第二章 固体的结合

2.1 晶体结合能的普遍规律

2.2 离子晶体

2.3 非极性分子晶体

2.4 共价结合

2.5 金属性结合

2.6 元素和化合物晶体结合的规律性

第一节 晶体结合能的普遍规律

学习内容:

2.1.1 两个原子间的相互作用能

2.1.2 晶体总的相互作用能

2.1.3 结合能与晶体几个常数的关系

四种结合：离子性结合；

共价结合；

金属结合；

范德瓦尔斯结合；

(氢键结合)

五类晶体：离子晶体；

共价晶体；

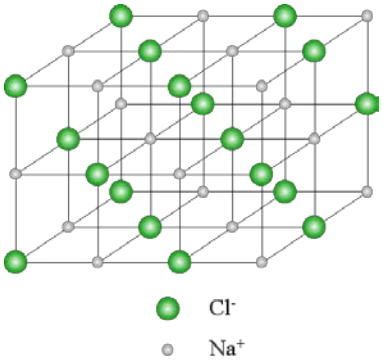
金属晶体；

分子晶体；

氢键晶体.

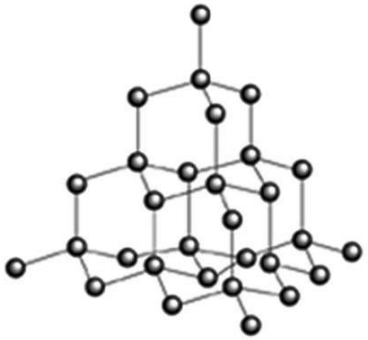
1.离子晶体

典型晶体：*NaCl*、*LiF*等



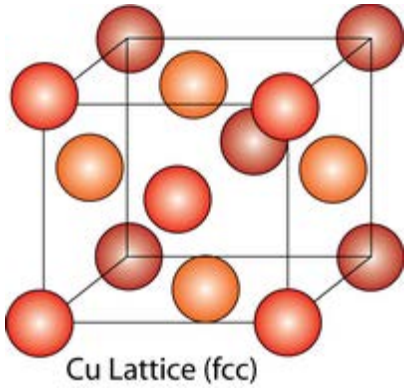
2.共价晶体

典型晶体：金刚石、*SiC*等



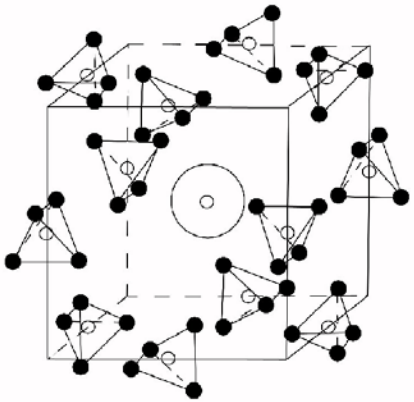
3.金属晶体

典型晶体：*Na*、*Cu*等



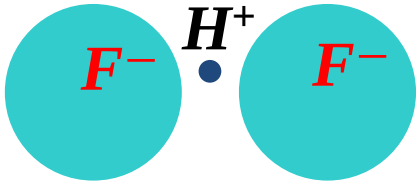
4.分子晶体

典型晶体：*Ar*、CH_4等



5.氢键晶体

典型晶体：H_2O、*HF*、KH_2PO_4（KDP）等



§2.1晶体结合能的普遍规律

晶体的结合能：

晶体的结合能就是将自由的原子(离子或分子)结合成晶体时所释放的能量。

$$\boxed{E_b = E_N - E_0}$$

E_0是晶体的总能量，E_N是组成该晶体的N个原子在自由状态时的总能量，E_b即为晶体的结合能。

2.1.1 两个原子间的相互作用能

1. 原子间的相互作用力

原子间的相互作用力
- 吸引力 —— 库仑引力
- 排斥力 ——
  - 库仑斥力
  - 电子云重叠排斥力 (泡利原理)

