

固体物理

固体的结合

冯 雪

x-feng@tsinghua.edu.cn

罗姆楼2-101B

固体的结合

- 晶体结合规律

- 原子和分子固体

黄昆书P49

第2章

韦丹书P11

第2章

元素和化合物晶体结合规律

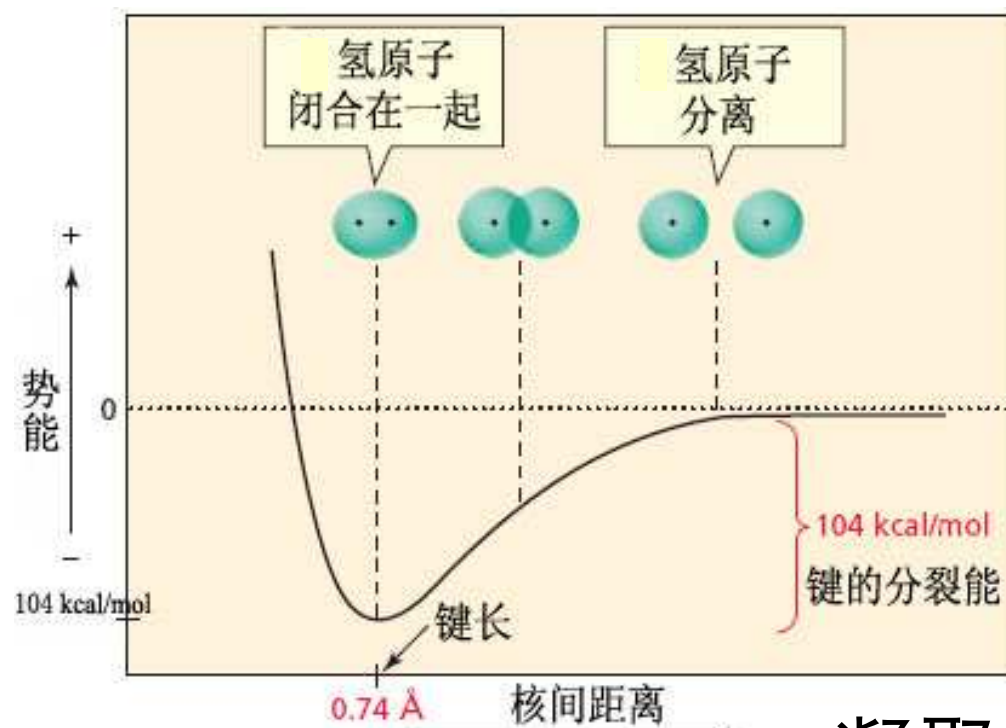
原子能结合成晶体的根本原因，在于原子结合起来之后具有更低的能量，晶体比自由原子组合更稳定

结合能

- 分散的自由原子结合成为晶体的过程中，将有一定的能量 W 释放出来，即结合能
- 如果以分散原子为能量零点，晶体结合后晶体的内能为 $-W$

系统内能与原子间距

- 自由原子：距离很远，系统内能为零



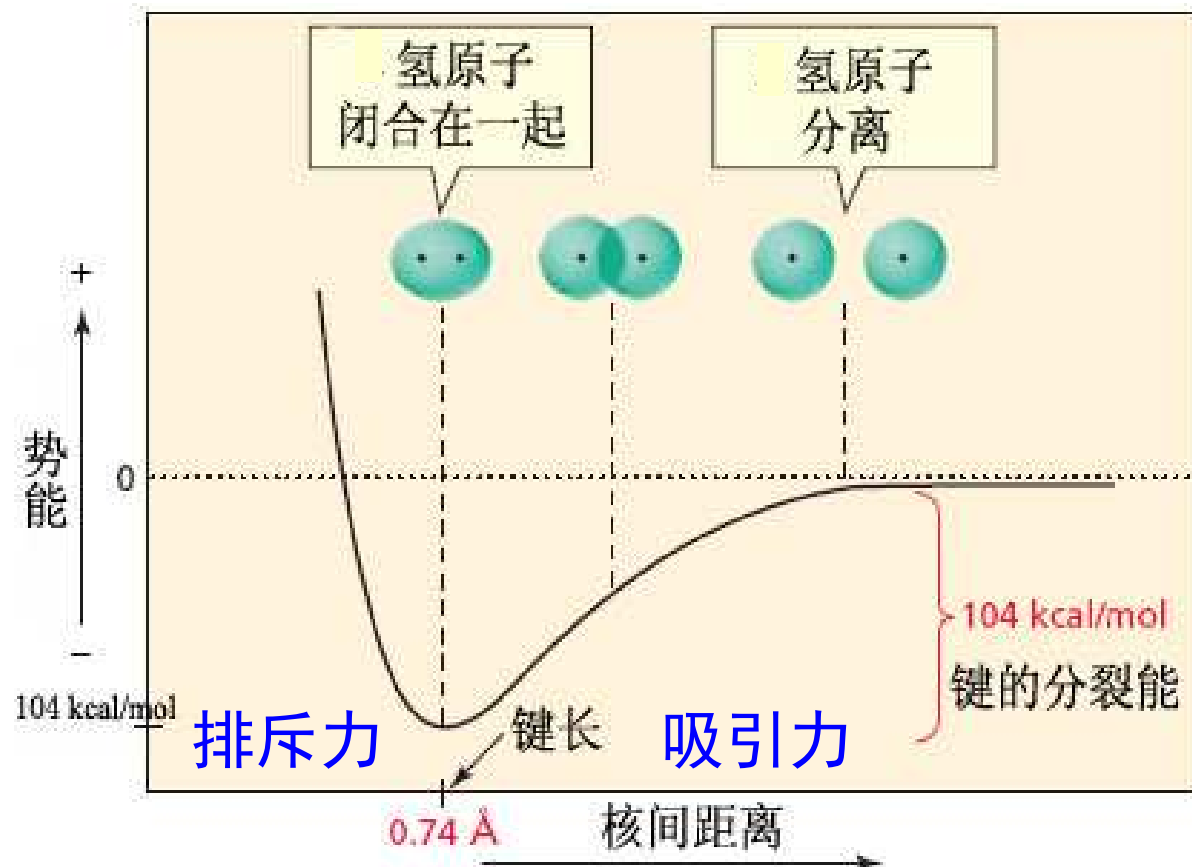
← 凝聚过程

原子距离继续减小，
系统内能反而增加
——排斥力

原子距离 R_0 ，
内能达到最小值 $-W$

原子距离减小，
内能逐渐下降
——吸引力

系统内能与原子间距

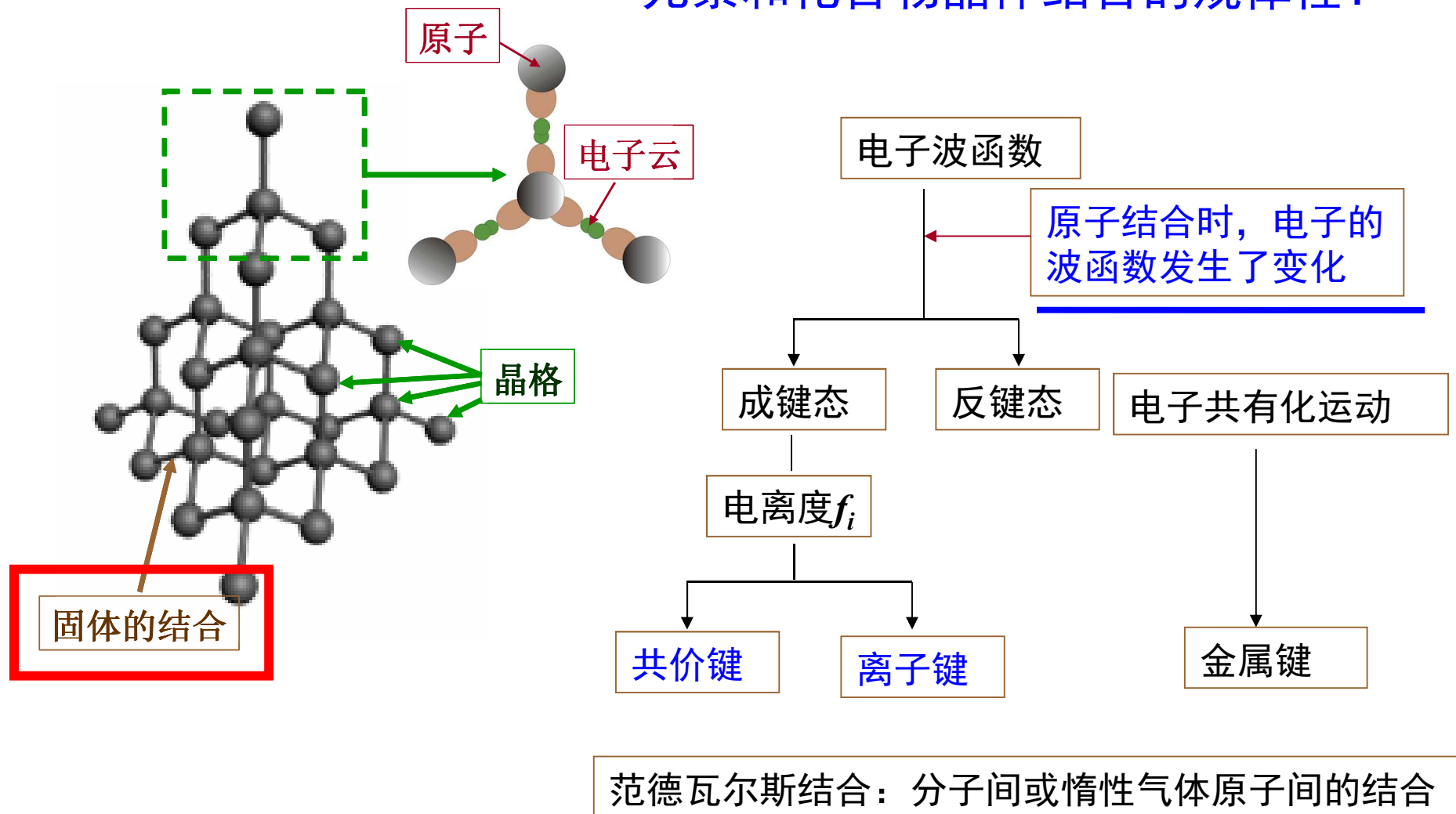


R_0 为平衡距离，典型值为几埃(Å, 10^{-10}m)

固体的结合

- 一般固体的结合可以概括为四种基本形式：
 - 离子性结合
 - 共价结合
 - 金属性结合
 - 范德瓦尔结合
- 不仅一个固体材料可以兼有几种结合形式，而且，由于不同结合形式之间存在着一定的联系，实际固体的结合可以具有两种结合之间的过渡性质

元素和化合物晶体结合的规律性？



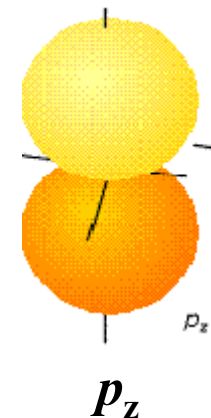
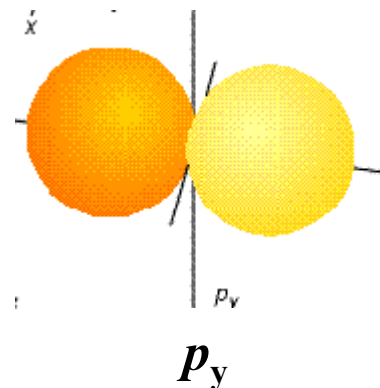
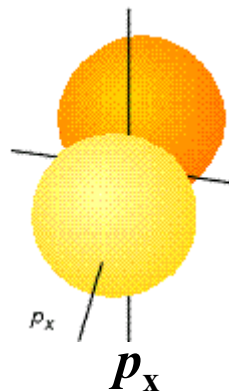
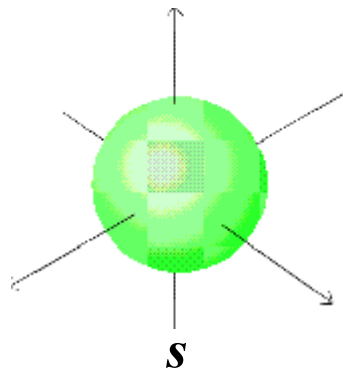
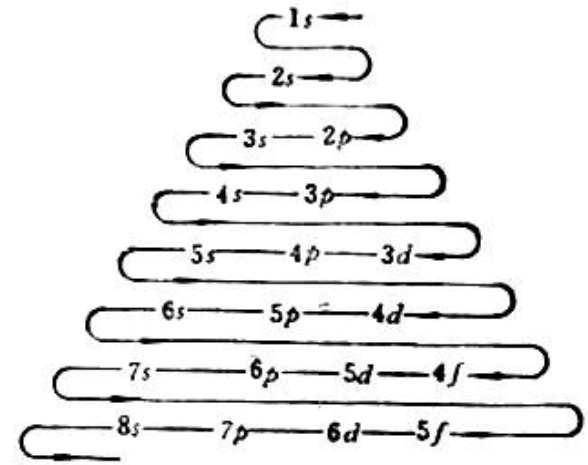
原子轨道——电子云

电子在原子核库仑场中的运动状态——中心力场问题

$$\hat{H}\phi = \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V\right)\phi = E\phi$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

$$V = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

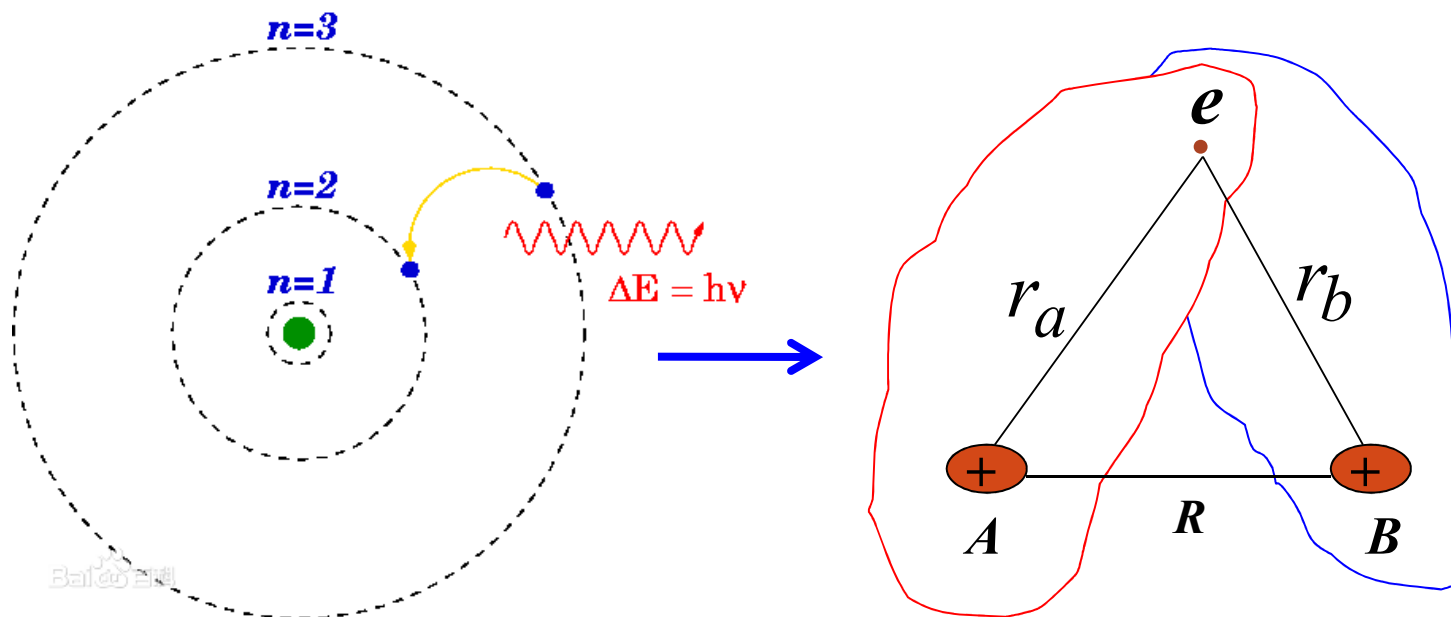


晶体结合的量子理论

—— 分子轨道理论

分子轨道理论认为：两个原子形成分子时，电子就在整个分子区域内运动而限于一个原子，分子中价电子的运动状态就是分子轨道

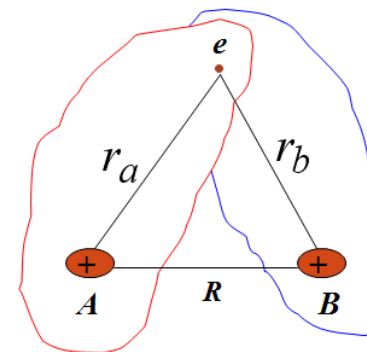
- 以氢原子结合成氢分子为例：



分子轨道理论

氢原子为自由原子状态时，各有一个价电子在1s轨道：

$$\left\{ \begin{array}{l} \hat{H}_A \phi_A = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_A \right) \phi_A = E_A \phi_A \\ \hat{H}_B \phi_B = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_B \right) \phi_B = E_B \phi_B \end{array} \right.$$



