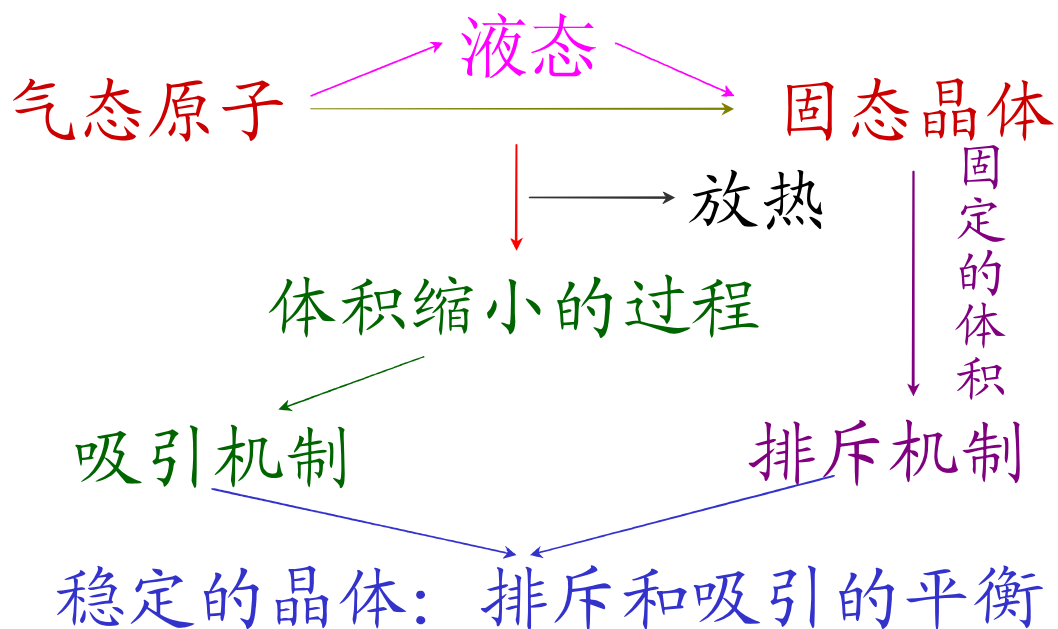


第二章 晶体的结合 (**Crystal Binding**)

