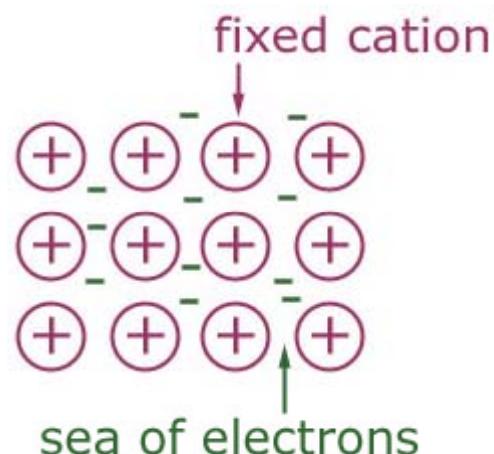


金属晶体

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。

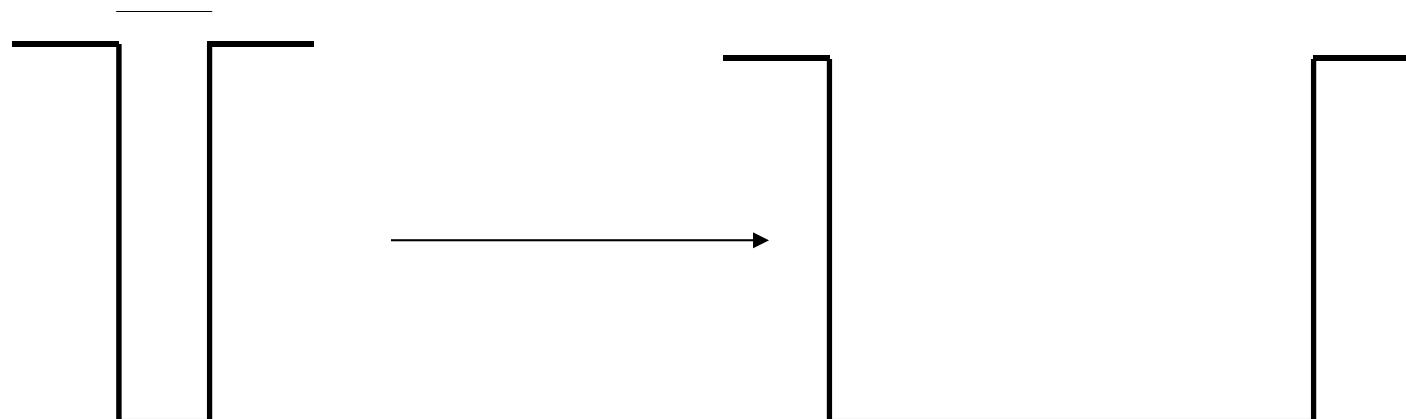
(3) 库仑相互作用，包括正离子和价电子之间的库仑吸引作用，正离子之间的库
仑排斥作用，价电子之间的库仑排斥作用。

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。

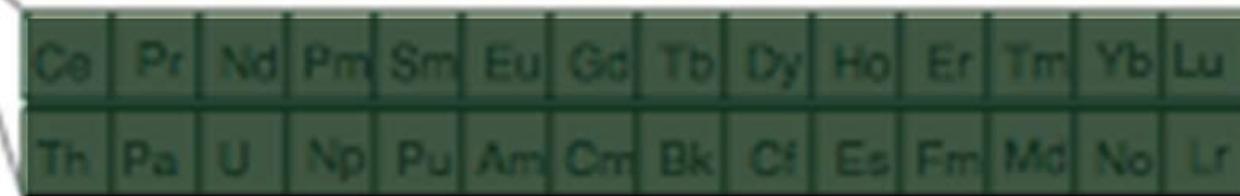
$$H\psi_i = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \right] \psi_i = \epsilon_i \psi_i$$

动能的下降源于量子力学中的不确定原理

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



金属的不同类型



简单金属、过渡金属和贵金属

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

过渡金属

A standard periodic table where elements are color-coded based on their group. Transition metals are highlighted in pink. The pink-highlighted elements include Scandium (Sc), Titanium (Ti), Vanadium (V), Chromium (Cr), Manganese (Mn), Iron (Fe), Cobalt (Co), Nickel (Ni), Copper (Cu), Zinc (Zn), Rhodium (Rh), Palladium (Pd), Silver (Ag), Cadmium (Cd), Indium (In), Tin (Sn), Sb (Antimony), Tellurium (Te), Iodine (I), and the lanthanides (Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu). Other groups are color-coded as follows: Group 1 (Li, Na) is red; Groups 2 (Be, Mg) and 18 (He) are yellow; Groups 3 through 17 are green.

1	H																								2	He																						
3		4																																														
Li		Be																																														
11		12																																														
Na		Mg																																														
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54													
K		Ca	Sc	Tl	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe													
35	36	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	Fr	Ra	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Uuq	Uup	Uuh	Uus
57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71				La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu																
89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103				Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr																

4s轨道和3d轨道拥有非常类似的能量

4s电子形成弥散的金属键

3d轨道由于其局域性而以共价形式结合
比其他原子结合能大

过渡金属比其他金属拥有更好的机械性能

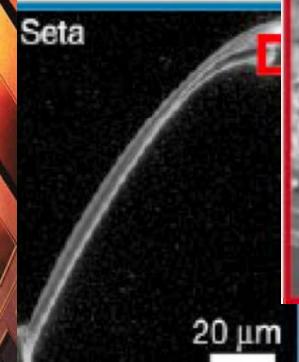
由于金属原子失去其价电子后，每一个离子实的电子云分布基本上是球对称的，因此金属键没有方向性，金属的形成基本符合密堆积原则。同时金属也因此而具有延展性，不同金属材料比较容易形成合金。相比离子键与共价键来说，金属键不是强键。

分子晶体

范德瓦耳斯相互作用 van der Waals force

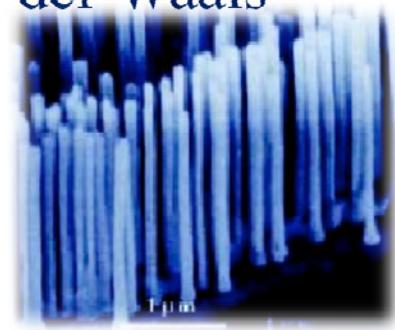
氢键 H bond

分子晶体

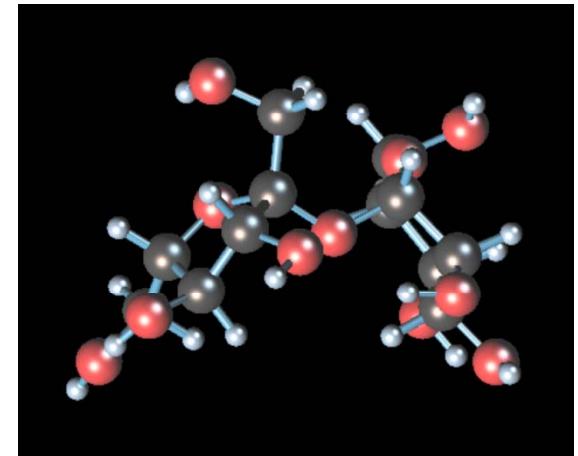
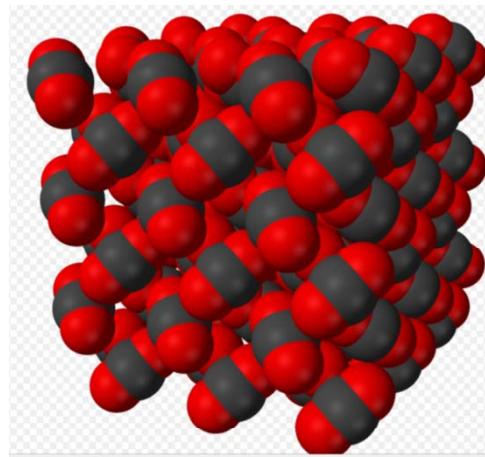
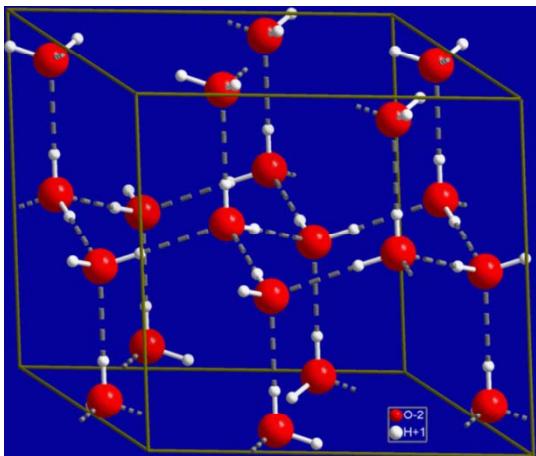


Feet nanostructure attach van
der Waals domains of attraction, hence they
scale walls with ease!