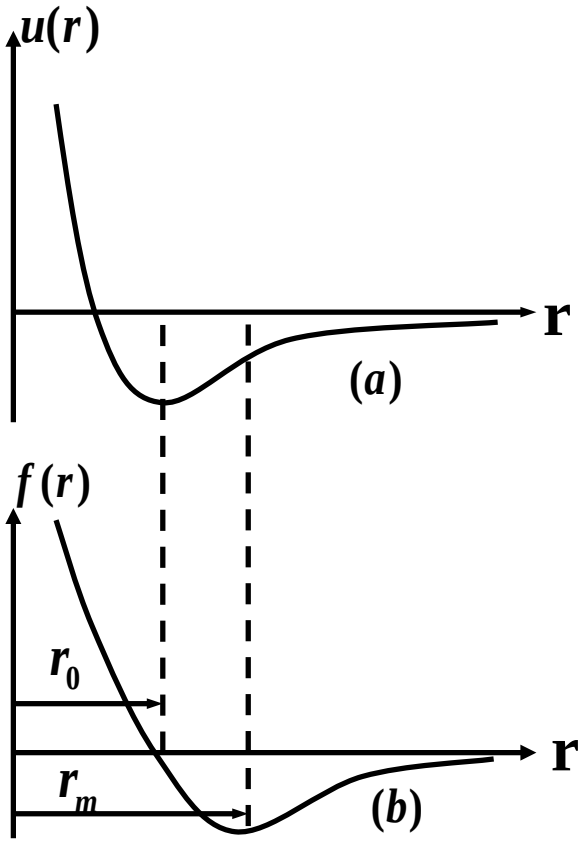
2. 相互作用势能 $\boxed{u(r) = -\frac{A}{r^m} + \frac{B}{r^n}}$

r —— 两原子间的距离；***A***、***B***、***m***、***n***>0,

$-\frac{A}{r^m}$ —— 吸引能　　$+\frac{B}{r^n}$ —— 排斥能

两原子间的相互作用力 $f(r) = -\frac{\mathrm{d}u(r)}{\mathrm{d}r}$

假设相距无穷远的两个自由原子间的相互作用能为零，相互作用力为零。



(a) 互作用势能和原子间距的关系

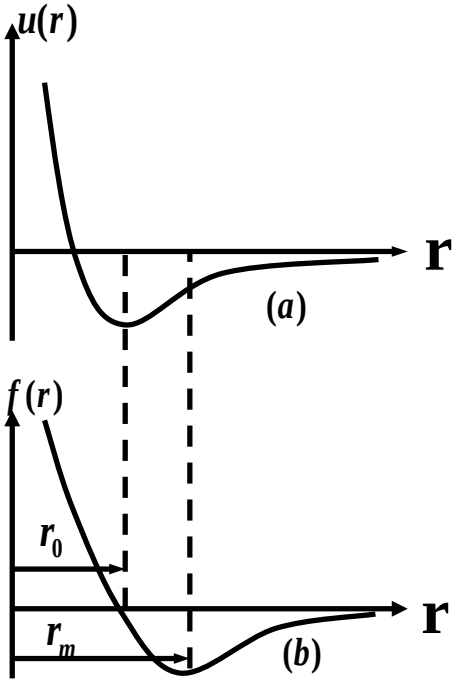
(b) 互作用力和原子间距的关系

$r < r_0, f(r) > 0,$ 斥力

$r > r_0, f(r) < 0,$ 引力

$r = r_0, f(r) = 0, u(r)_{\min}$

$r = r_m, f(r_m) \longrightarrow$ 最大有效引力



$$-\left(\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}r}\right)\Big|_{r=r_0}=0 \Longrightarrow r_0$$

（r_0平衡时原子间最近邻的距离。）

$$\left(\frac{\mathrm{d}^2u}{\mathrm{d}r^2}\right)_{r_0}>0$$

（$r=r_0$处相互作用能有最小值。）

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

$$\left(\frac{d^2U}{dr^2}\right)_{r_0}=\frac{Am(n-m)}{r_0^{m+2}}>0$$

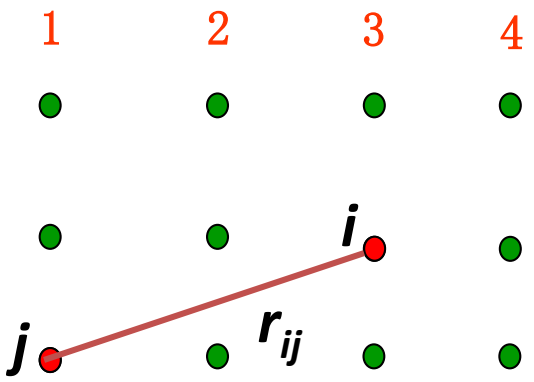
可知$n>m$，*排斥作用是短程的。*

$$\left(\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}r}\right)=-\left(\frac{\mathrm{d}^2u}{\mathrm{d}r^2}\right)_{r_m}=0 \Longrightarrow r=r_m,\ f(r_m) \longrightarrow$$ 最大有效引力

