

晶体结合能

库伦能是一定存在的并且有自洽明晰含义的形式 $-\frac{\alpha q^2}{4\pi\epsilon_0 r}$

其中 $\alpha = \sum_{n_1, n_2, n_3} \frac{(-1)^{n_1+n_2+n_3}}{(n_1^2+n_2^2+n_3^2)^{\frac{1}{2}}}$ ，已对周围结构离子类型作加权平均求和

排斥能是必须有的，否则异号离子无限相互接近塌缩，但该项形式未知的。通常认为是 $b e^{-r/r_0}$ 或 $\frac{b}{r^n}$

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

其中6是NaCl型例子的配位数，其余类型的晶体这个数字可能变化，但整体 $U(r)$ 性质类似

r 也是 V 的函数，故可有链式法则展开压力的公式 $P = -\frac{dU}{dV} = -\frac{dU}{dR} \cdot \frac{dR}{dV}$

一般需要晶体在大气压下平衡，则 $P = P_0 \approx 0$ ，这是因为对固体而言，大气压其实是一个很小的量忽略不计，故 $\frac{dU}{dR} = 0$ ，晶体处于内能函数的平衡点，极小值最稳定，此时处于 r_0 态，定义晶体的结合能就是该情况的内能 $W = -U_0 = -U(r_0)$

也可继续求模量 $K = \frac{dP}{-dV/V} = \left(V \frac{d^2 U}{dV^2} \right)_{V_0}$ ，其中体积的定义 $V = 2Nr^3$ 是在NaCl晶体情况下，其余情况同理，具体计算或寻找零点即可

有效电荷

共价结合属于分子轨道重叠，概念略，做处理要计算有效电子电荷

对于族A原子（比如V族）和族B原子（比如II族）

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

$q_A^* = (q_A - (q_A + q_B)P_A)$

$q_B^* = (q_B - (q_A + q_B)P_B)$

调整 $\lambda = 1$ 到 $\lambda = 0$ ，可使结合从完全共价过渡到完全离子，影响 q_A^* 和 q_B^*

解级时一般给 q_A, q_B ，反解入，再求 $f_i = \frac{1-\lambda^2}{1+\lambda^2}$ 电离度

范德华能

范德华力是上述晶体结合能中未考虑到的

基本电磁学知识有，自原的偶极距 \vec{P}_1 ，会在 \vec{r} 处产生电场强度正比于 $\sim \frac{P_1}{r^3}$

引起此点的另一原子感应偶极距 $P_2 = \alpha E = \frac{\alpha P_1}{r^3}$ ，其中 α 是极化率

从而偶极距相互作用能 $\frac{P_1 P_2}{r^3} = \frac{\alpha P_1^2}{r^6}$

有另一项“排斥”项的排斥能 $\frac{B}{r^{12}}$ 可以拟合数据

由此范德华相互作用能 $U(r) = -\frac{A}{r^6} + \frac{B}{r^{12}}$ ，其中 A, B 都是正的经验参数

有时写为 Lennard - Jones 形式： $U(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$ ，其中 ϵ 和 σ 都是经验参数