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



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

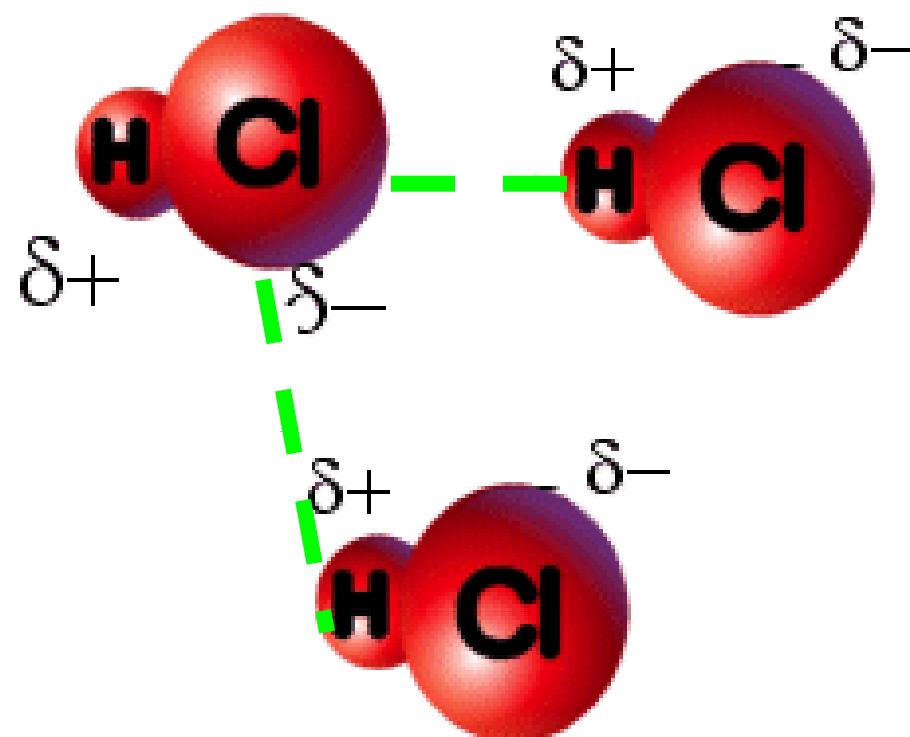
范德瓦耳斯力的三种来源：

- 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。

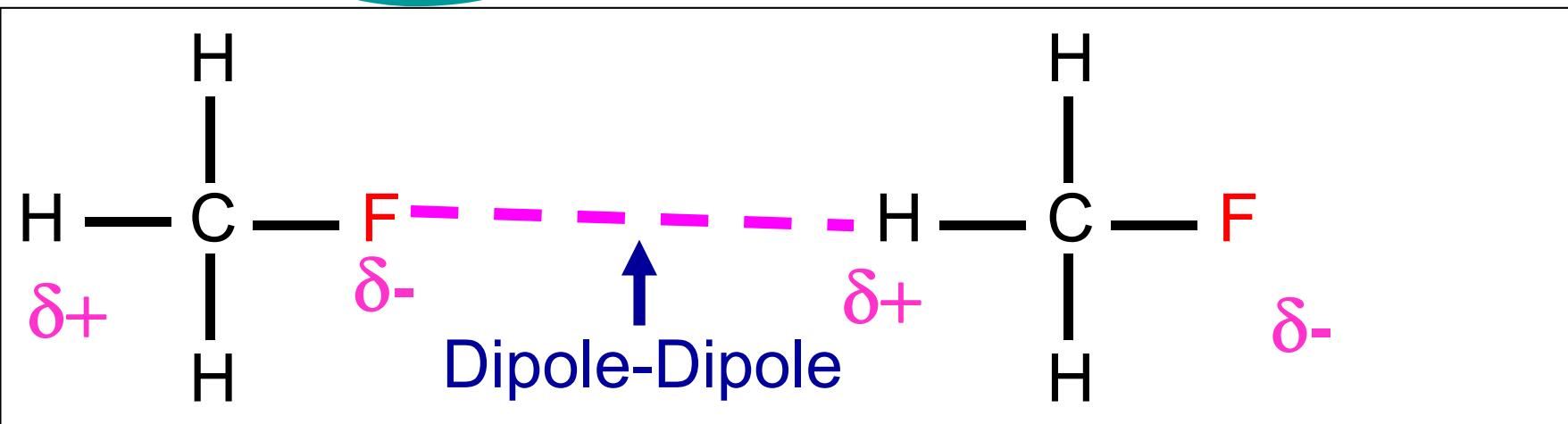
Van der Waals Forces

Small, weak interactions between molecules

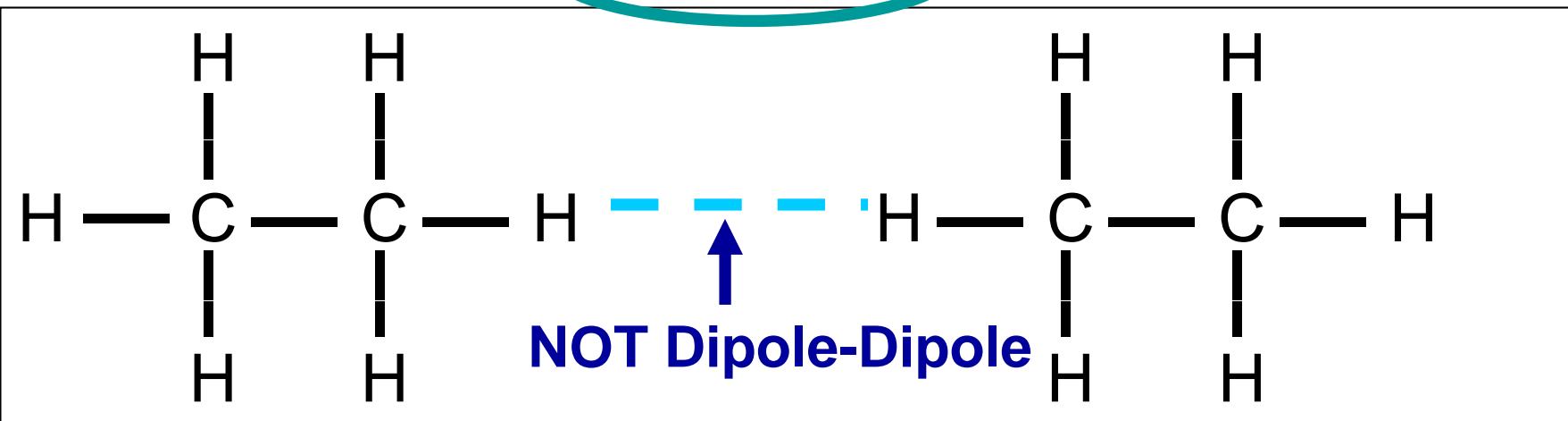
(i) dipole-dipole interaction



Fluoromethane (CH_3F) – boiling point = 194.7 K
polar 极性 or non-polar 非极性?

