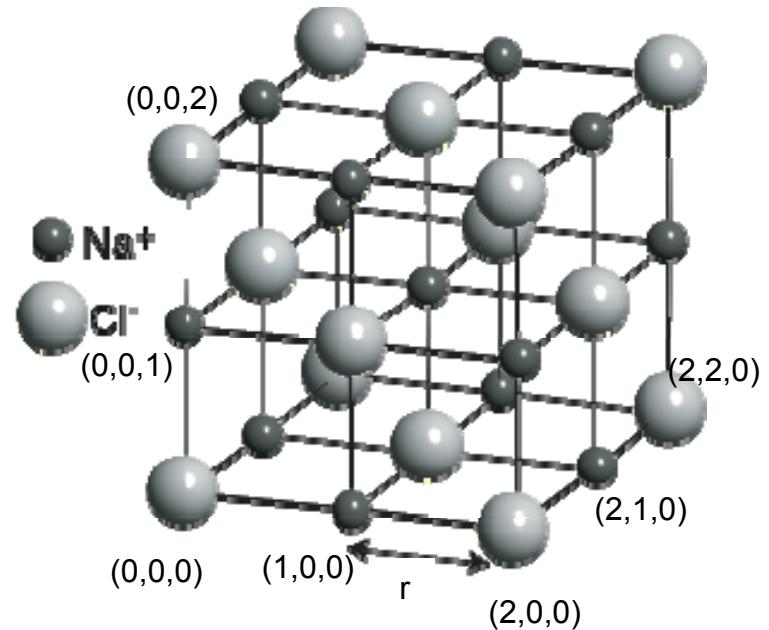
(1) 库仑相互作用可以用经典方法计算：马德隆能 (Madelung energy)

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

每个离子的马德隆能

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

每个原胞的马德隆能



$$\begin{aligned}
& \sum_{n_1, n_2, n_3} \frac{q^2 (-1)^{n_1 + n_2 + n_3}}{4\pi\epsilon_0 (n_1^2 r^2 + n_2^2 r^2 + n_3^2 r^2)^{1/2}} \\
&= \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 r} \boxed{\sum \frac{(-1)^{n_1 + n_2 + n_3}}{(n_1^2 + n_2^2 + n_3^2)^{1/2}}} \quad -a \\
&= -\frac{aq^2}{4\pi\epsilon_0 r}
\end{aligned}$$

$a$  被称为马德隆常数，马德隆常数为一个发散的数值，需要用特别的数学方法来计算

NaCl	CsCl	ZnS
1.748	1.763	1.638

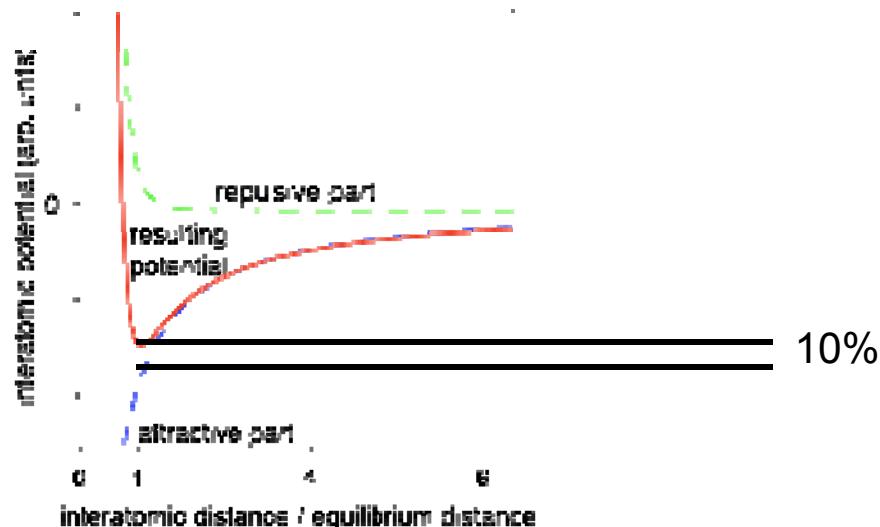
马德隆常数决定于晶体结构

## (2) 离子间的交换相互作用

离子间的交换相互作用比较精确的形式是 $e$ 指数形式  $e^{-r/r_0}$ ，人们有时也用  $\frac{1}{r^n}$  形式来表示，对于NaCl晶体，每个离子周围有六个最近邻离子，情况都很类似

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

1936年Landshoff用Hartree-Fock理论计算得到了NaCl的结合能，当 $r=a/2=2.82\text{\AA}$ 时，马德隆能量为-204.1 Kal/mol，交换作用能为25.2 kcal/mol，总结合能为178.9 kal/mol，与实验值182.6 kal/mol吻合得不错



# 固体结合能决定了什么样的宏观性质？

体变模量 也称为不可压缩量，是材料对于表面四周压强产生形变程度的度量。它被定义为产生单位相对体积收缩所需的压强。

$$K = -V \frac{dp}{dV}$$

## 晶体结合能决定的晶体宏观性质：弹性/体变模量

由热力学

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

在一般情况下，晶体受到的是大气压力 $p_0$ ，由于数量级为大气压的压强对一般固体影响很小，因此

$$-\frac{dU}{dV} = p_0 \approx 0$$

如果以N个单原子能量为参考，结合能

$$E_b = -U(V_0)$$

体变模量  $K = -V \frac{dp}{dV} = \left( V \frac{d^2 U}{dV^2} \right)_{V_0}$

$$V = 2Nr^3$$

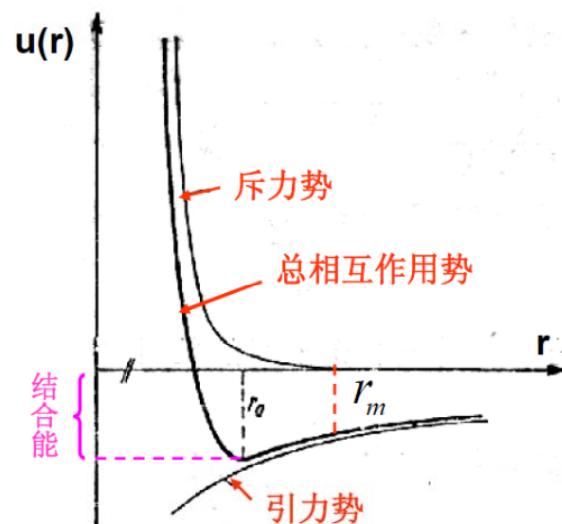
$$U = N \left[ -\frac{aq^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{6b}{r^n} \right] = N \left[ -\frac{A}{r} + \frac{B}{r^n} \right]$$

$$K = \frac{r_0^3}{2} \left[ \frac{d}{dr^3} \left( \frac{d}{dr^3} \right) \left( -\frac{A}{r} + \frac{B}{r^n} \right) \right]_{r=r_0}$$

$$= \frac{r_0}{18} \left( \frac{d}{dr} \frac{1}{r^2} \right)_{r_0} \boxed{\frac{d}{dr} \left( -\frac{A}{r} + \frac{B}{r^n} \right)_{r=r_0}} + \boxed{\frac{1}{18r_0} \frac{d^2}{dr^2} \left( -\frac{A}{r} + \frac{B}{r^n} \right)_{r=r_0}}$$

在平衡位置处为 0

化简



$$K = \frac{(n-1)aq^2}{4\pi\epsilon_0 \times 18r_0^4}$$

通过实验可以测量得到弹性模量 K，从而得到排斥势的大致形式

平衡条件

$$\frac{d}{dr} \left( -\frac{A}{r} + \frac{B}{r^n} \right)_{r=r_0} = 0$$

$$\frac{A}{r_0^2} - \frac{nB}{r_0^{n+1}} = 0$$

$$U = N \left[ -\frac{A}{r} + \frac{B}{r^n} \right]_{r=r_0} = -\frac{NA}{r_0} \left( 1 - \frac{1}{n} \right) = \frac{Naq^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left( 1 - \frac{1}{n} \right)$$

交换能占库仑能的  $1/n$ ，体弹性模量中  $n$  越大， $K$  越大，晶体越硬，可以看出离子晶体的硬度主要取决于交换能的大小

可以估算离子晶体的结合能，更精确的计算需要利用第一性计算原理或从头计算方法。

$$K = \frac{(n-1)aq^2}{4\pi\epsilon_0 \times 18r_0^4}$$

引自方俊鑫书 p81

### 部分离子晶体的 $K$ 和 $n$

晶体	NaCl	NaBr	NaI	KCl	ZnS
$n$	7.90	8.41	8.33	9.62	5.4
$K(10^{10} \text{ N/m}^2)$	2.41	1.96	1.45	2.0	7.76

下表引自黄昆书 p55

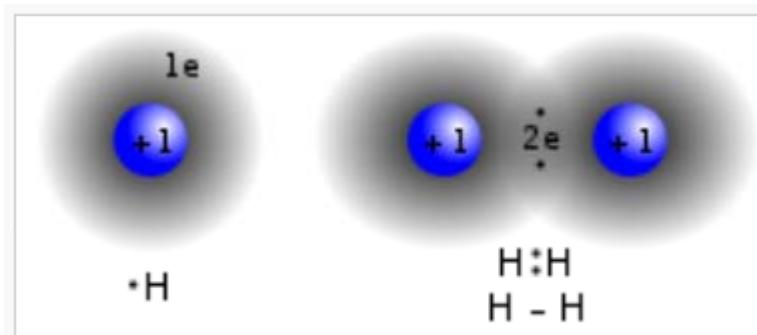
	$U_{\text{实验}}(10^{-18} \text{ J/pair})$	$U_{\text{理论}}(10^{-18} \text{ J/pair})$
NaCl	-1.27	-1.25
NaBr	-1.21	-1.18
KCl	-1.15	-1.13
KBr	-1.10	-1.08
RbCl	-1.11	-1.10
RbBr	-1.06	-1.05

$\text{NaCl}$ 的键能为 $w=7.9 \text{ eV}$ , 对应的温 $w/k_B=57971\text{K}$ , 实际上离子晶体的熔点一般在 $1000\text{K}$ , 原因是晶体中的缺陷会随着温度升高指数增长, 最后离子晶体的熔解和崩塌是由于离子点缺陷附近的静电能引起的。离子在高温下是导电的, 带电离子点缺陷的运动可以带来电流。低温下离子晶体是很好的绝缘体。

# 共价晶体

## 共价键

A **covalent bond** is a form of chemical bonding that is characterized by the sharing of pairs of electrons between atoms.  
共价键是由原子之间共享共用电子对而形成的化学键



$$[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_A]\phi_A = \varepsilon_i \phi_A$$

$$[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_B]\phi_B = \varepsilon_i \phi_B$$

## 绝热近似

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m}\nabla_2^2 + V_{A_1} + V_{A_2} + V_{B_1} + V_{B_2} + V_{12}$$

四体问题，求解困难。

比较简洁、易懂的方法：Linear combination of atomic orbitals (LCAO)  
原子轨道线形组合法

首先忽略电子之间相互作用，其次采用平均场近似

$$H\psi_i = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{Ai} + V_{Bi} \right] \psi_i = \varepsilon_i \psi_i$$

则猜测波函数为两个原子的线性组合：

$$\psi_i = C_i [\varphi_A(r_i) + \lambda_i \varphi_B(r_i)]$$

若两个波函数相等，可以解出  $\lambda = \pm 1$

$$\psi_+ = C_+(\varphi_A + \varphi_B)$$

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

$$\varepsilon^+ = \frac{\int \psi_+^* H \psi_+ dr}{\int \psi_+^* \psi_+ dr} = 2C_+^2 (H_{aa} + H_{ab})$$

$$\varepsilon^- = \frac{\int \psi_-^* H \psi_- dr}{\int \psi_-^* \psi_- dr} = 2C_-^2 (H_{aa} - H_{ab})$$

$$\varepsilon^+ = \frac{\int \psi_+^* H \psi_+ dr}{\int \psi_+^* \psi_+ dr} = 2C_+^2 (H_{aa} + H_{ab})$$

成键轨道, 对称波函数  
Bonding orbital

$$\varepsilon^- = \frac{\int \psi_-^* H \psi_- dr}{\int \psi_-^* \psi_- dr} = 2C_-^2 (H_{aa} - H_{ab})$$

反键轨道, 反对称波函数  
Anti-bonding orbital

$$H_{aa} = \int \varphi_A^* H \varphi_A dr = \int \varphi_B^* H \varphi_B dr \approx \varepsilon_0$$

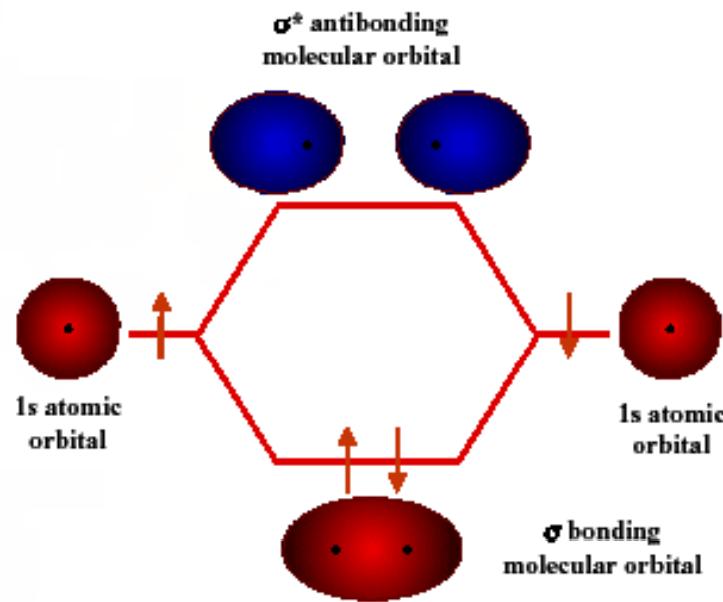
$$H_{ab} = \int \varphi_A^* H \varphi_B dr < 0$$