V_A 、 V_B 为作用在电子的库仑势

当氢原子相互靠近，波函数交叠，哈密顿量为：

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 + V_{A1} + V_{A2} + V_{B1} + V_{B2} + V_{12}$$

下脚注1、2分别表示两个电子， V_{12} 表示电子之间的相互作用

分子轨道理论

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 + V_{A1} + V_{A2} + V_{B1} + V_{B2} + \cancel{V_{12}}$$

忽略电子与电子间作用, 将哈密顿量分解为两个部分, 每个部分只跟一个电子的坐标有关。

波函数分解为两个波函数的乘积: $\psi(r_1, r_2) = \psi_1(r_1)\psi_2(r_2)$

$$\hat{H}_i \psi_i = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_i \right) \psi_i = E_i \psi_i, i = 1, 2$$

$$V_i = V_{Ai} + V_{Bi}, i = 1, 2$$

单电子波动方程



分子轨道

分子轨道理论

单电子波动方程



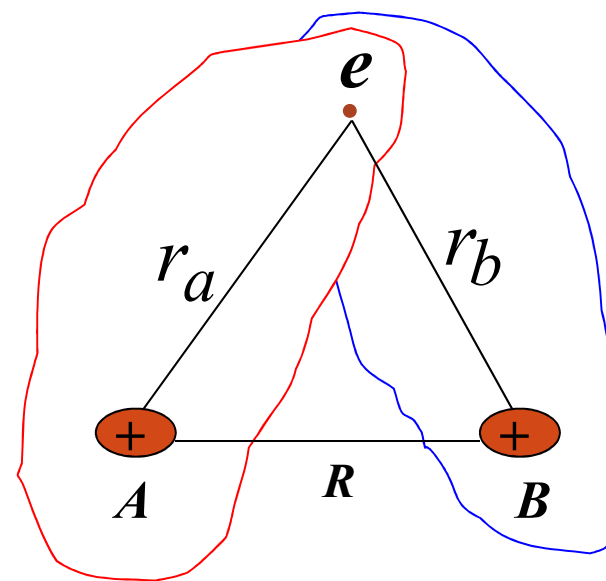
分子轨道

$$\hat{H}_i \psi_i = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_i \right) \psi_i = E_i \psi_i, i = 1, 2$$



$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \boxed{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_a} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_b}}$$

两个原子核A、B
对电子的吸引



分子轨道-单电子被两个原子共享

- 单电子波动方程

电子为两个原子共有,波函数解称为分子轨道

$$\hat{H}_i \psi_i = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_i \right) \psi_i = E_i \psi_i, i = 1, 2$$

求解分子轨道 ψ 很困难，一般采用近似解法，其中最常用的方法是把分子轨道看成是所属原子轨道的线性组合，这种近似的处理方法叫做原子轨道线性组合法

简称为LCAO（Linear Combination of Atomic Orbitals）

分子轨道-单电子被两个原子共享

- 单电子波动方程

电子为两个原子共有,波函数解称为分子轨道

$$\hat{H}_i \psi_i = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_i \right) \psi_i = E_i \psi_i, i = 1, 2$$

- 分子轨道波函数可选择原子波函数的线性组合

- 如果原子 A 和原子 B 是同一种原子,有相同能级

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

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

分子轨道-单电子被两个原子共享

- 单电子波动方程

电子为两个原子共有,波函数解称为分子轨道

$$\hat{H}_i \psi_i = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_i \right) \psi_i = E_i \psi_i, i = 1, 2$$

- 分子轨道波函数可选择原子波函数的线性组合

- 如果原子 A 和原子 B 是同一种原子,有相同能级

$$\begin{aligned} \psi_+ &= C_+ (\varphi_A + \varphi_B) \\ \psi_- &= C_- (\varphi_A - \varphi_B) \end{aligned} \quad \psi(r) = \sum_m a_m \varphi_m$$

分子轨道能级

氢离子波函数对应的能级：

$$\begin{aligned}\psi_+ &= C_+(\varphi_A + \varphi_B) \\ \psi_- &= C_-(\varphi_A - \varphi_B)\end{aligned}$$

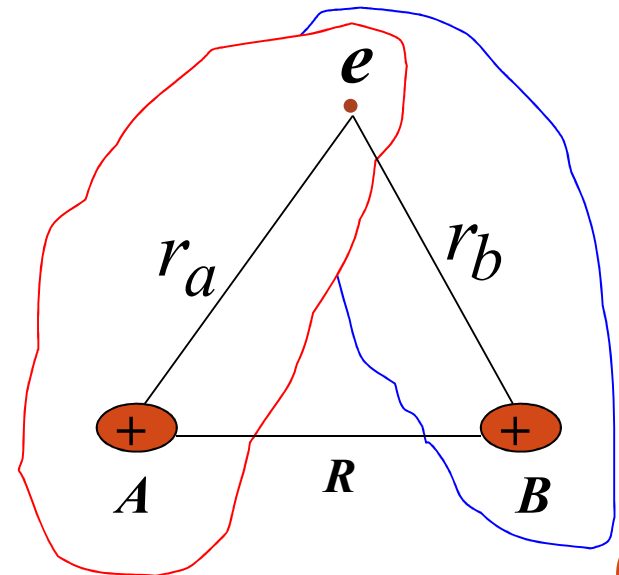
$$E_+ = \frac{\int \psi_+^* \hat{H} \psi_+ d\mathbf{r}}{\int \psi_+^* \psi_+ d\mathbf{r}} = 2C_+^2 \left(\int \varphi_A^* \hat{H} \varphi_A d\mathbf{r} + \int \varphi_B^* \hat{H} \varphi_A d\mathbf{r} \right) = 2C_+^2 (H_{aa} + H_{ab})$$

$$E_- = \frac{\int \psi_-^* \hat{H} \psi_- d\mathbf{r}}{\int \psi_-^* \psi_- d\mathbf{r}} = 2C_-^2 \left(\int \varphi_A^* \hat{H} \varphi_A d\mathbf{r} - \int \varphi_B^* \hat{H} \varphi_A d\mathbf{r} \right) = 2C_-^2 (H_{aa} - H_{ab})$$

库仑积分：

$$H_{aa} = \int \varphi_A^* \hat{H} \varphi_A d\mathbf{r} = \int \varphi_B^* \hat{H} \varphi_B d\mathbf{r}$$

$$H_{ab} = \int \varphi_A^* \hat{H} \varphi_B d\mathbf{r} = \int \varphi_B^* \hat{H} \varphi_A d\mathbf{r}$$



分子轨道能级

氢离子波函数对应的能级：

$$\begin{aligned}\psi_+ &= C_+(\varphi_A + \varphi_B) \\ \psi_- &= C_-(\varphi_A - \varphi_B)\end{aligned}$$

$$E_+ = \frac{\int \psi_+^* \hat{H} \psi_+ d\mathbf{r}}{\int \psi_+^* \psi_+ d\mathbf{r}} = 2C_+^2 \left(\int \varphi_A^* \hat{H} \varphi_A d\mathbf{r} + \int \varphi_B^* \hat{H} \varphi_A d\mathbf{r} \right) = 2C_+^2 (H_{aa} + H_{ab})$$

$$E_- = \frac{\int \psi_-^* \hat{H} \psi_- d\mathbf{r}}{\int \psi_-^* \psi_- d\mathbf{r}} = 2C_-^2 \left(\int \varphi_A^* \hat{H} \varphi_A d\mathbf{r} - \int \varphi_B^* \hat{H} \varphi_A d\mathbf{r} \right) = 2C_-^2 (H_{aa} - H_{ab})$$

库仑积分：

$$H_{aa} = \int \varphi_A^* \hat{H} \varphi_A d\mathbf{r} = \int \varphi_B^* \hat{H} \varphi_B d\mathbf{r}$$

同种原子，相同轨道：
能量本征值相同 E_0

$$H_{ab} = \int \varphi_A^* \hat{H} \varphi_B d\mathbf{r} = \int \varphi_B^* \hat{H} \varphi_A d\mathbf{r}$$

哈密顿量的厄米性

库仑积分

氢离子波函数对应的能级：

$$E_+ = 2C_+^2 \left(\int \varphi_A^* \hat{H} \varphi_A dr + \int \varphi_B^* \hat{H} \varphi_A dr \right) = 2C_+^2 (H_{aa} + H_{ab})$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_a} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_b}$$

$$H_{aa} = \int \varphi_A^* \hat{H} \varphi_A dr = \int \varphi_B^* \hat{H} \varphi_B dr = E_0 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\varphi_A^2}{r_b} dr$$

第一项表示孤立原子的能量，第二项表示电子占用A核轨道时所受B核的库仑吸引能(平衡核距时近似为0)

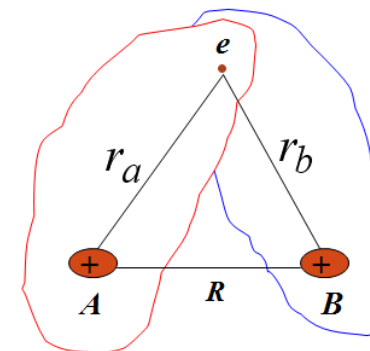
$$H_{aa} \approx E_0$$

库仑积分

氢离子波函数对应的能级：

$$E_+ = 2C_+^2 \left(\int \varphi_A^* \hat{H} \varphi_A dr + \int \varphi_B^* \hat{H} \varphi_A dr \right) = 2C_+^2 (H_{aa} + H_{ab})$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_a} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_b}$$



$$H_{ab} = \int \varphi_A^* \hat{H} \varphi_B dr = \int \varphi_B^* \hat{H} \varphi_A dr = E_0 \int \varphi_A^* \varphi_B dr - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\varphi_A^* \varphi_B}{r_a} dr$$

椭球坐标下

$$\int \varphi_A^* \varphi_B dr \Rightarrow \left(1 + R + \frac{R^2}{3}\right) e^{-R}$$

$$R \rightarrow \infty, \quad \int \varphi_A^* \varphi_B dr \rightarrow 0$$

$$0 < R < \infty, \quad 0 < \int \varphi_A^* \varphi_B dr < 1$$

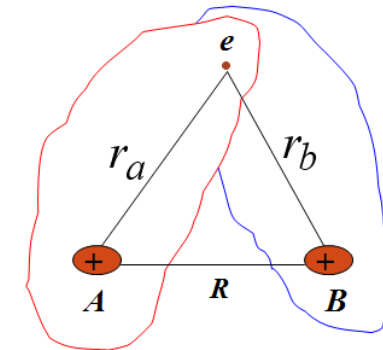
$$R \rightarrow 0, \quad \int \varphi_A^* \varphi_B dr \rightarrow 1$$

库仑积分

氢离子波函数对应的能级：

$$E_+ = 2C_+^2 \left(\int \varphi_A^* \hat{H} \varphi_A dr + \int \varphi_B^* \hat{H} \varphi_A dr \right) = 2C_+^2 (H_{aa} + H_{ab})$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_a} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_b}$$



$$H_{ab} = \int \varphi_A^* \hat{H} \varphi_B dr = \int \varphi_B^* \hat{H} \varphi_A dr = E_0 \int \varphi_A^* \varphi_B dr - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\varphi_A^* \varphi_B}{r_a} dr$$

采用近似：

$$\int \varphi_A^* \varphi_B dr \approx \int \varphi_B^* \varphi_A dr \approx 0$$

$$H_{ab} \approx -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\varphi_A^* \varphi_B}{r_a} dr$$

交叠区电子与原子核的库仑吸引作用

归一化系数的推导

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

$$\int \psi_+^* \psi_+ dr = C_+^2 \int (\varphi_A^* + \varphi_B^*) (\varphi_A + \varphi_B) dr = 2C_+^2 (1 + \int \varphi_A^* \varphi_B dr), \int \varphi_A^* \varphi_B dr = \int \varphi_B^* \varphi_A dr$$

$$\int \psi_+^* \psi_+ dr = 1 \rightarrow C_+ = \frac{1}{\sqrt{2 + 2 \int \varphi_A^* \varphi_B dr}}$$

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

$$\int \psi_-^* \psi_- dr = 1 \rightarrow C_- = \frac{1}{\sqrt{2 - 2 \int \varphi_A^* \varphi_B dr}}$$

取简化近似:

$$\int \varphi_A^* \varphi_B dr \approx \int \varphi_B^* \varphi_A dr \approx 0 \longrightarrow C_+ \approx C_- \approx 1/\sqrt{2}$$

椭圆坐标下

$$\int \varphi_A^* \varphi_B dr \Rightarrow (1 + R + \frac{R^2}{3}) e^{-R}$$

$$R \rightarrow \infty, \quad \int \varphi_A^* \varphi_B dr \rightarrow 0$$

$$0 < R < \infty, \quad 0 < \int \varphi_A^* \varphi_B dr < 1$$

$$R \rightarrow 0, \quad \int \varphi_A^* \varphi_B dr \rightarrow 1$$

归一化系数的推导

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

$$\int \psi_+^* \psi_+ dr = C_+^2 \int (\varphi_A^* + \varphi_B^*) (\varphi_A + \varphi_B) dr = 2C_+^2 (1 + \int \varphi_A^* \varphi_B dr), \int \varphi_A^* \varphi_B dr = \int \varphi_B^* \varphi_A dr$$

$$\int \psi_+^* \psi_+ dr = 1 \rightarrow C_+ = \frac{1}{\sqrt{2 + 2 \int \varphi_A^* \varphi_B dr}}$$

椭圆坐标下

$$\int \varphi_A^* \varphi_B dr \Rightarrow (1 + R + \frac{R^2}{3}) e^{-R}$$

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

$$\int \psi_-^* \psi_- dr = 1 \rightarrow C_- = \frac{1}{\sqrt{2 - 2 \int \varphi_A^* \varphi_B dr}}$$

$$R \rightarrow \infty,$$

$$\int \varphi_A^* \varphi_B dr \rightarrow 0$$

$$0 < R < \infty$$

$$0 < \int \varphi_A^* \varphi_B dr < 1$$

意味着交叠区较小，隐含了微扰的近似

取简化近似：



$$\int \varphi_A^* \varphi_B dr \approx \int \varphi_B^* \varphi_A dr \approx 0 \rightarrow C_+ \approx C_- \approx 1/\sqrt{2}$$