2.1.2 晶体总的相互作用能

设晶体中第*i*个原子与第*j*个原子之间的相互作用势能为$u(r_{ij})$，

第*i*个原子与晶体中所有其它原子的相互作用势能为：



$$u_i = \sum_{j=1}^{N}{}' u(r_{ij})$$

则由*N*个原子组成的晶体的总的相互作用势能为：

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

因为晶体中原子数很多，因此晶体表面原子与晶体内部原子的差别可以忽略，上式近似为：

$$\boxed{U(r)=\frac{N}{2}u_i=\frac{N}{2}\sum_{j=1}^{N}{}'u(r_{ij})}$$

$U(r)\left\{\begin{array}{l}\text{原子数目}\\ \text{原子间距}\end{array}\right\}$ 晶体体积的函数 $U(v)$

若取E_N=0，则晶体的结合能：

$$E_b=E_N-E_0=-E_0=-U(r_0)$$

2.1.3 结合能与晶体几个常量的关系

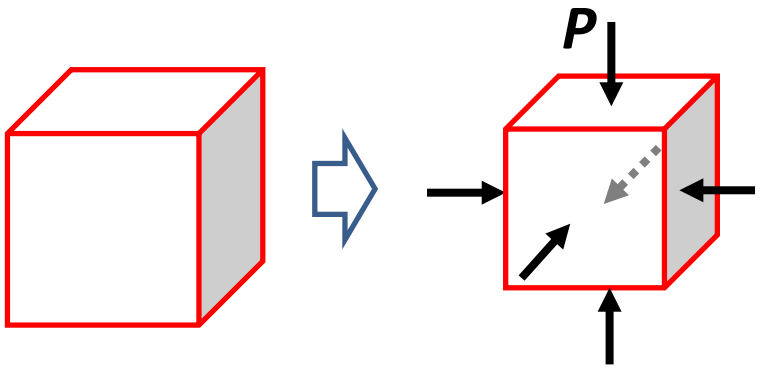
1. 原胞体积

$$\frac{\partial U(r)}{\partial r}\Big|_{r=r_0}=0 \Longrightarrow r_0 \Longrightarrow a \Longrightarrow v_0$$

$$\frac{\partial U(v)}{\partial v}\Big|_{v=v_0}=0 \Longrightarrow v_0$$

2. 压缩系数和体积弹性模量(体积压缩模量)

压缩系数:单位压强引起的体积的相对变化率。



$$\boxed{k=-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T}$$

体积弹性模量是压缩系数的倒数:

$$\boxed{K = -V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)}$$

由热力学第一定律:

$$\mathrm{d}U = -p\mathrm{d}V + T\mathrm{d}S = -p\mathrm{d}V$$

不考虑热效应即TdS=0，则有 $p = -\dfrac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}V}$

$$K = -V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right) = V\left(\frac{\mathrm{d}^2U}{\mathrm{d}V^2}\right)_V$$

平衡时体积弹性模量: $\boxed{K = V_0\left(\dfrac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_{V_0}}$

第二节 离子晶体

学习内容:

2.2.1 离子晶体的结构

2.2.2 离子晶体结合能

2.2.3 离子晶体的特征

2.2.4 离子半径(泡林半径)