2.1、晶体的结合能

晶体结合的一般特征



2.1.1 化学键

原子间聚集的结合力—称为结合键。

两大类：强键和弱键

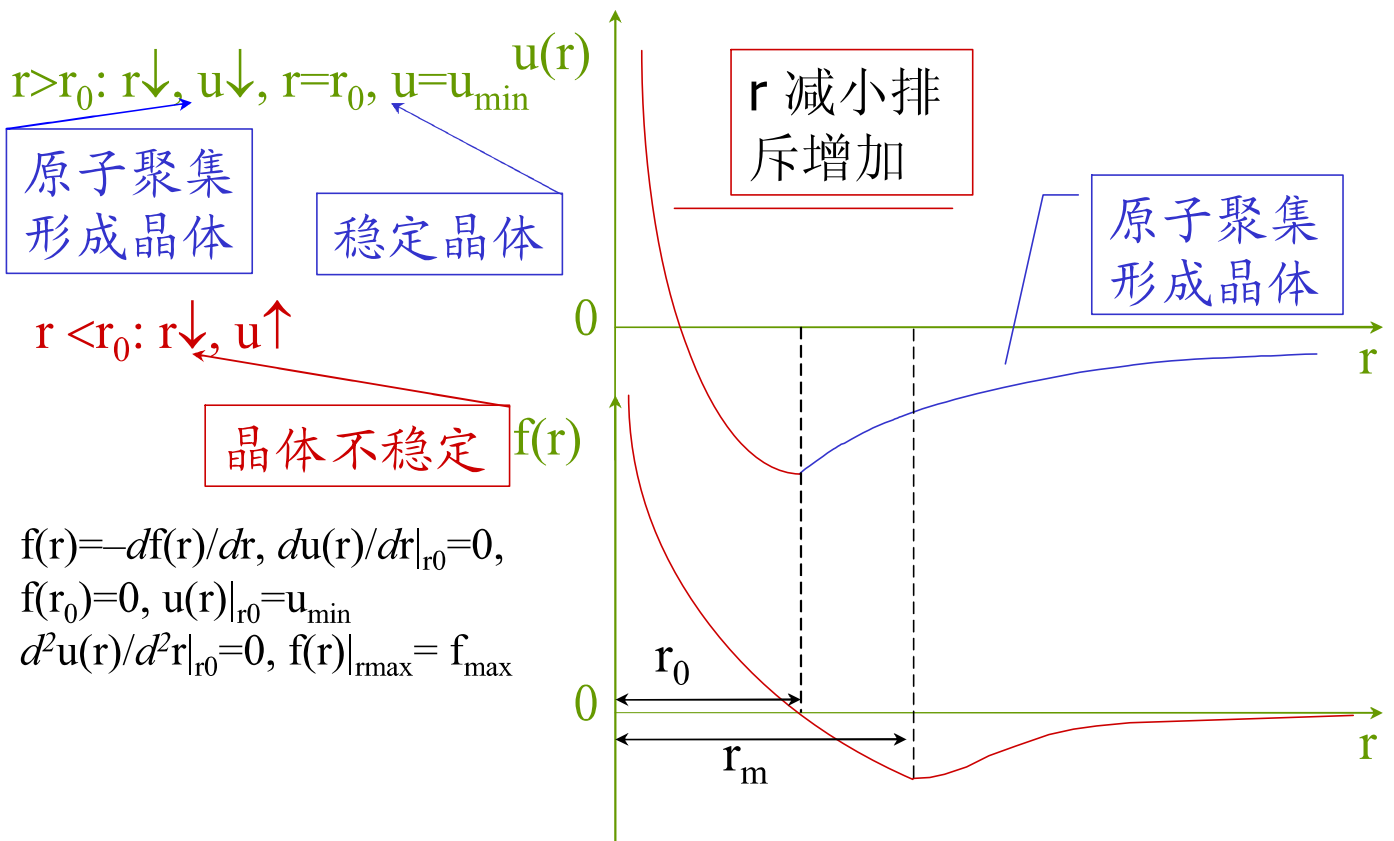
强键（化学键）—离子键、共价键、金属键

原子外层电子进行重新分布

弱键（物理键）—范德瓦尔斯键、氢键

原子外层电子没有（或只有很小）变化

2.1.2 晶体结合能的一般规律



原子间的相互作用能： $u(r_{ij})$

N个原子的总的相互作用能： $U = \sum_{i,j} u(r_{ij})$

$$U = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j'} u(r_{ij}) \quad (i \neq j)$$

$$U = N/2 \sum_j' u(r_{1j}) \quad (j \neq 1)$$

$$U = Nu(v) \quad (v: \text{原胞体积})$$

宏观量
和
微观量
的桥梁

晶体中两个原子间的结合能 u 是原子间距 r 的函数：

$$u = u_{\text{吸引}}(r) + u_{\text{排斥}}(r) \quad (2.2)$$

$$u_{\text{吸引}}(r) = -\frac{a}{r^m} \quad u_{\text{排斥}}(r) = \frac{b}{r^n} \quad (2.3)$$

其中， $u_{\text{吸引}}(r)$ 和 $u_{\text{排斥}}(r)$ 分别是吸引力和排斥对晶体结合能的贡献。式中的 m ， n ， a ， b 都是大于零的常数。能量的零点取在处，即将晶体被分为各个孤立的原子时的能量为能量的零点。

由式 (2.2) 可以求出原子间的相互作用力为:

$$f(r) = -\frac{du}{dr} = -\left(\frac{ma}{r^{m+1}} - \frac{nb}{r^{n+1}}\right)$$

$$\left. \begin{aligned} \frac{d u(r)}{d r} \Big|_{r=r_0} &= 0 \\ \frac{d^2 u(r)}{d r^2} \Big|_{r=r_0} &> 0 \end{aligned} \right\}$$

$$r_0 = \left(\frac{bn}{am} \right)^{\frac{1}{n-m}}$$

$$\left. \frac{d^2 u(r)}{dr^2} \right|_{r=r_0} = -\frac{m(m+1)a}{r_0^{m+2}} + \frac{n(n+1)b}{r_0^{n+2}} = \frac{m(m+1)a}{r_0^{m+2}} \left(\frac{n-m}{m+1} \right)$$