分子轨道能级

氢离子波函数对应的能级：

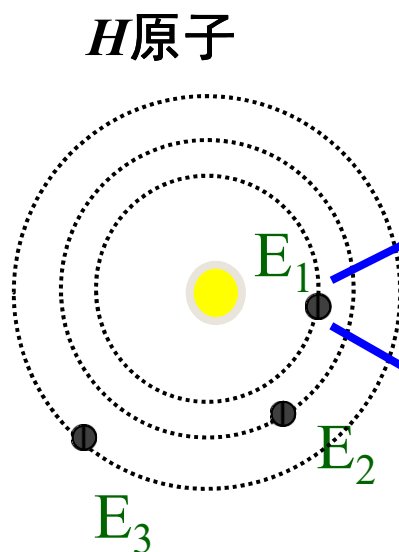
$$\begin{aligned}\psi_+ &= C_+(\varphi_A + \varphi_B) \\ \psi_- &= C_-(\varphi_A - \varphi_B)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}E_+ &= 2C_+^2(H_{aa} + H_{ab}) = E_0 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\varphi_A^* \varphi_B}{r_a} dr \\ H_{aa} &\approx E_0 \quad H_{ab} \approx -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\varphi_A^* \varphi_B}{r_a} dr \\ E_- &= 2C_-^2(H_{aa} - H_{ab}) = E_0 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\varphi_A^* \varphi_B}{r_a} dr\end{aligned}$$

$$\int \varphi_A^* \varphi_B dr \approx \int \varphi_B^* \varphi_A dr \approx 0 \longrightarrow C_+ \approx C_- \approx 1/\sqrt{2}$$

分子轨道能级

氢离子波函数对应的能级：



$$E_+ = 2C_+^2(H_{aa} + H_{ab}) = E_0 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\varphi_A^* \varphi_B}{r_a} dr$$

两个氢原子结合成氢离子时1s能态分裂为
能量较低的能态 E_+ 和能量较高的能态 E_-

$$E_- = 2C_-^2(H_{aa} - H_{ab}) = E_0 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\varphi_A^* \varphi_B}{r_a} dr$$

分子轨道能级

一个能态上能够容纳两个电子，并且根据基态填充原理形成氢分子时电子优先占据 **能量较低的能态** E_+

$$E_+ = 2C_+^2(H_{aa} + H_{ab}) = E_0 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\varphi_A^* \varphi_B}{r_a} dr$$

 **成键态**

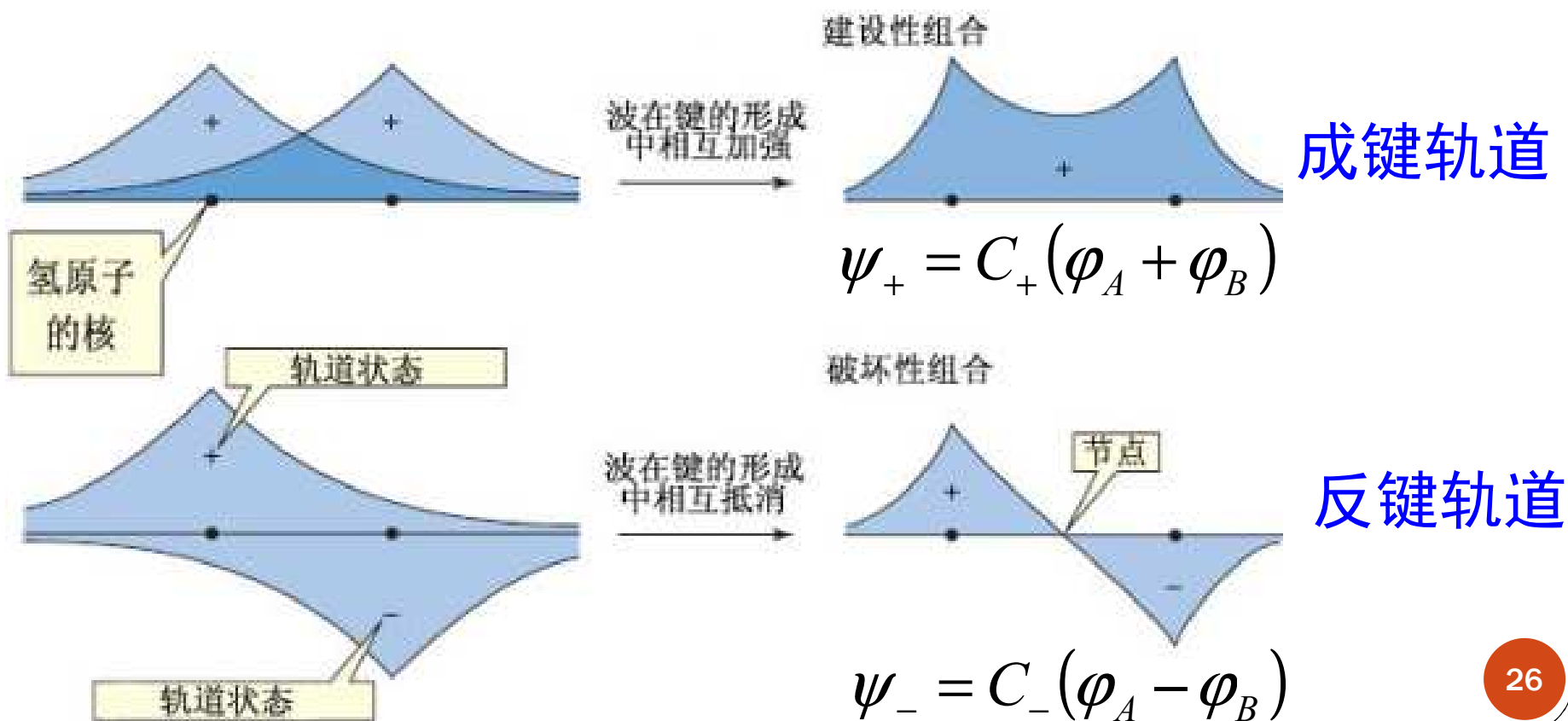
$$E_- = 2C_-^2(H_{aa} - H_{ab}) = E_0 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\varphi_A^* \varphi_B}{r_a} dr$$

 **反键态**

分子轨道理论

两原子轨道波函数**波相相同**时，两原子间电子云密度增加，分子能量降低，称为**成键轨道**

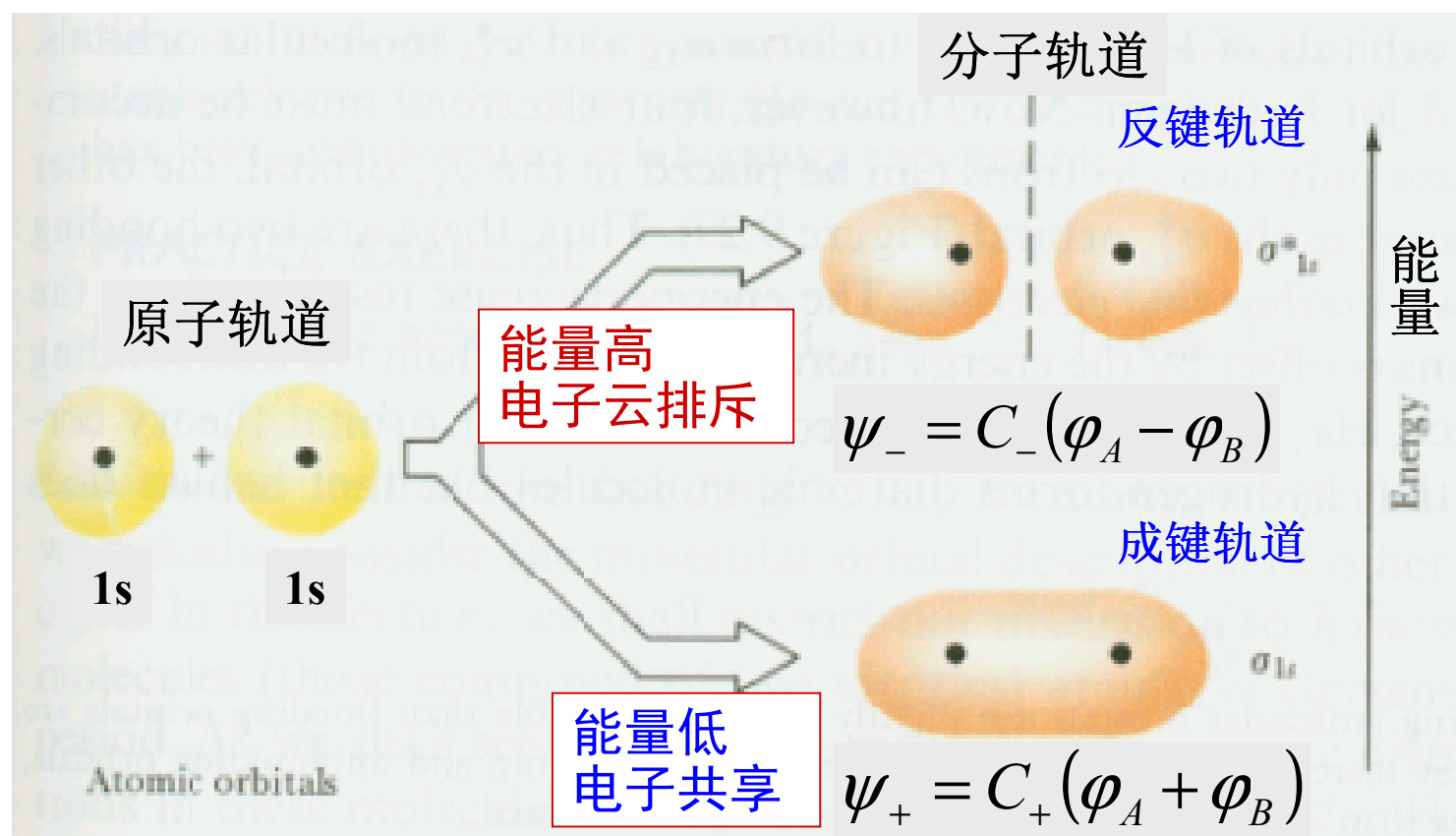
两原子轨道波函数**波相相反**时，两原子间电子云密度减小，分子能量升高，称为**反键轨道**



