第二章 晶体的结合

第一章对于晶体具有怎样的结构及结构的确定方法，这一章主要介绍原子是如何聚集成晶体的。

2.1 原子负电性

电离能

基态原子失去一个价电子**所需要的能量**称为原子的电离能

亲和能

基态中性原子得到一个电子成为负离子所**释放出的能量**

负电性

描述原子吸引电子强弱

负电性 = $\frac{K_m}{2}(\text{电离能} + \text{亲和能}) = 0.18(\text{电离能} + \text{亲和能})$

2.2 晶体结合的类型

前一节知道了如何描述原子对于电子的吸引，由于吸引作用的不同，晶体结合的方式也有差异

金属键

负电性很小的元素（IA族等）的结合，价电子共有化。

金属内聚力主要来源：电子**退局域化**，动能减小（书上用无限深势阱这一简化模型说明了这一点）

共价键结合

负电性较强元素（IVA到VIIA）结合

1. 成键态与反成键态
2. 电子配对是共价键基本特征，共价键具有**饱和性**（原子壳层空位有限）和**方向性**（波函数交叠大，能量更低）
3. 杂化轨道
4. 极性共价键

离子键结合

负电性相差很大的元素结合，形成正负离子，相互吸引

晶体不会塌缩？——静电吸引和泡利不相容原理相互竞争

范德瓦尔斯键结合

惰性气体和一些中性分子

一种量子效应，来源于电子零点运动造成的瞬时电偶极矩，形成范德瓦尔斯吸引力（书上用了全同谐振子的模型来说明这一点）

氢键结合

混合键结合

石墨结构是典型例子

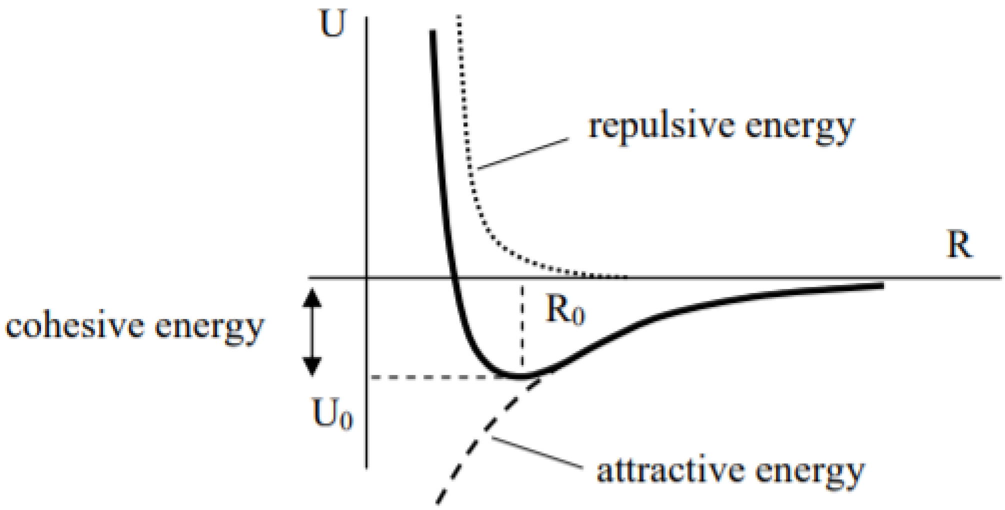
结合能

严格地从求解薛定谔方程的方法来研究晶体的结合是困难的，因此我们采用唯象的方式描述晶体的结合问题

在具体以离子晶体为例描述唯象理论之前，先介绍几个基本概念

1. 结合能

   原子结合成晶体后**释放**的能量W



2. 体弹模量

   研究内能函数和宏观可测物理量的关系

   热力学第一定律告诉我们：

$$dU = TdS - pdV$$

   零温下：

$$dU = -pdV$$

   外压强通常很小，$p = 0$，故有晶体达到平衡体积时：

$$\left.\frac{dU}{dV}\right|_{V_0} = 0$$

   V_0为平衡体积

   同时为了研究晶体刚性，引入体弹模量：

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

   负号是由于体积增大，压强往往减小，负号保证该量大多数情况下为正值

   结合$dU = -pdV$得到：

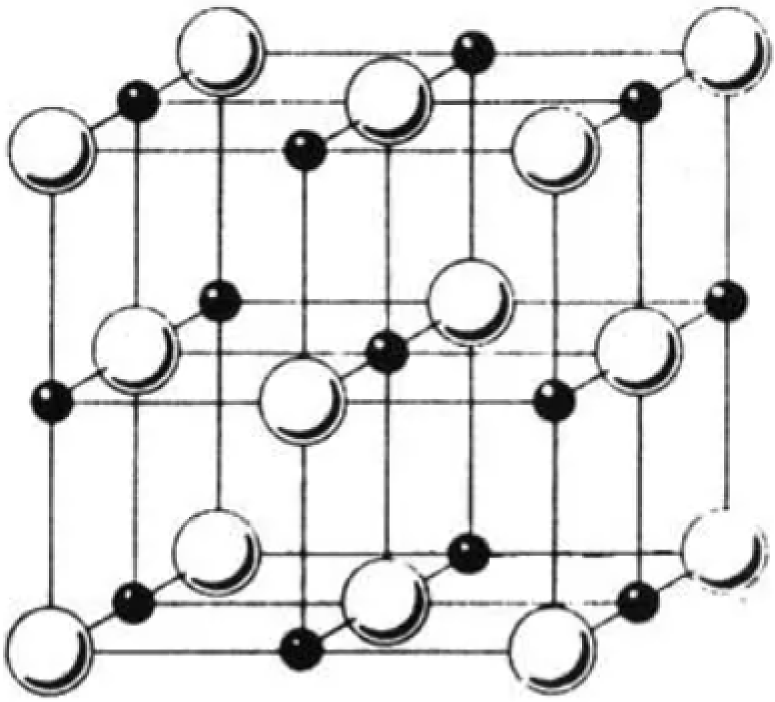
$$B = V\frac{d^2U}{dV^2}$$

离子晶体结合能

下面我们分吸引势和排斥能两部分讨论离子晶体的内能函数

1. 静电吸引势

吸引势来源于正负离子的库伦相互作用，以$NaCl$晶体为例讨论：