在 r_0 附近，无论什么原因使得原子间距增大或缩小，晶体的内能都会增大，即晶体的内能在 $r = r_0$ 处具有最小值 U_c ，其值为负值。

表明当各个孤立的原子结合为晶体并到达平衡状态时，晶体的能量将下降，这就是晶体平衡状态的结合能。越大，相应的晶体也越稳定。原子间的平衡距离 r_0 与晶格常数有关，而原子间最大吸引力与晶体的抗张强度有关。

2.1.3 结合能的性质

由热力学，晶体的体积弹性模量 K 的定义为：

$$K = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \quad (2.13)$$

式中 V 为晶体的体积， P 为压力， T 为温度。

压力 P 与晶体的内能 U 有下面关系：

$$P = -\frac{\partial U}{\partial V} = -\frac{\partial U}{\partial r} \frac{\partial r}{\partial V} \quad (2.14)$$

所表示为：

$$K = V \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right) = V \left(\frac{\partial^2 U}{\partial r^2} \right) \left(\frac{\partial r}{\partial V} \right)^2 \quad (2.15)$$

可得平衡状态时的晶体的体积弹性模量为：

$$K = \frac{1}{9N \cdot \beta \cdot r_0} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial r^2} \right)_{r=r_0}$$

(2.16)

2.2 离子键与离子晶体 (ionic bond and ionic crystal)

2.1.1 离子晶体的结合

离子键——原子形成正、负离子后通过静电引力相互吸引而形成的结合键

典型的离子晶体是**IA 族**的元素Li、Na、K、Rb、Cs和**VIIB**族的元素F、Cl、Br、I形成的化合物晶体。

如**NaCl**晶体。

在离子晶体中，正负离子是相间排列的。

每一种离子的最近邻离子一定是异性离子。

2.1.2 离子晶体的结构

一般离子为满壳层电子结构，具有球对称电子云的分布，故离子键没有方向性和饱和性。

可以将正负离子看成是半径不同的刚球：
正离子的半径小，如 $\text{Ti}^{4+}=0.067 \text{ nm}$
负离子的半径大，如 $\text{O}^{2-}=0.14 \text{ nm}$

