# 2.6 晶体结合的普遍特性

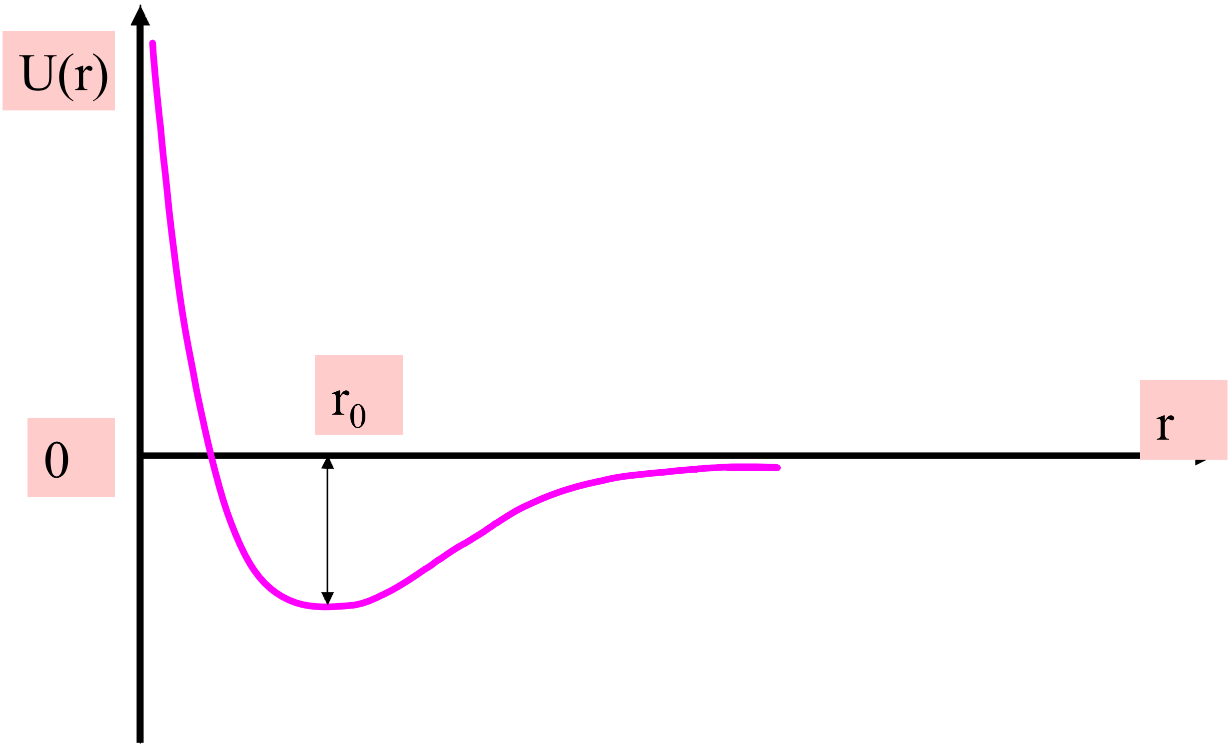
## 2.6.1 结合力的普遍性质

原子之间的结合力多种多样，但总的可以分成吸引力和排斥力两类。

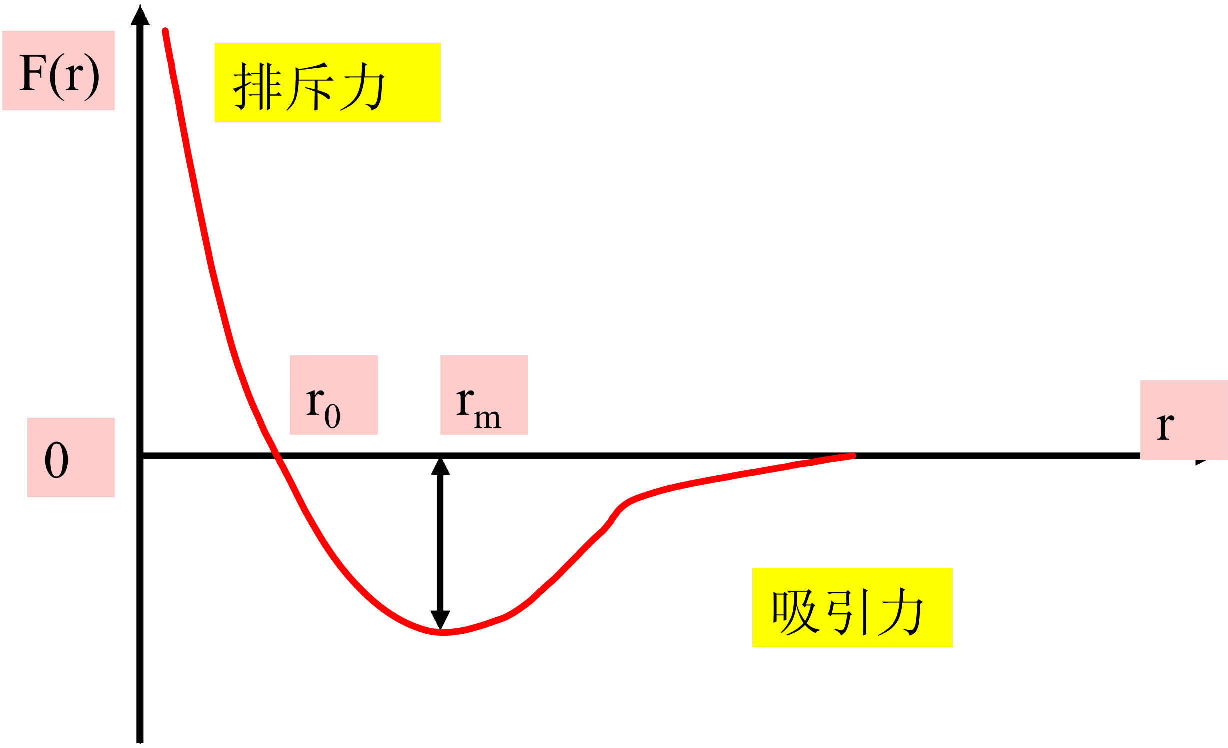
$$F_{总} = F_{排斥} + F_{吸引}$$

如果两个原子之间的结合势能为U(r):
则两个原子之间的结合力为：

$$F = -\frac{\partial U(r)}{\partial r}$$




原子间的相互作用势能函数




原子间的相互作用力

可以分析：

$r > r_0$时，　引力大于吸引力，总效果是吸引

$r = r_0$时，　引力等于吸引力，总效果是原子处于平衡稳定状态，此时，势能最小