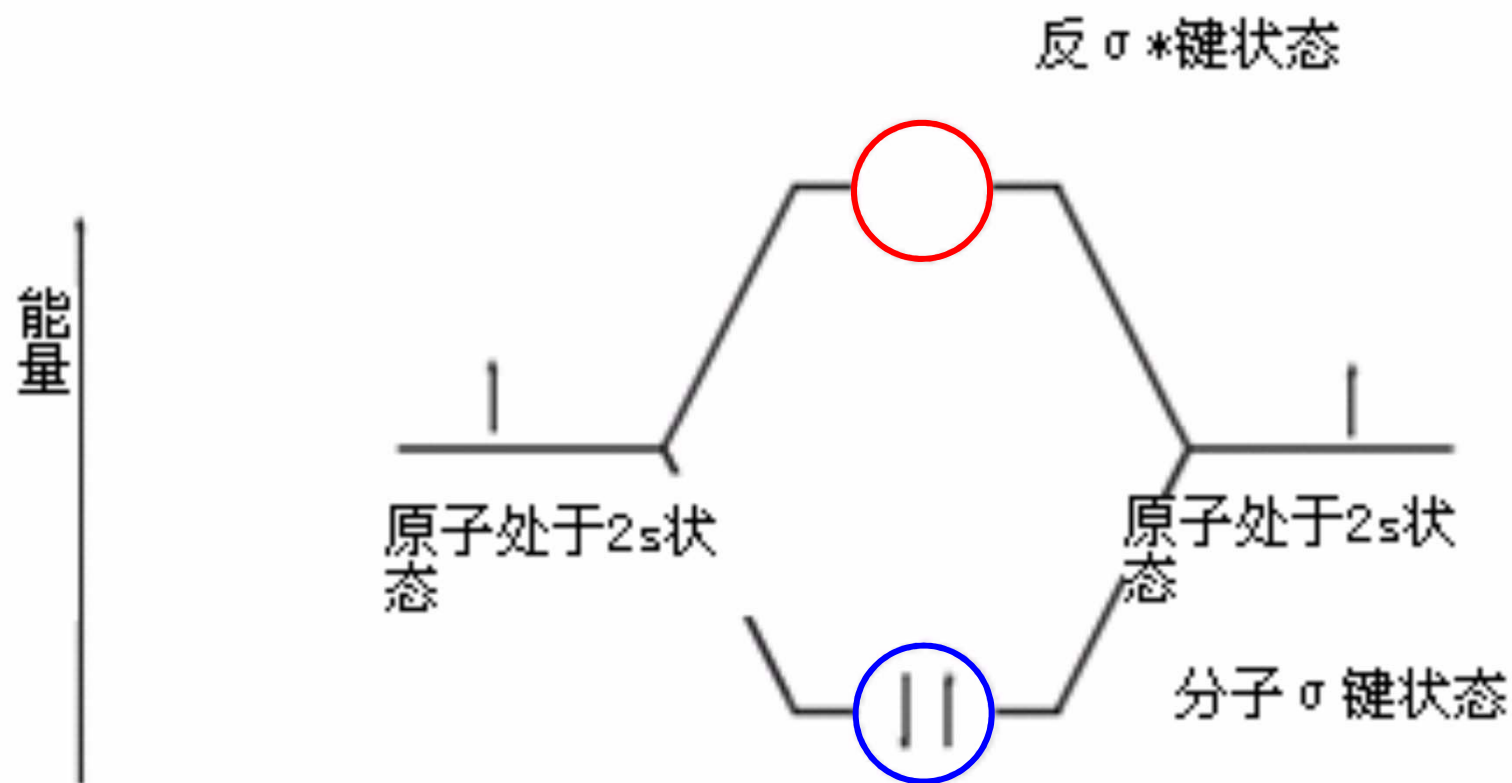
分子轨道理论

两原子轨道波函数**波相相同**时，两原子间电子云密度增加，分子能量降低，称为**成键轨道**

两原子轨道波函数**波相相反**时，两原子间电子云密度减小，分子能量升高，称为**反键轨道**



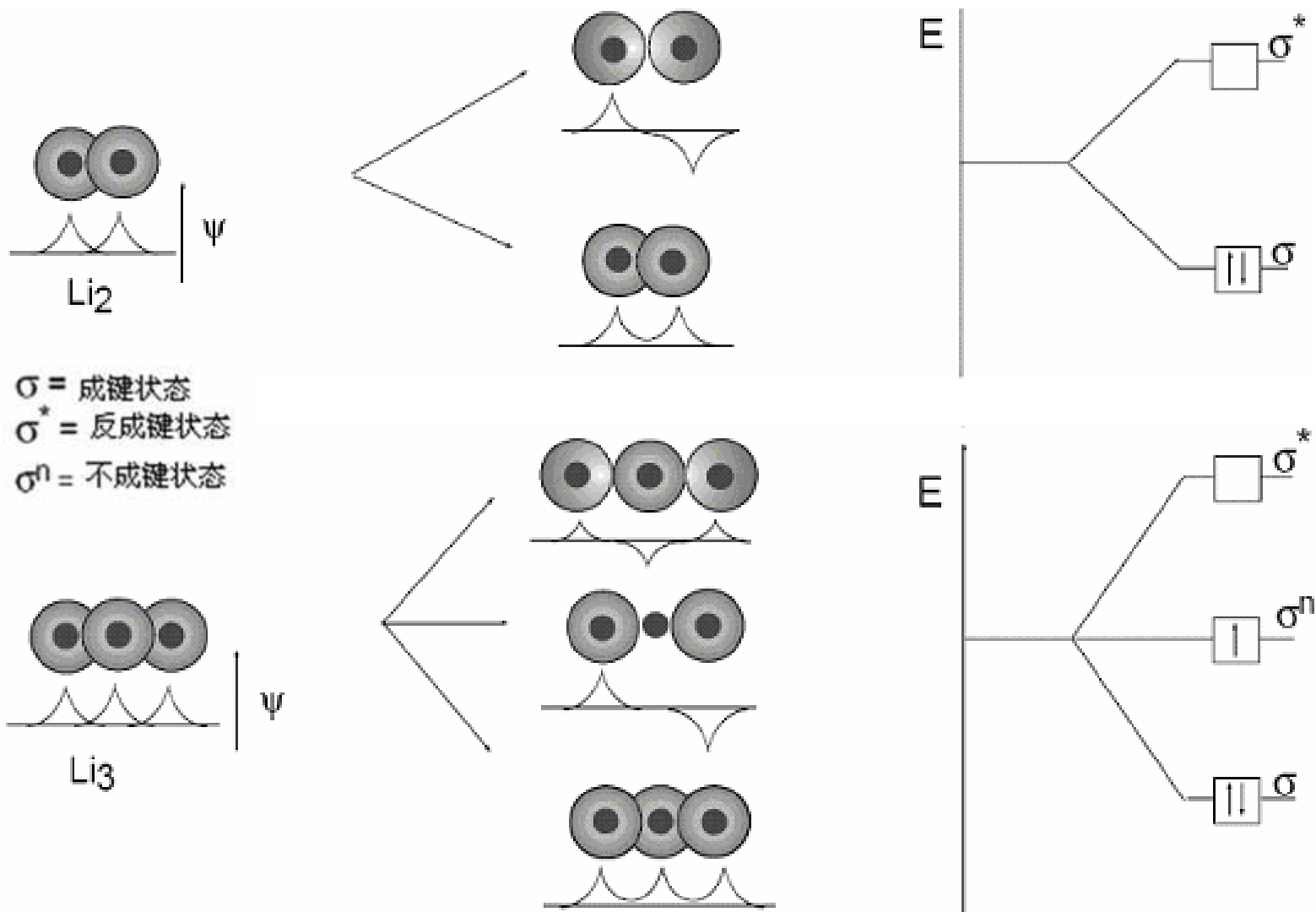
金属锂晶体的结合过程



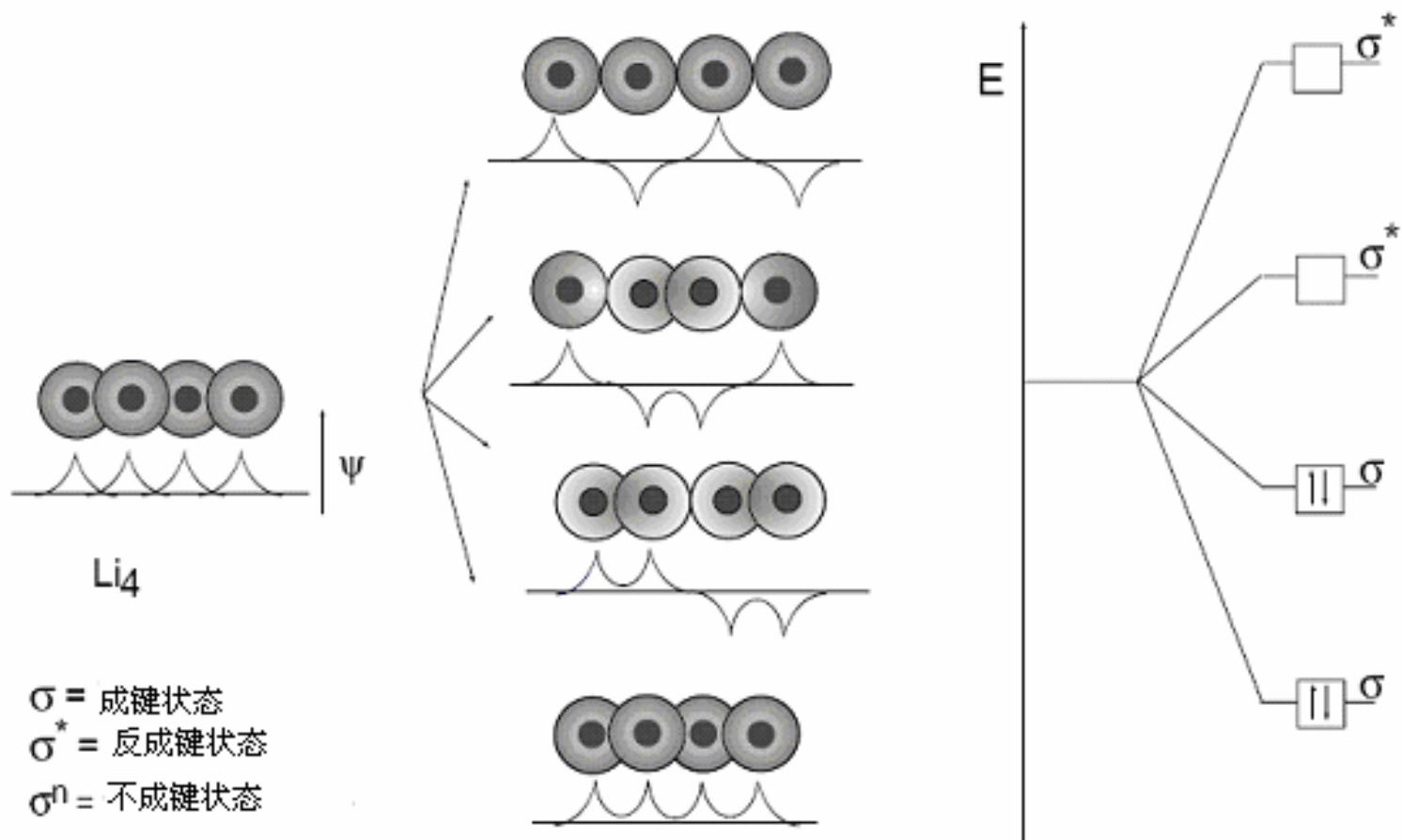
- 考虑由单个锂原子形成一维线性原子列：



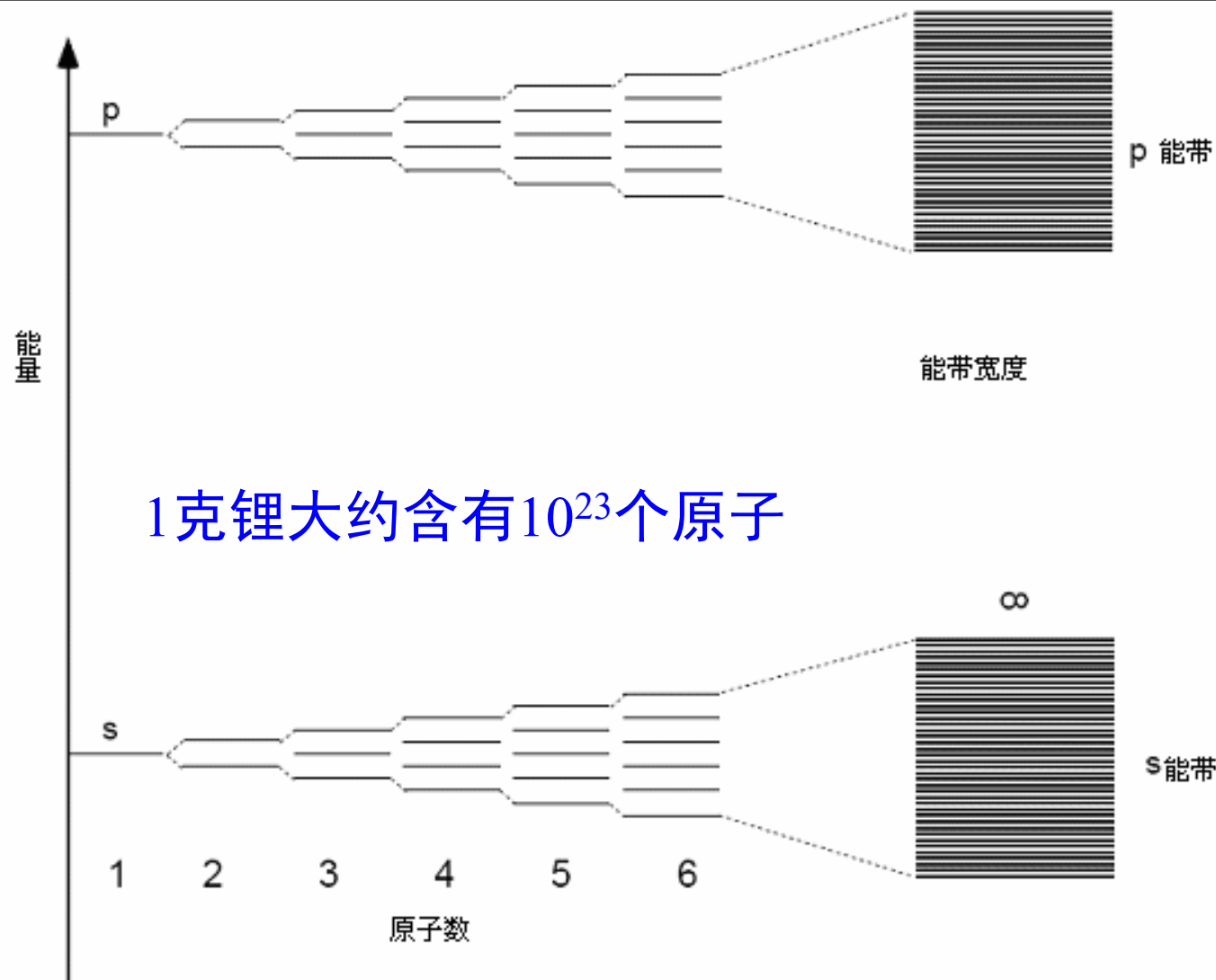
金属锂晶体的结合过程



金属锂晶体的结合过程



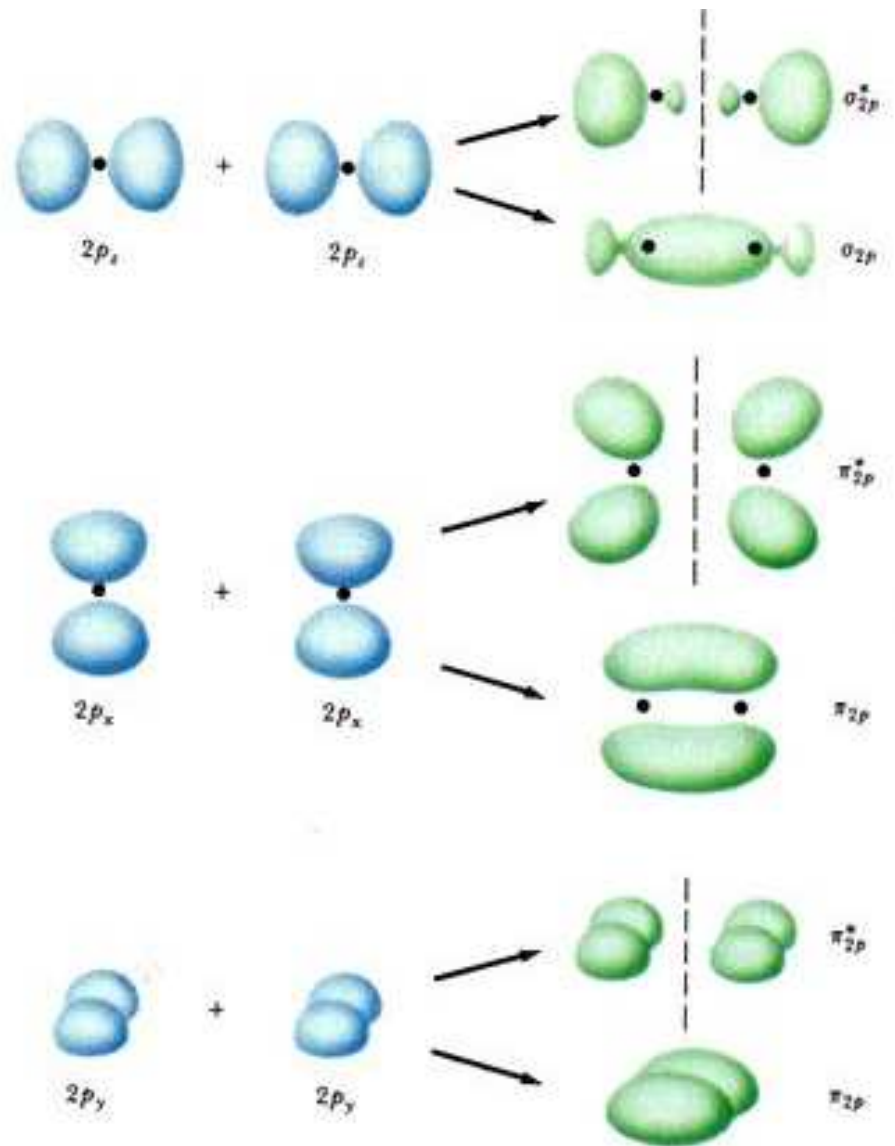
注意：反键态也是允许电子占据的状态，但不是能量最低的状态！



1克锂大约含有 10^{23} 个原子

N个锂原子结合时，2s能级分裂为N个能级，能级间距很近如同带状，形象的被称为2s能带，同时每个能级被一对电子占据，因此2s能带将处半满状态

高阶分子轨道的成键态和反键态



成键态的电子在邻近原子之间的分布几率不均匀

成键态： 若A, B为不同种原子, 且 $E_A > E_B$

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

在A原子和B原子上电子的几率 P_A 和 P_B


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


电离度:

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

电离度

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

$\lambda = 0, f_i = 1$ B 原子的价电子完全转移到 A 原子,
($P_A = 1, P_B = 0$) 离子结合  离子键

$\lambda = 1, f_i = 0$ A 和 B 原子的价电子均匀分布
($P_A = 1/2, P_B = 1/2$) 两个原子共享所有价电子  共价键

f_i 介于0与1之间时, 结合性质为部分离子, 部分共价
 f_i 越大, 离子性成分越强

电离度

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

晶体	C	Si	Ge	SiC	GaAs	InP	GaN	ZnO
电离度 f_i	0	0	0	0.177	0.310	0.421	0.500	0.616

共价结合



离子结合

实际固体中的各种相互作用能-了解

实际固体需要考虑电子的自旋和多个电子的交换对称性

斯莱特(J . C . Slater)行列式构成
 N 个电子的总波函数

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \left\| \varphi_i (r_j, \sigma_j) \right\|$$

实际固体中的各种相互作用能-了解

实际固体需要考虑电子的自旋和多个电子的交换对称性

斯莱特(J. C. Slater)行列式构成
 N 个电子的总波函数

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \left\| \varphi_i(r_j, \sigma_j) \right\|$$

斯莱特行列式中行交换反映了泡利不相容原理

斯莱特行列式给出的系统能量

交换势能

$$F(r, p) = \frac{p^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r} + V_{e-e} - \frac{1}{\left| \varphi_\alpha^2(r) \right|} \sum_{\alpha \neq \beta} \int \delta_{\sigma_\alpha \sigma_\beta} \varphi_\alpha^*(r) \varphi_\beta^*(r') \frac{e^2}{|r - r'|} \varphi_\beta(r) \varphi_\alpha(r') dr'$$

$$\delta_{\sigma_\alpha \sigma_\beta} = \begin{cases} 0, & \sigma_\alpha \neq \sigma_\beta \\ 1, & \sigma_\alpha = \sigma_\beta \end{cases}$$