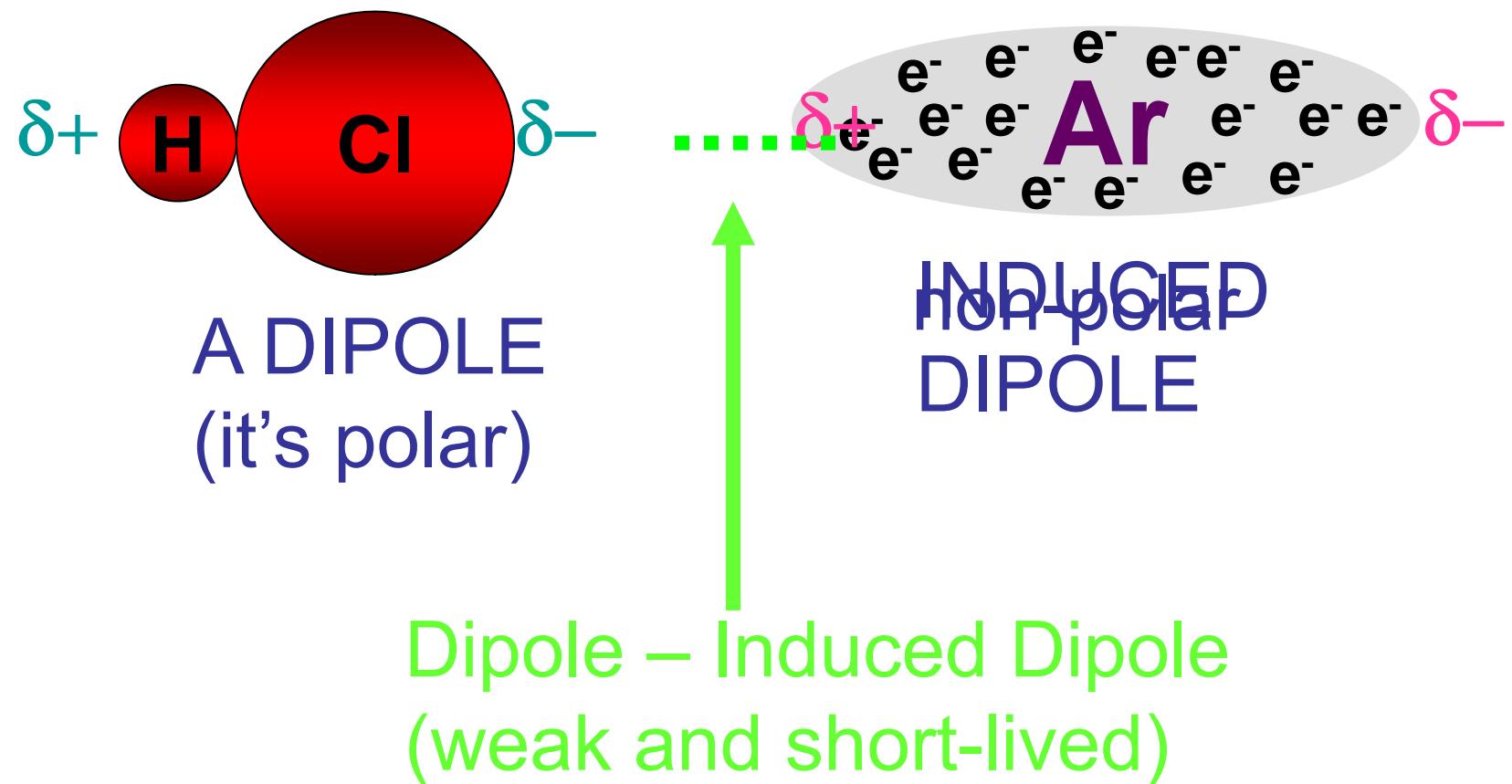


Ethane (C_2H_6) – boiling point = 184.5 K
极性 or 非极性?