$r < r_0$时， 引力小于吸引力，总效果是排斥作用

一般地：

$$U(r) = -\frac{A}{r^m} + \frac{B}{r^n}$$

第一项为吸引势，第二项为排斥势

A,B,m,n为常数

对稳定的双原子系统，有m<n

## 2.6.2 晶体的内能函数

如果晶体中两个原子之间的互作用势能为$u(r_{ij})$，则由N个原子组成的系统的总的互作用势能为U(r):

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

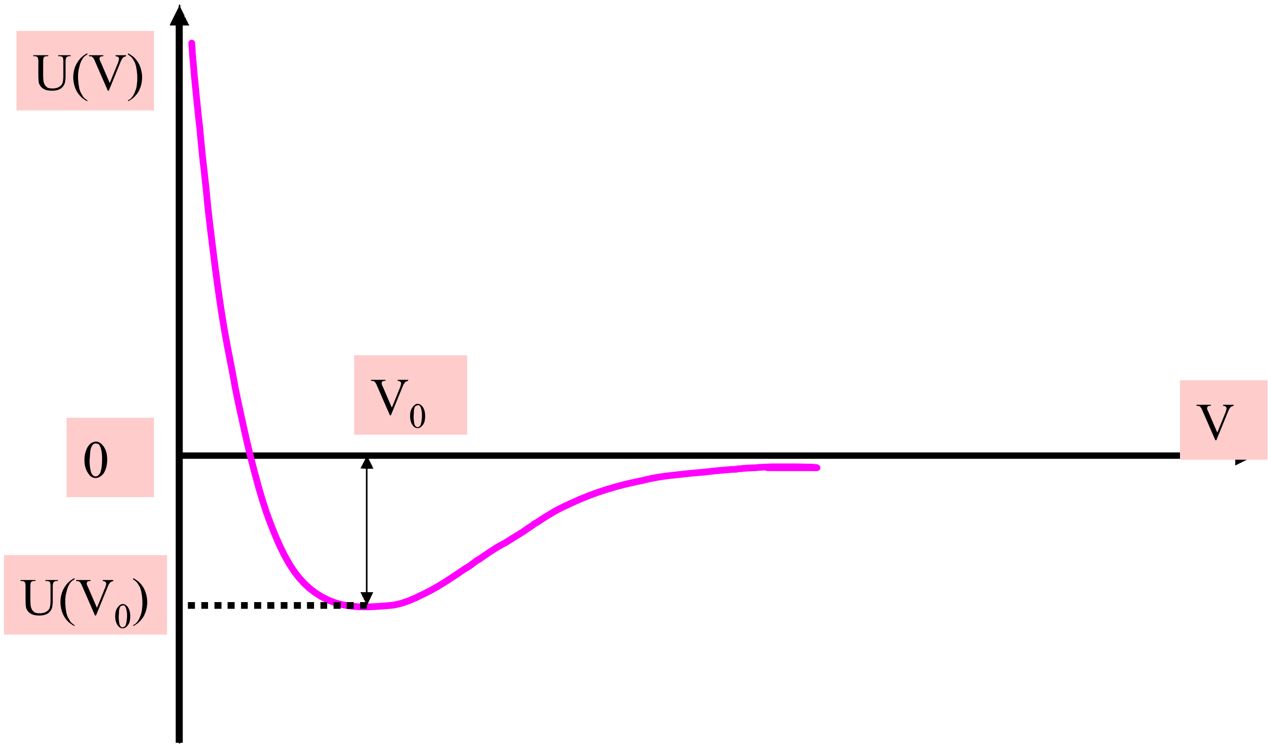
$\frac{1}{2}$因子是因为$u(r_{ij})$和$u(r_{ji})$是同一对原子的势能