σ 电子的自旋

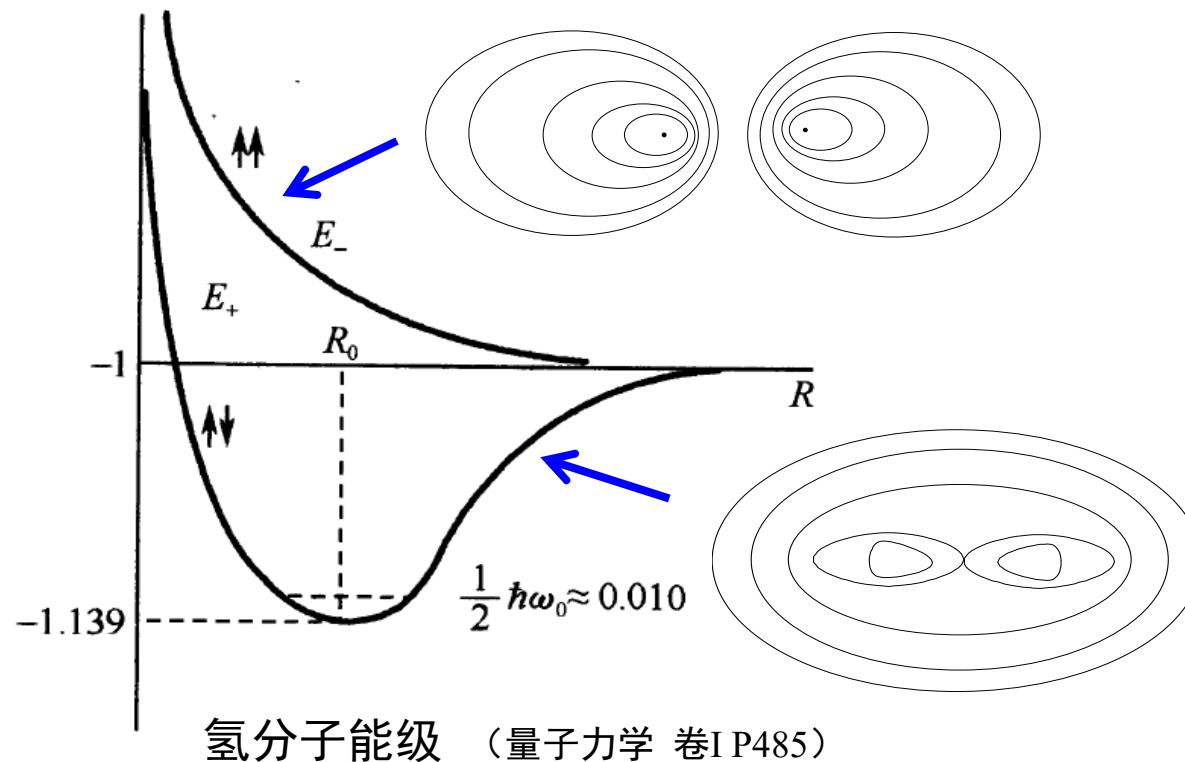
实际固体中的各种相互作用能-了解

实际固体需要考虑电子的自旋和多个电子的交换对称性

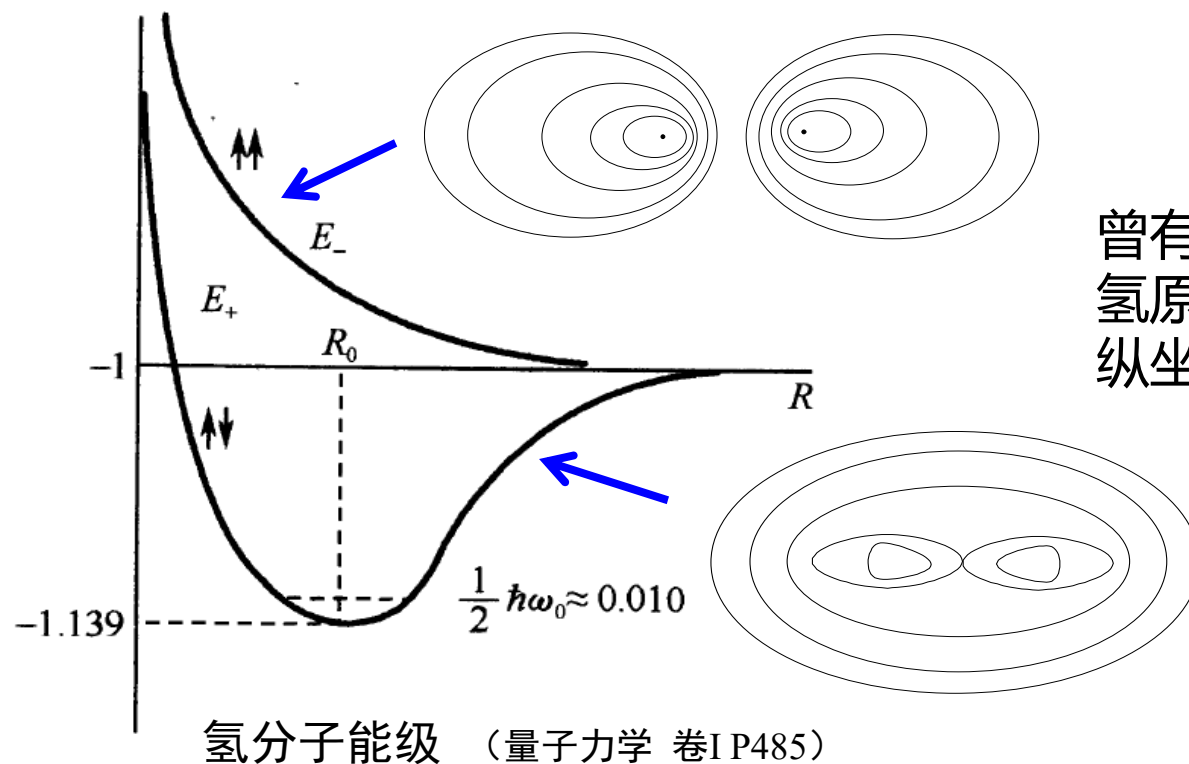
斯莱特(J. C. Slater)行列式构成
 N 个电子的总波函数

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \left\| \varphi_i(r_j, \sigma_j) \right\|$$

斯莱特行列式中行交换反映了泡利不相容原理



关于氢离子与氢分子轨道的注释



曾有同学提问：
氢原子能量与核间距的图中
纵坐标处的-1应该改为0

解答：

这张图表示了 E_+ 和 E_- 相对单原子能级的变化，所以你看到两条曲线交汇的纵坐标是-1而不是0，这里的单位是原子单位——里德伯（Ry），目的是为了突出原子轨道线性组合以后能量的变化

实际固体中的各种相互作用能

斯莱特行列式给出的势能

交换势能

$$F(r, p) = \frac{p^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r} + V_{e-e} - \underbrace{\frac{1}{|\varphi_\alpha^2(r)|} \sum_{\alpha \neq \beta} \int \delta_{\sigma_\alpha \sigma_\beta} \varphi_\alpha^*(r) \varphi_\beta^*(r') \frac{e^2}{|r - r'|} \varphi_\beta(r) \varphi_\alpha(r') dr'}_{\text{交换势能}}$$

	库仑排斥	库仑吸引	交换势吸引	交换势排斥
离子键	○	○		○
混合键	○	○	○	○
共价键	○		○	○

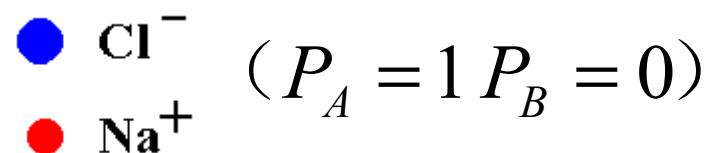
原子核（离子实）之间的库仑吸引是离子键成键的基本原因

φ_A, φ_B 相互重叠是共价键成键的基本原因

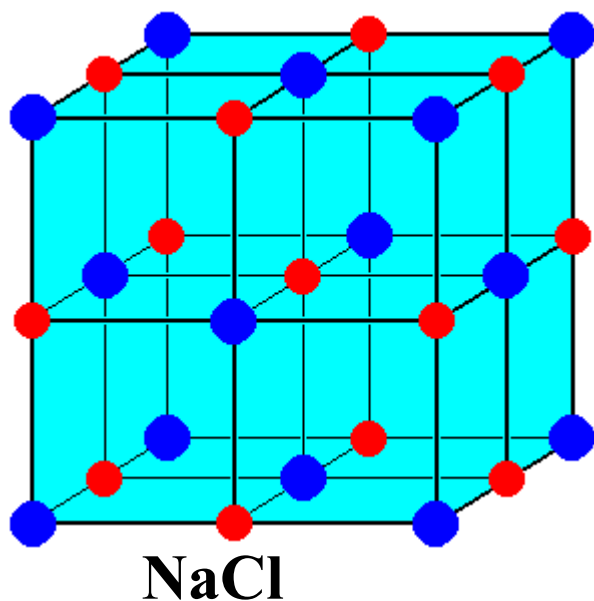
成键时电子不再只属于某一个原子——共有化

离子晶体

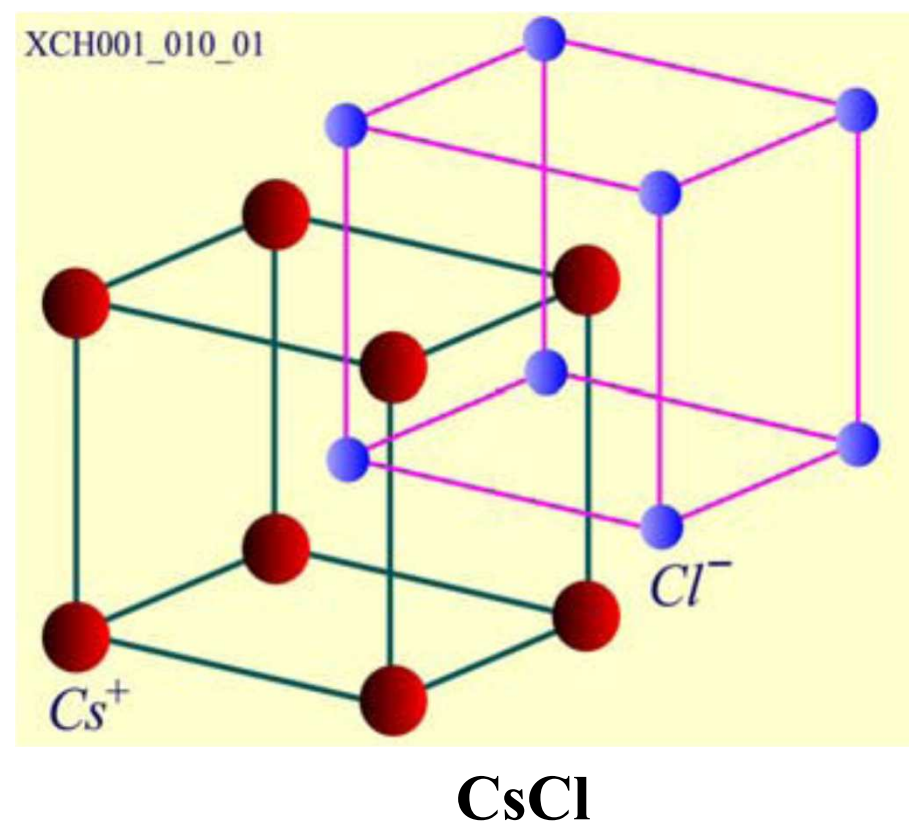
$$\lambda = 0, f_i = 1$$



B原子的价电子完全转移到A原子，
离子结合 \longrightarrow 离子键



阳离子：碱金属离子
阴离子：卤族元素离子



离子晶体的结合能

- 以NaCl晶体为例
 - Na^+ 和 Cl^- 离子-点电荷

单个离子的平均库仑能

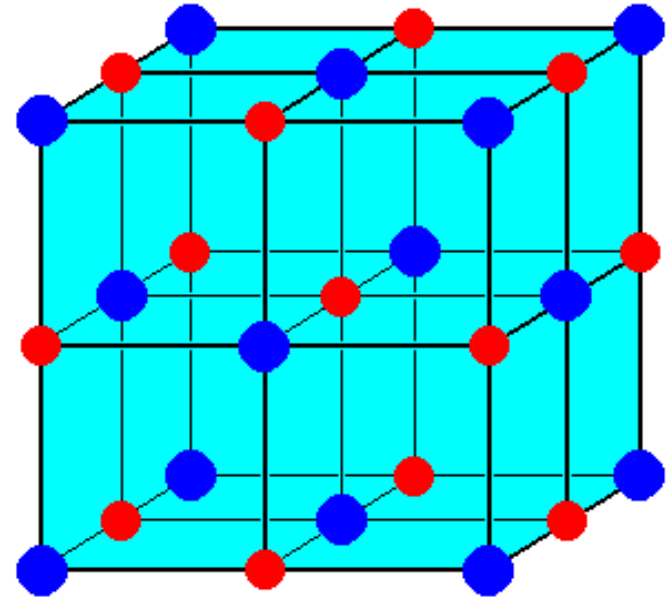
$$\frac{1}{2} \sum_{n_1 n_2 n_3} \frac{q^2 (-1)^{n_1 + n_2 + n_3}}{4\pi\epsilon_0 (n_1^2 r^2 + n_2^2 r^2 + n_3^2 r^2)^{1/2}}$$

同性:

$$n_1 + n_2 + n_3 = \text{偶数}$$

异性:

$$n_1 + n_2 + n_3 = \text{奇数}$$



$$R^2 = n_1^2 r^2 + n_2^2 r^2 + n_3^2 r^2$$

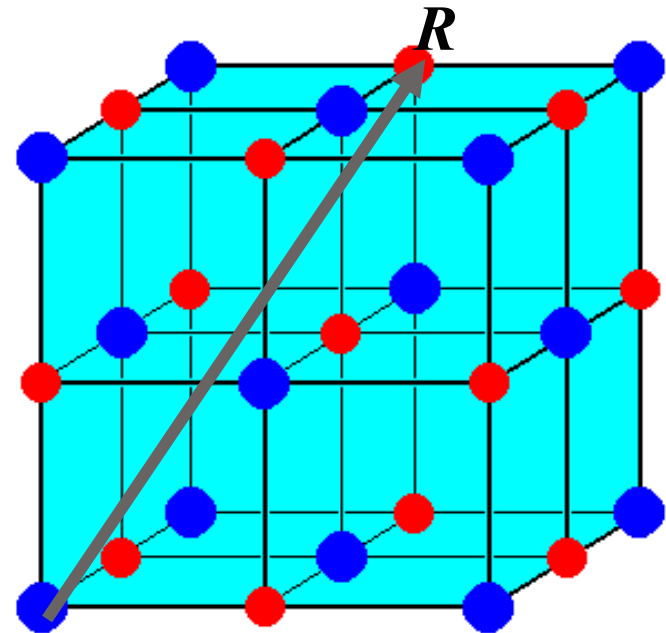
离子晶体的结合能

- 以NaCl晶体为例
 - Na^+ 和 Cl^- 离子-点电荷

原胞的平均库仑能

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

α 只跟晶格形式有关，称为马德隆常数



马德隆常数与晶格形式的关系

- 一维晶格马德隆常数



$$\alpha = 2 \ln(2)$$

hint : $\ln(1+x) = x - x^2/2 + x^3/3 \dots$

- 典型数值

- NaCl 1.747565
- CsCl 1.762675
- ZnS 1.6381 (闪锌矿)