$H_{ab}$  表征了电子受到两个原子核的库仑相互作用, 与两个原子波函数重叠成正比, 这个波函数的重叠也被称为重叠积分, 表征了共价键中相互作用的强弱。

两个电子同时占据成键轨道, 因此能量得以下降

原子轨道线形组合方法 (LCAO) 是化学学科常用说法, 其物理思想本质和固体物理中的紧束缚方法 (tight-binding) 方法是完全一致的。

# H<sub>2</sub>分子中的成键轨道与反键轨道



Organic Chemistry OnLine ©2000

## 科研中常用的tight-binding方法简单步骤



Hamiltonian  
 $H = \begin{pmatrix} E_0 \end{pmatrix}$

Eigenvalues:  
 $E_1 = E_0$



$$H = \begin{pmatrix} E_0 & \beta \\ \beta & E_0 \end{pmatrix}$$

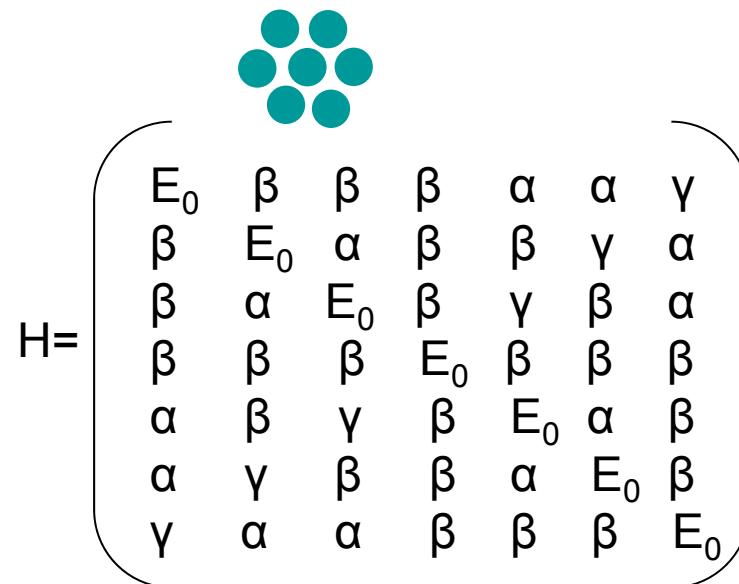
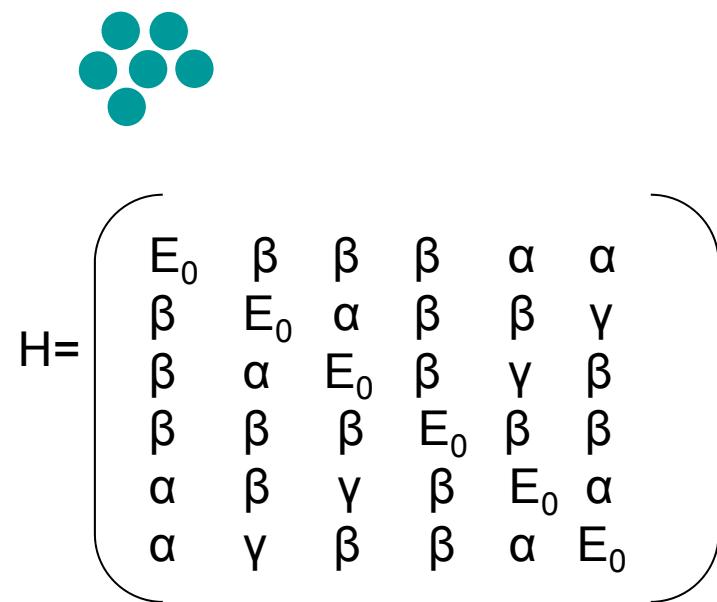
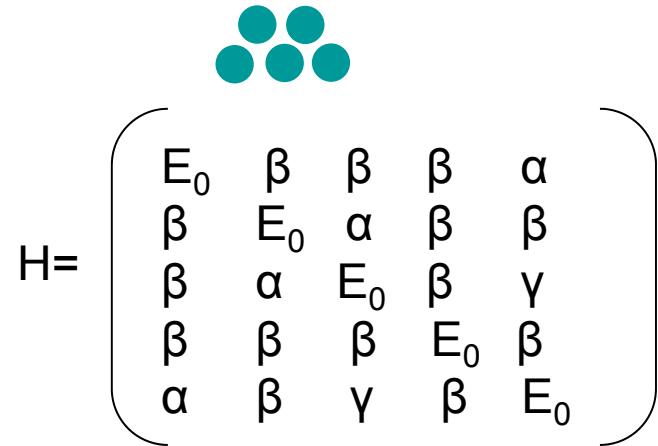
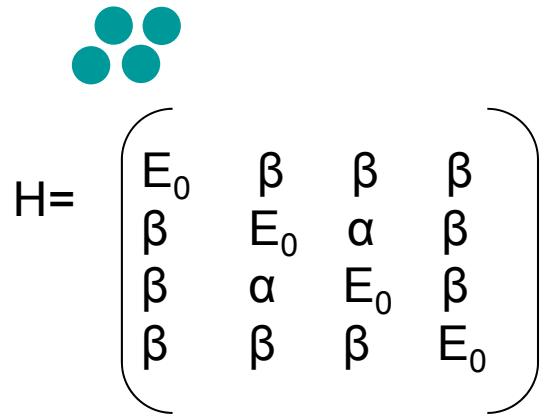
Eigenvalues:  
 $E_1 = E_0 + \beta$   
 $E_2 = E_0 - \beta$



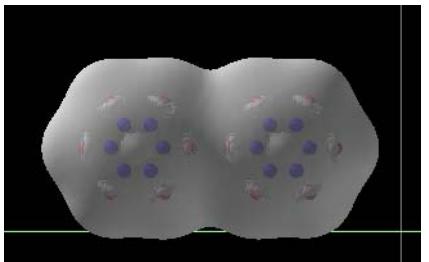
$$H = \begin{pmatrix} E_0 & \beta & \beta \\ \beta & E_0 & \beta \\ \beta & \beta & E_0 \end{pmatrix}$$

Eigenvalues:  
 $E_1 = E_0 - 2\beta$   
 $E_2 = E_0 + \beta$   
 $E_3 = E_0 + \beta$

$\beta$  is the orbital interaction between the nearest neighbours  
 $\beta$ 即波函数重叠积分

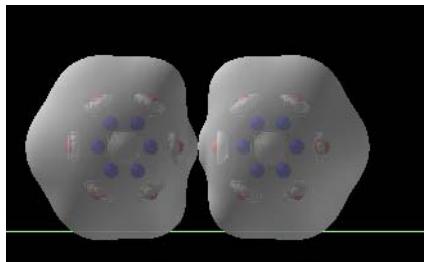


$\alpha$  and  $\gamma$  are the 2<sup>nd</sup> and 3<sup>rd</sup> nearest orbital interaction  
 $\alpha$  和  $\gamma$  为次近邻及再次近邻原子（分子）之间的重叠积分



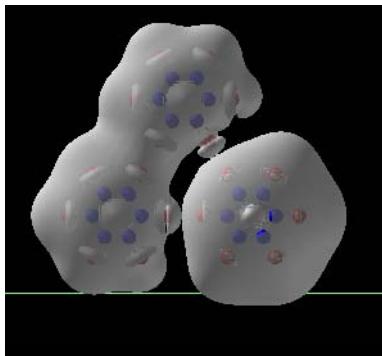
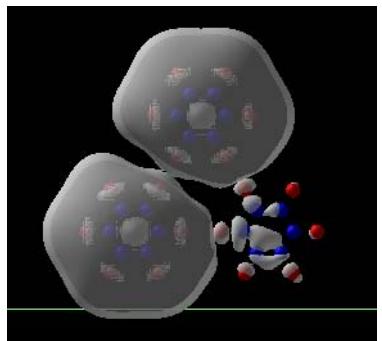
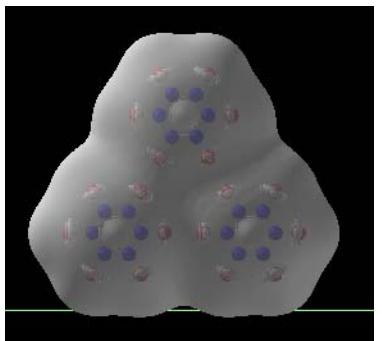
$$\varphi_1 = \frac{\sqrt{2}}{2} \varphi_0(r_1) + \frac{\sqrt{2}}{2} \varphi_0(r_2)$$

$$E_1 = E_0 - \beta$$



$$\varphi_2 = \frac{\sqrt{2}}{2} \varphi_0(r_1) - \frac{\sqrt{2}}{2} \varphi_0(r_2)$$

$$E_1 = E_0 + \beta$$



$$\varphi_1 = \frac{\sqrt{3}}{3} \varphi_0(r_1) + \frac{\sqrt{3}}{3} \varphi_0(r_2) + \frac{\sqrt{3}}{3} \varphi_0(r_3)$$

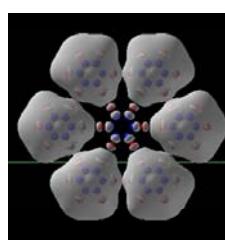
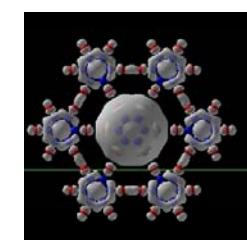
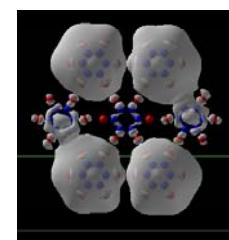
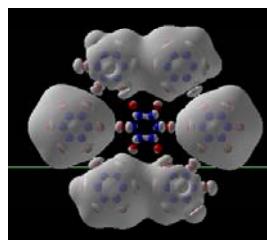
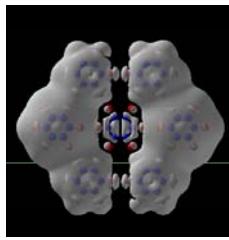
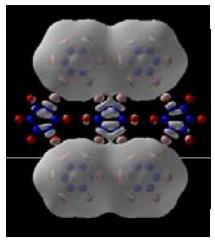
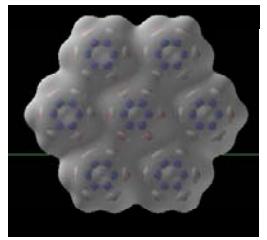
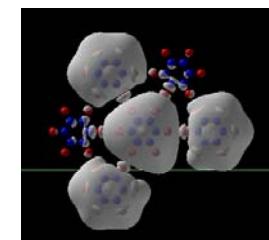
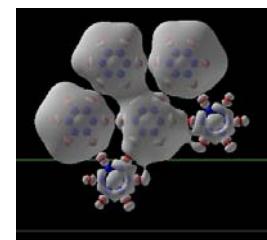
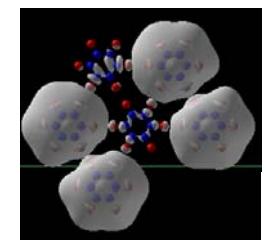
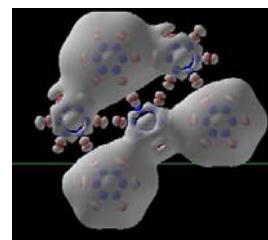
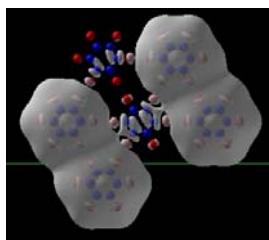
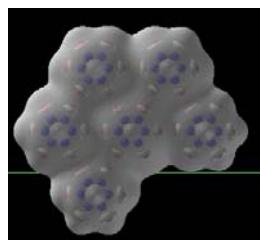
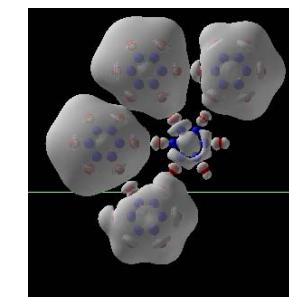
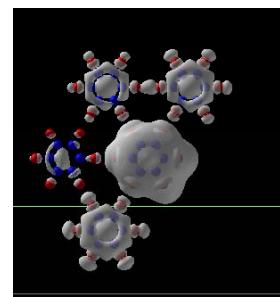
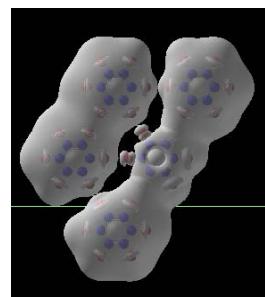
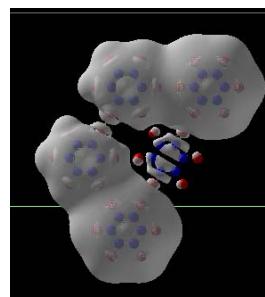
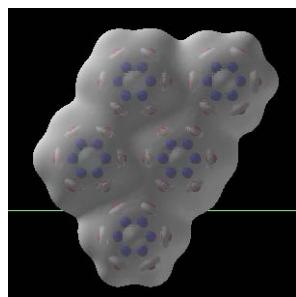
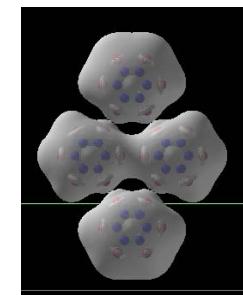
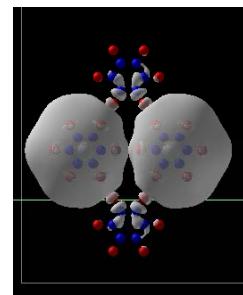
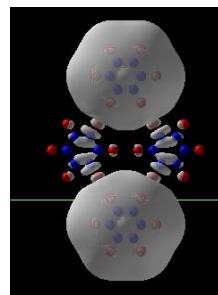
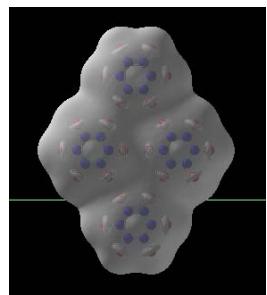
$$E_1 = E_0 - 2\beta$$