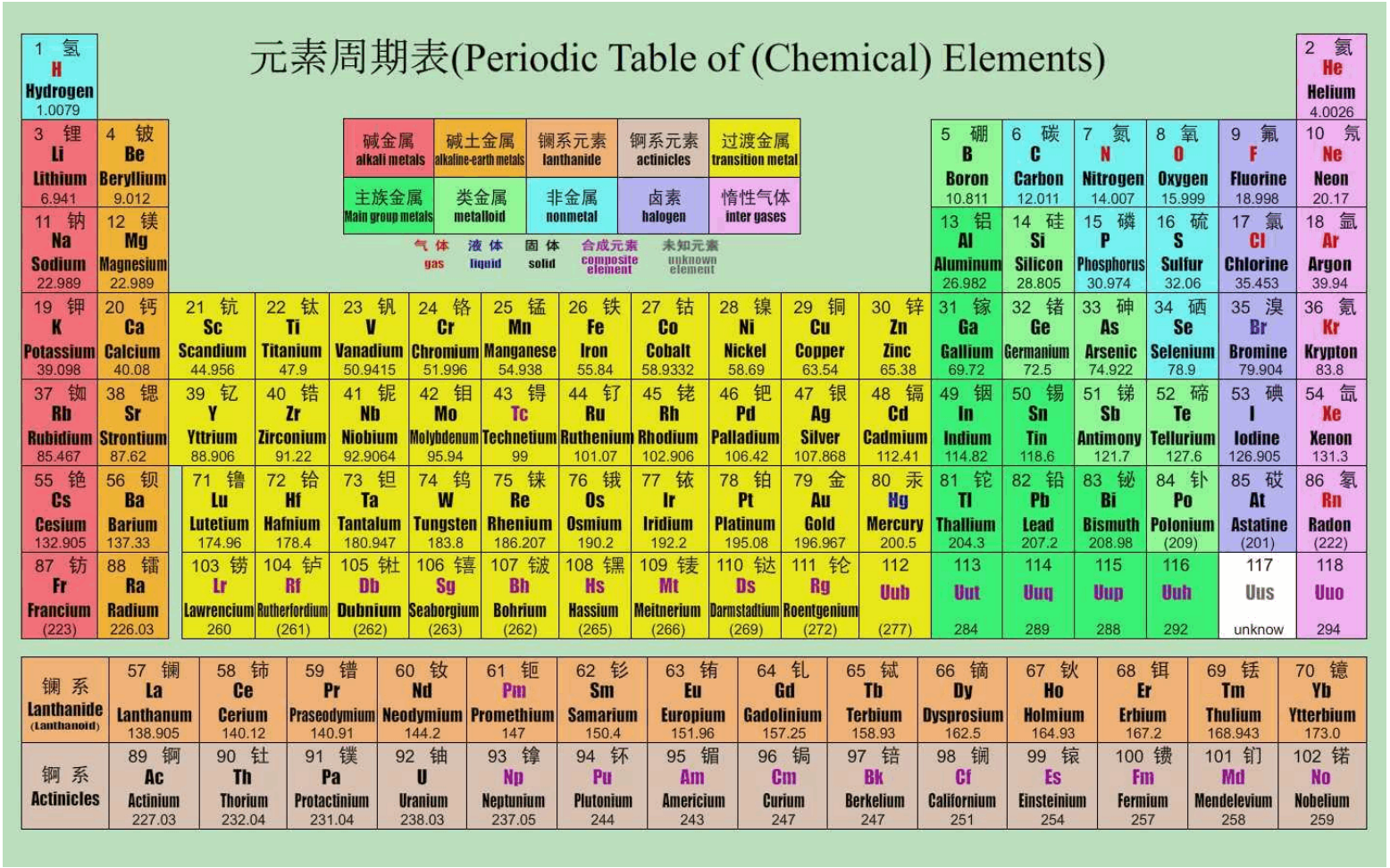
2.2.5 马德隆常数的求法

2.2.1 离子晶体的结构

1. 结构

负电性相差较大的原子+库仑作用力 ⟹ 离子晶体

碱金属 —— 卤族　　碱土金属 —— 氧族



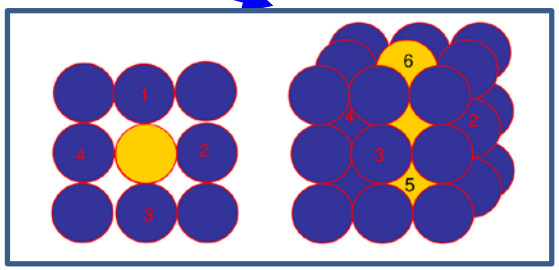
典型晶体： 氯化钠、氯化铯、硫化锌等

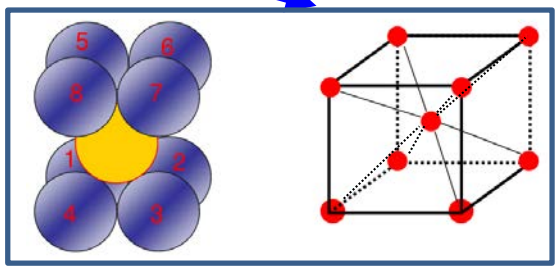
在离子晶体中电子壳层饱和，电子云分布基本上是球对称的。

2. 结合力： 离子键。

3. 配位数： MX型离子晶体的最大配位数为8。

氯化钠(配位数为6)，氯化铯(配位数为8)。离子晶体一定是复式格子。





离子性结合

I 族碱金属元素 —— Li、Na、K、Rb、Cs

VII 族卤素元素 —— F、Cl、Br、I

结合为离子晶体 —— NaCl， CsCl等

半导体材料 —— CdS、ZnS

1. 离子晶体结合的特点

CsCl晶体 —Cs原子失去电子，Cl获得电子，形成离子键。

离子为离子晶体的结合单元，电子分布高度局域在离子实的附近，形成稳定的球对称性的电子壳层结构。

$$\begin{matrix} Na^+ \\ F^- \end{matrix} \Rightarrow Ne, \quad \begin{matrix} K^+ \\ Cl^- \end{matrix} \Rightarrow Ar, \quad \begin{matrix} Rb^+ \\ Br^- \end{matrix} \Rightarrow Kr, \quad \begin{matrix} Cs^+ \\ I^- \end{matrix} \Rightarrow Xe$$