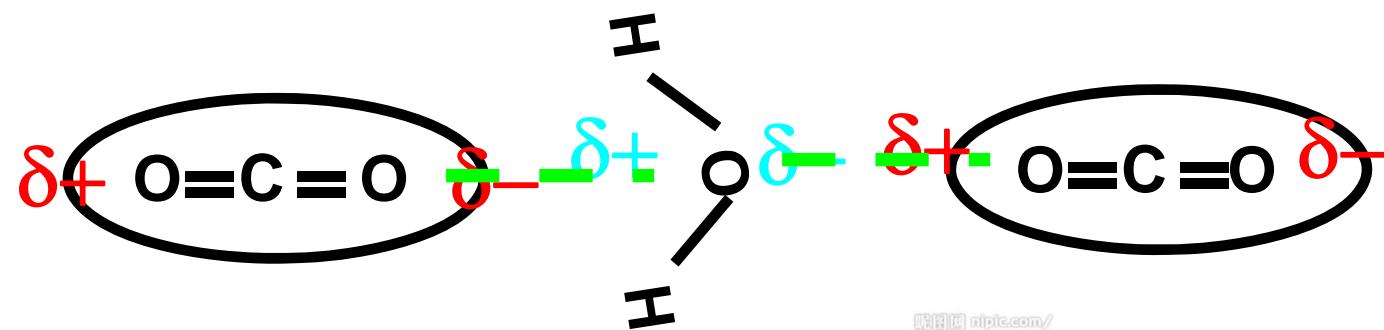
Dipole- induced dipole interaction

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

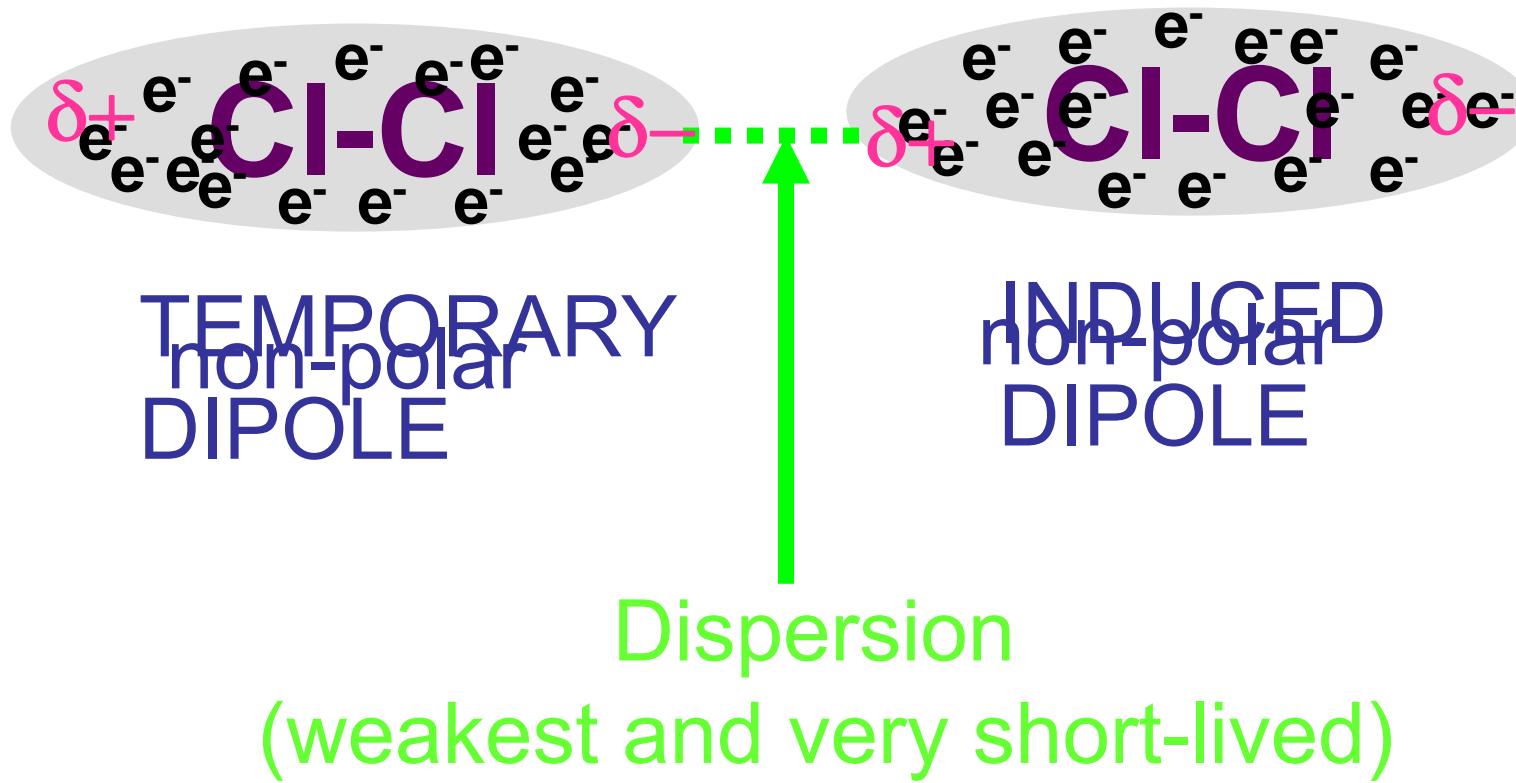
H_2O and CO_2



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: $E=f(R)$?

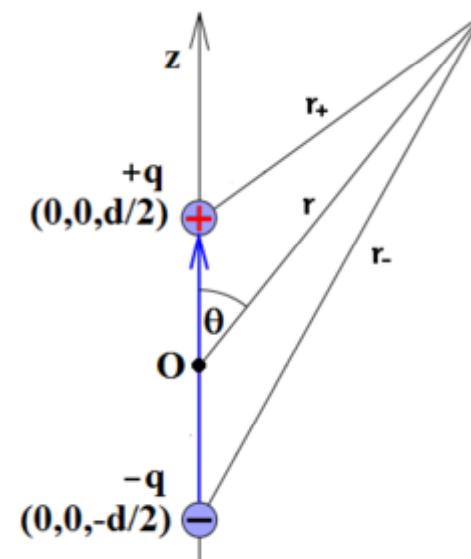
$$\mathbf{E} = \frac{p(2\cos\theta \hat{\mathbf{r}} + \sin\theta \hat{\boldsymbol{\theta}})}{4\pi\epsilon_0 r^3} = \frac{3(\mathbf{p} \cdot \hat{\mathbf{r}})\hat{\mathbf{r}} - \mathbf{p}}{4\pi\epsilon_0 r^3}.$$

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 σ 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