$$\varphi_2 = \frac{\sqrt{2}}{2} \varphi_0(r_1) - \frac{\sqrt{2}}{2} \varphi_0(r_2)$$

$$E_1 = E_0 + \beta$$

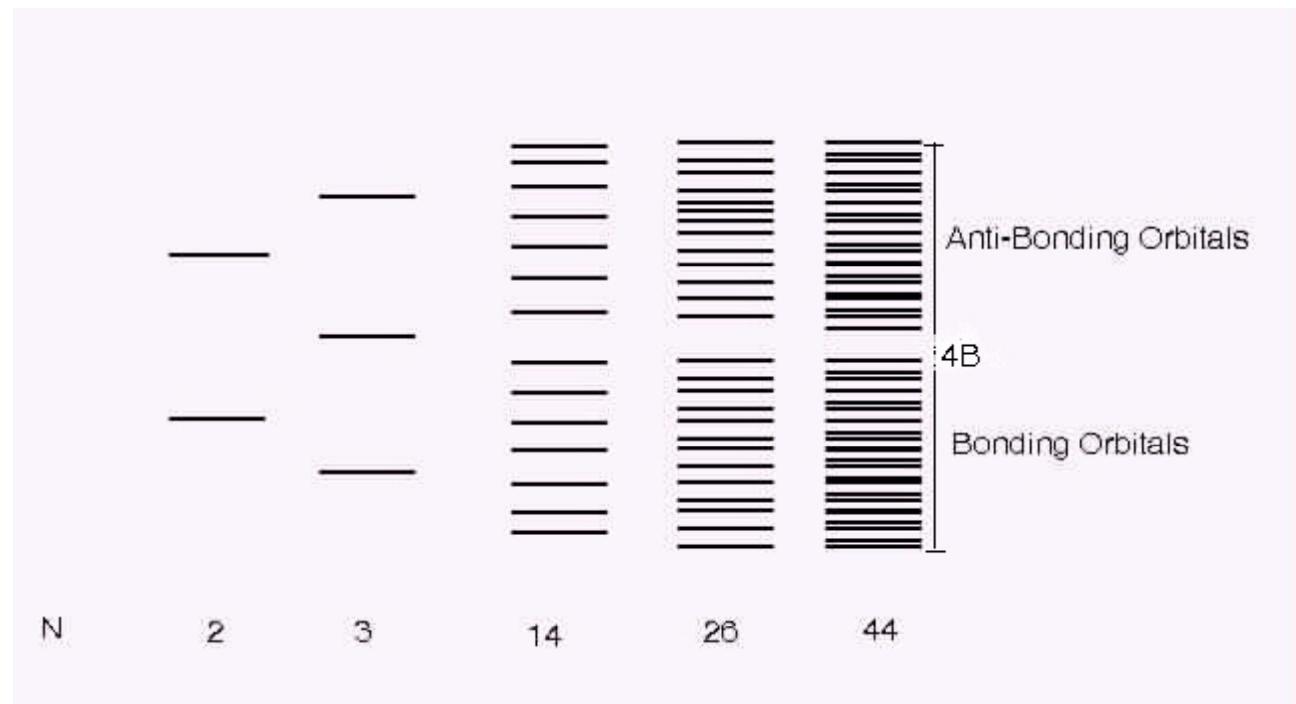
$$\varphi_3 = -\frac{1}{\sqrt{6}} \varphi_0(r_1) - \frac{1}{\sqrt{6}} \varphi_0(r_2) + \frac{2}{\sqrt{6}} \varphi_0(r_3)$$

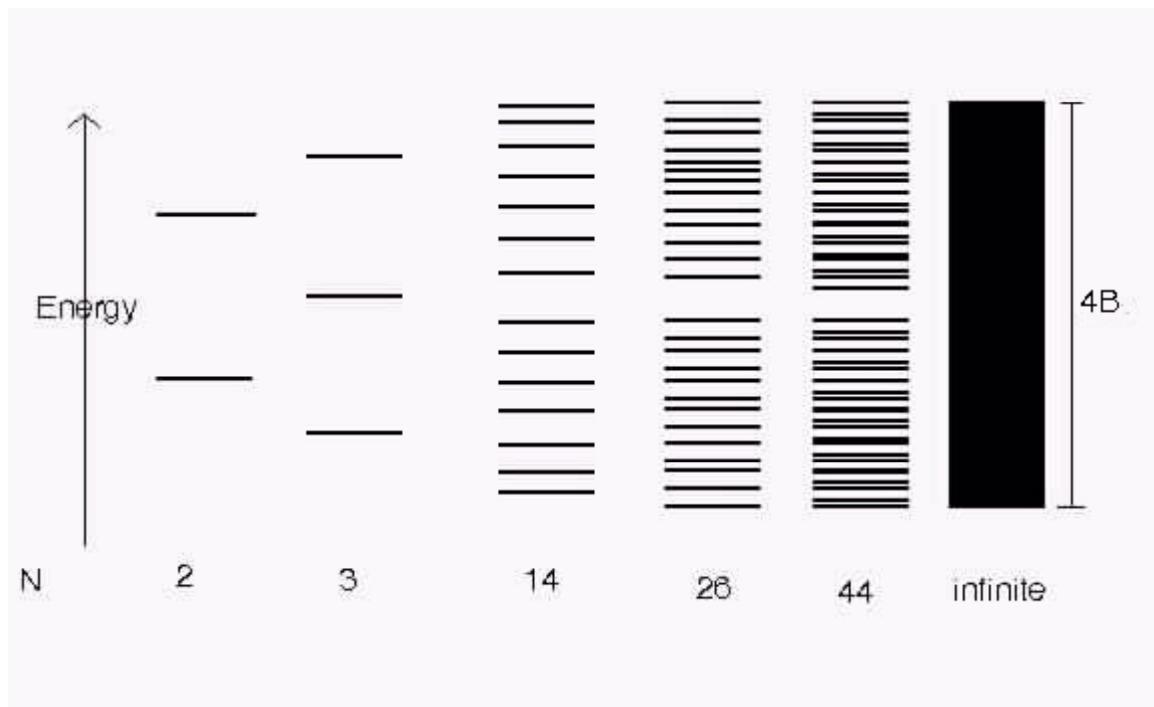
$$E_1 = E_0 + \beta$$



# 从原子轨道到能带 — 化学家的思考方式

推荐R. Hoffmann 《固体与表面》

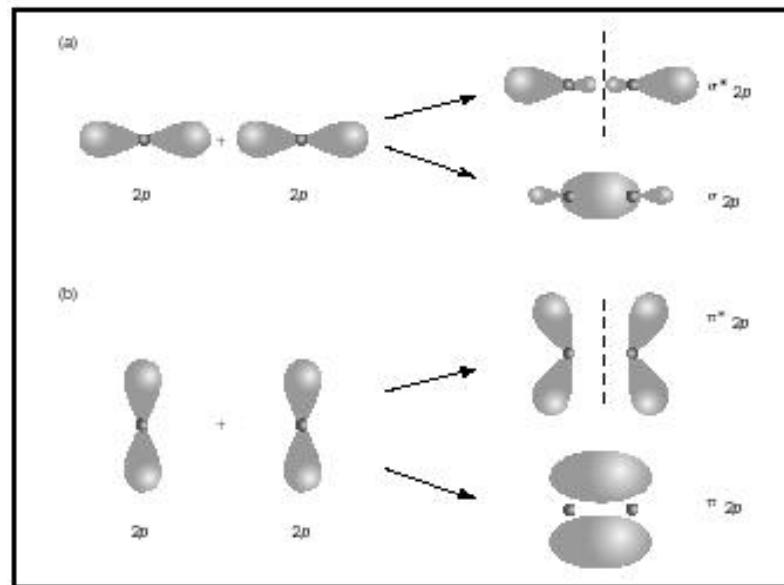




共价结合的两个特征：方向性与饱和性

饱和性：一个原子只能和一定数目的其他原子成键（未配对电子有限）

方向性：由于原子轨道的方向性，因此原子只能在某个方向与其他原子成共价键，从根本上来讲，要求成键的原子轨道重叠几分不为 0



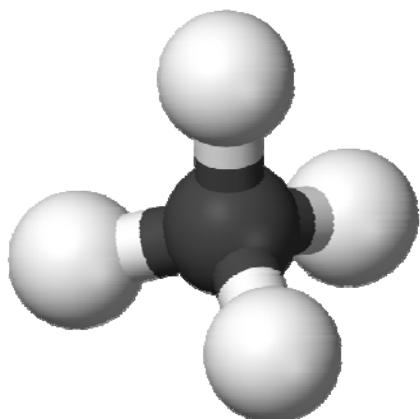
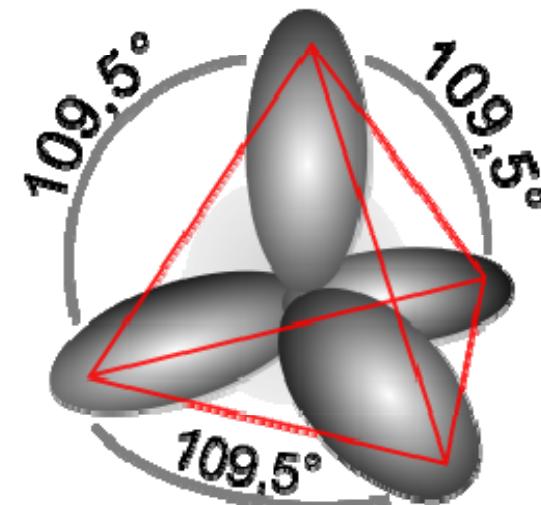
# sp<sup>3</sup>杂化轨道

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

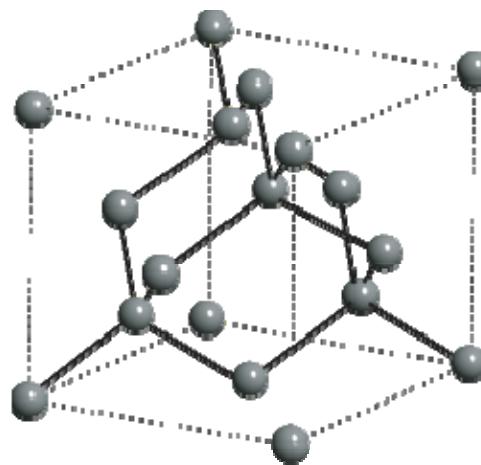
$$\psi_{h_2} = \frac{1}{2} (\varphi_{2s} + \varphi_{2p_x} - \varphi_{2p_y} - \varphi_{2p_z})$$

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

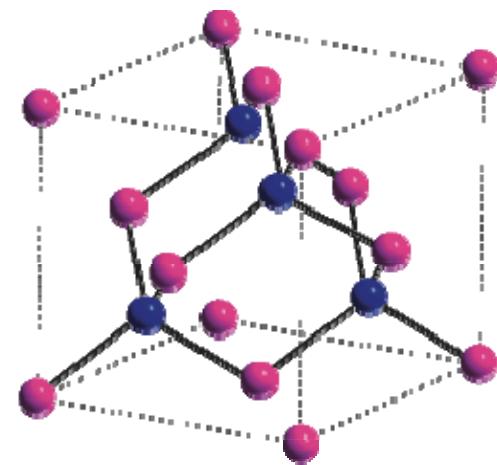
$$\psi_{h_4} = \frac{1}{2} (\varphi_{2s} - \varphi_{2p_x} - \varphi_{2p_y} + \varphi_{2p_z})$$



甲烷

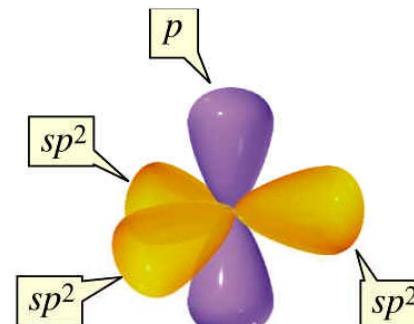
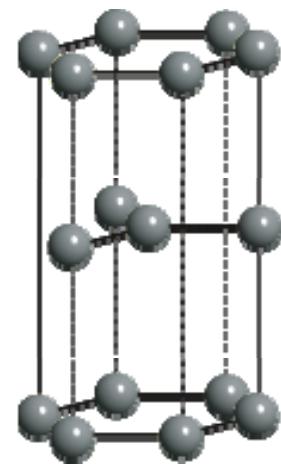
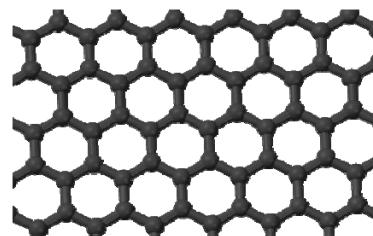


钻石

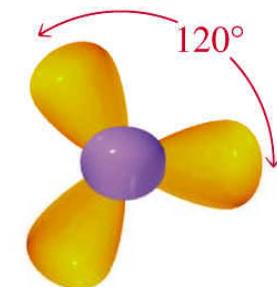


GaAs, AlAs, InP

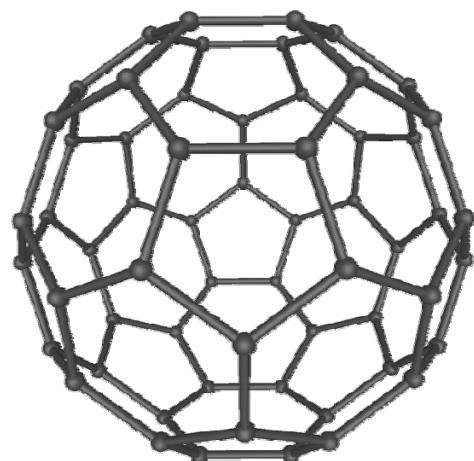
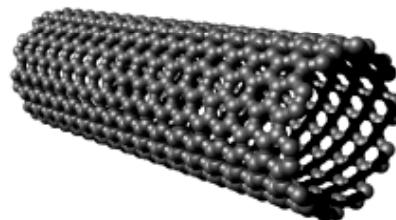
## sp<sup>2</sup>杂化轨道