⌧ 离子晶体的模型：正、负离子 —— 刚球

⌧ 离子晶体结合力

—— 库仑吸引力作用

—— 排斥力_靠近到一定程度，由于泡利不相容原理，两个离子的闭合壳层电子云的重叠产生强大的排斥力

—— 排斥力和吸引力相互平衡时，形成稳定的离子晶体

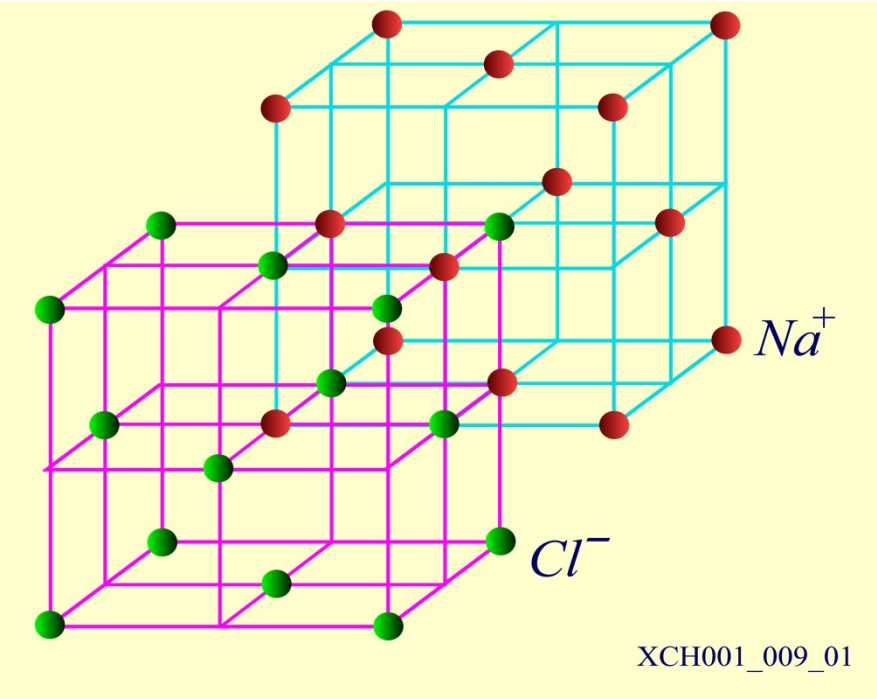
⌧ 一种离子的最近邻离子为异性离子