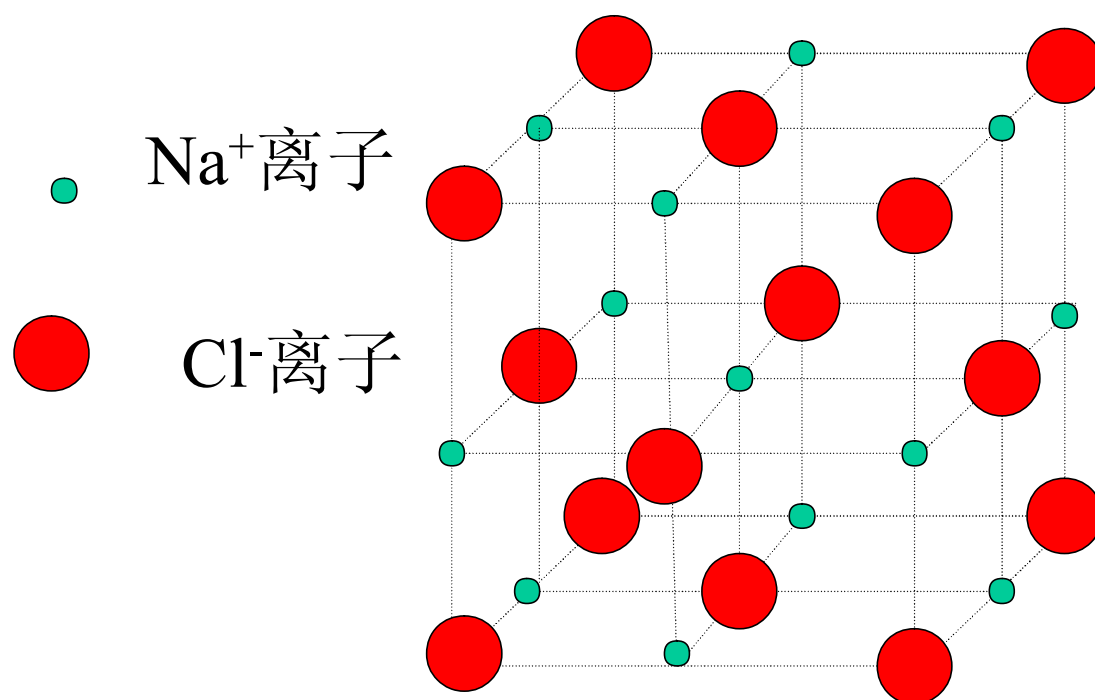
一般离子晶体的结构是比较复杂的。

可以将正负离子看成是半径不同的刚球：

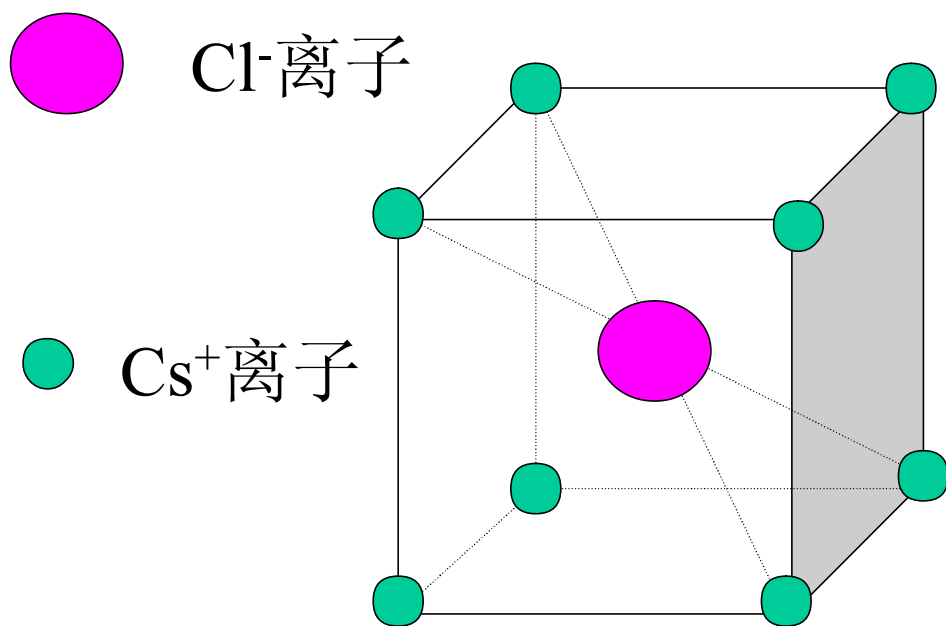
正离子的半径小，如 $\text{Ti}^{4+}=0.067 \text{ nm}$

