



## 第二章 晶体的结合

---

主要内容:

(1)、晶体结合得基本类型

(2)、晶体结合力的一般性质

(3)、离子晶体的经典理论

---



# 第一节 晶体的结合类型

---

根据结合力本质的不同，晶体可分成：

离子晶体， 共价晶体，

金属晶体，

分子晶体， 氢键晶体。



1. 离子晶体：通过正、负离子之间的静电库仑力作用结合而成。
2. 共价晶体：通过相邻原子间共用电子对形成的共价键结合而成。



### 3. 金属晶体

——组成金属的原子失去最外层价电子被所有原子公有，失去最外层价电子的离子实沉浸在由价电子组成的“电子海洋”中，通过离子实与电子间的静电库仑力结合而成。



4. 分子晶体：通过分子间范德瓦尔斯力结合而成。

极性分子晶体、非极性分子晶体



---

(1). 极性分子晶体是通过分子中的固有偶极矩及感应偶极矩之间的相互作用结合而成。

(2). 非极性分子晶体是通过分子之间的瞬时偶极矩之间的相互作用结合而成。

---



---

## 5. 氢键晶体：通过氢键结合而成。



## 第二节 结合力的一般性质

---

在任何晶体中,两个粒子之间的相互作用力或相互作用势与两个粒子的距离之间遵从相同的定性规律.

---





---

晶体中粒子的相互作用力可分为两大类：

吸引作用力和排斥作用力

吸引作用起源于异性电荷间的库仑力。

---



---

排斥作用起源于:

(1). 同性电荷之间的库仑力

(2). 由于Pauli不相容原理的限制所引起的排斥作用.