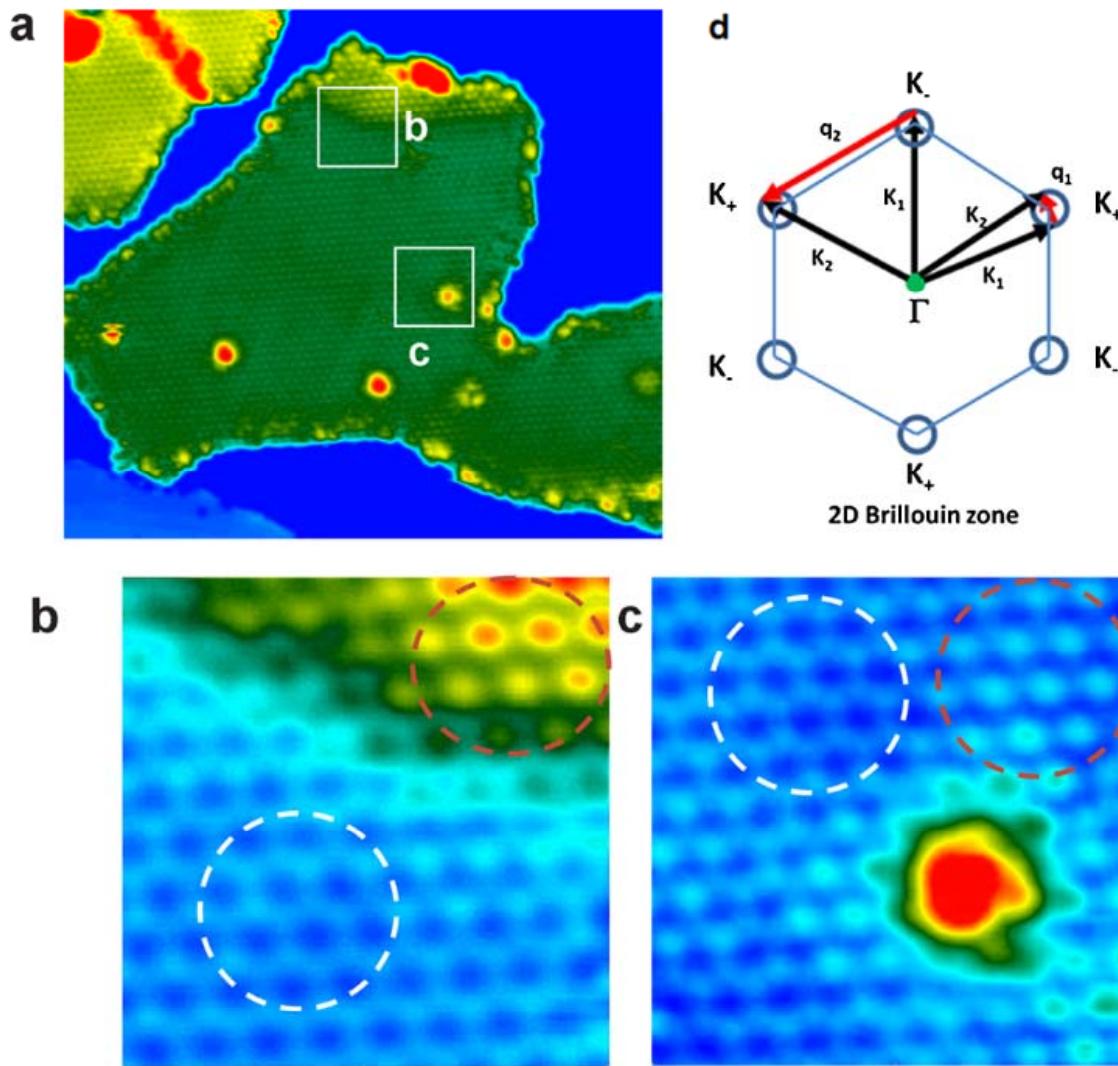


side view



top view





Silicene

Lan Chen, et. al. *Phys. Rev. Lett.* 109, 056804 (2012)

原子的线性组合：

$$\psi_i = C_i [\varphi_A(r_i) + \lambda_i \varphi_B(r_i)]$$

若两个原子不等价，

$$\lambda \neq \pm 1$$

电子在原子A和B上分布的概率是：

$$P_A = \frac{1}{1 + \lambda^2}$$

$$P_B = \frac{\lambda^2}{1 + \lambda^2}$$

当  $\lambda = \pm 1$  时，完全共价键，当  $\lambda = 0$  完全离子键

引入电离度的概念来描述离子化程度

$$f_i = \frac{P_a - P_b}{P_a + P_b} = \frac{1 - \lambda^2}{1 + \lambda^2}$$

$f_i = 0$ , 共价键,  $f_i$  增加, 向离子化变化,  $f_i = 1$ ,  
离子键

Mulliken电负性概念:  $x=0.18(E_{ip}+E_{af})$

$E_{ip}$ : ionization potential, 电离能, 失去一个电子所耗费的能量

$E_{af}$ : electron affinity, 电子亲和势, 得到一个电子所放出的能量

0.18: 为使Li的电负性在单位为eV时等于1.0

它是用来综合标志原子得失电子能力的物理量。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。

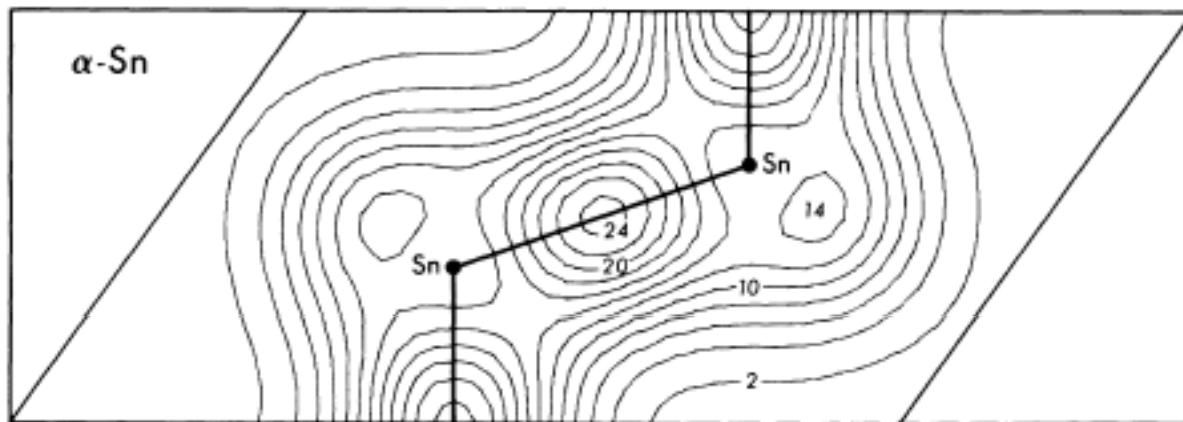
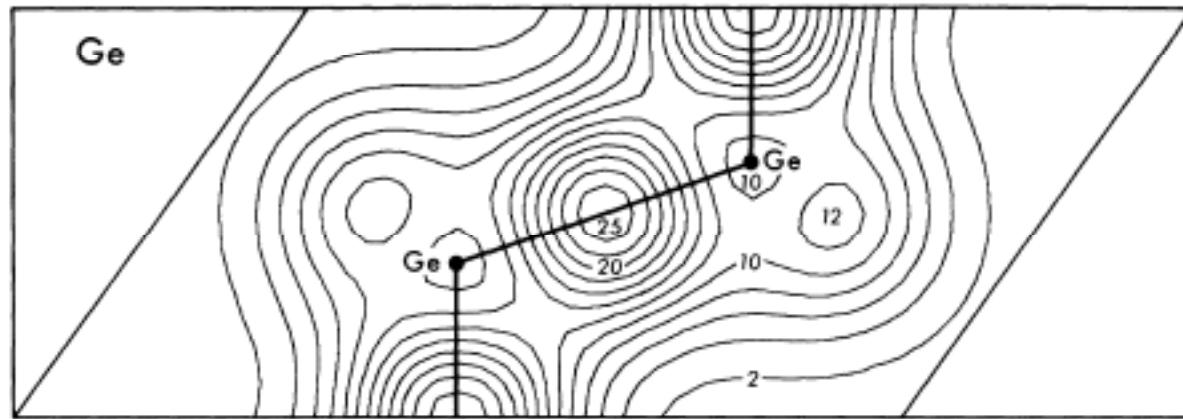
另一种电离度表达方式:

$$f_i = 1 - \exp(-(x_a - x_b)^2 / 4)$$

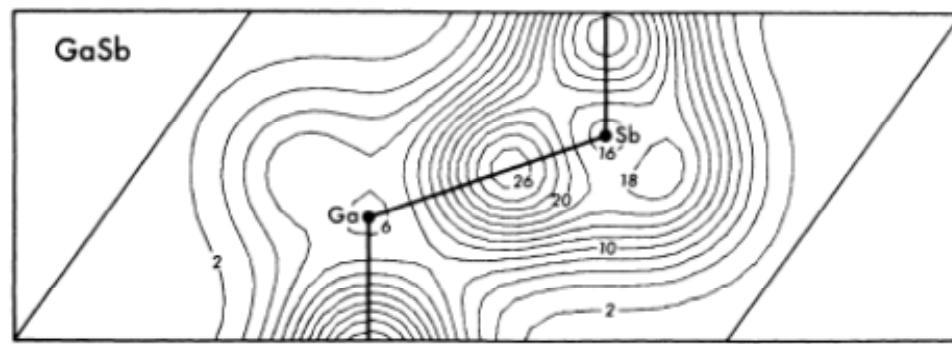
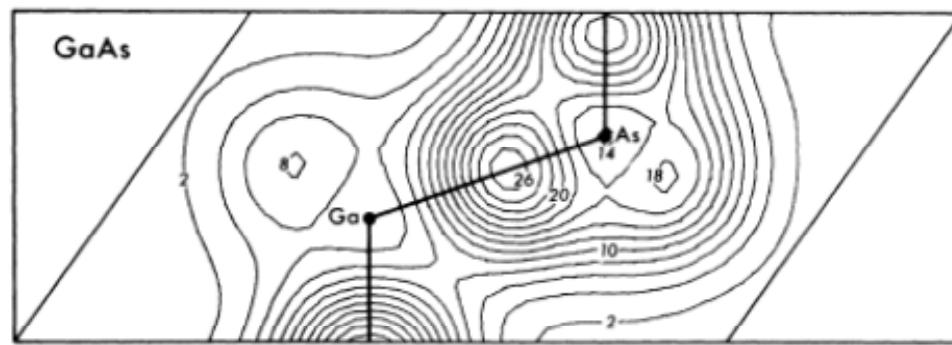
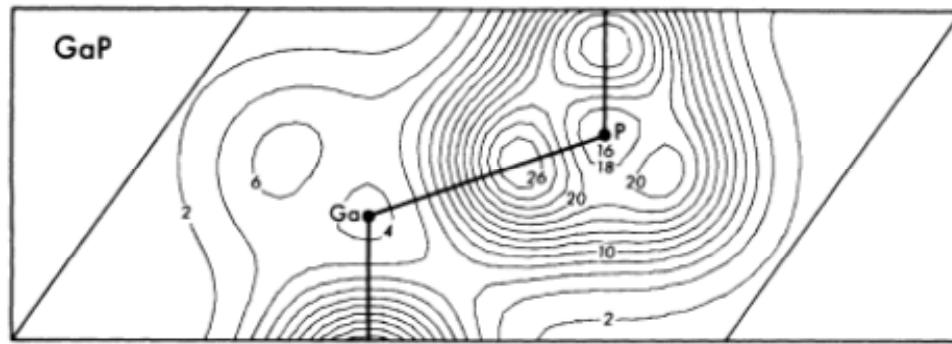
$x_a, x_b$ 相差很大时,  $f_i \rightarrow 1$ , 接近理想离子键