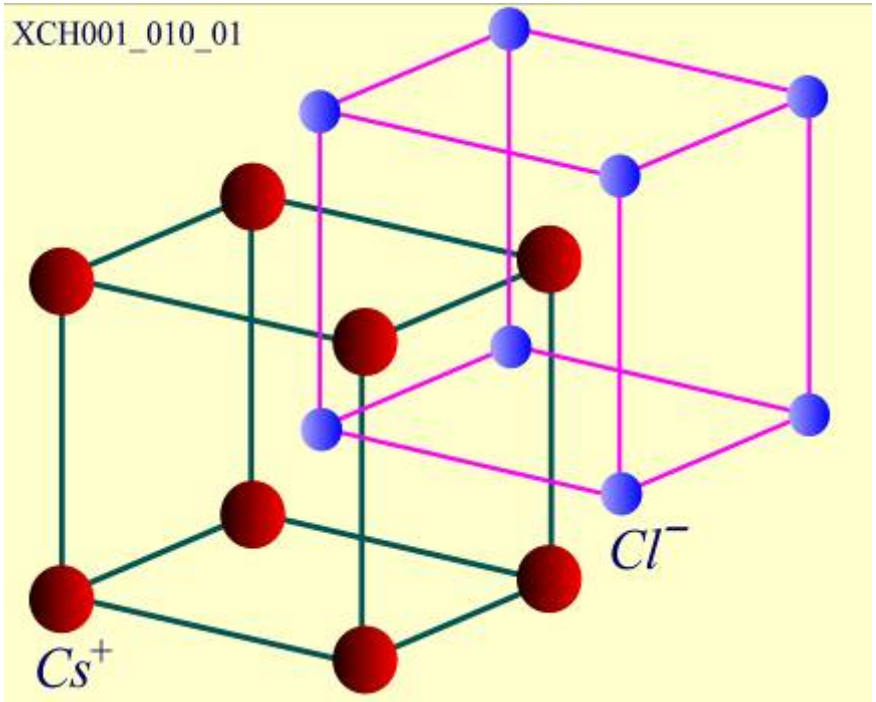
⌧ **MX**型离子晶体的配位数最多只能是**8**（例如**CsCl**晶体）

⌧ 离子晶体结合的稳定性 —— 导电性能差、熔点高、硬度高和膨胀系数小

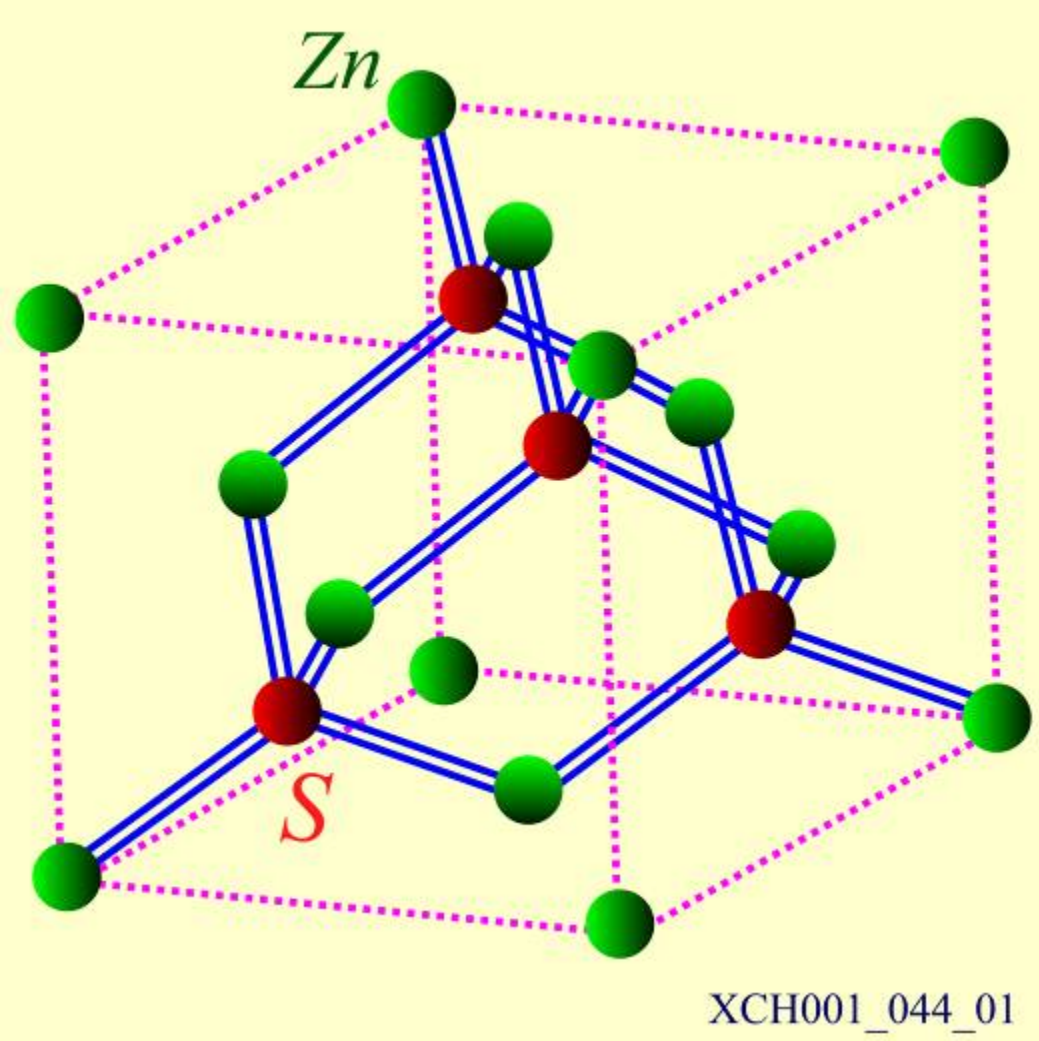
氯化钠型 —— NaCl、KCl、AgBr、PbS、MgO (配位数6)