设正负离子的间距为r，原点设为正离子，考虑从原点出发的第(n_1, n_2, n_3)个离子，可以计算一个正离子的平均库伦能

$$\frac{1}{2}\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\sum_{n_1,n_2,n_3}{}^{'}\frac{(-1)^{n_1+n_2+n_3}e^2}{(n_1^2+n_2^2+n_3^3)^{\frac{1}{2}}r}$$

对于一对正负离子，总的平均势能：

$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\sum_{n_1,n_2,n_3}{}^{'}\frac{(-1)^{n_1+n_2+n_3}e^2}{(n_1^2+n_2^2+n_3^3)^{\frac{1}{2}}r}=-\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\frac{\alpha e^2}{r}$$

把和离子排布相关的归为了一个常数，这就是马德隆常数

$$\alpha=-\sum_{n_1,n_2,n_3}{}^{'}\frac{(-1)^{n_1+n_2+n_3}}{(n_1^2+n_2^2+n_3^3)^{\frac{1}{2}}}$$

这样对于任何一种离子晶体，求出马德隆常数，我们就能得到内能中吸引势起作用的部分，这部分是库伦作用

求解马德隆常数是一个较为重要的内容，尝试一个特殊的例子，$CsCl$的马德隆常数如何求？（在实际求马德隆常数的过程中，注意用Evjen法取中性元胞，以及对不同面电荷平均，可以参考丁海峰老师的ppt）

2. 重叠排斥能

正如之前所说，即便是异号的两个离子，他们之间的距离也受到泡利不相容原理的影响而不能无限接近，在这里我们用一个待定的势能来代替短程的排斥势，并可以通过实验唯象的确定待定的各常数。以仍以$NaCl$为例，每个离子有六个最近邻，平均排斥势写为：

$$\frac{6b}{r^n}$$

3. 结合能

   将上述两项相加，且考虑到晶体有N个元胞（对于$NaCl$,每个元胞包含一对正负离子）

$$U=N(-\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\frac{\alpha e^2}{r}+\frac{6b}{r^n})=N(-\frac{A_1}{r}+\frac{A_n}{r^n})$$

   如何确定这个式子里面的A_n和n呢？结合之前我们介绍的平衡体积和体弹模量就可以了,这两个量都是实验可以得到的。也即：

$$\left.\frac{dU}{dV}\right|_{V_0}=0$$

$$B=V\frac{d^2U}{dV^2}$$

   两个方程，正好确定两个未知数。

   对于其它类型的晶体也是一样，我们都是先建立一个经验势，再结合平衡体积和体弹模量确定出其中的待定常数。（如书中的另一个例子，惰性气体的结合能）