负离子的半径大，如 $\text{O}^{2-}=0.14 \text{ nm}$

最常见的是NaCl结构和CsCl结构：



NaCl结构示意图



CsCl 结构示意图

2.1.3 离子晶体的特征

结合力大，一般为800 kJ/mol左右；
高配位数、硬度高、熔点高、
导电性差；

多数离子晶体对可见光透明，在红外区域有一个特征吸收峰

离子性结合的实现

原子失去电子 → 正离子 + 电子

原子获得电子 → 负离子

库仑引力与
泡利排斥力

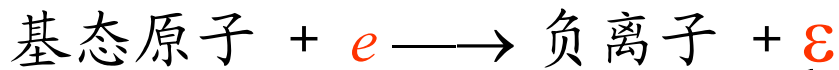
↓
新物质

离子性结合的一般特征: 较高的配位数, 6或8,
导电性差, 熔点高, 硬度大, 膨胀系数小

离子性结合的实现



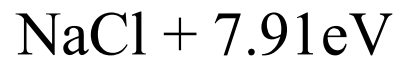
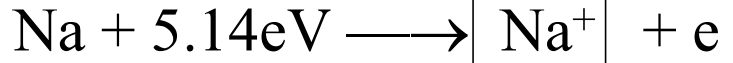
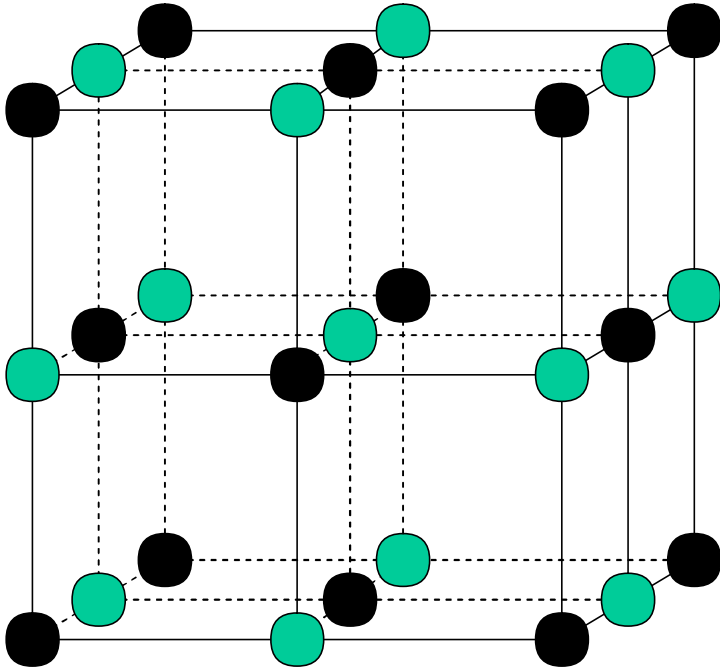
基态原子失去一个外层电子
所必须的能量：电离能