氯化铯型 —— CsCl、 TlBr、 TlI（配位数8）





离子结合成分较大的半导体材料ZnS等（配位数4）



2.2.2 离子晶体结合能

1. 结合能

若以$u(r_{ij})$表示离子i、j 之间的相互作用势能，

$$u(r_{ij}) = u_1 + u_2$$

u_1——库仑吸引能，

u_2——电子云重叠排斥能，

$$u_1 = \pm\frac{q^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{ij}} \qquad u_2 = \frac{b}{r_{ij}^n}$$

$$u(r_{ij}) = -(\pm\frac{q^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{ij}}) + \frac{b}{r_{ij}^n}$$

同号取“–”
异号取“+”

$$u_i = \sum_{j=1}^{N}{}' u(r_{ij})$$

“′”表示求和不包括$j=i$的项。

若晶体由*N个正负离子*组成，略去表面离子的特性

$$U=\frac{N}{2}u_i=\frac{N}{2}\sum_{j=1}^{N}{}'u(r_{ij})$$

$$=-\frac{N}{2}\sum_{j=1}^{N}{}'\left(\pm\frac{q^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{ij}}-\frac{b}{r_{ij}^n}\right)$$

设最近邻离子间的距离为R，则 $r_{ij}=a_jR$，a_j 是与晶体结构有关的数。

$$U=-\frac{N}{2}\left[\frac{q^2}{4\pi\varepsilon_0 R}\sum_{j=1}^{N}{}'\left(\begin{matrix}+\\-\end{matrix}\frac{1}{a_j}\right)-\frac{1}{R^n}\sum_{j=1}^{N}{}'\frac{b}{a_j^n}\right]$$

令 $\boxed{\mu=\sum_{j}^{N}{}'\begin{matrix}+\\-\end{matrix}\frac{1}{a_j}}$ $B=\sum_{j}^{N}{}'\frac{b}{a_j^n}$ $\boxed{U=-\frac{N}{2}\left(\frac{\mu q^2}{4\pi\varepsilon_0 R}-\frac{B}{R^n}\right)}$

式中 μ 为马德隆常数，它是仅与晶体几何结构有关的常数。

表 2－1 某些晶体的Madelung常数值

晶格类型	Madelung常数（M）	M/v
NaCl	1.74756	0.87
CsCl	1.76267	0.88
ZnS（α,纤维锌矿）	1.64132	0.82
ZnS（β, 闪锌矿）	1.63805	0.82
PbS	1.58021	0.79
CaF_2（萤石）	2.51939	0.84
$CaCl_2$	2.365	0.79
CdI_2	2.1915	0.72
TiO_2（金红石）	2.4080	0.80
TiO_2（锐钛矿）	2.400	0.80
SiO_2（β－石英）	2.2197	0.75
Al_2O_3（刚玉）	4.17187	0.83