考虑排斥能的离子晶体内能

当两个离子相互接近到它们的电子云发生显著重叠时，会产生强烈的排斥作用——重叠排斥能

实际的离子晶体便是在邻近离子间的排斥作用增强到与库仑吸引作用相抵时达到平衡

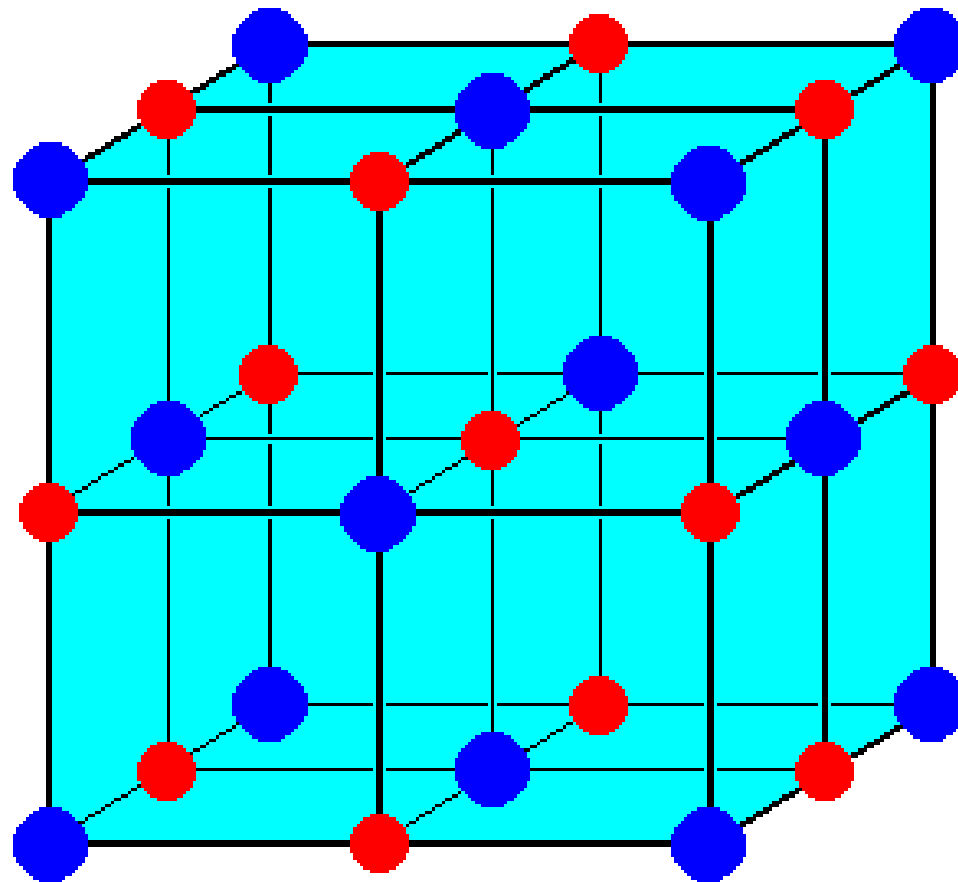
重叠排斥能： be^{-r/r_0} 或 $\frac{b}{r^n}$

NaCl晶体中一对离子的平均排斥能

每个离子有6个相邻离子 $6\frac{b}{r^n}$

NaCl晶体的配位数

配位数：晶体中某原子（或离子）周围与之相距最近的其它原子（或离子）数



考虑排斥能的离子晶体内能

当两个离子相互接近到电子云发生显著重叠时，会产生强烈的排斥作用——重叠排斥能

实际的离子晶体便是在邻近离子间的排斥作用增强到与库仑吸引作用相抵时达到平衡

NaCl晶体中N个原胞的系统内能：

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

问题：如何计算离子晶体的结合能

NaCl晶格中N个原胞的系统内能：

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

NaCl晶体的结合能是？


使NaCl分子键断裂需要的力是？

离子性结合的特点

离子晶体一般是典型金属和非金属之间的化合物

- 离子性结合是比较强的
 - 一对离子的结合能，典型值可达 5eV
 - 实验上表现出，结合能大，熔点高
 - NaCl晶体熔点可达 801°C
 - 而Na金属的熔点仅 97.8°C
- 低温下是很好的绝缘体
 - 电子无法在具有饱和结构的离子间传输
- 高温下离子晶体可以导电
 - 带电离子点缺陷的运动可以形成电流
 - 完美离子晶体不导电

共价结合

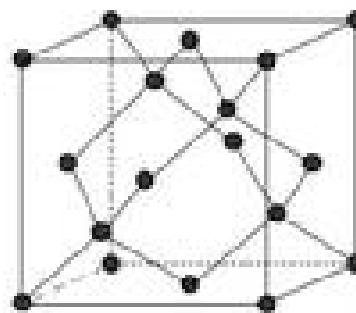
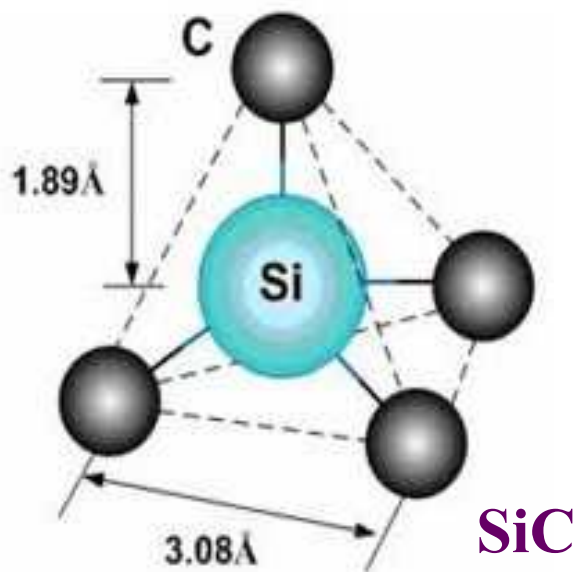
$\lambda = 1, f_i = 0$ A 和 B 原子的价电子均匀分布
($P_A = 1/2, P_B = 1/2$) 两个原子共享所有价电子  共价键

共价结合的晶体称为共价晶体或同极晶体

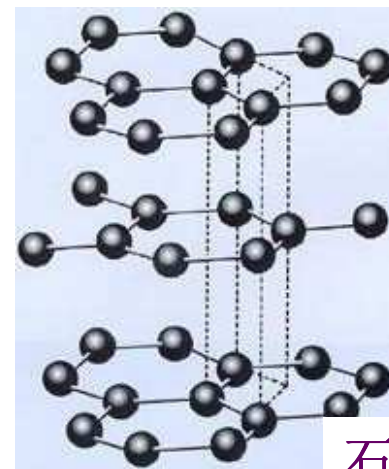
晶体	C	Si	Ge	SiC	GaAs	InP	GaN	ZnO
电离度 f_i	0	0	0	0.177	0.310	0.421	0.500	0.616

共价结合  离子结合

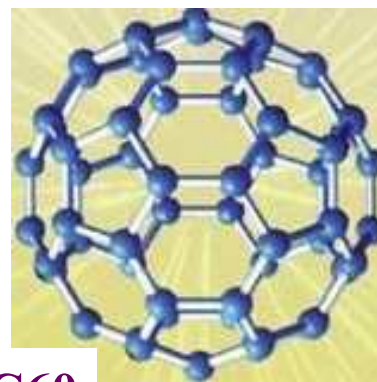
共价结合



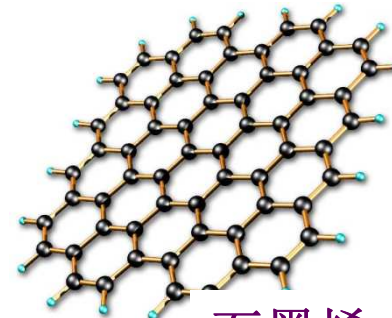
金刚石



石墨



C60



石墨烯

晶体	C	Si	Ge	SiC	GaAs	InP	GaN	ZnO
电离度 f_i	0	0	0	0.177	0.310	0.421	0.500	0.616

共价结合



离子结合

杂化轨道

原子在形成共价键时可能发生轨道杂化

在成键的过程中，由于原子间的相互影响，同一原子中几个能量相近的不同原子轨道（即波函数），可以进行线性组合，重新分配能量和确定空间方向，组成数目相等的新原子轨道

这种轨道重新组合的方式称为杂化（hybridization）

杂化后形成的新轨道称为杂化轨道（hybrid orbital）

氢离子轨道

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

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

杂化轨道

$$\int \varphi_A^* \hat{H} \varphi_A dr = \int \varphi_B^* \hat{H} \varphi_B dr$$

$$\int \varphi_A^* \hat{H} \varphi_A dr \neq \int \varphi_B^* \hat{H} \varphi_B dr$$

同种原子，相同轨道：
能量本征值相同 E_0

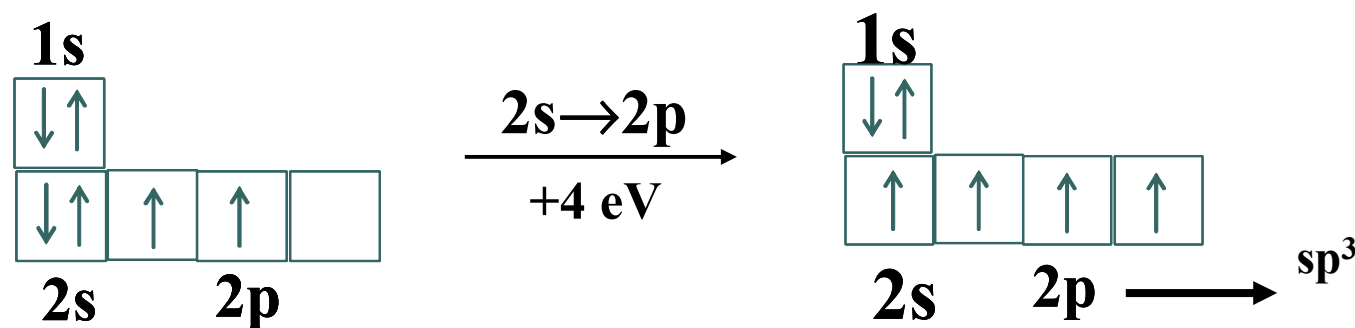
同种原子，不同轨道

杂化轨道

原子在形成共价键时可能发生轨道杂化

以金刚石为例来说明:

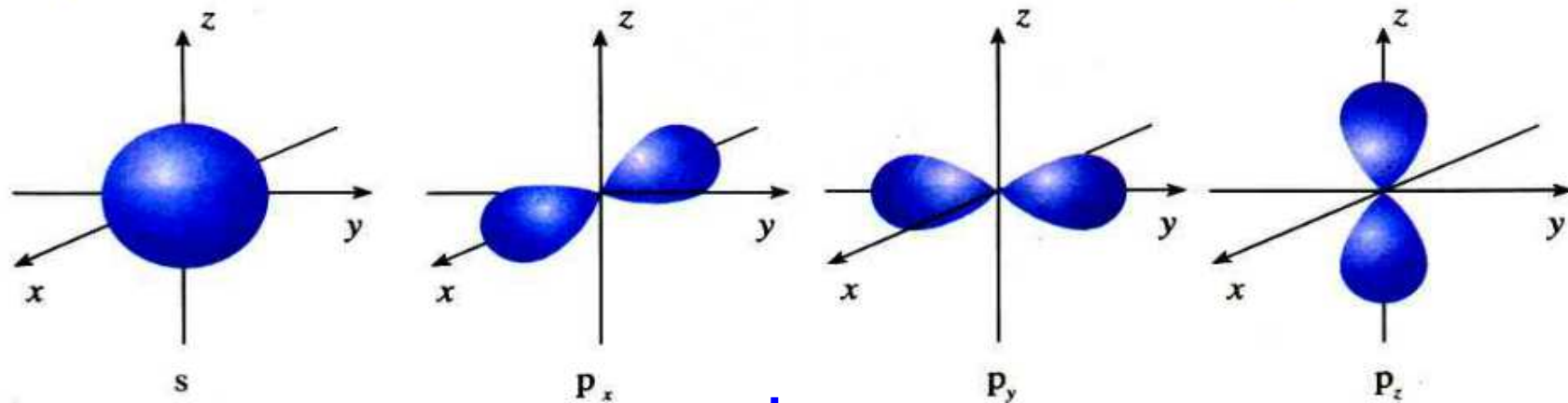
C原子的基态为: $1s^2 2s^2 2p^2$



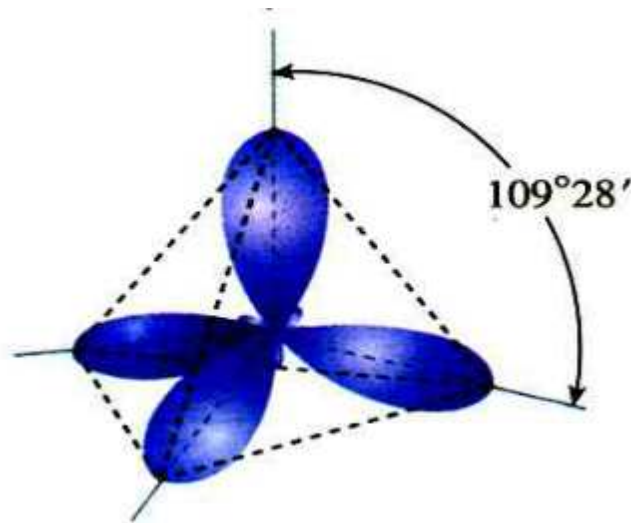
而形成一个C—C键能量降低3.6 eV, 多形成两个共价键所释放出的能量7.2 eV足以补偿电子由2s→2p态能量的增加。

其分子轨道由原子的2s、 $2p_x$ 、 $2p_y$ 和 $2p_z$ 轨道的线性组合组成, 称为 sp^3 杂化轨道。

杂化轨道

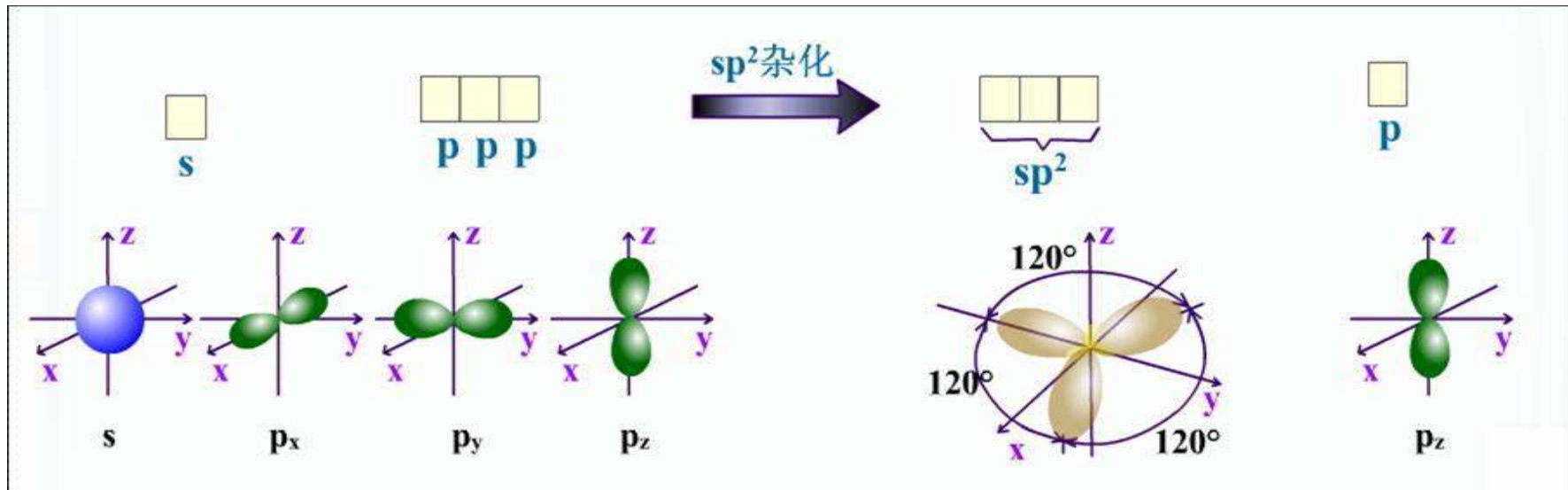


sp^3 杂化

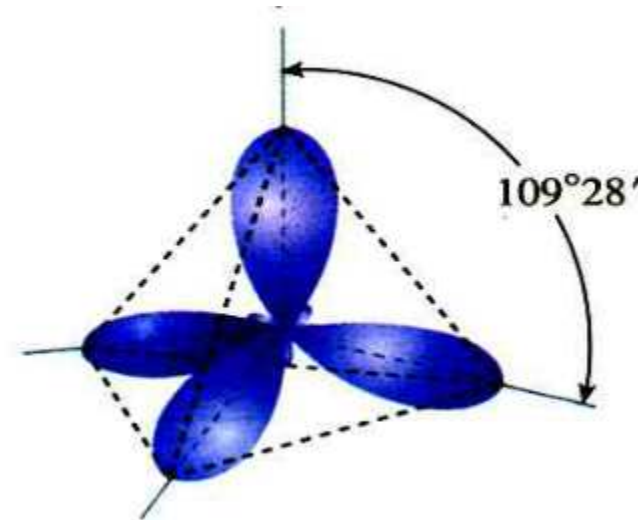
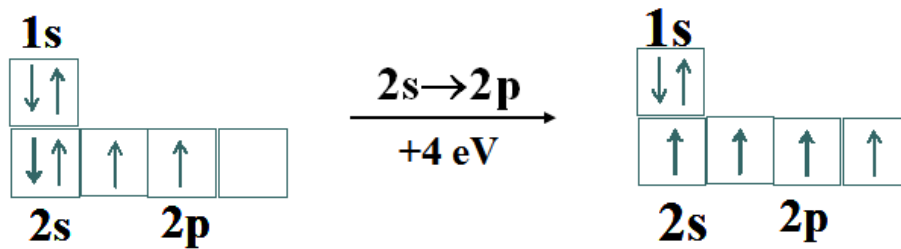