部分原子的核外电子排布规律 引自朱建国一书

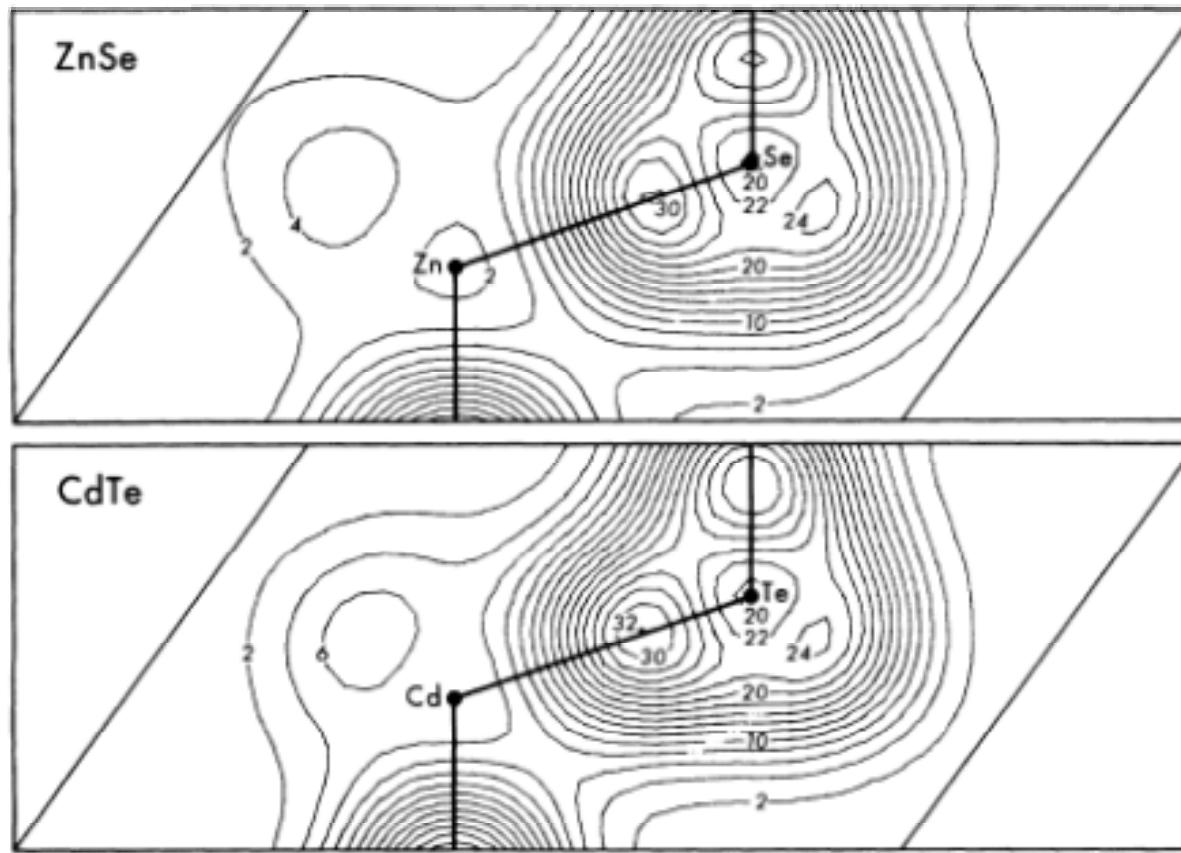
序数	元素	K		L		M			电离能/eV	电负性/eV	序数	元素	K		L		M			N				电离能/eV	电负性/eV
		1s	2s	2p	3s	3p	3d	1s					2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f				
1	H	1						13.6	2.1	19	K	2	2	6	2	6		1				4.34	0.8		
2	He	2						24.6		20	Ca	2	2	6	2	6		2				6.11	1.0		
3	Li	2	1					5.39	1.0	21	Sc	2	2	6	2	6	1	2				6.54	1.3		
4	Be	2	2					9.32	1.5	22	Ti	2	2	6	2	6	2	2				6.82	1.6		
5	B	2	2	1				8.30	2.0	23	V	2	2	6	2	6	3	2				6.74	1.9(5 <sup>+</sup> )		
6	C	2	2	2				11.3	2.5	24	Cr	2	2	6	2	6	5	1				6.77	2.2(4 <sup>+</sup> )		
7	N	2	2	3				14.5	3.0	25	Mn	2	2	6	2	6	5	2				7.43	1.5(4 <sup>+</sup> )		
8	O	2	2	4				13.6	3.5	26	Fe	2	2	6	2	6	6	2				7.87	1.8(3 <sup>+</sup> )		
9	F	2	2	5				17.4	4.0	27	Co	2	2	6	2	6	7	2				7.86	1.7		
10	Ne	2	2	6				21.6		28	Ni	2	2	6	2	6	8	2				7.64	1.8		
11	Na	2	2	6	1			5.14	0.9	29	Cu	2	2	6	2	6	10	1				7.73	2.0(2 <sup>-</sup> )		
12	Mg	2	2	6	2			7.65	1.2	30	Zn	2	2	6	2	6	10	2				9.39	1.5		
13	Al	2	2	6	2	1		5.99	1.5	31	Ga	2	2	6	2	6	10	2	1			6.00	1.5		
14	Si	2	2	6	2	2		8.15	1.8	32	Ge	2	2	6	2	6	10	2	2			7.90	1.8		
15	P	2	2	6	2	3		10.5	2.1	33	As	2	2	6	2	6	10	2	3			9.81	2.0		
16	S	2	2	6	2	4		10.4	2.5	34	Se	2	2	6	2	6	10	2	4			9.75	2.4		
17	Cl	2	2	6	2	5		13.0	3.0	35	Br	2	2	6	2	6	10	2	5			11.8	2.8		
18	Ar	2	2	6	2	6		15.8		36	Kr	2	2	6	2	6	10	2	6			14.0			



Ge 和 Sn原子提供4个价电子



Ga提供3个价电子， P, As, Sb提供5个价电子



Zn、Cd提供2个价电子，Se、Te提供6个价电子

共价晶体的结合能：

- 1、轨道杂化引起的能量升高
- 2、轨道成键引起的能量下降 阎守胜书P172
- 3、原子距离接近时的排斥力

要准确计算共价晶体的结合能，需要利用第一性计算原理

共价键也是强键，共价晶体每个原子的结合能比相似原子量的离子晶体要低一些，但是熔点要高很多，因为共价晶体中的缺陷要难形成得多。共价键具有方向性，因此原子填充比较低，宏观性质硬而脆，难以弯曲。

作业:

黄昆书**2.2**: 讨论使离子电荷加倍所引起的对NaCl晶格常数及结合能的影响(排斥势(交换势)看作不变)

黄昆书**2.3**: 若一晶体相互作用能可以表示为:

$$U = -\frac{\alpha}{r^m} + \frac{\beta}{r^n}$$

- (1)求平衡间距 $r_0$
- (2)单个原子结合能W
- (3)体弹性模量
- (4)若 $m=2, n=10, r_0=3\text{Å}, W=4\text{eV}$ , 求 $\alpha, \beta$

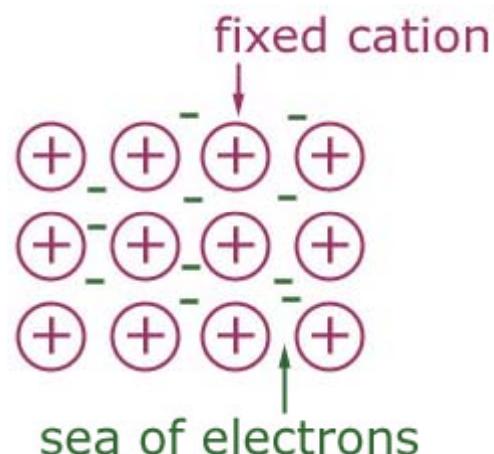
黄昆书**2.4**, 经过sp<sup>3</sup>杂化后形成的共价键, 其方向沿立方体四条对角线, 求共价键之间的夹角

# 金属晶体

金属中的价电子离开了原来的原子,变成了在全晶体中运动的自由电子,这些电子也被称为自由电子气。(free electron gas)

**Metallic bonding** constitutes the electrostatic attractive forces between the delocalized electrons, called conduction electrons, gathered in an "electron sea", and the positively charged metal ions.

金属键由非局域的电子（这些电子聚集在电子海中），和金属正离子之间的静电吸引而形成。



与共价键的区别?

金属键中的电子自由度要大得多，也就是弥散许多，根本原因在于正离子对他们的束缚要弱很多。

固体物理中的电子论实际上是由对金属中的自由电子气的研究发展出来的

金属结合能的来源：

$$H\psi_i = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \right] \psi_i = \epsilon_i \psi_i$$

(1) 动能：价电子的动能与自由原子中的动能相比有了很大幅度的下降。  
为什么？

(2) 交换势：自由电子气中价电子之间的交换相互作用能，这一项在这里是正的，  
也就是对金属键的形成有帮助的。

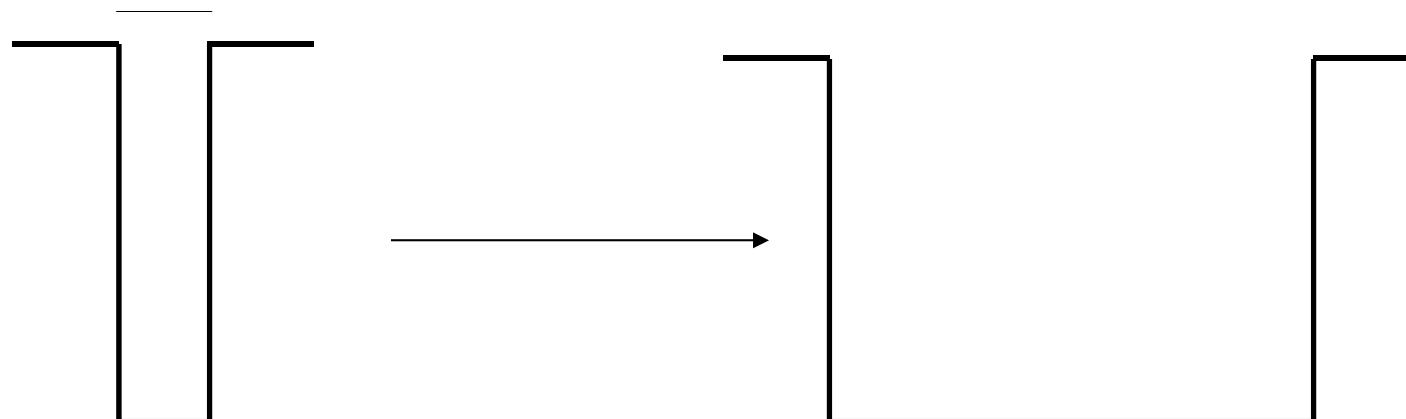
(3) 库仑相互作用，包括正离子和价电子之间的库仑吸引作用，正离子之间的库  
仑排斥作用，价电子之间的库仑排斥作用。

金属晶体的结合能也可以用密度泛函理论来研究，密度泛函理论最初的近似都是  
以近自由电子态为研究对象做出的，因此密度泛函理论对金属的描述相当不错。

$$H\psi_i = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \right] \psi_i = \epsilon_i \psi_i$$

动能的下降源于量子力学中的不确定原理

$$\Delta x \Delta p \geq \hbar/2$$





# 为什么H原子不能形成简单金属？

Ionization Potential (电离能: 原子失去一个电子所需要的能量)

H: 13.6 eV

Li: 5.4 eV

Na: 5.1 eV

K: 4.3 eV

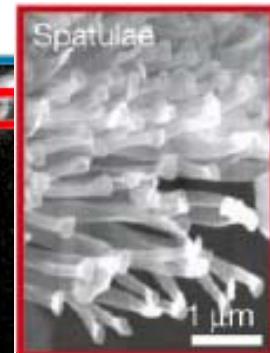
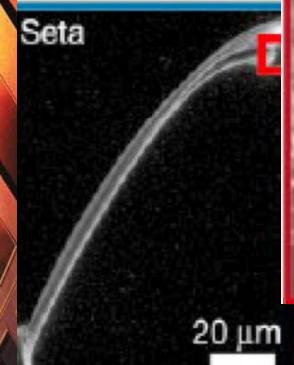
Ru: 4.1 eV

Cs: 3.9 eV



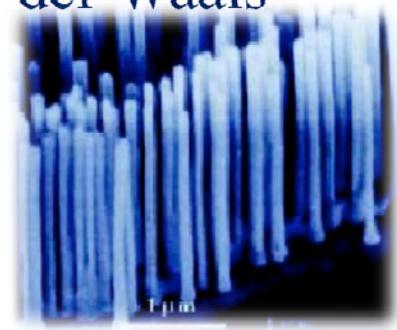
由于金属原子失去其价电子后，每一个离子实的电子云分布基本上是球对称的，因此金属键没有方向性，金属的形成基本符合密堆积原则。同时金属也因此而具有延展性，不同金属材料比较容易形成合金。相比离子键与共价键来说，金属键不是强键。

# 分子晶体



Feet nanostructure  
ach van  
der Waals domains of attraction, hence they  
scale walls with ease!

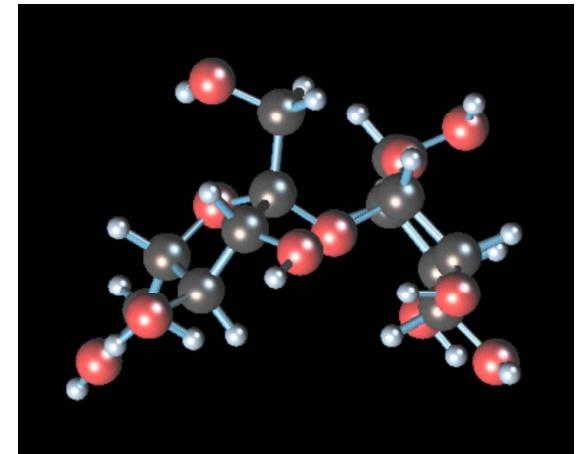
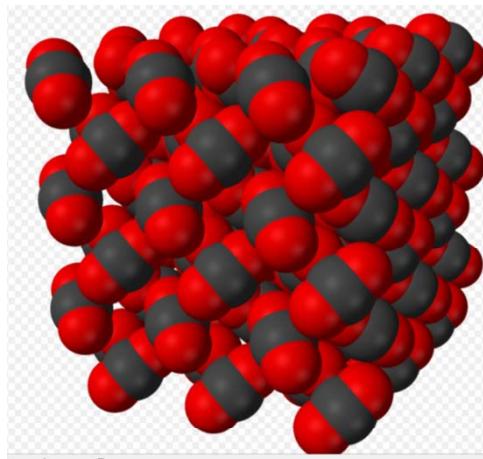
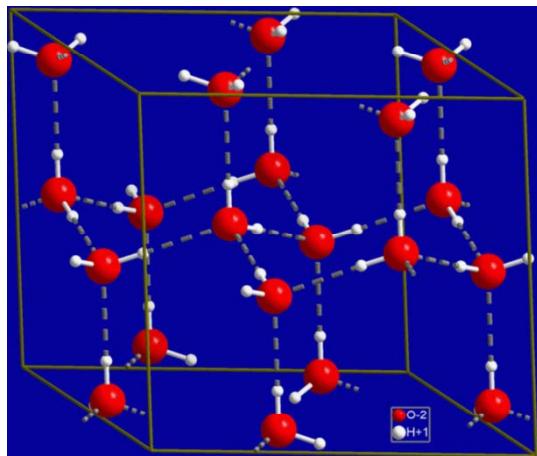
1 billion of them, all  
in the van der Waals  
domain