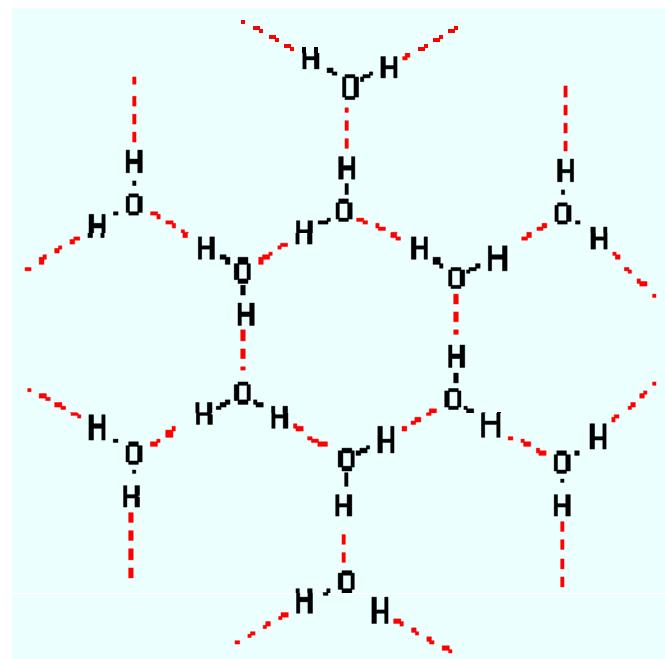
摘自黄昆书p70

电子数越多涨落越大，相互作用越强。

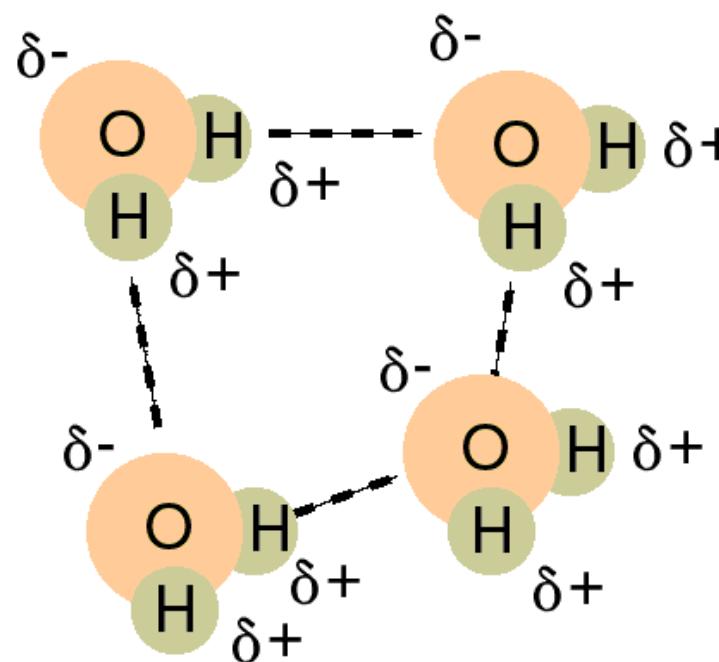
为什么空气是气体而非液体、固体？

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

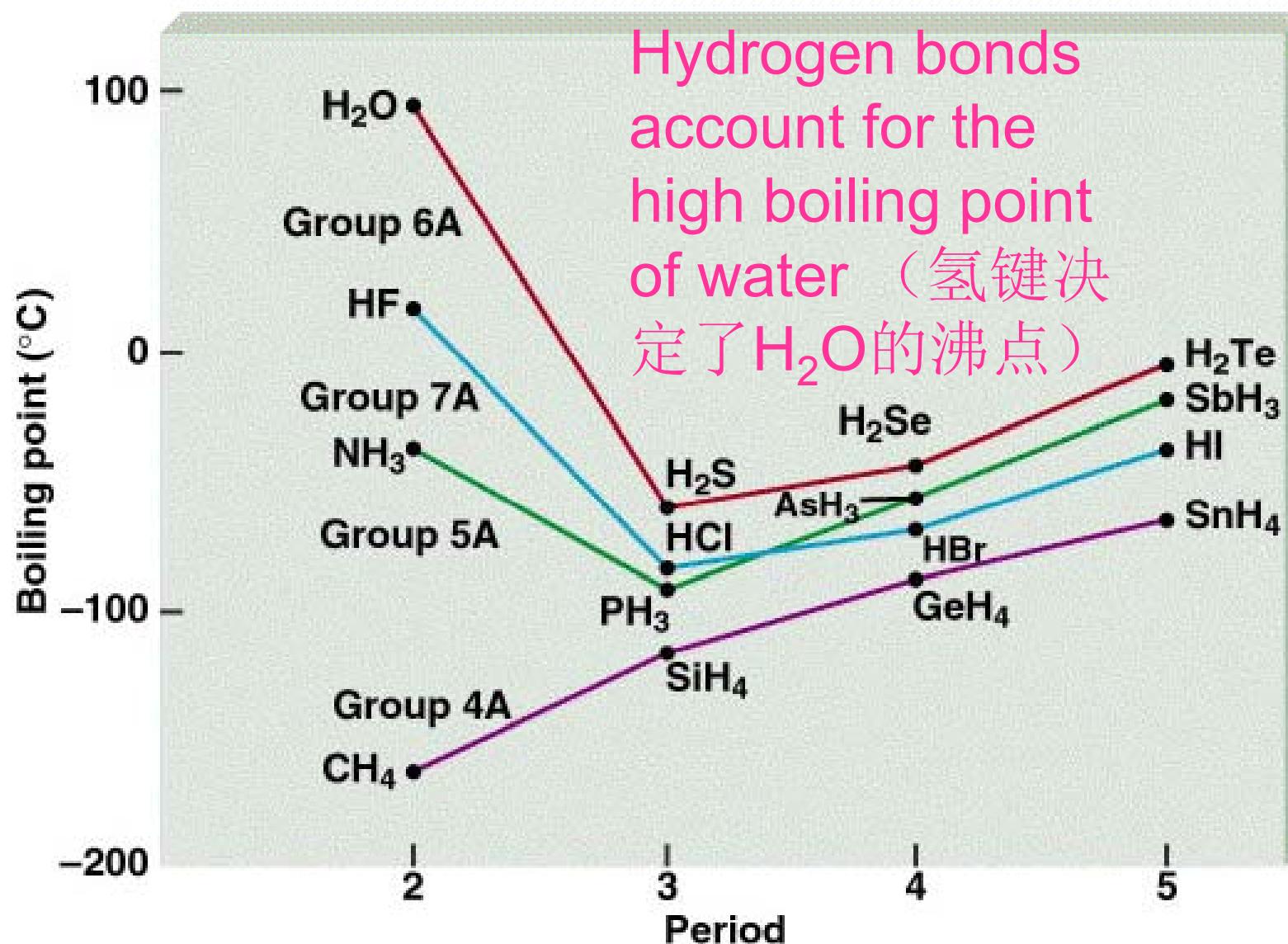


固体 H_2O – 冰



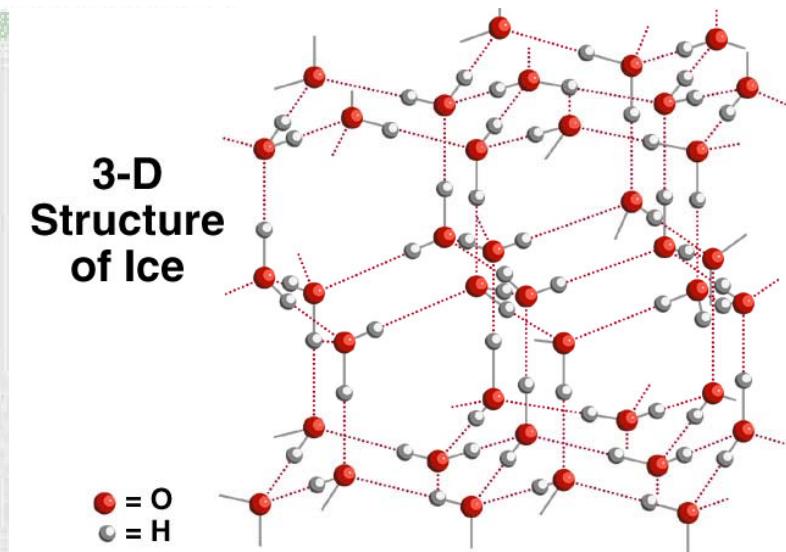
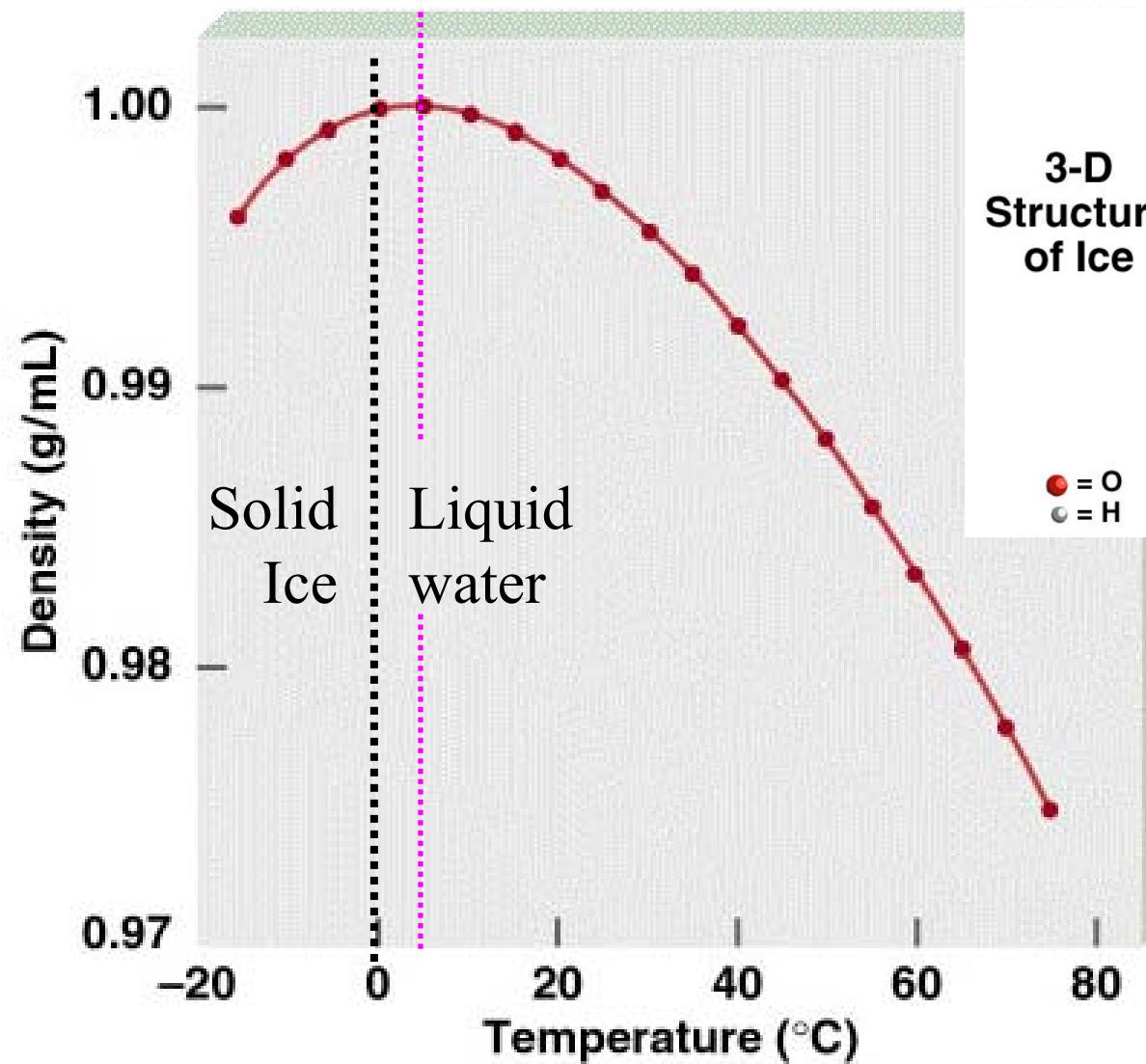
液体 H_2O – 水