计算势能时分别以i原子，j原子做参考点计算了两次。

内能函数U(r)也可以看成是体积V的函数U(V)

由于N很大，一般每立方厘米有$10^{22}$~$10^{23}$个原子，故可以认为每个原子与其他原子之间的相互作用是相同的。

$$\therefore U(r)=\frac{N}{2}\sum_{j}^{N}u(r_{1j}) \quad (j=2,3,4\ldots N)$$




原子间的相互作用势能函数

## 2.6.3 内能函数与晶体性质的关系

### 1、晶体的结合能

$$E_b = E_N - E_0$$

$E_b$—晶体结合能

$E_N$—N个自由原子系统的能量

$E_0$—晶体的能量

如令： $E_0=0$

则有：

$$\boxed{E_b = -E_0 = -U(r_0) = -U(V_0)}$$

晶体的结合能的单位通常为:

eV/atom or kJ/mol

## 2、晶格常数

当自由粒子结合成稳定的晶体时，即 $r=r_0$时，其内能函数U(r)为极小：

$$\boxed{\left.\frac{\partial U(r)}{\partial r}\right|_{r=r_0}=0}$$

## 3、体弹性模量

由热力学：晶体的压缩系数为：

$$\kappa = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$$

而压力p与内能函数U(V)有关系：

$$p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$$

因此，有：

$$\because \kappa = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$$

$$\therefore \frac{1}{\kappa} = -V\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -V\frac{\partial}{\partial V}\left(-\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$$

$$\therefore \frac{1}{\kappa} = V\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = V\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_T$$

# 体弹性模量K:

$$K = \frac{1}{\kappa} = V\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_T$$

## 4、抗张强度

抗张强度—晶体所能承受的 最大张力

可以认为晶体所能承受的 最大张力是当 $r=r_m$ 时原子之间的最大有效引力。

设$r=r_m$ 时$V=V_m$ 则有：

$$\boxed{p_m = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{V=V_m}}$$

$$\because \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{V=V_m} = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_{V=V_m} = 0$$