---



当粒子之间的距离适当时，吸引力和

排斥力达到平衡，晶体结构处于稳定状态。



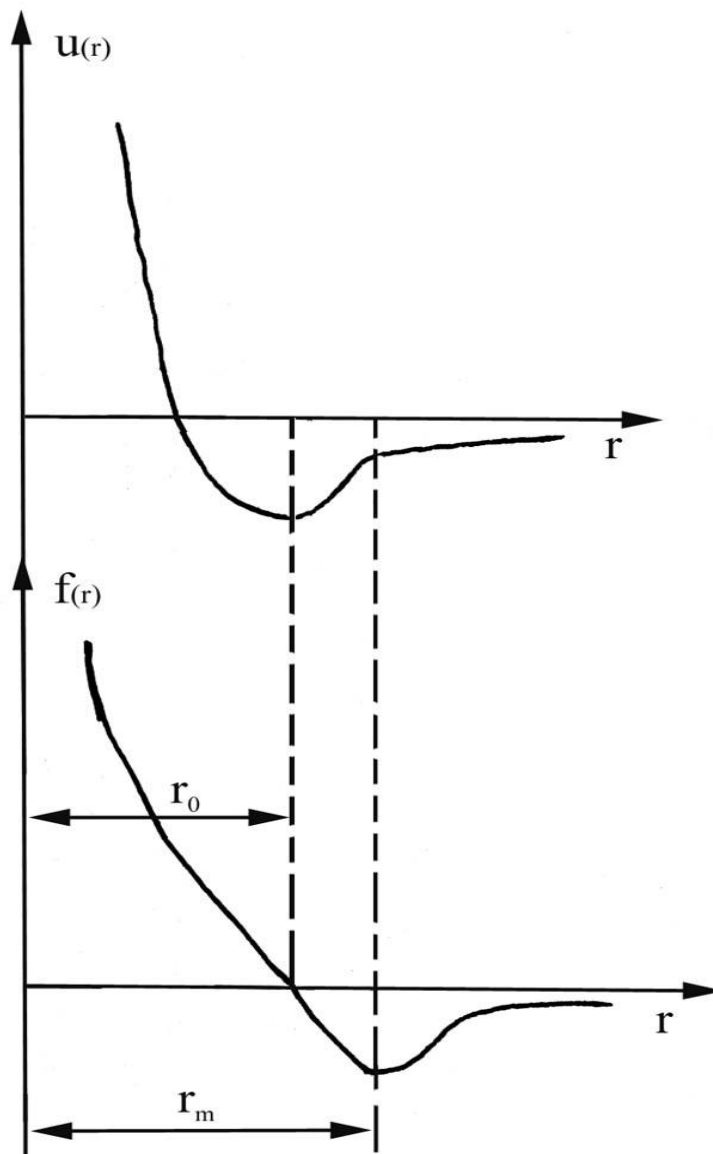
# 1. 结合力一般性质

原子间相互作用

势  $u(r)$  和相互作用

力  $f(r)$  随原子间距的

变化规律



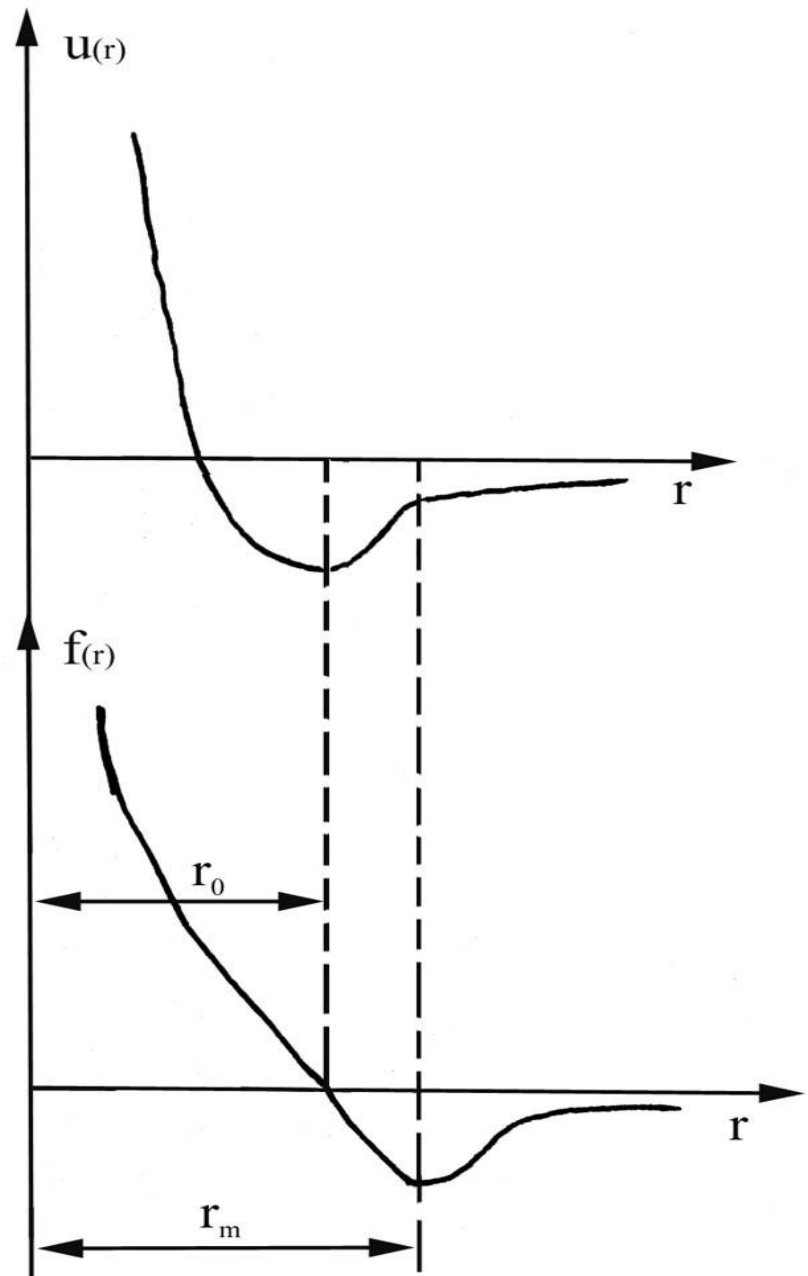


相互作用势  $u(r)$

和相互作用力  $f(r)$

之间遵从:

$$f(r) = -\frac{du(r)}{dr}$$





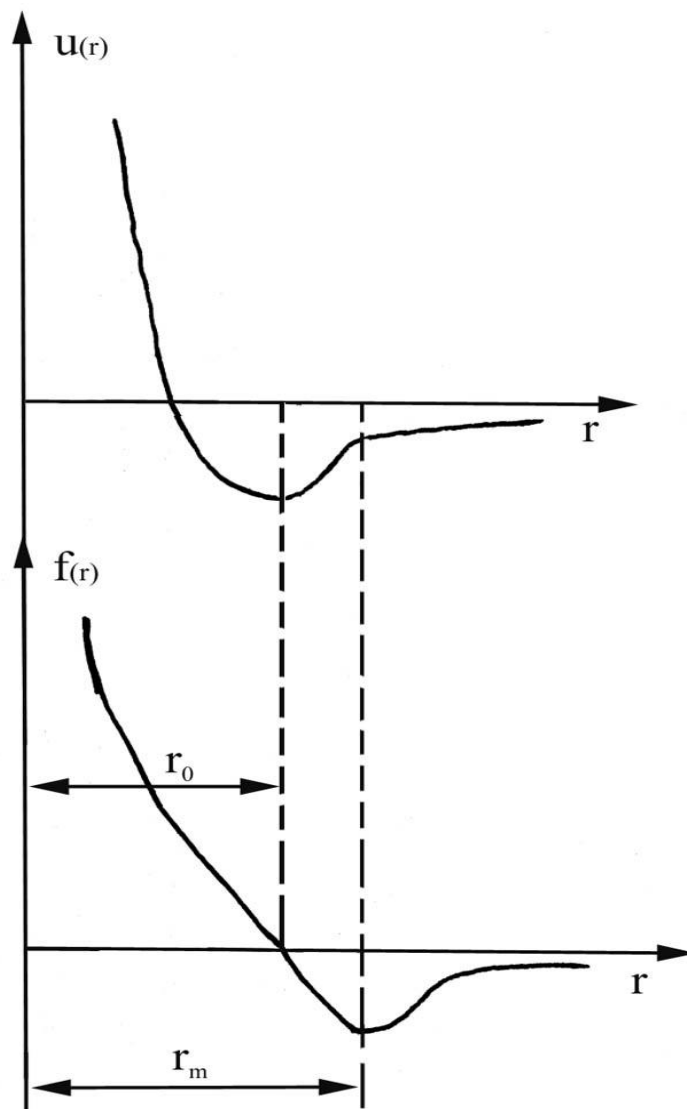
(1). 当  $r < r_0$  时, 排斥

力大于吸引力,

相互作用表现为

排斥力:

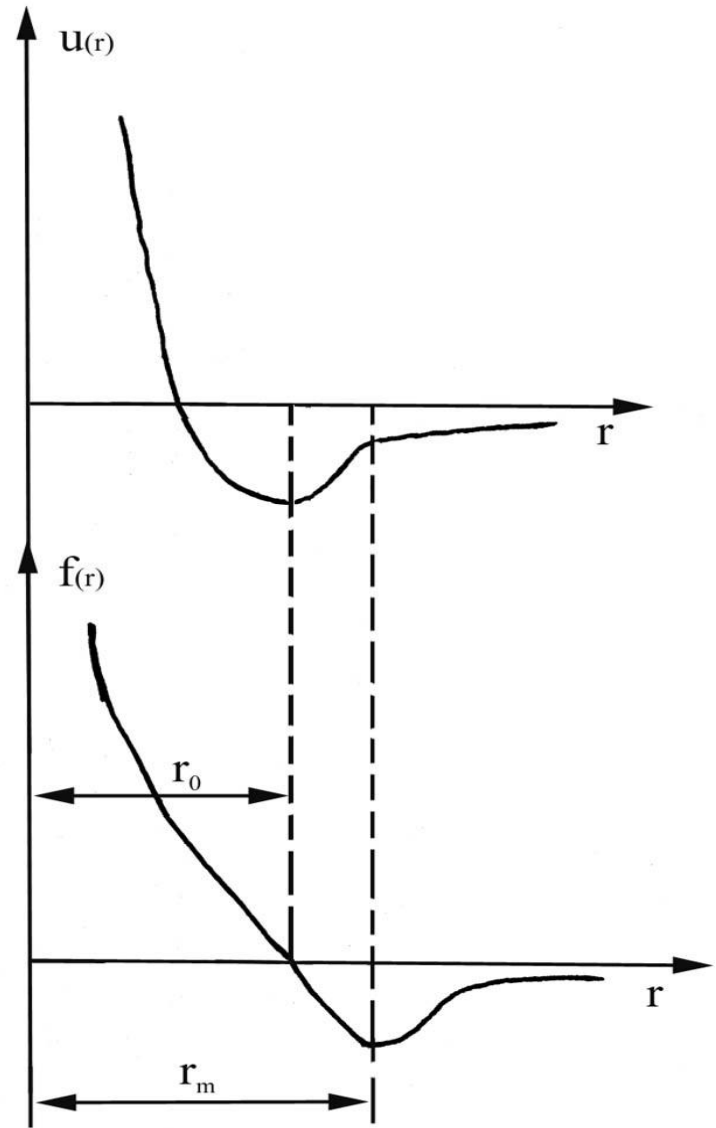
$$f(r) > 0$$





(2).当  $r > r_0$  时, 吸引力大于排斥力, 相互作用表现为吸引力

$$f(r) < 0$$



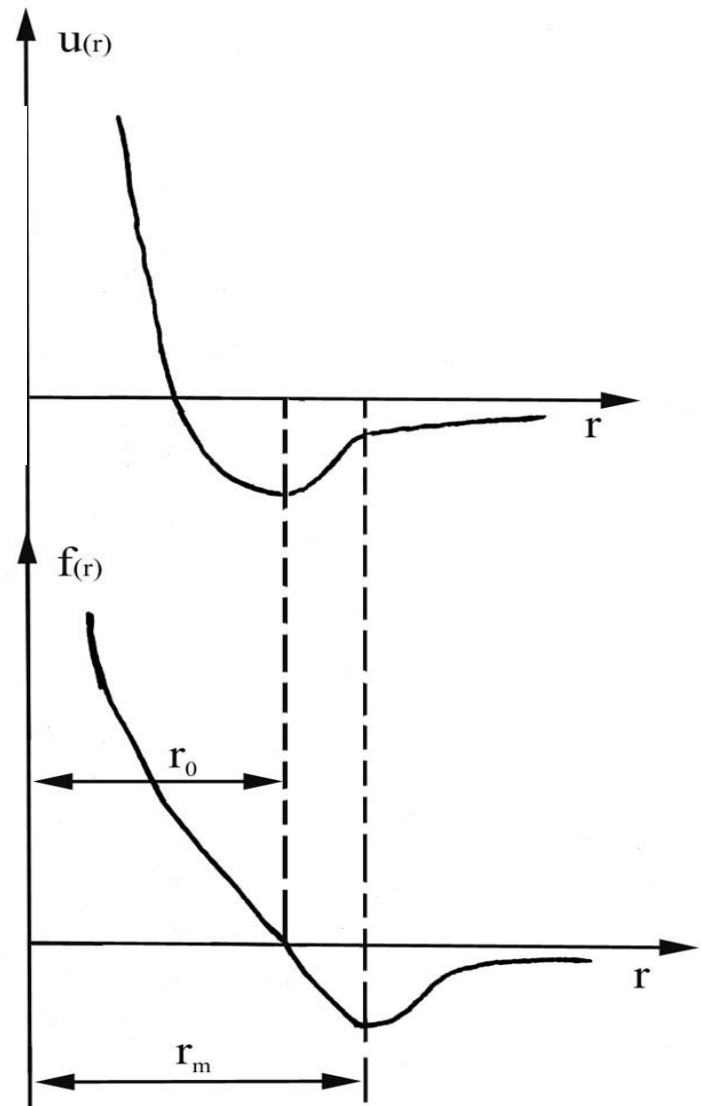


(3). 当  $r = r_0$  时, 吸引

力与排斥力平衡

$$f(r) = 0$$

$r_0$  —— 平衡距离





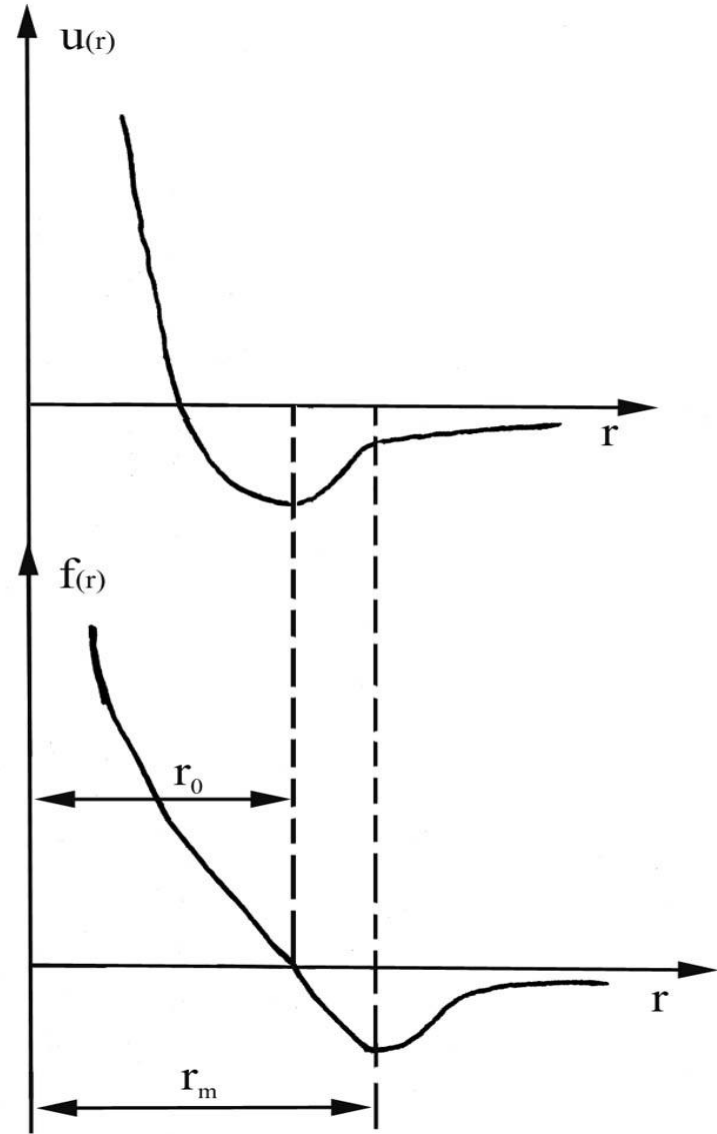


$$f(r_0) = 0$$



$$\left. \frac{du(r)}{dr} \right|_{r=r_0} = 0$$

计算平衡距离  $r_0$



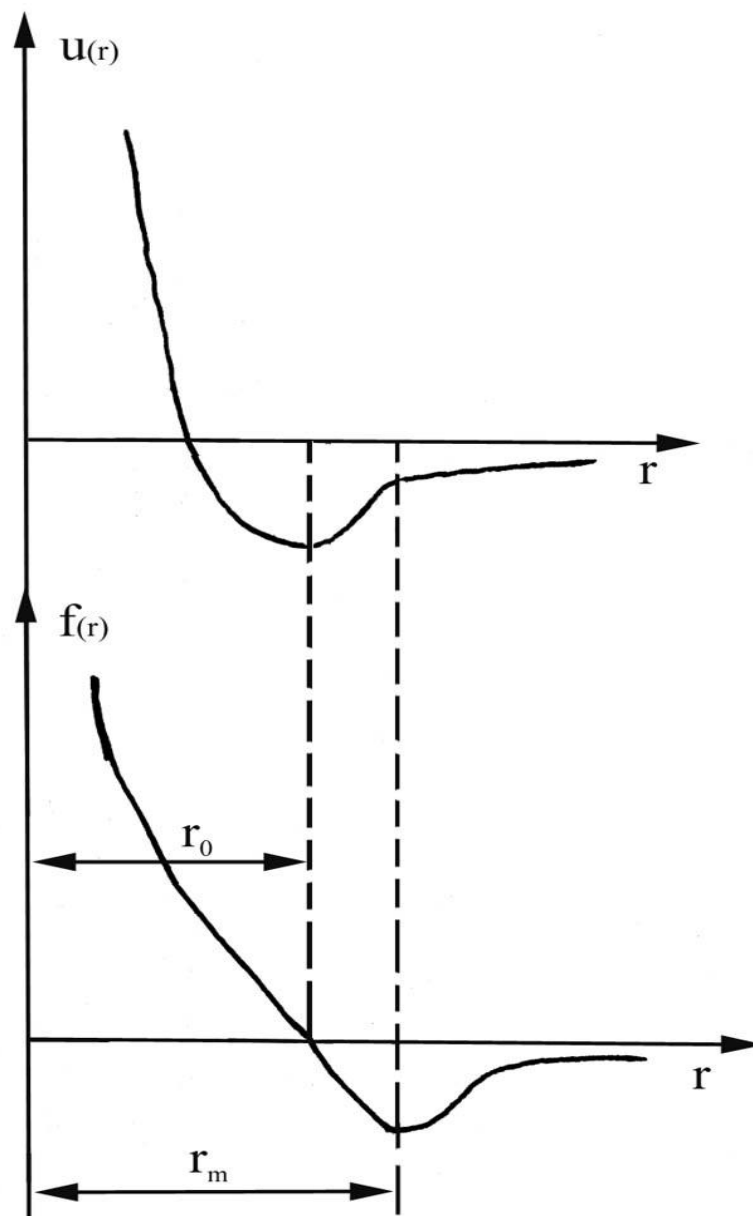


## 势能曲线的拐点

$$r = r_m$$

它对应于作用力

曲线上的极值点





当  $r > r_m$  时，原子之间的有效引力迅速减小，原子间键合作用被破坏，两个原子成为自由原子

$r = r_m$  对应于原子间最大有效引力：