范德瓦耳斯相互作用 van der Waals force

氢键 H bond

molecular crystals (molecules are not round, complicated structures)



ice



Dry ice



Sucrose crystal

# van der Waals Force

## 范德瓦耳斯相互作用

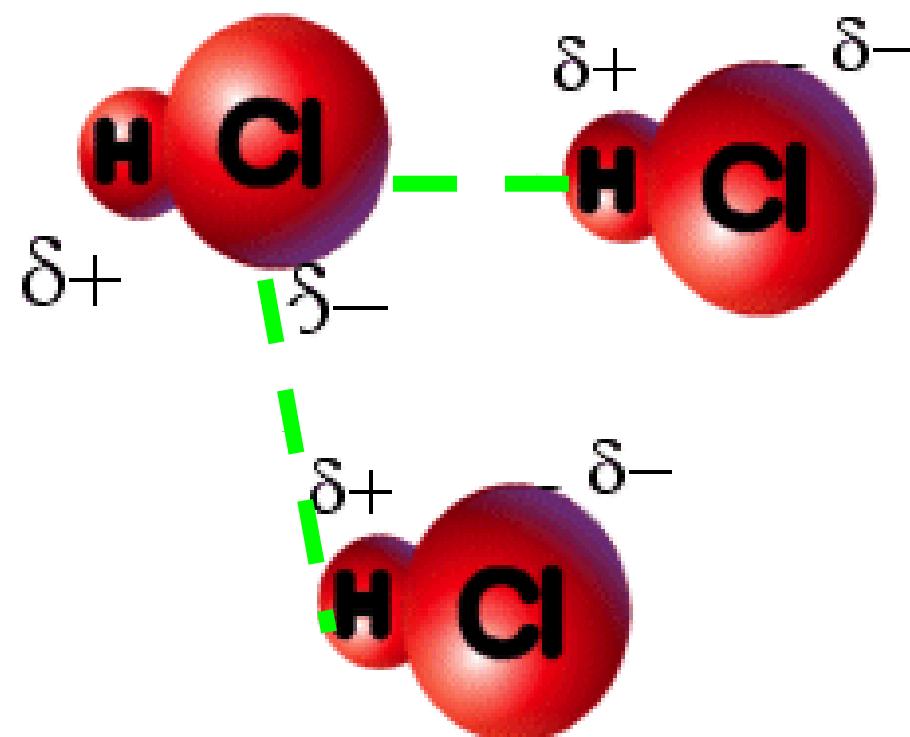
范德瓦耳斯力的三种来源：

- 1、dipole-dipole 偶极相互作用，Keesom力
- 2、dipole-induced dipole 偶极- 感应偶极相互作用，Debye力
- 3、Dispersion 色散力，瞬时偶极相互作用，源于量子力学中电荷密度的涨落。

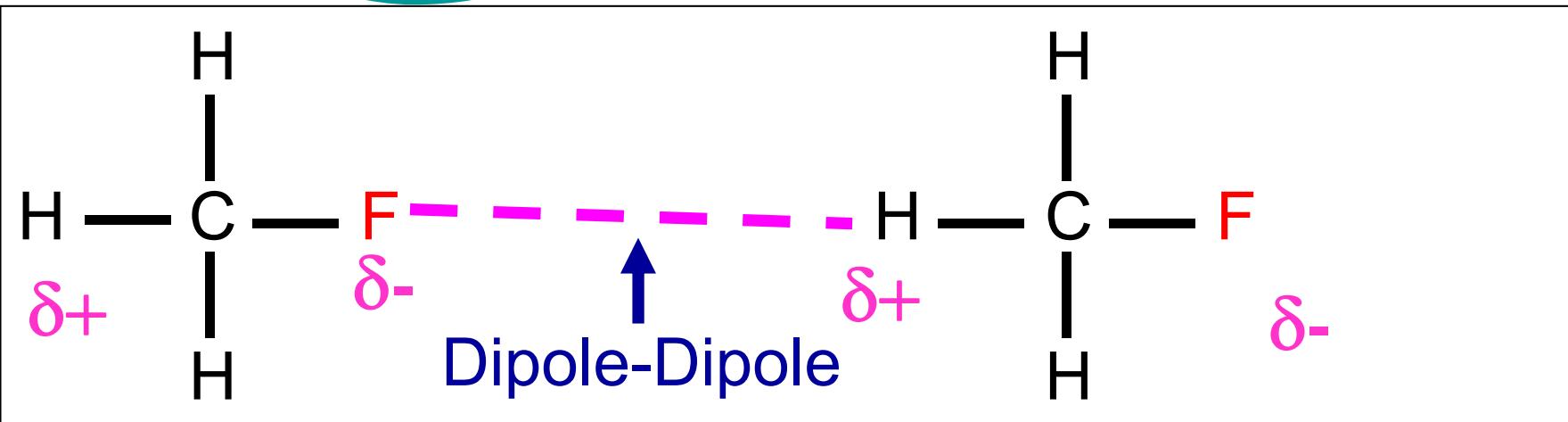
# Van der Waals Forces

Small, weak interactions between molecules

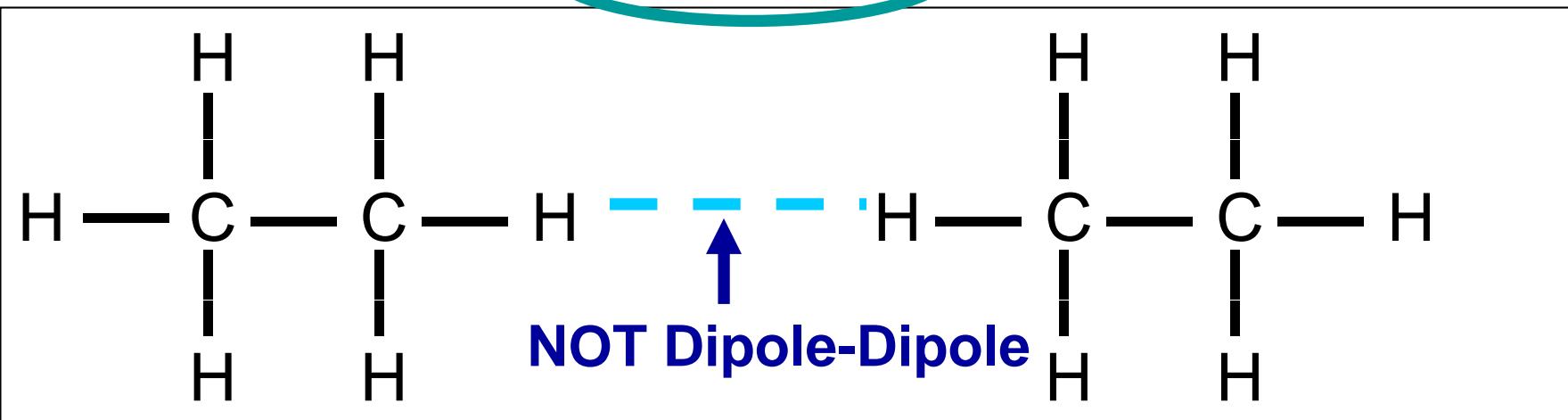
(i) dipole-dipole interaction



Fluoromethane ( $\text{CH}_3\text{F}$ ) – boiling point = 194.7 K  
polar 极性 or non-polar 非极性?

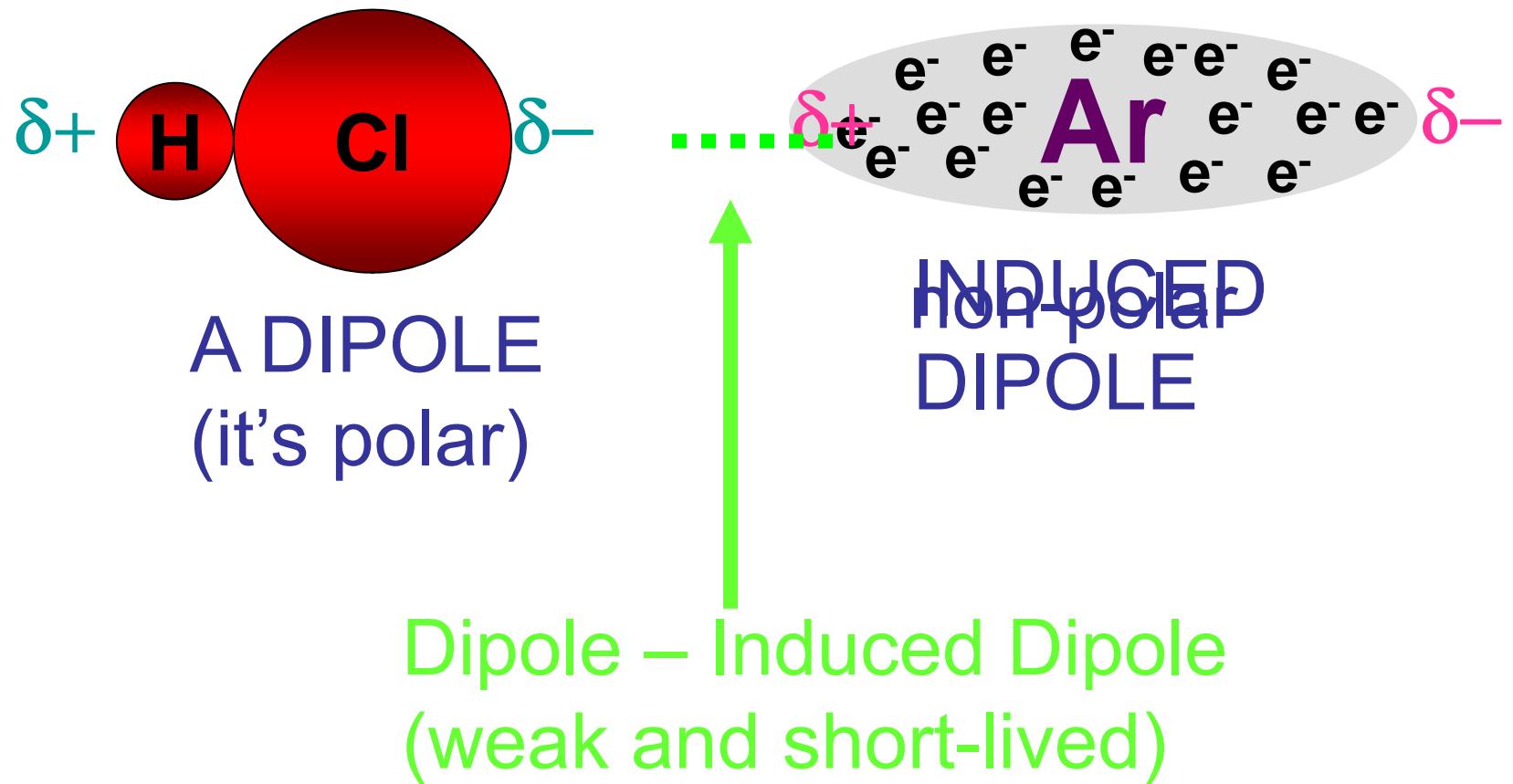


Ethane ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ) – boiling point = 184.5 K  
极性 or 非极性?