金刚石vs石墨

石墨：SP²杂化



金刚石：SP³杂化



共价键的饱和性和方向性

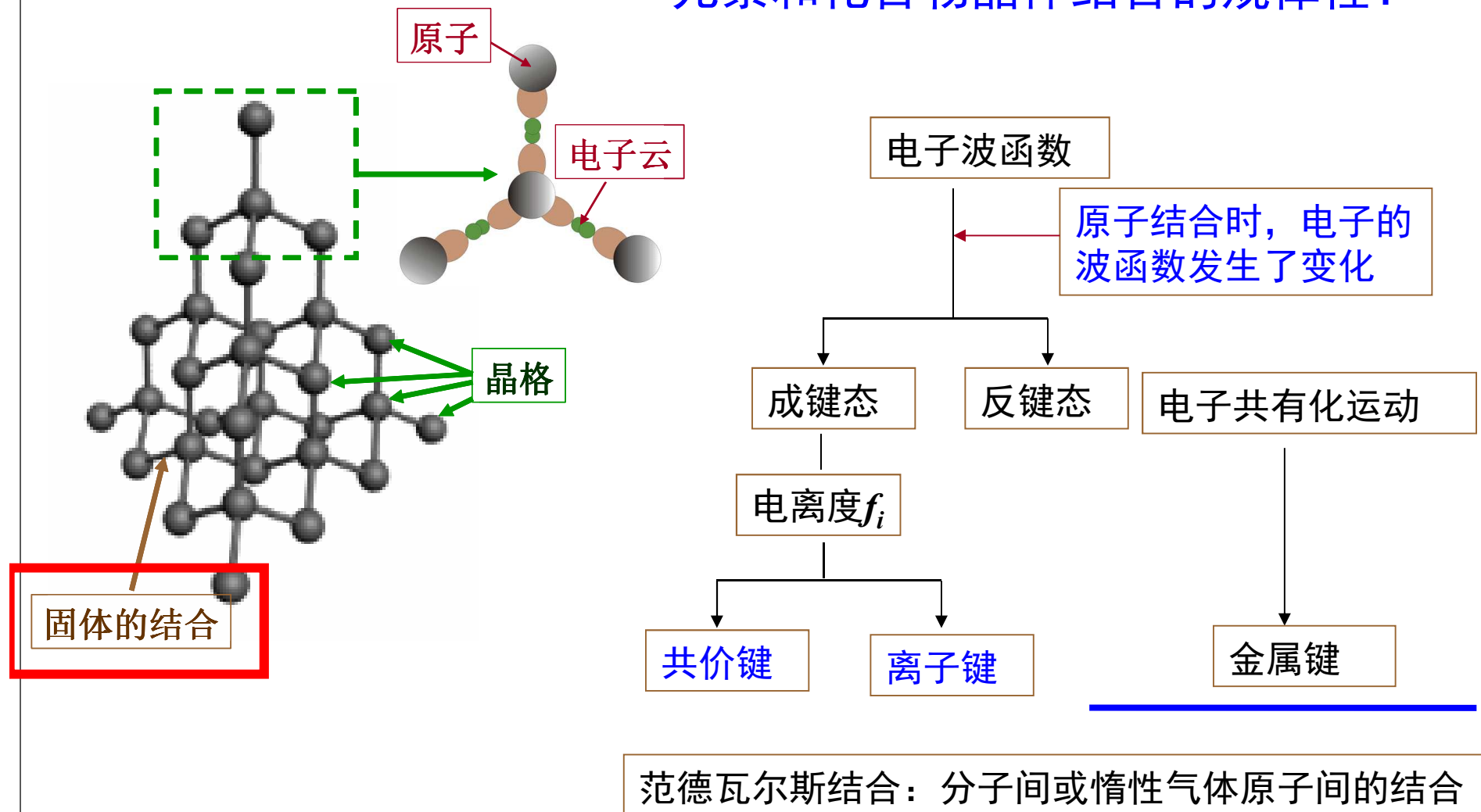
● 饱和性

- 一个原子只能有一定数目的共价键
 - 共价键只能由未配对的电子形成
 - 价电子壳层不到半满的，全部电子都可配对
 - 价电子壳层超过半满的，未配对的电子数决定于未填充的量子数，即 $8-N$ (N 为价电子数目)

● 方向性

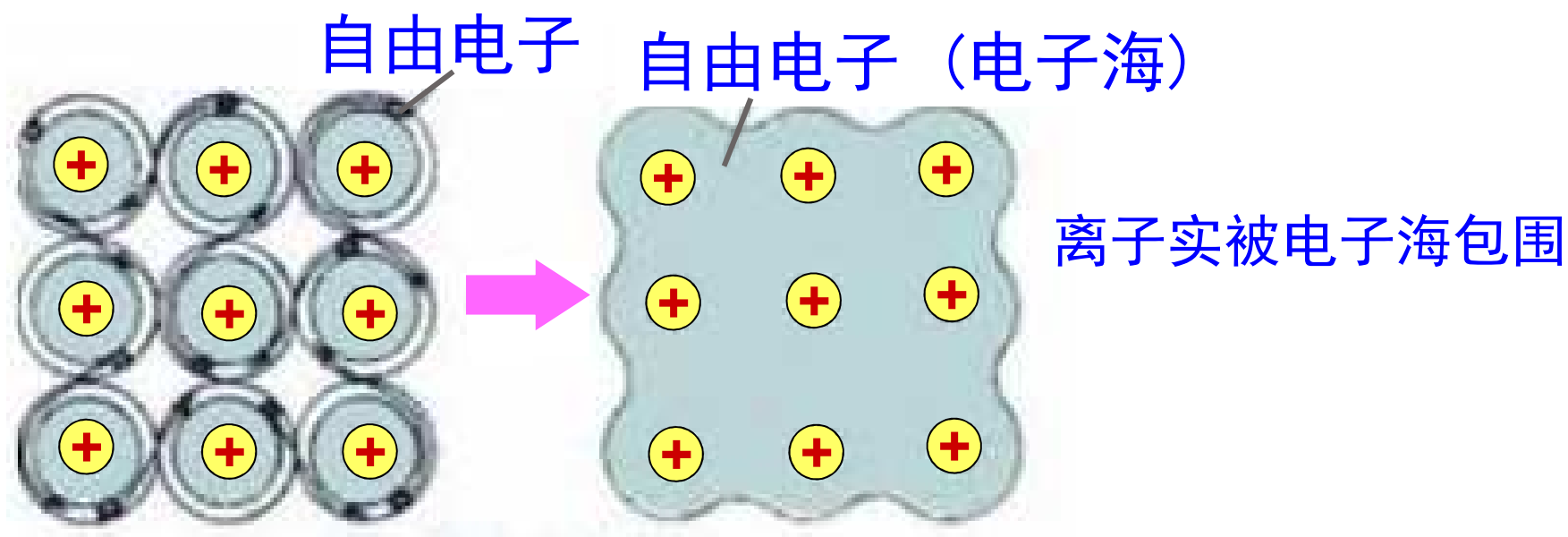
- 原子只在特定的方向上形成共价键
- 共价键的强弱决定于两个电子轨道相互交叠的程度
- 原子在价电子波函数最大的方向上形成共价键
- 共价晶体一般硬而脆，由于共价键具有确定的方向，难以改变

元素和化合物晶体结合的规律性？

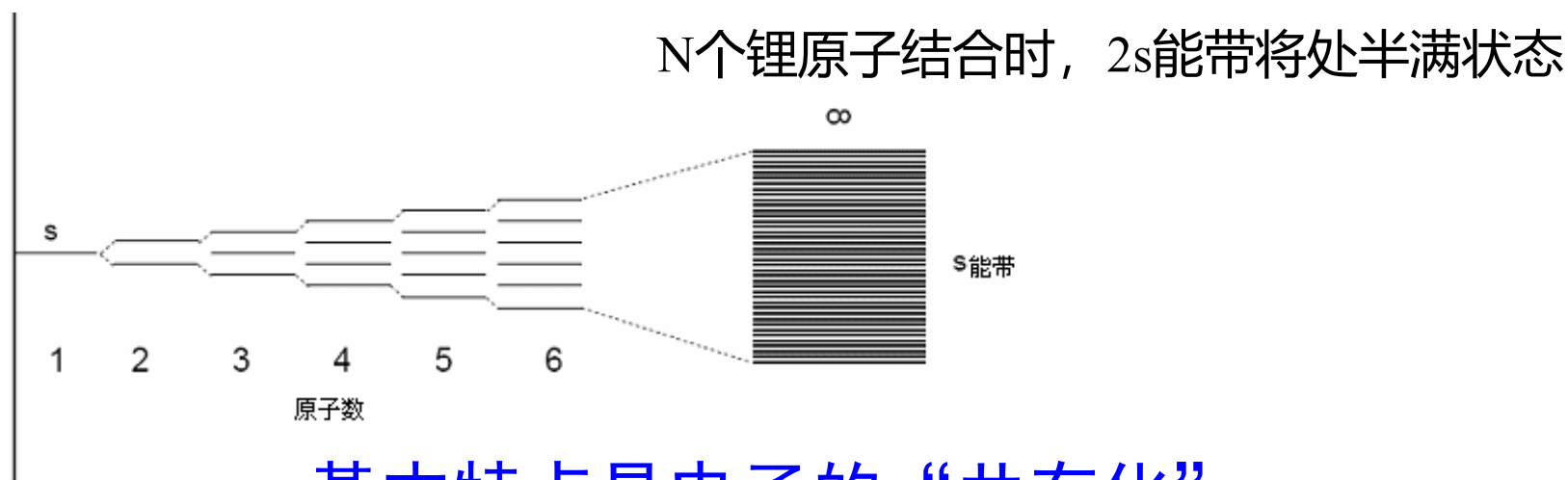


金属性结合—金属键

在晶体内部，一方面是由共有化电子形成的负电子云，
另一方面是浸在这个负电子云中的带正电的各离子实



金属性结合——金属键



基本特点是电子的“共有化”

在结合成晶体时，半满能带上的价电子的波函数遍及于整个晶体，可在整个晶体内运动——**负电子云**。离子实之间的作用力基本上被电子云所屏蔽

金属的结合作用在很大程度上是由于金属中价电子的动能与自由原子相比有所降低的缘故

金属的特性

- 高导电性、高导热性
 - 共有化电子的自由运动
- 高可延展性、可变形弯曲
 - 金属键方向性差——体积效应
 - 原子排列的具体形式没有特殊的要求，可形成面心立方或六角密堆晶格
 - 外加力矩下，离子排列可改变位置、电子可自由移动

原子负电性规定

- 表征原子对价电子的束缚强弱物理量
 - 电离能：使一个原子失去一个电子所必需的能量
 - 亲合能：一个中性原子获得一个电子成为负离子所释放的能量

电离能一般联系正离子，亲合能联系负离子

Mulliken定义的负电性：
(Electronegativity，也翻译为电负性)

负电性 = $0.18 \times (\text{电离能} + \text{亲合能})$ (单位 eV)

标准：Li 原子负电性 = 1

负电性 (电负性) 数值越大越倾向于带负电荷
电离能大 → 不容易失去电子，亲和能大 → 容易得到电子

原子负电性规定

强 ↑

																		H	He
Li	Be													B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg													Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr		
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	J	X		
Cs	Bc	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn		
Fr	Ra	Ac																	

弱 ↓

→ 强

Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	To	Dy	Ho	Er	Tu	Yb	Lu
----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	El	Tm	Md
----	----	---	----	----	----	----	----	----	----	----	----

体心立方
 面心立方
 密集六方

一般地，大于1.8的是非金属元素，小于1.8的是金属元素

常见元素的负电性数值

氢 2.10 锂 1.00 铍 1.57 硼 2.04 碳 2.55 氮 3.04

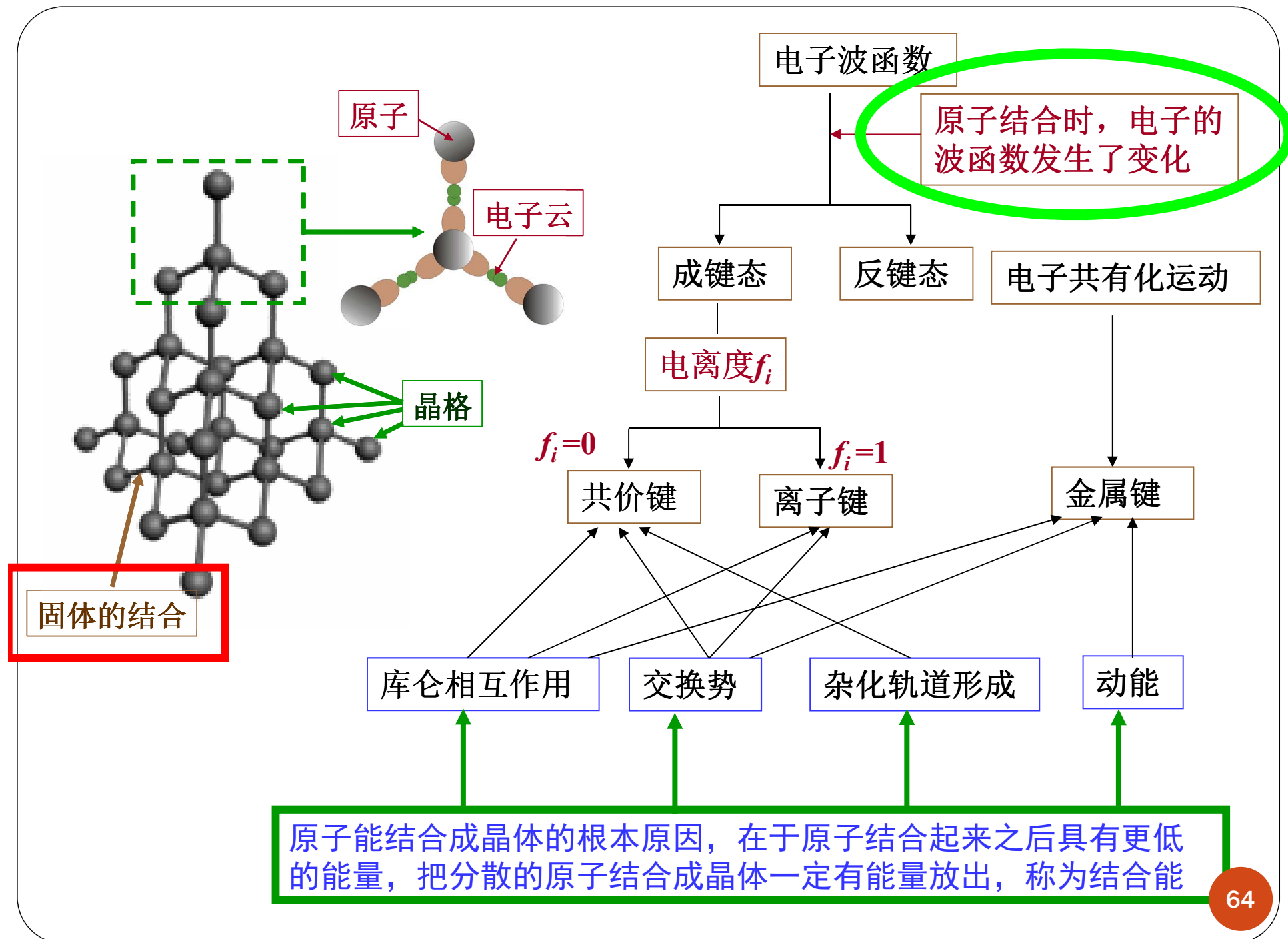
氧 3.44 氟 4.00 钠 0.93 镁 1.31 铝 1.61 硅 1.90