$$\frac{df(r)}{dr} \Big|_{r=r_m} = -\frac{d^2u(r)}{dr^2} \Big|_{r=r_m} = 0$$



---

## 2.晶体的物理量与结合能的关系

晶体的晶格常数、体积弹性模量、  
抗张强度等物理量同晶体结合能是密  
切相关的。

---



体积为  $V$  的晶体内包含  $N$  个原胞，

每个原胞的体积为  $v$  ，  $N$ 个原胞的总势

能为  $U$  ， 每个原胞的平均势能为  $u$

$$U = Nv$$

$$V = Nv$$



---

晶体在压强  $P$  作用下，晶体体积增加量为  $\Delta V$ ，晶体对外做功为：

$$\Delta U = -P\Delta V$$

$\Delta U$  为晶体势能的增加量。

---



晶体所受压强  $P$  与晶体势能的关系为

$$P = -\frac{\partial U}{\partial V} = -\frac{\partial u}{\partial v}$$



## (1). 晶格常数与势能的关系

在自然条件下，可以认为：

$$P = 0$$



$$\left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{V_0} = 0 \quad \text{或} \quad \left. \frac{\partial u}{\partial v} \right|_{v_0} = 0$$





$$\frac{\partial U}{\partial V} \bigg|_{V_0} = 0 \quad \text{或} \quad \frac{\partial u}{\partial v} \bigg|_{v_0} = 0$$



确定平衡时晶体原胞的体积  $v$



求出晶格常数



## (2).体积弹性模量与势能的关系

体积弹性模量定义为：

$$P = -K \frac{\Delta V}{V}$$

$K$  为晶体的体积弹性模量。



---

$$P = -\frac{\partial U}{\partial V}$$

将势能函数U在平衡点展开，得：

$$P = -\frac{\partial U}{\partial V} = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{V_0} - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial^2 V}\right)_{V_0} \Delta V + \dots$$