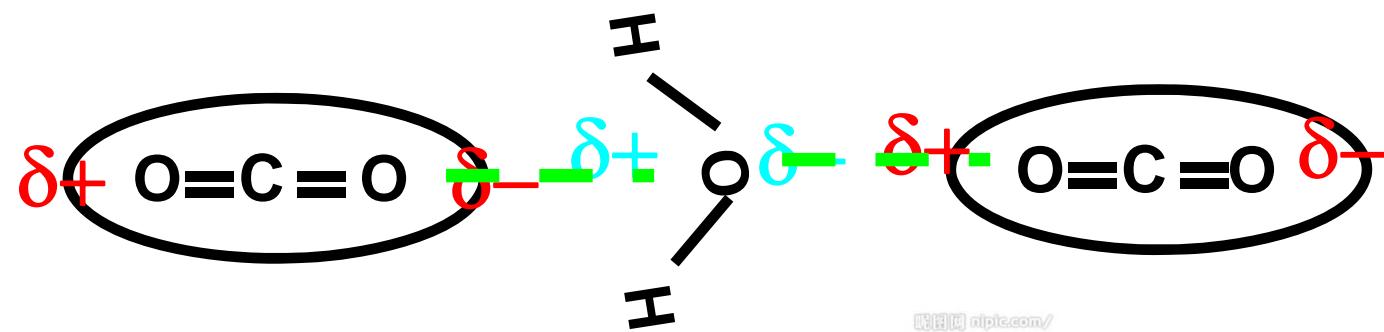
# Dipole- induced dipole interaction

偶极- 感应偶极相互作用



具体计算通常需要用自洽迭代的方法得到

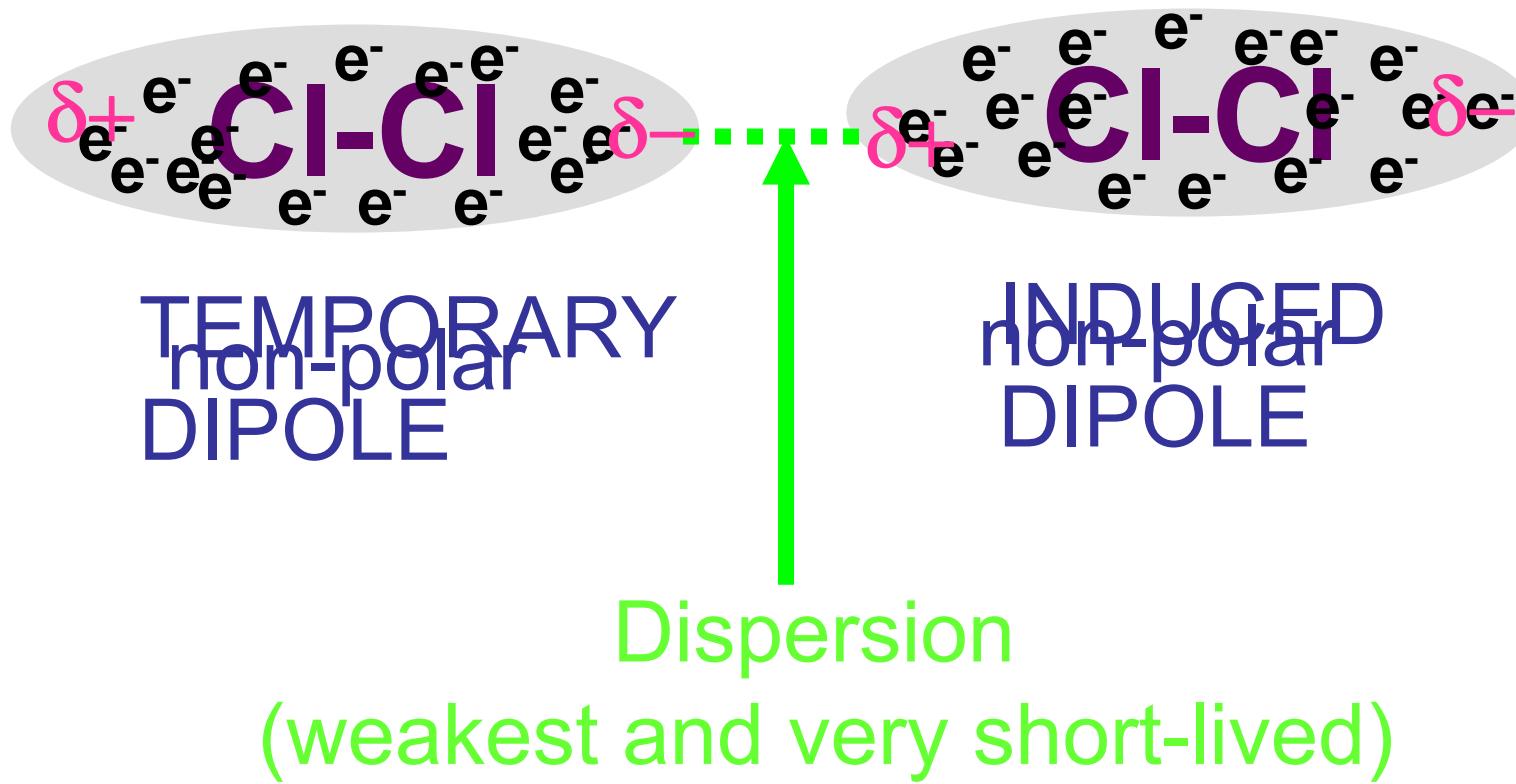
# $\text{H}_2\text{O}$ and $\text{CO}_2$



昵图网nipic.com/



# Dispersion 色散力



# Dispersion 色散力

在某一瞬时，由于核周围的电子运动的涨落，可以产生瞬时电偶极矩。色散力是非极性分子之间唯一的相互作用。

电偶极子产生的电场:  $E=f(R)$ ?

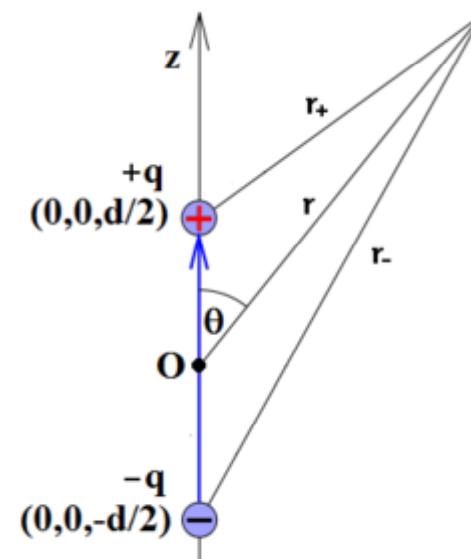
$$\mathbf{E} = \frac{p(2\cos\theta \hat{\mathbf{r}} + \sin\theta \hat{\boldsymbol{\theta}})}{4\pi\epsilon_0 r^3} = \frac{3(\mathbf{p} \cdot \hat{\mathbf{r}})\hat{\mathbf{r}} - \mathbf{p}}{4\pi\epsilon_0 r^3}.$$

感应电偶极矩:

$$p_{e2} = \alpha E = \frac{\alpha p_{e1}}{R^3}$$

两偶极之间的相互作用能:

$$\frac{p_{e1}p_{e2}}{R^3} = \frac{\alpha p_{e1}^2}{R^6}$$



## Lennard-Jones 6-12 potential 勒纳-琼斯势

$$u(r) = -\frac{a}{r^6} + \frac{b}{r^{12}}$$

偶极相互作用      交换相互作用

对于单个原子，也写为：

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

$$a = 4\epsilon\sigma^6, b = 4\epsilon\sigma^{12}$$

惰性气体分子晶体（不包括固体氦）是最简单的分子晶体，

设晶体中有N个饱和原子或饱和分子，则晶体的互作用能为

$$U = \frac{N}{2} \sum_{j \neq 0} \left\{ 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r_j} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r_j} \right)^6 \right] \right\}$$

设最近邻两饱和原子间的距离为  $r_0$ , 令  $r_j = a_j r_0$  有

$$U(r) = 2N\epsilon \left[ A_{12} \left( \frac{\sigma}{r_0} \right)^{12} - A_6 \left( \frac{\sigma}{r_0} \right)^6 \right]$$

其中  $A_{12} = \sum_{j \neq 1} \frac{1}{a_j^{12}}$   $A_6 = \sum_{j \neq 1} \frac{1}{a_j^6}$  均为只与晶体结构有关的常数

表 2-7 三种立方布拉伐晶格的晶格常数

	简单立方	体心立方	面心立方
$A_6$	8.40	12.25	14.45
$A_{12}$	6.20	9.11	12.13

$$\text{由: } \left. \frac{\partial U(r)}{\partial r} \right|_{r_0} = 0 \quad \text{可以得到: } r_0 = \sigma \left( \frac{2A_{12}}{A_6} \right)^{\frac{1}{6}} \square 1.09\sigma$$

很多分子晶体具有面心立方结构，代入相关数据，有：  
由此看出系数  $\sigma$  可以度量原子实相互排斥的半径。

将  $r_0$  值带回能量公式，

$$\text{平衡态时的能量值为: } U(r_0) = -N\varepsilon \cdot \frac{A_6^2}{2A_{12}}$$

同样代入fcc结构数据，每个原子的平均能量是：

$$u_0 = \frac{U(r_0)}{N} = -8.6\varepsilon \quad \varepsilon \text{ 是可以反映结合能大小的量}$$

## 惰性气体元素的固体结合能

	$u_{\text{实验}} (\text{eV/atom})$	$u_{\text{理论}} (\text{eV/atom})$
Ne	-0.02	-0.027 (-0.019)
Ar	-0.08	-0.089 (-0.080)
Kr	-0.11	-0.120 (-0.113)
Xe	-0.17	-0.172