由此式计算$V_m$后，即可由前式求出$p_m$

## 2.6.4 离子晶体的结合能

### 1、库仑吸引能与Madelung Constant

离子晶体的结合的经典理论是Born, Madelung等在量子力学前建立的。

认为离子晶体是球对称，可以看成是点电荷。

以NaCl晶体为例：

从一个正离子为中心出发：
最近邻离子数为6个，是负离子；

$r_1=R(0.5a)$

次近邻离子数为12个，是正离子；

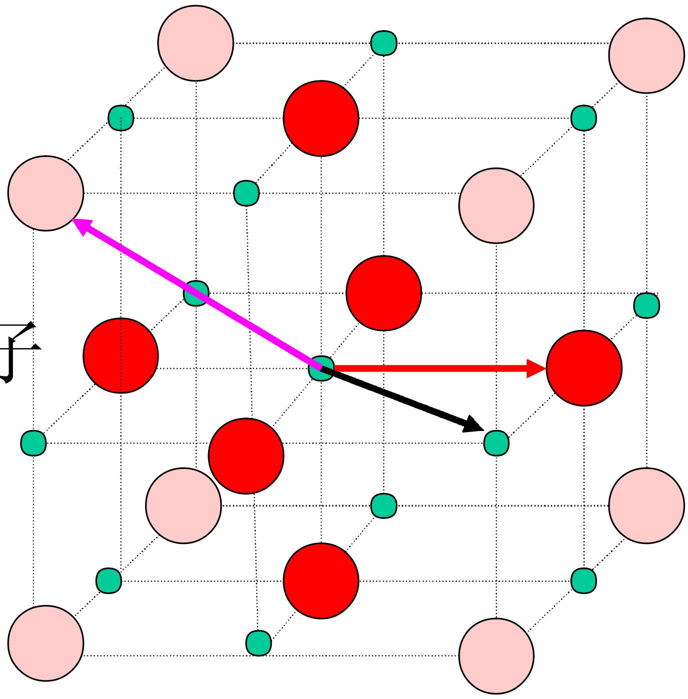
$$r_2 = \sqrt{2}R$$

## NaCl结构：

最近邻离子

次近邻离子

第三近邻离子



NaCl结构示意图

第三近邻离子数为8个，是负离子；

$$r_3 = \sqrt{3}R$$

……….

注意到：两个相距r的点电荷之间的库仑力F及势能U之间有关系：

$$F = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r^2}; F = -\frac{\partial U}{\partial r}$$

$$\therefore U = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

因此：

$$\therefore U = -6\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_1} + \frac{12e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_2} - 8\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_3} + \cdots\cdot$$

$$\therefore U_e = \frac{N}{2}\sum_j\left(-6\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{1j}} + \frac{12e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{2j}} - 8\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{3j}} + \cdots\cdot\right)$$

更一般地：

$$\therefore U_e = \frac{N}{2}\sum_{n_1 n_2 n_3}\left(\frac{(-1)^{n_1+n_2+n_3} e^2}{4\pi\varepsilon_0\sqrt{n_1^2 r^2 + n_2^2 r^2 + n_3^2 r^2}}\right)$$

这里，是原点（正离子）到其他各离子所占格点的距离；

$N_1$、$n_2$、$n_3$分别是x、y、z三轴上的坐标

r为相邻离子之间的间距

注意：

对负离子格点：

$$n_1 + n_2 + n_3 = \text{奇数}$$

对正离子格点：

$$n_1 + n_2 + n_3 = \text{偶数}$$

定义 Madelung Constant为：

$$\alpha=\sum_{n_1n_2n_3}\left(\frac{(-1)^{n_1+n_2+n_3}}{\sqrt{n_1^2+n_2^2+n_3^2}}\right)$$

$$\therefore U_e=-\frac{N}{2}\frac{\alpha e^2}{4\pi\varepsilon_0 R}$$

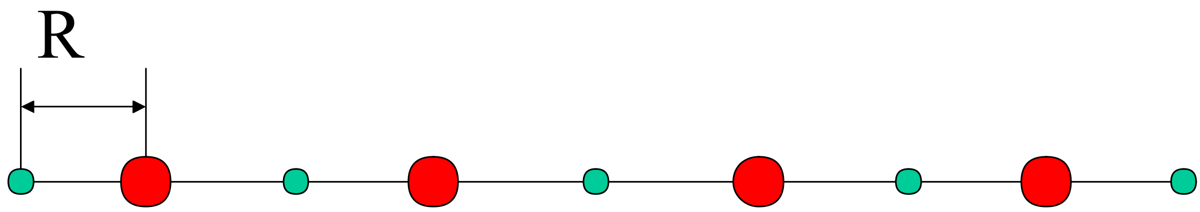
R为最近邻离子之间的距离

但是Madelung Constant 的计算十分复杂一般只能给出几个特殊的解。

| 晶体结构 | Madelung Constant |
|---|---|
| NaCl结构 | 1.748 |
| CsCl结构 | 1.763 |
| 闪锌矿结构 | 1.638 |
| 钎锌矿结构 | 1.641 |
| 萤石($CaF_2$)结构 | 5.039 |
| 金红石($TiO_2$)结构 | 4.816 |