Boiling Points of Hydrogen Compounds



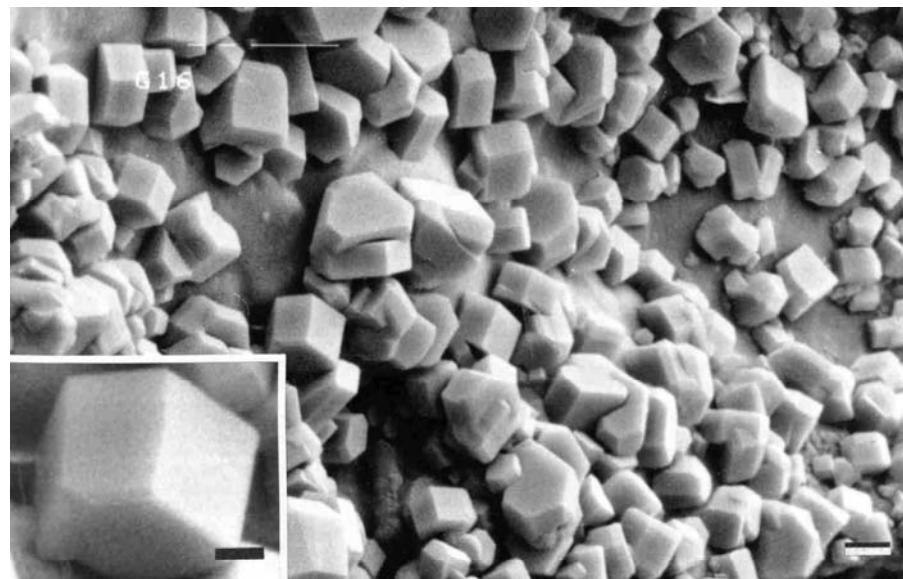
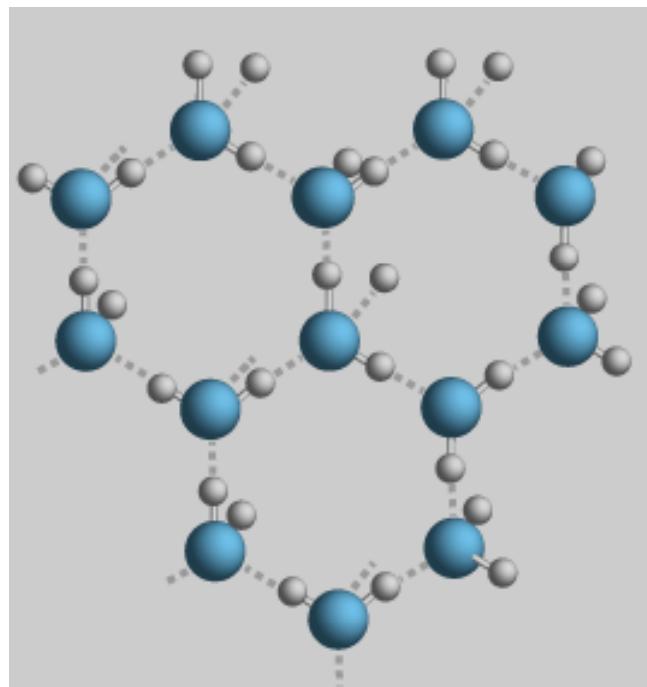
Density vs Temperature of H₂O

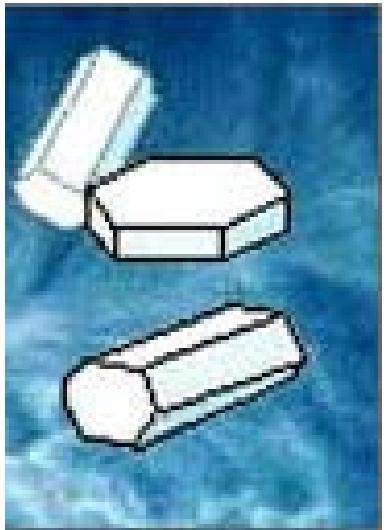
4 °C—max density of water – liquid!



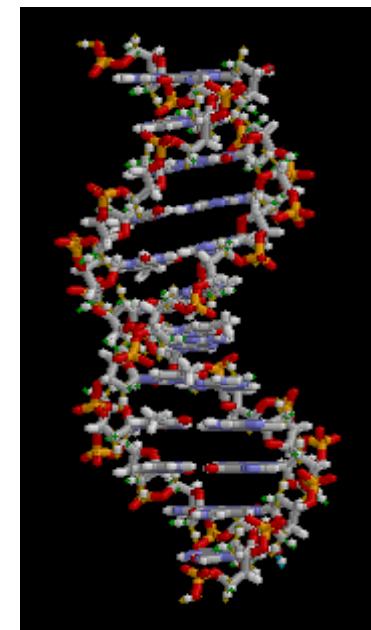
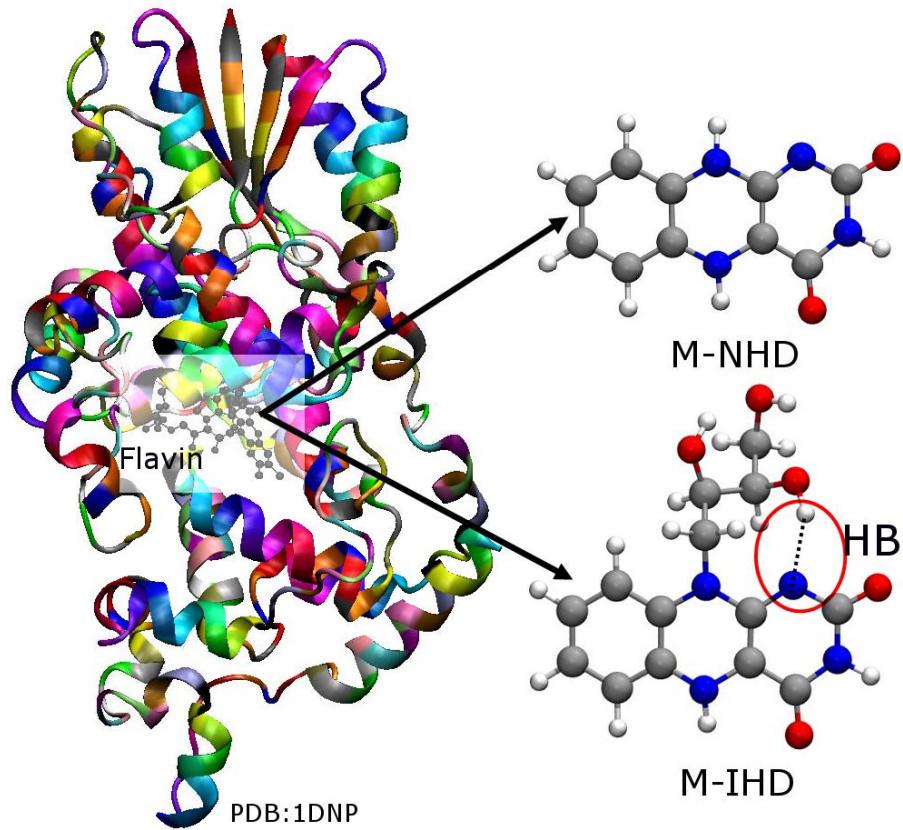


Hexagonal Ice





生物体中的H键



H键结合能 $0.1 \sim 0.5\text{eV}$, 大致相当于 1000K 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

2.3 弹性应变和弹性波在晶体中的传播

在本节的讨论中，我们将固体看作连续介质，忽略固体是离散原子的集合，来简单讨论 机械波在固体中的传播。
Kittel书3.7~3.9节

这样的近似什么时候是合适的？

在弹性波波长大于 10^{-8} 米的情形，显然这种近似是允许的。

2.3 弹性应变和弹性波在晶体中的传播

- 一. 晶体的弹性应变
- 二. 膨胀率、体弹性模量、压缩率
- 三. 弹性波在晶体中的传播

一. 晶体的弹性应变：

在处理固体的弹性问题时，常忽略固体是离散原子的集合，而当作连续介质处理，在弹性波波长大于 10^{-8} 米的情形，显然这种近似是允许的。

以下讨论限于胡克定律适用的范围，即固体应变与应力成正比的范围内。先给出相关定义：

固体结构由 6个晶胞参数确定， $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$

若发生一个**小的均匀形变**，可以假定晶体的每个原胞都将以同样的方式发生形变，因此也可以用 6个参数表述固体的形变。

固体形变的背景知识：

固体的形变有线度变化和体积变化之分，大多数情况下，体积变化也伴随着形状变化。固体的形变可以由外力引起，也可能是温度所致。

形变时固体的原子从初始的平衡位置移到一个新位置，必然会受到原子之间相互作用力的反抗，从而在固体内部产生弹性恢复力，它与作用到物体上的外力相抗衡。**弹性形变**指引起形变的力消失或停止后，形变立即消失、点阵中的离子可逆地回到初始的平衡位置的情况。