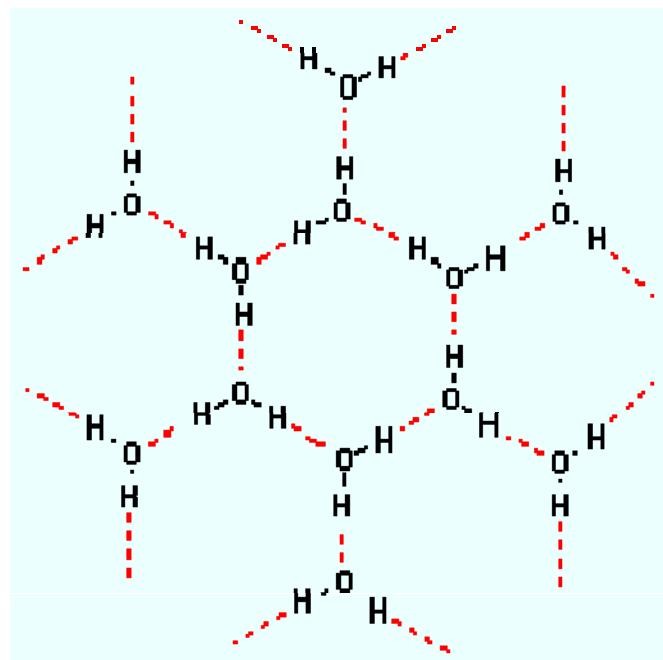
摘自黄昆书p70

电子数越多涨落越大，相互作用越强。

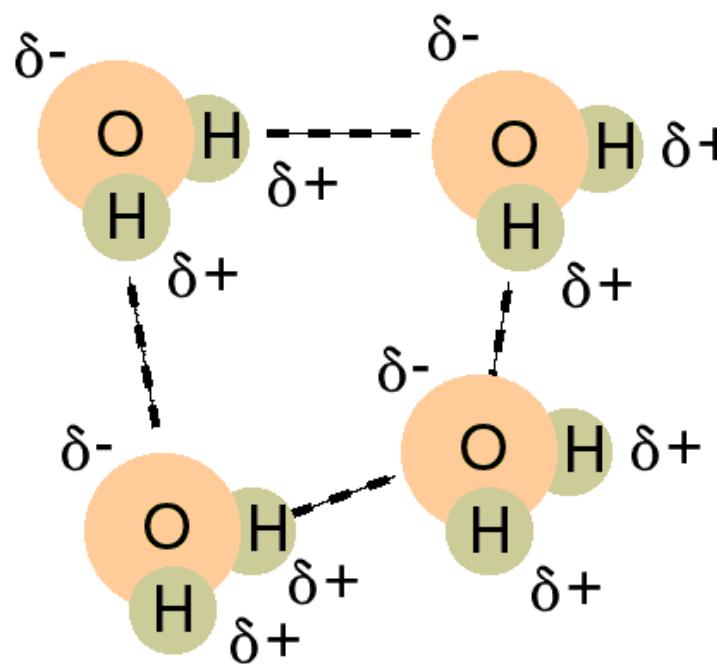
为什么空气是气体而非液体、固体？

# 氢键

氢键是分子间最强的键，其本质是一种特殊的偶极相互作用

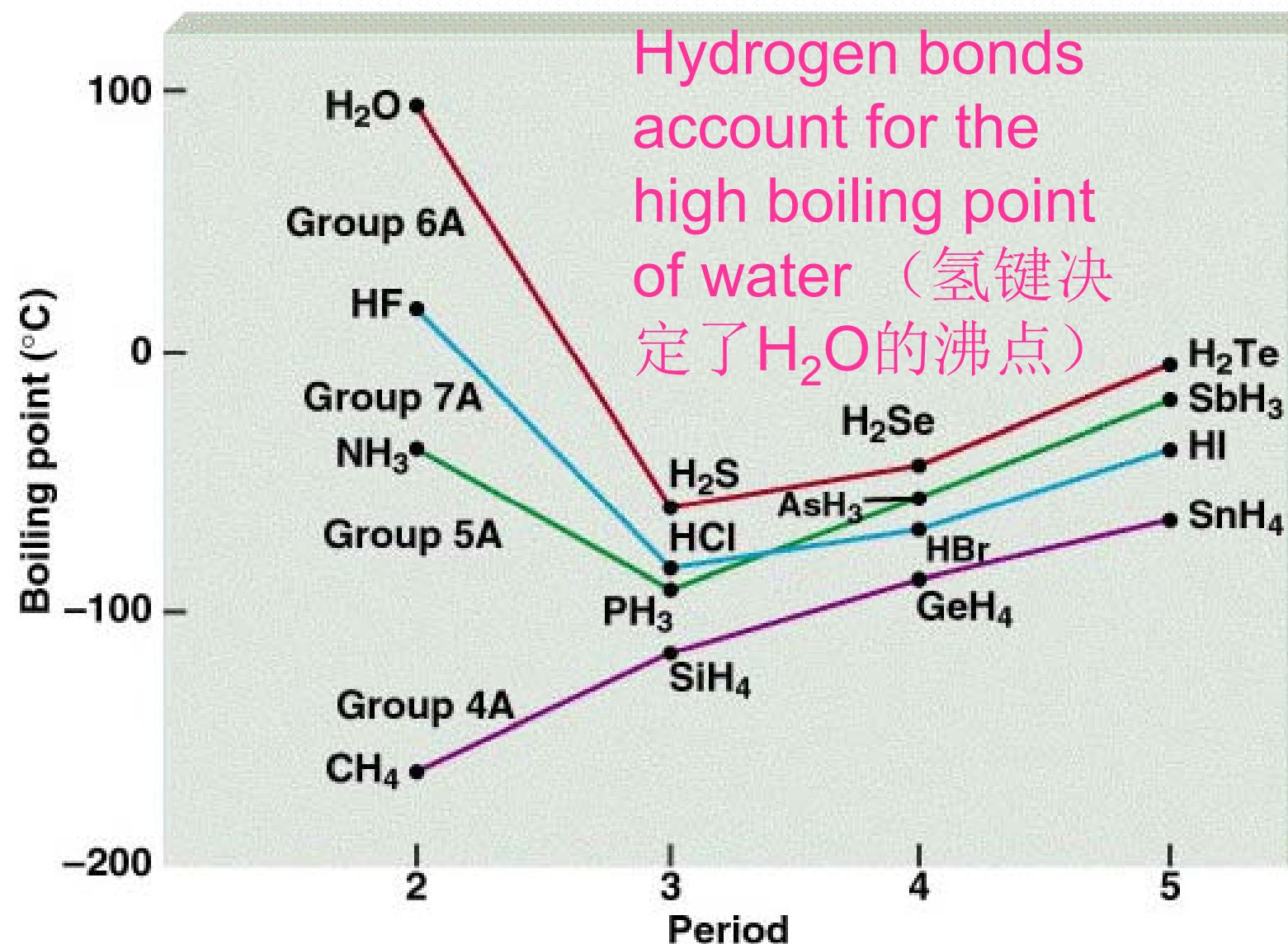


固体 $\text{H}_2\text{O}$  – 冰



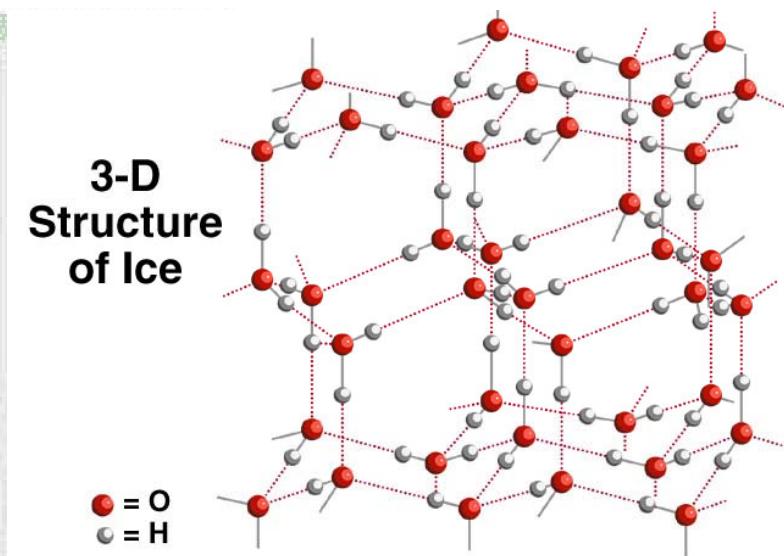
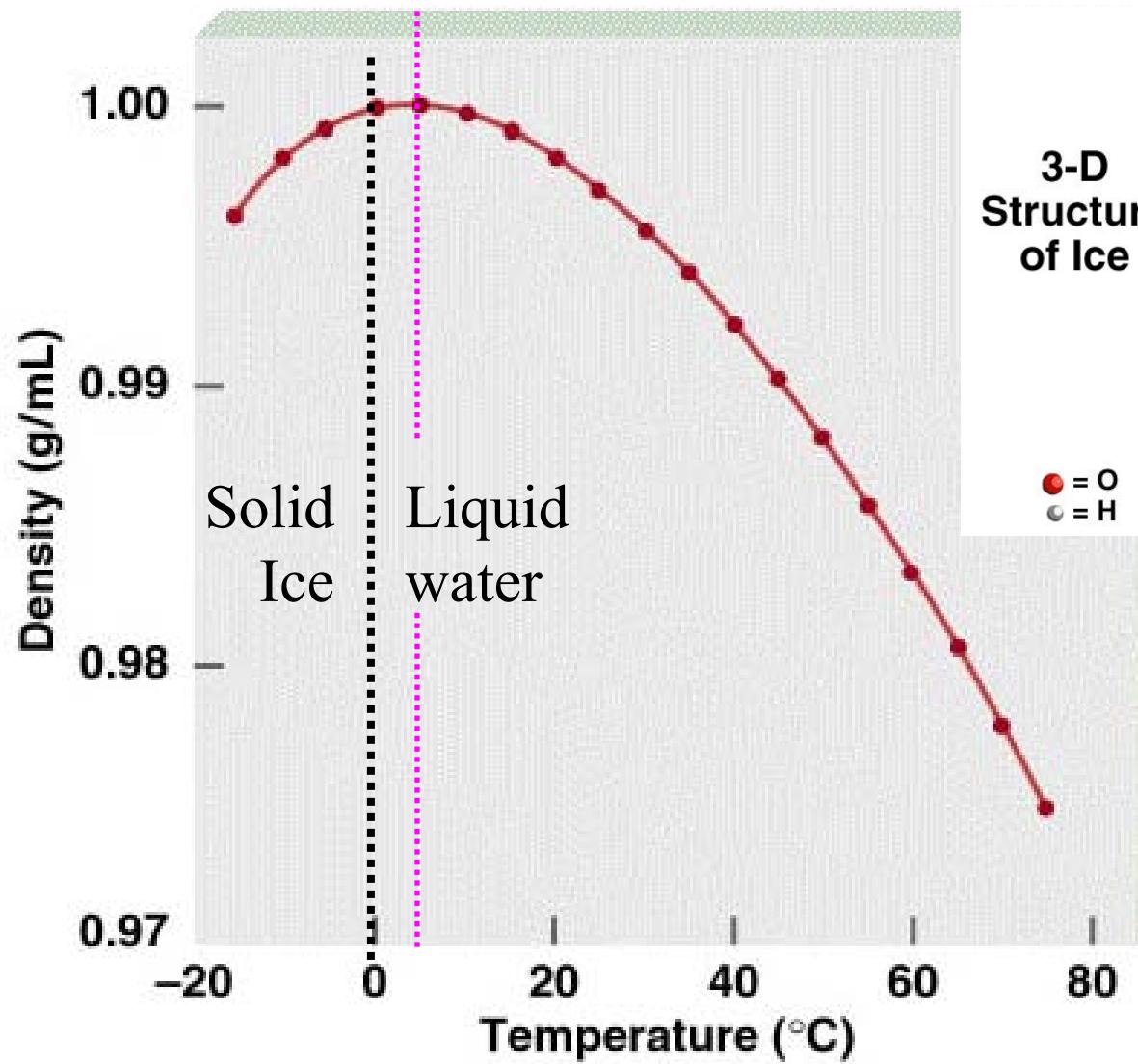
液体 $\text{H}_2\text{O}$  – 水

# Boiling Points of Hydrogen Compounds

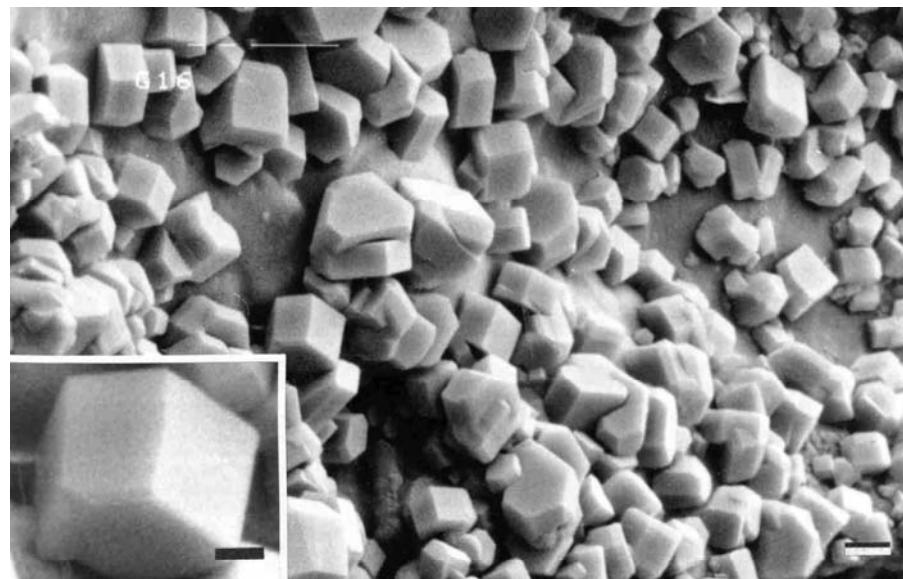
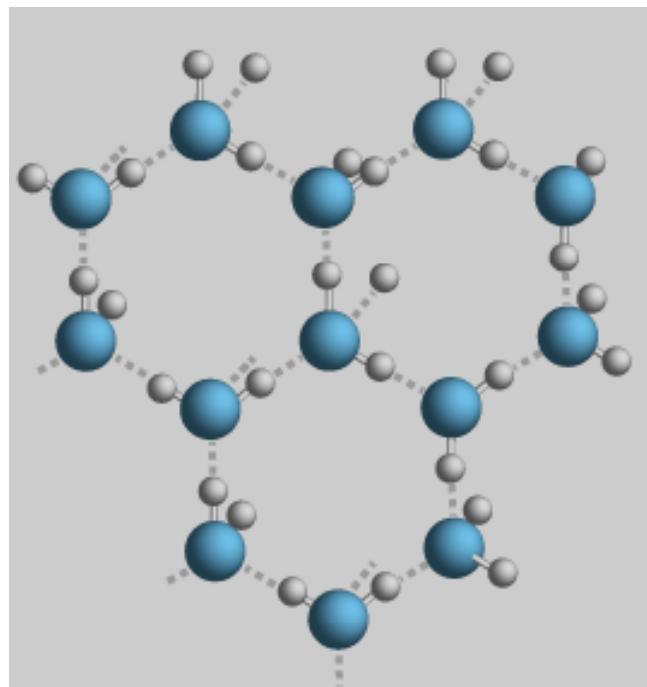


# Density vs Temperature of H<sub>2</sub>O

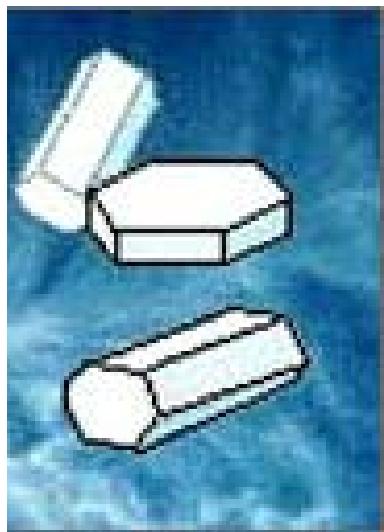
4 °C—max density of water – liquid!



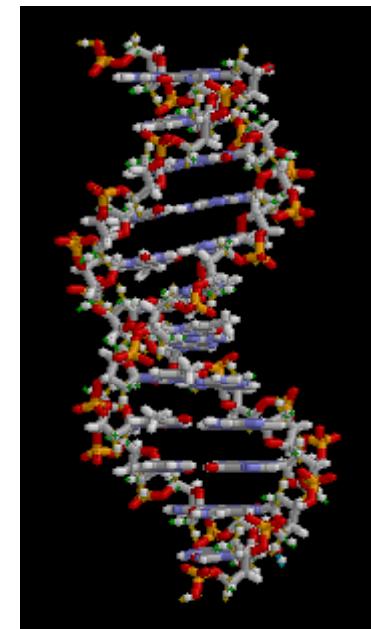
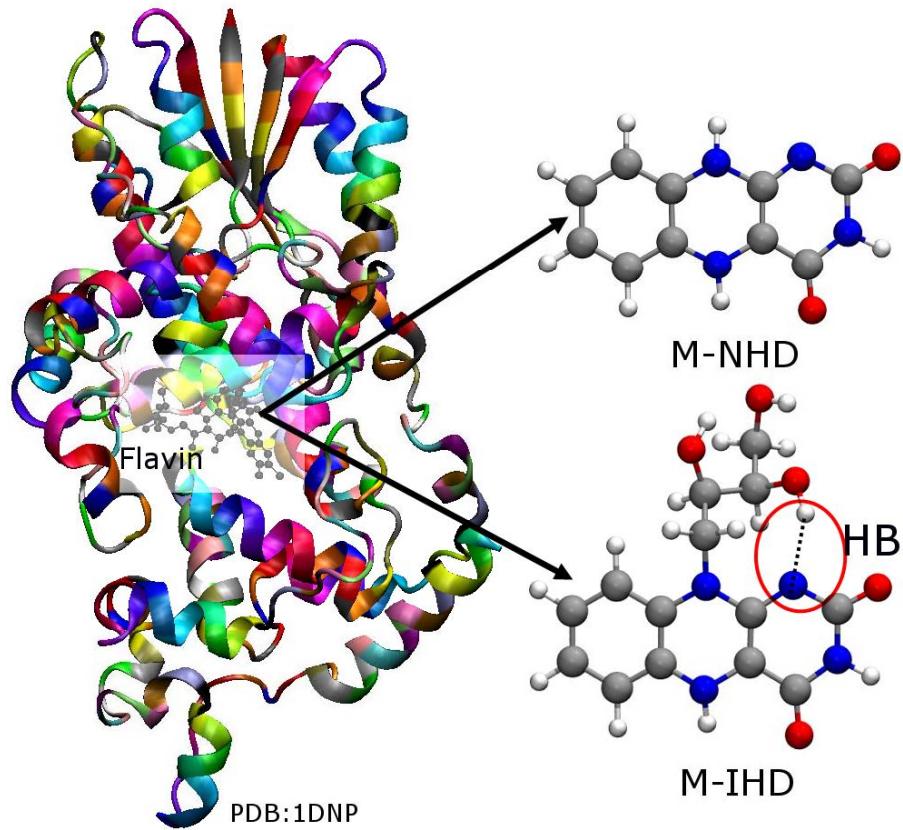
# Hexagonal Ice



# Halo



# 生物体中的H键



H键结合能 $0.1 \sim 0.5\text{eV}$ , 大致相当于 $1000\text{K}$ 的温度  
因此生命体在室温下很稳定, 在合适的条件下氢键可以自由开合, 完成新陈代谢

## 作业

黄昆书2.6: 用勒纳-琼斯势计算Ne在体心立方和面心立方结构中的结合能之比

黄昆书2.7: 对于H<sub>2</sub>, 从气体的测量得到的勒纳-琼斯势参数为 $\epsilon=50 \times 10^{-23} \text{J}$ ,  
 $\sigma=2.96 \text{\AA}$ , 计算H<sub>2</sub>结合成面心立方固体分子氢的结合能 (以KJ/mol为单位, 每个H<sub>2</sub>分子当作球形处理, 结合能的实验值为0.751KJ/mol, 与实验值进行比较)