---



---

而  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{V_0} = 0$

$\Delta V$  很小，只计及线性项

$$P = -\left(\frac{\partial^2 U}{\partial^2 V}\right)_{V_0} \Delta V$$

---



体积弹性模量为：

$$K = \left( \frac{\partial^2 U}{\partial^2 V} \right)_{V_0} \cdot V_0$$



### (3).晶体的抗张强度与势能的关系

晶体所能容忍的最大张力称为晶体的抗张强度。由

$$-\left. \frac{\partial p}{\partial v} \right|_{v_m} = \left. \frac{\partial^2 u}{\partial^2 v} \right|_{v_m} = 0 \quad \text{确定}$$



### 3. 晶体势能的经典处理方法

在经典理论中，晶体中总的相互作用势能可以处理为原子或离子对之间的相互作用势能之和。晶体势能的经典处理方法是：

先计算两个原子之间的相互作用势，然后，再将晶体的结构因素考虑进去，综合起来就可以求出晶体总的势能。



---

### 3. 晶体势能的经典处理方法

在经典理论中，晶体总的相互作用势能  
可以处理为原子或离子对之间的相互作用势能  
的总和。

---





设两原子相互作用势能为  $u(r_{ij})$  ，由N个原

子组成的晶体总势能为：

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



忽略表面原子与体内原子的差别，

$$u(r) = \frac{N}{2} \sum_j u(r_{1j})$$

$$j \neq 1, j = 2, 3, \dots, N)$$

——晶体总势能的经典计算公式



### 第三节 离子晶体的结合能

---

N个 $\text{Na}^+$ 和N个 $\text{Cl}^-$ 所组成晶体的结合能

一对离子间静电库仑吸引势  $\frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 r}$

一对离子间的排斥势  $\frac{b}{r^n}$



**N个Na<sup>+</sup> 和N个Cl<sup>-</sup> 所组成晶体的总势能**

$$U = -\frac{2N}{2} \left[ \sum_j \pm \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{1j}} - \sum_j \frac{b}{r_{1j}^n} \right]$$

$$j \neq 1, j = 2, 3, \dots, 2N$$

**第一项中，+号对应于一对异性离子，-号对应于一对同性离子。**



设某一参考距离为  $R$ ,  $r_{1j} = a_j R$  , 则:

$$U = -N \left[ \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \sum_j \left( \pm \frac{1}{a_{1j}} \right) - \frac{1}{R^n} \sum_j \frac{b}{a_j^n} \right]$$

令:  $\mu \equiv \sum_j \pm \frac{1}{a_j}$        $B \equiv \sum_j \frac{b}{a_j^n}$

$\mu$  为马德隆常数, 当参考距离  $R$  选定后,

可根据晶体几何结构计算出来。



则：

$$U = -N \left[ \frac{\mu e^2}{4\pi\epsilon_0 R} - \frac{B}{R^n} \right]$$

B 和 n 都是与晶格参量有关的量。



## 1. B和n的确定

当晶体处在平衡状态时，设参考距离：

$$R = R_0$$

在平衡状态下  $\left( \frac{dU}{dR} \right) \Big|_{R=R_0} = 0$



得:

$$N \left[ -\frac{\mu e^2}{4\pi\epsilon_0 R_0^2} + \frac{nB}{R_0^{n+1}} \right] = 0$$