应变：固体的形变不能用质点的位移来表示，只能用质点的相对位移来表示，量度的是单位形变，它等于绝对形变与原始值之比，称应变。应变是无量纲数。

应力：是指固体受到外力时，内部产生的抵抗形变的弹性回复力。量度是作用到单位面积上的力。

在晶体中应变和应力都应该是对称的二级张量：

应变张量：

$$\vec{e} = \begin{pmatrix} e_{xx} & e_{xy} & e_{xz} \\ e_{yx} & e_{yy} & e_{yz} \\ e_{zx} & e_{zy} & e_{zz} \end{pmatrix}$$

考虑到 $e_{xy} = e_{yx}, e_{xz} = e_{zx}, e_{yz} = e_{zy}$
 因此只有6个独立变量：
 $e_{xx}, e_{yy}, e_{zz}, e_{yz}, e_{xz}, e_{xy}$

在非正交坐标系的情况下，再使用原晶胞参数会带来极大的不方便，所以改用6个新的参数 e_{ij}

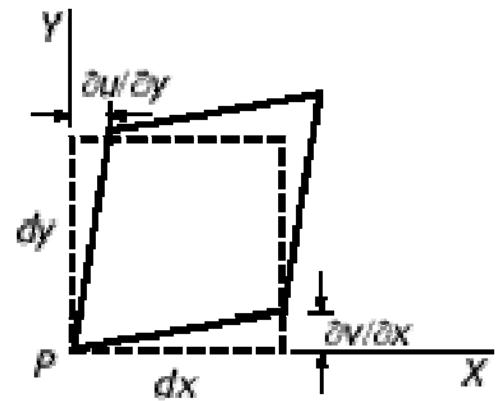
$i = j$ 代表伸缩应变； $i \neq j$ 代表切应变。

应力张量也有6个独立的分量：

$$R(r) = u(r)\hat{x} + v(r)\hat{y} + w(r)\hat{z}$$

$$e_{xx} = \frac{\partial u}{\partial x}, e_{xy} = \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x}$$

$$\vec{T} = \begin{vmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{vmatrix}$$



Shear strain tensor is the **average** of two strains, i.e.,
 $\epsilon_{xy} = (\partial v / \partial x + \partial u / \partial y) / 2 = \epsilon_{yx}$

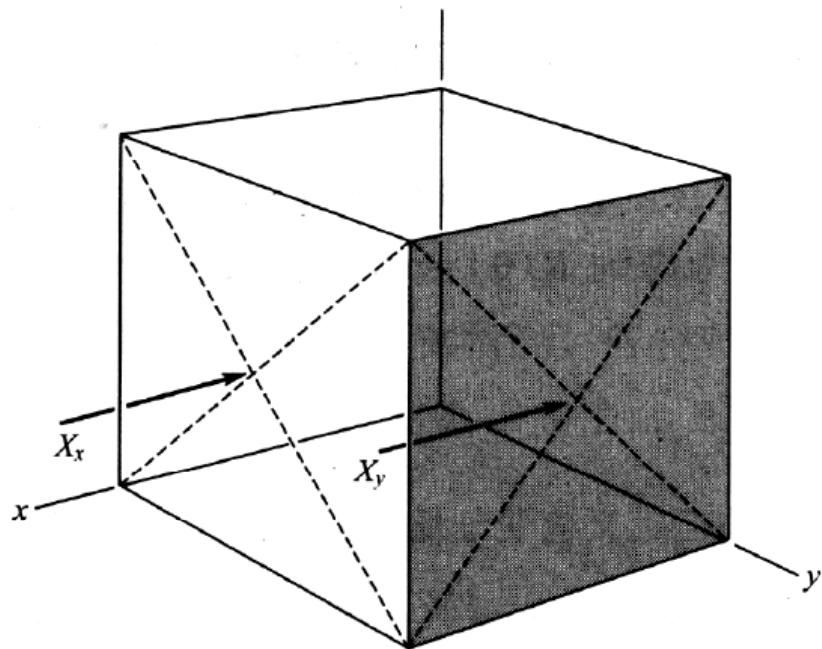


图 15 应力分量 X_x 是沿 x 方向作用于一个平面法向为 x 方向的单位面积上的力; X_y 是沿 x 方向作用于一个平面法向为 y 方向的单位面积上的力。

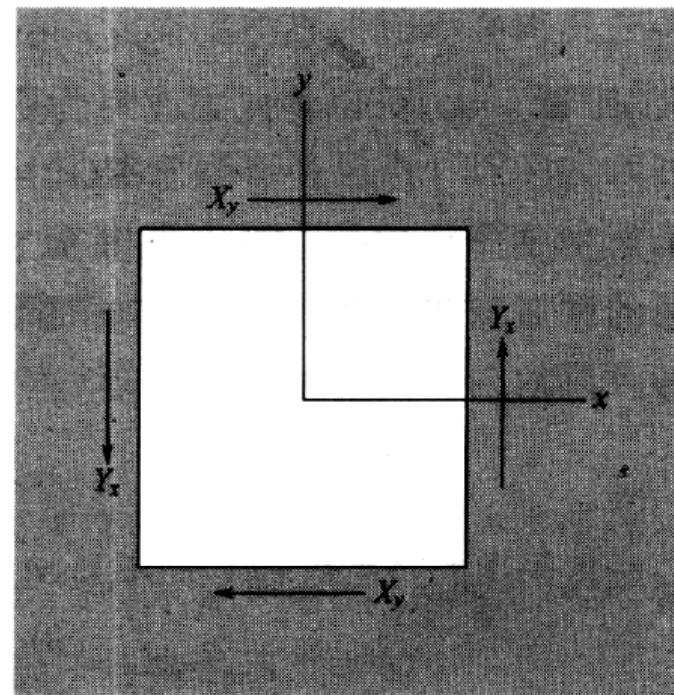


图 16 表示物体处于静态平衡: $Y_x = X_y$ 。这时, 物体在 x 方向所受到的合力为零, 在 y 方向受到的合力亦为零, 因而总的合力为零; 因为 $Y_x = X_y$, 则关于原点的总力矩也等于零。

胡克定律表明，对于足够小的形变，其应变与应力成正比。其比值称作弹性常数或弹性劲度常量。

$$\begin{pmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \sigma_{yz} \\ \sigma_{xz} \\ \sigma_{xy} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & c_{14} & c_{15} & c_{16} \\ c_{21} & c_{22} & c_{23} & c_{24} & c_{25} & c_{26} \\ c_{31} & c_{32} & c_{33} & c_{34} & c_{35} & c_{36} \\ c_{41} & c_{42} & c_{43} & c_{44} & c_{45} & c_{46} \\ c_{51} & c_{52} & c_{53} & c_{54} & c_{55} & c_{56} \\ c_{61} & c_{62} & c_{63} & c_{64} & c_{65} & c_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e_{xx} \\ e_{yy} \\ e_{zz} \\ e_{yz} \\ e_{xz} \\ e_{xy} \end{pmatrix}$$

在胡克定律成立的条件下，弹性能密度是应变的二次函数，上述**36**个弹性模量将减少为**21**个。如果考虑到晶体的对称性，还可以进一步减少。例如立方晶系只需要 3个独立变量即可，见Kittel P59-60证明。对称性最低的三斜晶系则需要 21个常数才克描述。7个晶系的弹性模量见方俊鑫书p94。

|立方晶系只需要3个独立变量: C_{11}, C_{12}, C_{44}

	e_{xx}	e_{yy}	e_{zz}	e_{yz}	e_{zx}	e_{xy}
X_x	C_{11}	C_{12}	C_{12}	0	0	0
Y_y	C_{12}	C_{11}	C_{12}	0	0	0
Z_z	C_{12}	C_{12}	C_{11}	0	0	0
Y_z	0	0	0	C_{44}	0	0
Z_x	0	0	0	0	C_{44}	0
X_y	0	0	0	0	0	C_{44}