例：计算一维NaCl离子链的Madelung Constant

解：




显然：对一个离子而言，最近邻离子有两个，为异号离子，间距R；次近邻离子有两个，为同号离子，间距2R;

$$注意到:\frac{\alpha}{R}=\sum_j \frac{(\pm)}{r_j}$$

$r_j$是第j个离子与参考离子的距离， R是最近邻离子的间距

$$\therefore \frac{\alpha}{R}=2[\frac{1}{R}-\frac{1}{2R}+\frac{1}{3R}-\frac{1}{4R}+\cdots]$$

$$\therefore \alpha = 2[1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} + \cdots]$$

注意到：

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

$$\therefore \alpha = 2\ln 2 = 2 \times 0.69315 = 1{\circ}2863$$

## 2、排斥势能

排斥势能形式复杂，但通常可以选取：

$$U_{排斥}=\begin{cases}\dfrac{b}{r^{n}}\\[2ex] c\exp\left(-\dfrac{r}{\rho}\right)\end{cases}$$

指数形式可以描述排斥能随r减小而陡峻上升的特点：

幂指数形式比较简单：

$$\therefore U_R = \frac{N}{2}\sum_j \frac{b}{r_{ij}^n} = \frac{N}{2}\frac{B}{R^n}$$

B.n为与晶体有关的参量，可由实验确定

## 3、内能函数

离子晶体的内能函数为：

$$U(R)=U_e(R)+U_c(R)$$

$$\therefore U(R)=-(\frac{N}{2})(\frac{\alpha e^2}{4\pi\varepsilon_0 R}-\frac{B}{R^n})$$

最近邻离子间距：

$$\because \frac{\partial U}{\partial R} = -\frac{\alpha e^2}{4\pi\varepsilon_0 R^2} + \frac{Bn}{R^{n+1}}$$

$$令 \frac{Bn}{R^{n+1}} - \frac{\alpha e^2}{4\pi\varepsilon_0 R^2} = 0$$

$$\therefore R_0 = \left(\frac{4\pi\varepsilon_0 nB}{\alpha e^2}\right)^{\frac{1}{n-1}}$$

体弹性模量：

$$\because K = V\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_T$$

$$\therefore K = \frac{\alpha e^2 (n-1)}{72\pi\varepsilon_0 R_0^4}$$

但$R_0$可以由Xay Diffraction 决定，K可以由力学实验决定，故由 $R_0$、K的表达式可以决定B和n：

$$B = \frac{\alpha e^2}{4\pi\varepsilon_0 n} R_0^{n-1}$$

$$n = 1 + \frac{72\pi\varepsilon_0 R_0^4}{\alpha e^2} K$$

晶体平衡时的内能：

$$E_b = -U(R_0) = (\frac{N}{2})(\frac{\alpha e^2}{4\pi\varepsilon_0 R} - \frac{B}{R^n})$$

$$= \frac{N\alpha e^2}{8\pi\varepsilon_0 R_0}(1 - \frac{1}{n})$$

前一项是库仑结合能的贡献，
后一项是排斥能的贡献。

## 2.6.5 分子晶体的结合能

一般分子晶体可以看成是由范德瓦尔斯键结合而成的，两个原子的结合能可以写成：

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

A,B为经验参数，都为正。

一般写成Lennard-Jones势的形式：

$$U(R)=4\varepsilon[(\frac{\sigma}{R})^{12}-(\frac{\sigma}{r})^{6}]$$

其中：$4\varepsilon\sigma^{6}=A;\ 4\varepsilon\sigma^{12}=B$

如果晶体有N个原子，则总的势能为：

$$U_{总}(R)=\frac{N}{2}(4\varepsilon)[A_{12}(\frac{\sigma}{R})^{12}-A_6(\frac{\sigma}{r})^6]$$

其中：$A_{12},A_6$与$Madelung\quad Cons\tan t$的性质类似，为晶格求和常数。

三种常见晶格的晶格求和常数如表所示：

| | 简单立方 | 体心立方 | 面心立方 |
|---|---|---|---|
| $A_6$ | 8.40 | 12.25 | 14.45 |
| $A_{12}$ | 6.20 | 9.11 | 12.13 |

作业：

一、P52.2.1; 2.2; 2.3;2.6

二、Consider a line of 2N ions of alternating charge q with a repulsive potential energy $a/R^n$ between nearest neighbors.

Show that at the equilibrium separation:

$$U(R_0) = -\frac{2Nq^2 \ln 2}{4\pi\varepsilon_0 R_0}\left(1-\frac{1}{n}\right)$$