$$B = \frac{\mu e^2}{4\pi\epsilon_0 n} R_0^{n-1}$$





对于NaCl晶体，设晶格常数为 $a$ ，定义：

离子间的参考距离 $R$ 为  $\text{Na}^+$  与其最近邻的  $\text{Cl}^-$  之间的距离

即：  $R=a/2$ , 则晶胞的体积为：

$$V_{\text{晶胞}} = a^3 = 8R^3$$



---

NaCl晶体的固体物理学原胞体积为

$$v_{\text{原胞}} = \frac{1}{4} v_{\text{晶胞}} = 2R^3$$

则N个Na<sup>+</sup> 和N个Cl<sup>-</sup> 组成晶体的体积为

$$V = Nv_{\text{原胞}} = 2NR^3$$

---



设NaCl晶体的体积弹性模量为，则：

$$K = \left( \frac{\partial^2 U}{\partial^2 V} \right)_{V_0} \cdot V_0 = \left( \frac{\partial}{\partial V} \right) \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{V_0} \cdot (2NR_0^3)$$

$$= \frac{\partial}{\partial V} \left[ \frac{\partial U}{\partial R} \frac{\partial R}{\partial V} \right]_{V_0} \cdot (2NR_0^3)$$



---

$$K = \frac{\partial}{\partial V} \left[ \frac{1}{6NR^2} \frac{\partial U}{\partial R} \right]_{R_0} \cdot (2NR_0^3)$$

$$= \frac{\partial}{\partial R} \left\{ \left[ \frac{1}{6NR^2} \frac{\partial U}{\partial R} \right]_{R_0} \left( \frac{\partial R}{\partial V} \right)_{R_0} \right\} \cdot (2NR_0^3)$$

---



---

$$K = \left\{ -\frac{1}{3NR_0^2} \left( \frac{\partial U}{\partial R} \right)_{R_0} + \frac{1}{6NR_0^2} \left( \frac{\partial^2 U}{\partial^2 R} \right)_{R_0} \right\} \cdot \frac{1}{6NR_0^2} \cdot (2NR_0^3)$$

$$= \frac{1}{18NR_0} \left( \frac{\partial^2 U}{\partial^2 R} \right)_{R_0}$$

---



将  $U = -N \left[ \frac{\mu e^2}{4\pi\epsilon_0 R} - \frac{B}{R^n} \right]$

带入  $K = \frac{1}{18NR_0} \left( \frac{\partial^2 U}{\partial^2 R} \right)_{R_0}$

得  $K = -\frac{1}{18R_0} \left[ \frac{\mu e^2}{2\pi\epsilon_0 R_0^3} - \frac{n(n+1)B}{R_0^{n+2}} \right]$



将  $B = \frac{\mu e^2}{4\pi\epsilon_0 n} R_0^{n-1}$

带入

$$K = -\frac{1}{18R_0} \left[ \frac{\mu e^2}{2\pi\epsilon_0 R_0^3} - \frac{n(n+1)B}{R_0^{n+2}} \right]$$



---

得 
$$K = \frac{\mu e^2}{72\pi\epsilon_0 R_0^4} (n - 1)$$

则 
$$n = 1 + \frac{72\pi\epsilon_0 R_0^4}{\mu e^2} K$$

---





对于NaCl晶体

$$B = \frac{\mu e^2}{4\pi\epsilon_0 n} R_0^{n-1}$$

$$n = 1 + \frac{72\pi\epsilon_0 R_0^4}{\mu e^2} K$$



## 2. 马德隆常数 $\mu$ 的计算

$$\mu = \sum_j \pm \frac{1}{a_j}$$

若取负离子作为参考离子，则对正离子使用正号，对负离子使用负号。



---

另一个等价定义:

$$\frac{\mu}{R} = \sum_j \pm \frac{1}{r_j}$$

$r_j$  是第j个离子与参考离子之间的距离,

R为参考距离.

马德隆常数与所选取参考距离有关.

---



# 课堂练习

---

1、计算如下图所示的一维无限长离子线  
的马德隆常数.





选定负离子作为参考离子，令  $R$  表示相邻离子间的距离，则：

$$\frac{\mu}{R} = 2 \left[ \frac{1}{R} - \frac{1}{2R} + \frac{1}{3R} - \frac{1}{4R} + \dots \right]$$



---

则  $\mu = 2 \left[ 1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} + \dots \right]$

由于  $\ln(1+x) = x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} - \frac{x^4}{4} + \dots$

所以  $\mu = 2 \ln 2$

---