各向同性介质, 只需要 2 个独立参量: c_{11}, c_{12}

前者称杨氏模量 \mathbf{Y} , 后者称切变模量 \mathbf{G} 。
 $c_{44} = \frac{c_{11} - c_{12}}{2}$

室温下几种立方晶体的绝热弹性模量

立 方 晶 体	劲度常量/(10^{12} dyne/cm ² 或 10^{11} N/m ²)		
	C_{11}	C_{12}	C_{44}
金 刚 石	10.76	1.25	5.76
Na	0.073	0.062	0.042
Li	0.135	0.114	0.088
Ge	1.285	0.483	0.680
Si	1.66	0.639	0.796
GaSb	0.885	0.404	0.433
InSb	0.672	0.367	0.302
MgO	2.86	0.87	1.48
NaCl	0.487	0.124	0.126

部分金属的绝热弹性模量及上表见Kittel 8版 p64

二 膨胀率、体弹性模量、压缩率

与形变相联系的单位体积的变化称为膨胀率。在形变很小时，膨胀率：

$$\delta = \frac{V' - V}{V} \approx e_{xx} + e_{yy} + e_{zz}$$

均匀膨胀时： $e_{xx} = e_{yy} = e_{zz} = \frac{\delta}{3}$

可以证明立方晶系的体弹性模量：

$$K = \frac{1}{3}(c_{11} + 2c_{12})$$

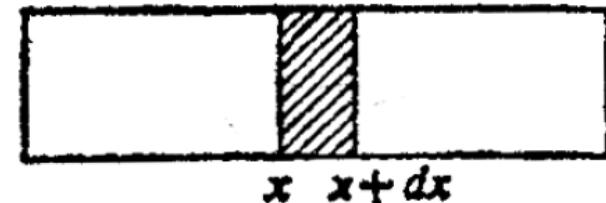
三. 弹性波在晶体中的传播: 见Kittel p61-64

各向同性连续介质中的弹性波:

设: $u(x)$ 表示点 x 处的弹性位移,

其纵向运动方程为:

$$\frac{\partial^2 u(x)}{\partial x^2} - \frac{\rho}{Y} \frac{\partial^2 u(x)}{\partial t^2} = 0$$

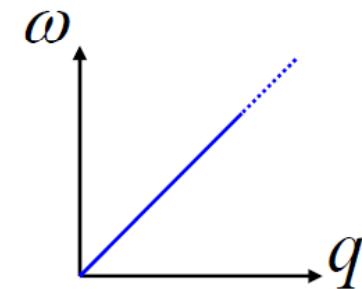


推导中利用了: $e = \frac{du(x)}{dx}$, 及胡克定律: $T = Ye$

其解为: $u(x) = Ae^{i(\omega t - qx)}$

$$\omega = \sqrt{\frac{Y}{\rho}} q = v_{\parallel} q$$

$$v_{\perp} = \sqrt{\frac{G}{\rho}}$$



频率波矢关系称作色散关系, 弹性波是线性关系

晶体是各向异性的，弹性模量不是仅用 \mathbf{Y} 和 \mathbf{G} 所能描绘的，要用张量 $\overset{\leftrightarrow}{C}_{ij}$ 来表示，因此方程要复杂的多，不同晶向的传播速度是各不相同的。下面仅以只有 3 个弹性模量的立方晶系为例说明，

$$[100]: v_1 = \sqrt{\frac{c_{11}}{\rho}}$$

传播方向和振动方向都在 $[100]$ 方向
所以是纵波传播速度。

$$v_2 = \sqrt{\frac{c_{44}}{\rho}}$$

振动方向在 $[010]$ 方向，与传播方向
垂直，所以是横波传播速度。

$$v_3 = \sqrt{\frac{c_{44}}{\rho}}$$

振动方向在 $[001]$ 方向，也是横波。两
个横波速度相同。

$$[110]: v_1 = \sqrt{\frac{c_{11} + c_{12} + 2c_{44}}{2\rho}}$$

振动方向 [110] 纵波传播,

$$v_2 = \sqrt{\frac{c_{44}}{\rho}}$$

振动方向 [1\bar{1}0] 横波传播

$$v_3 = \sqrt{\frac{c_{11} - c_{12}}{2\rho}}$$

振动方向 [001] 横波传播

$$[111]: v_1 = \sqrt{\frac{c_{11} + 2c_{12} + 4c_{44}}{3\rho}}$$

振动方向 [111] 纵波传播,

$$v_2 = v_3 + \sqrt{\frac{c_{11} - c_{12} + c_{44}}{3\rho}}$$

振动方向 [1\bar{1}1], [\bar{1}1\bar{1}]
横波传播, 两个速度相同。

声波范围：（弹性波，机械波）

可闻声波： $16\text{ Hz} - 2 \times 10^4\text{ Hz}$

次声波： $< 16\text{ Hz}$

超声波： $> 2 \times 10^4\text{ Hz}$

其上限取决于介质性质

晶体或液体 $< 10^{13}$ （相当于红外波段）

标准状态下的气体 $< 10^9$

TABLE 2-1 ELASTIC BULK MODULUS AND SPEED OF SOUND FOR SOME TYPICAL SOLIDS*

Solid	Structure Type	Nearest-Neighbor Distance r_0 (Å)	Density ρ (kg/m³)	Elastic Bulk Modulus B_s (10^{10} N/m²)	Calculated Wave Speed $v_0 = (B_s/\rho)^{1/2}$ (m/s)	Observed Speed of Sound (m/s)
Sodium	B.C.C.	3.71	970	0.52	2320	2250
Copper	F.C.C.	2.55	8960	13.4	3880	3830
Zinc	H.C.P.	2.66	7130	8.3	3400	3700
Aluminum	F.C.C.	2.86	2700	7.35	5200	5110
Lead	F.C.C.	3.49	11340	4.34	1960	1320
Nickel	F.C.C.	2.49	8900	19.0	4650	4970
Germanium	Diamond	2.44	5360	7.9	3830	5400
Silicon	Diamond	2.35	2330	10.1	6600	9150
SiO_2	Hexagonal	1.84	2650	5.7	4650	5720
NaCl	Rocksalt	2.82	2170	2.5	3400	4730
LiF	Rocksalt	2.01	2600	6.7	5100	4950
CaF_2	Fluorite	2.36	3180	8.9	5300	5870

* Elastic data for the elements taken from K. A. Gschneidner, in *Solid State Physics*, Vol. 16, (Academic Press, 1964). Other numerical values from *American Institute of Physics Handbook* (McGraw-Hill, Third Edition, 1971).

见 Blakemore: Solid State Physics P89

本章小结

本章试图用量子力学的语言解释了化学键的形成，由此我们可以理解固体形成的不同类别

- 1、固体结合能的概念：固体能量 – 孤立原子能量之和
- 2、原子间相互作用的基本形式；多体问题；单电子近似；
- 3、离子晶体：正负离子之间的库仑相互作用（马德隆势）与源于交换相互作用的排斥势达到平衡，

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

- 4、共价晶体：由共用电子对结合形成的固体，我们用原子轨道线形组合法得到了成键轨道与反键轨道的概念。共价键与离子键之间并不是一个绝对的概念，可以用电负性、电离度等概念来描述键的离子化。共价键的结合能包含：轨道杂化的能量升高、成键时能量降低以及源于交换相互作用的排斥势。
- 5、金属：电子海中的非局域电子与离子实相互作用而形成的晶体，产生金属结合能的原因主要是电子动能的降低。
- 6、分子晶体：范德瓦耳斯相互作用包含dipole-dipole, dipole-induced dipole, 和 dispersion相互作用，勒纳-琼斯势给出了范德瓦耳斯相互作用的基本形式。氢键是分子键中最强的一种，可以看成是一种特殊的dipole-dipole相互作用。

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H₂, 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H₂结合成面心立方固体分子氢的结合能 (以KJ/mol为单位, 每个H₂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)