磷 2.19 硫 2.58 氯 3.16 钾 0.82 钙 1.00 锰 1.55

铁 1.83 镍 1.91 铜 1.90 锌 1.65 镓 1.81 锗 2.01

砷 2.18 硒 2.48 溴 2.96 铷 0.82 锶 0.95 银 1.93

碘 2.66 钡 0.89 金 2.54 铅 2.33

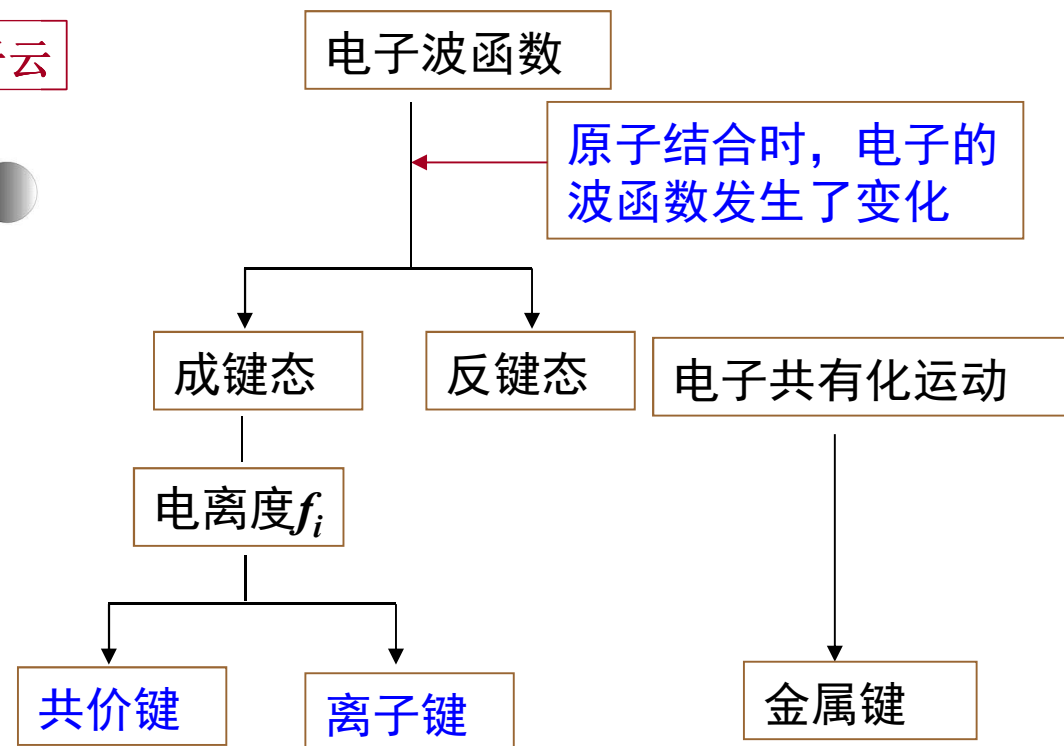
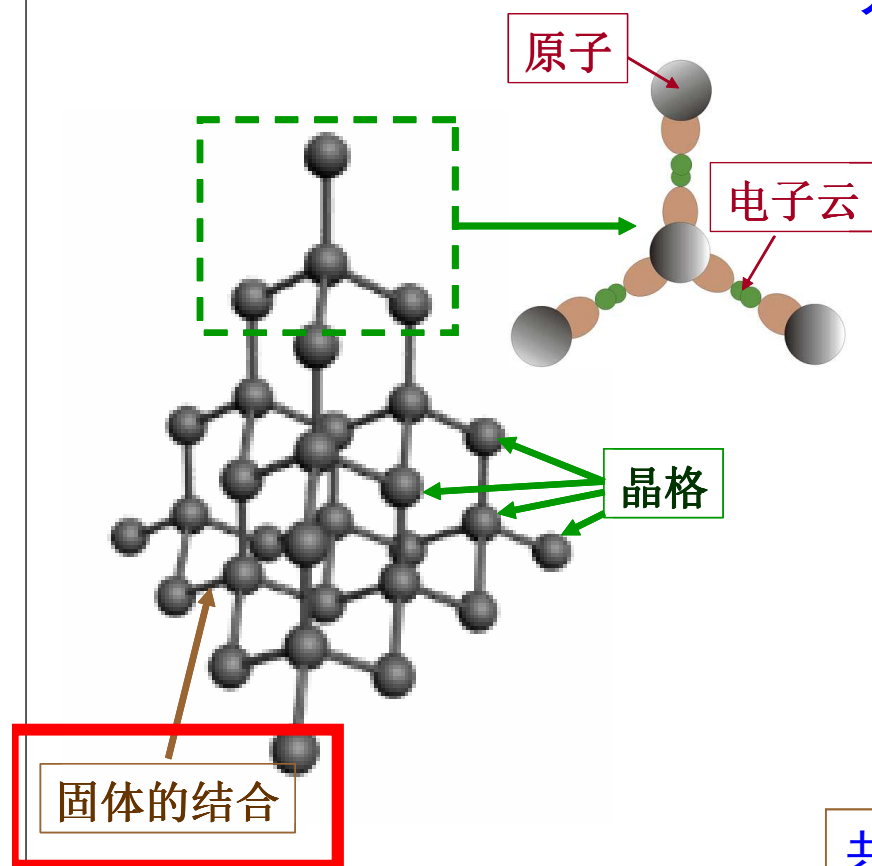


固体的结合

- 晶体结合的规律

- 原子和分子固体

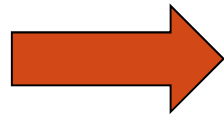
元素和化合物晶体结合的规律性？



范德瓦尔斯结合：分子间或惰性气体原子间的结合

范德瓦尔斯结合

离子结合
共价结合
金属结合



原子的价电子状态在结合成晶体时发生了根本的变化
价电子的波函数发生了变化

范德瓦耳斯结合则往往产生于原来具有稳定电子结构的原子或分子之间

具有满壳结构的惰性气体元素 → 原子和分子固体

价电子已用于形成共价键的饱和的分子

结合成为晶体时电子的运动状态（波函数）没有发生变化

范德瓦尔斯结合

每个原子都具有一些绕核运动的电子

如果电荷在核周围总是对称分布，完全屏蔽

每一个瞬时，电子的分布总有微小的起伏
原子产生变化的电偶极矩

瞬时的电偶极矩之间有相互吸引的倾向，
即范德瓦耳斯引力（吸引使能量降低，更稳定）

靠范德瓦尔斯相互作用结合的两个原子的相互作用能
可以写成：

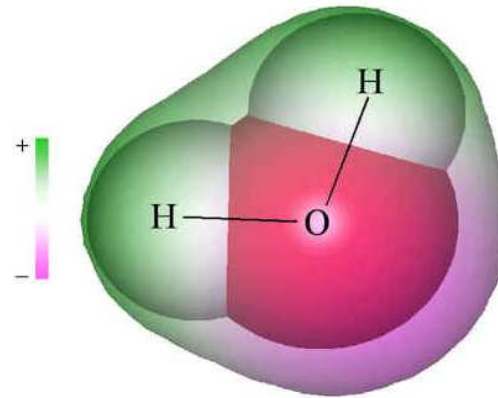
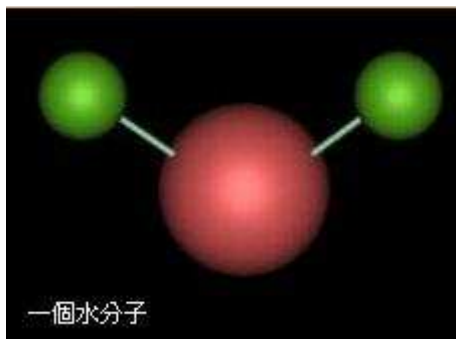
$$u(r) = -\frac{A}{r^6} + \frac{B}{r^{12}}$$

← 重叠排斥作用

氢键

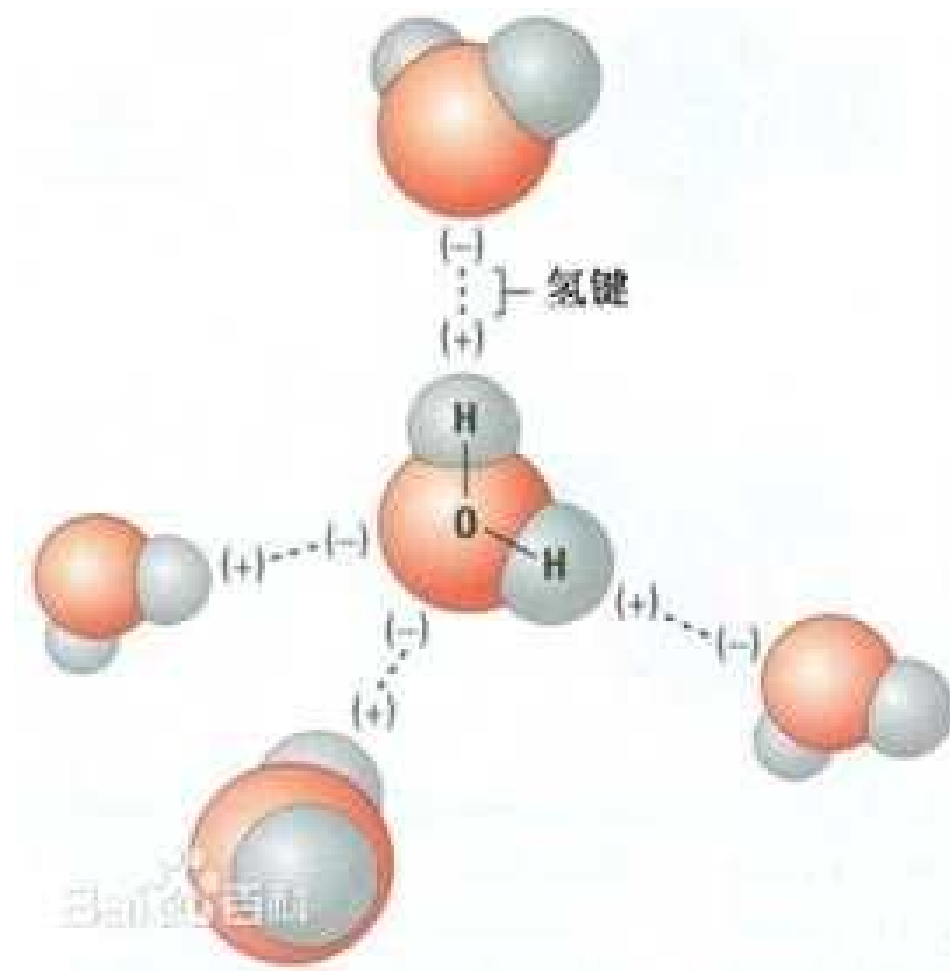
氢键可以被看成是范德瓦耳斯力的一种

- 形成冰晶体时，是水分子结合在一起，分子之间的结合很弱
- H-O共价结合时，电子被拉向氧原子的力量较强，使水分子中形成电偶极矩 (H^+-O^{2-})



冰晶体中的氢键

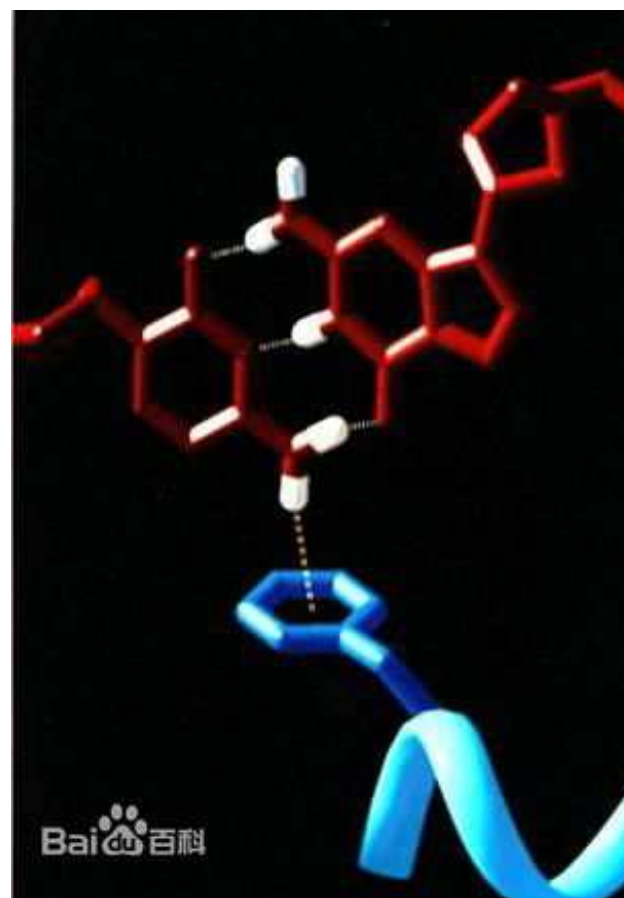
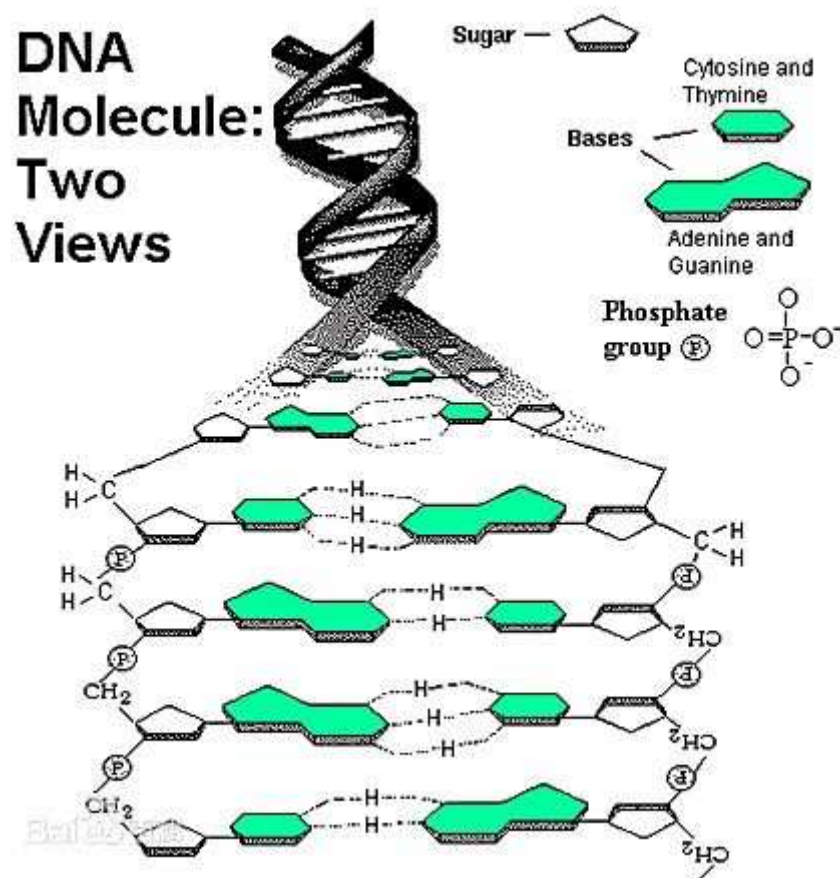
氢键可以被看成是范德瓦耳斯力的一种



冰晶体中的氢键

氢键可以被看成是范德瓦耳斯力的一种

在有机物或生物体中，分子和高分子主要是由氢键连接在一起



第二部分：固体的结合

- 晶体的结合能与内能
 - $U(r)$ 、平衡间距
- 晶体结合的量子理论——了解
 - 分子轨道、原子轨道线性组合法——能级分裂的原因
 - 电离度
- 离子晶体
 - 马德隆常数
- 共价晶体
 - 轨道杂化
- 金属结合
- 范德瓦尔斯结合
- 原子负电性——电离能与亲和能