基态原子获得一个电子所必须的能量：电子亲合能

负电性 = $0.18(E + \varepsilon)$
负电性小, 移失电子
负电性大, 易得电子

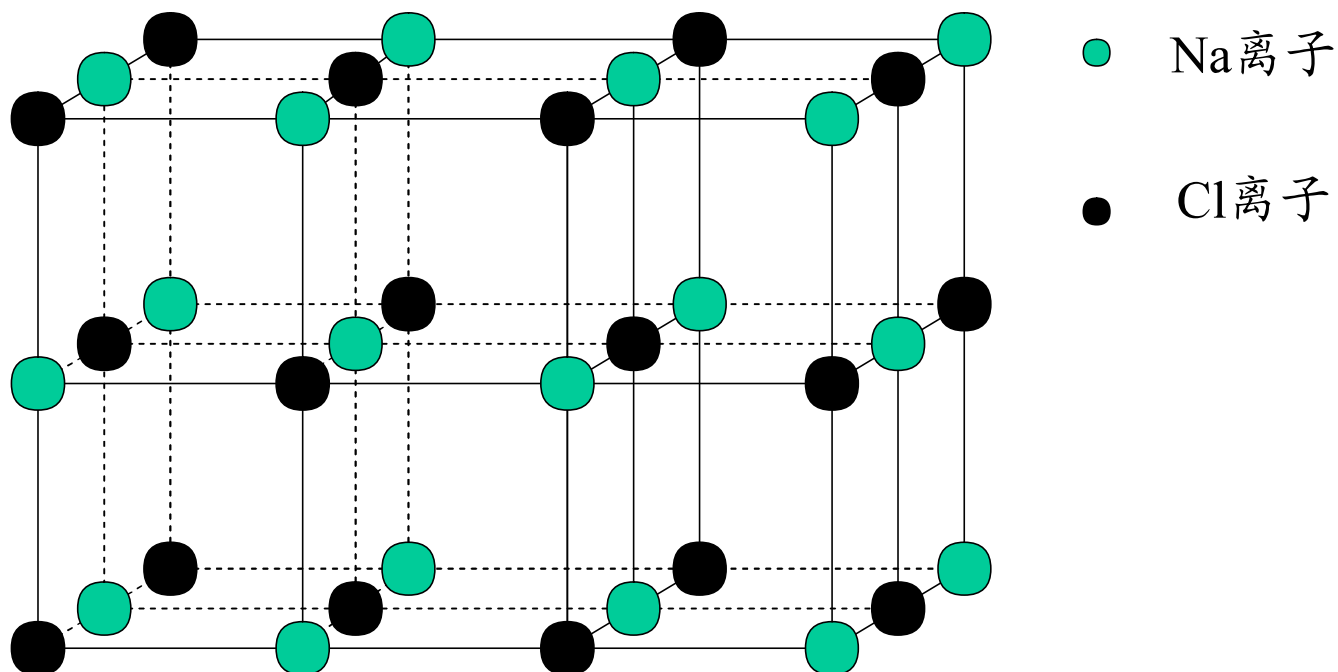
NaCl的例子



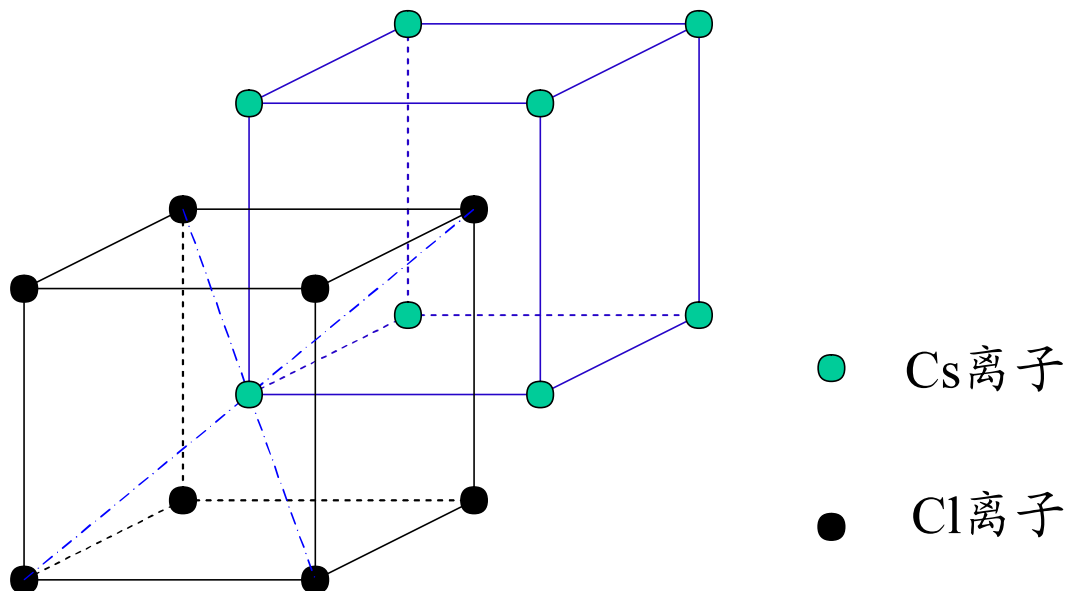
● 钠离子

● 氯离子

典型的离子晶体结构：NaCl和CsCl结构



典型的离子晶体结构：NaCl和CsCl结构



离子晶体的结合能

Madelung potential

离子间的库仑引力和库仑势

$$f_{ij} = \pm q^2/r_{ij}^2 \quad u_{ij} = \pm q^2/r_{ij}$$

泡利排斥势: $u_{ij} = \lambda \exp(-r_{ij}/\rho)$ or b/r_{ij}^n

晶体总的相互作用势能: 以 R 记离子的最近

$$U = \sum_{ij}' [b/r_{ij}^n \pm q^2/r_{ij}] \quad \text{邻间距, } r_{ij} = a_{ij} R$$

$$= N/2 \sum_j' [b/r_{1j}^n - (\pm q^2/r_{1j})]$$

$$= N/2 [(\sum_j' b/a_{1j}^n)/R^n - q^2/R (\sum_j' \pm 1/a_{1j})]$$

B

Madelung 常数 a

离子晶体的结合能

晶体总的相互作用势能:

$$U = N/2 [B/R^n - \alpha q^2/R] = N/2 B/R^n + \alpha e^2/4\pi\epsilon_0 R$$

晶体参数的估算:

$$\text{压缩系数 } \kappa = -1/V [dV/dp]_T$$

$$\text{体变模量 } K = 1/\kappa = V [\partial^2 U / \partial^2 V]_T$$

$$(\partial U / \partial R)_{R_0} = 0$$

$$R_0 = (4\pi\epsilon_0 n B / e^2 \alpha)^{1/n-1} \quad B = e^2 \alpha R_0^{n-1} / 4\pi\epsilon_0 n$$

$$K = e^2 \alpha (n-1) / 72\pi\epsilon_0 R_0^4 \quad n = 1 + 72\pi\epsilon_0 R_0^4 K / e^2 \alpha$$

$$p = -[\partial U / \partial V]_T$$

离子晶体的结合能

平衡时的晶体结合能:

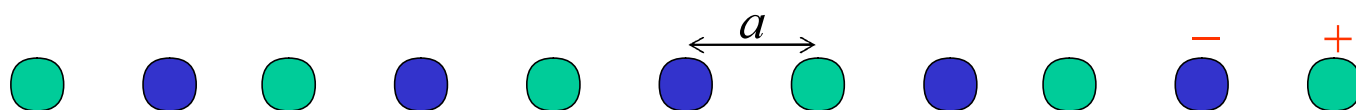
$$E_b = -U(R_0) = N\alpha e^2 / 8\pi\epsilon_0 R_0 (1 - 1/n)$$

		离子晶体的结合能				
离子晶体		NaCl	NaBr	KCl	NaI	KBr
E_b	(th)	772	739	701	695	677
(kJ/mol)	(exp.)	765	726	688	697	654

离子晶体	$R_0(\text{\AA})$	$K(10^{10}\text{pa})$	n
NaCl	2.82	2.40	7.77
NaBr	2.99	1.99	8.09
KCl	3.15	1.75	8.69
KBr	3.30	1.48	8.85
RbCl	3.29	1.58	9.13
RbBr	3.43	1.30	9.00

Madelung常数的计算

一维晶体的例子



$$\alpha = \sum' (\pm) / p_{ij} = 2[1 - 1/2 + 1/3 - 1/4 + \dots]$$

$$\ln(1+x) = x - x^2/2 + x^3/3 - x^4/4 + \dots$$

$$\text{取 } x=1, \ln 2 = 1 - 1/2 + 1/3 - 1/4 + \dots$$

$$\alpha = 2\ln 2$$

Madelung常数的计算

NaCl晶体的例子

Madelung常数的定义 $\alpha = \sum' (\pm) / r_{1j}$

+ → 正离子; - → 负离子

6 最近邻(+), 8 次近邻(-), 8 第三近邻, ...

$$\alpha = 6 - 8/1.414 + 8/1.732 - \dots$$

收敛
很慢
的的
级数

典型结构的Madelung常数 NaCl(1.747565),
CsCl(1.762675), CaF₂(5.039), ZnS(1.6381)[六
方], ZnS(1.641)[立方], TiO₂(4.816)

2.3 共价键与共价晶体

(**covalent bond and covalent crystal**)

2.3.1 氢分子的结合与共价理论

共价键 (**covalent bond**)

两个原子共用一对自旋相反的电子所形成的结合键

如氢分子、IV族元素C（金刚石）,Si, Ge
Sn（灰锡）等

2.3.2 共价键的特征及其轨道杂化理论

共价键具有两个基本特点：
饱和性和方向性

一、共价键的饱和性：

一个原子只能形成有限数量的共价键。

原子中价电子壳层如不到半满，则能形成的共价键的数目与价电子数目相等；

原子中价电子壳层如超过半满时，则能形成的共价键的数目少于价电子数目；因电子必须满足 **Pauli exclusion principle**.

如**IV-B**族元素和**VI-B**族元素是共价结合，
共价键的最大数目满足**8-N**定则

因外壳层价电子有**8**个量子态

二、共价键的方向性

两个价电子形成共价键时，共价键的强弱由两个价电子的电子云的重叠程度决定。

原子总是在其价电子波函数的最大方向形成共价键。

如IV族元素C, 其电子组态为 $1s^2 2s^2 2p^2$,
只能形成两个共价键

但如2s 2p电子的波函数组成杂化波函数:
即有四种情况:

杂化波函数；

$$\Psi_1 = \frac{1}{2} (\Psi_{2s} + \Psi_{2p_x} + \Psi_{2p_y} + \Psi_{2p_z})$$

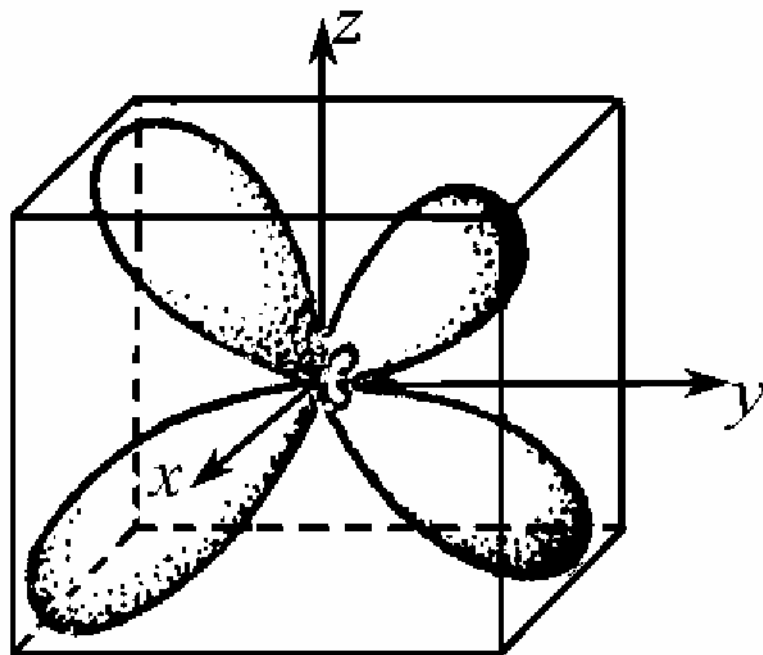
$$\Psi_2 = \frac{1}{2} (\Psi_{2s} + \Psi_{2p_x} - \Psi_{2p_y} - \Psi_{2p_z})$$

$$\Psi_3 = \frac{1}{2} (\Psi_{2s} - \Psi_{2p_x} + \Psi_{2p_y} - \Psi_{2p_z})$$

$$\Psi_4 = \frac{1}{2} (\Psi_{2s} + \Psi_{2p_x} + \Psi_{2p_y} + \Psi_{2p_z})$$

$$\Psi_5 = \frac{1}{2} (\Psi_{2s} - \Psi_{2p_x} - \Psi_{2p_y} + \Psi_{2p_z})$$

共价键的杂化轨道示意图如图。



2.3.3 共价晶体的结构与特征

结合力大、空间方向键、低配位数、硬度大、脆性大、熔点高

陶瓷、半导体、聚合物材料等大多数为共价键结合

2.4 金属键与金属晶体 (Metallic bond and metal crystal)

2.4.1 金属晶体的结合

金属元素的原子失去最外层的价电子后成为正离子；各个价电子形成“电子云”。正离子与“电子云”中的电子的相互吸引，产生了**金属键**。

金属键的基本特征是电子云的共有化
即组成金属晶体的各原子的电子可以在整个晶体
中运动

2.4.2 金属晶体的结构与特征

结合力大、非方向键、高配位数、高密度、
导电率高、延展性好

2.5 范德瓦尔斯键 (Van der Waals bond)

分子或原子团之间依靠微弱的静电引力而形成的结合键, 组成分子晶体。

熔点低、沸点低、压缩系数大

2.6 氢键

含氢物质中，分子通过极性共价键结合，而原子则是通过氢键结合的。

如 H_2O 、 HF 等

结合力高于无氢键的类似分子

表2.1 各种键型结的束缚能

键 结	束缚能 (Kcal/mol)
离子键	150~370
共价键	125~300
金属键	25~200
氢键	5~15
范德瓦尔斯键	<5

2.7 混合键

实际材料中，特别是陶瓷、半导体等往往是由离子键、共价键等多种键合形式。

确定AB组成的化合物中共价键的比例 p 为：

$$p = \exp\left[-\frac{(E_a - E_b)^2}{4}\right]$$

E_a, E_b 分别为A,B元素的负电性
(electronegativity)

负电性表示原子获取电子的能力

越大表示原子获取电子的能力 越强

正电性 (**electropositive**) 表示原子失去电子的能力

例：试求出 SiO_2 的共价键的比例 p ，已知Si, O的负电性分别为1.8, 3.5

解：

$$\therefore p = \exp\left[-\frac{(E_a - E_b)^2}{4}\right]$$

$$\therefore p = \exp\left[-\frac{(1.8 - 3.5)^2}{4}\right] = \exp(-0.72) = 0.486$$

作业：

一、 **P.57.2.1; 2.2;2.3,2.5; 2.6;2.10**

二、 试求出**GaAs**的离子键的比例，已知**Ga**，**As**的负电性分别为**1.5, 2.0**