2. 平衡时体积弹性模量K与n的关系及晶体的结合能

$$\left(\frac{\partial U}{\partial R}\right)_{R_0} = -\frac{N}{2}\left(-\frac{\mu q^2}{4\pi\varepsilon_0 R_0^{\ 2}} + \frac{nB}{R_0^{\ n+1}}\right) = 0$$

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

设离子最近邻距离为***R***，由***N***个离子组成的晶体的体积：

$V = Nv = N\beta R^3$， 体积弹性模量为：

$$\boxed{K = V_0\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_{V_0} = \frac{1}{9N\beta R_0}\left(\frac{\partial^2 U}{\partial R^2}\right)_{R_0}}$$

体积弹性模量K与总的互作用势能U以及R的关系

$$\boxed{K = V_0\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_{V_0} = \frac{1}{9N\beta R_0}\left(\frac{\partial^2 U}{\partial R^2}\right)_{R_0}}$$

$$V = Nv = N\beta R^3 \qquad \frac{\partial U}{\partial R} = \frac{\partial U}{\partial V}\frac{\partial V}{\partial R}$$

$$\frac{\partial^2 U}{\partial R^2} = \frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\left(\frac{\partial V}{\partial R}\right)^2 + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)\left(\frac{\partial^2 V}{\partial R^2}\right)$$

$$\frac{\partial V}{\partial R} = 3N\beta R^2$$

平衡时: $\frac{\partial U}{\partial V} = 0$

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

$$= N\beta R_0^3\frac{1}{(3N\beta R_0{}^2)^2}\left(\frac{\partial^2 U}{\partial R^2}\right)_{R_0} = \frac{1}{9N\beta R_0}\left(\frac{\partial^2 U}{\partial R^2}\right)_{R_0}$$

结合能E_b与R_0和玻恩指数n的关系

$$K = V_0\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_{V_0} = \frac{1}{9N\beta R_0}\left(\frac{\partial^2 U}{\partial R^2}\right)_{R_0}$$

$$U = -\frac{N}{2}\left(\frac{\mu q^2}{4\pi\varepsilon_0 R} - \frac{B}{R^n}\right)$$

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

$$K = \frac{\mu q^2}{72\beta\pi\varepsilon_0 R_0^4}(n-1) \qquad n = 1 + \frac{72\beta\pi\varepsilon_0 R_0^4}{\mu q^2} K$$

$$E_b = -U(R_0) = \frac{N}{2}\left(\frac{\mu q^2}{4\pi\varepsilon_0 R_0} - \frac{B}{R_0^{\,n}}\right)$$

$$= \frac{N}{2}\left(\frac{\mu q^2}{4\pi\varepsilon_0 R_0} - \frac{1}{R_0^{\,n}}\frac{\mu q^2 R_0^{\,n-1}}{4\pi\varepsilon_0 n}\right)$$

$$= \frac{N\mu q^2}{8\pi\varepsilon_0 R_0}\left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

体积弹性模量K与与R_0和玻恩指数n的关系

$$\boxed{U=-\frac{N}{2}\left(\frac{\mu q^2}{4\pi\varepsilon_0 R}-\frac{B}{R^n}\right)}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial R}\right)_{R_0}=-\frac{N}{2}\left(-\frac{\mu q^2}{4\pi\varepsilon_0 R^2}+\frac{nB}{R^{n+1}}\right)=0 \qquad B=\frac{\mu q^2}{4\pi\varepsilon_0 n}R_0^{n-1}$$

$$\frac{\partial^2 U}{\partial R^2}=\frac{N}{2}\left(-\frac{2\mu q^2}{4\pi\varepsilon_0 R^3}+\frac{(n+1)nB}{R^{n+2}}\right)$$

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial R^2}\right)_{R_0}=\frac{N}{2}\left(-\frac{2\mu q^2}{4\pi\varepsilon_0 R_0^3}+\frac{(n+1)n}{R_0^{n+2}}\frac{\mu q^2 R_0^{n-1}}{4\pi\varepsilon_0 n}\right)$$

$$=\frac{N}{2}\left(-\frac{\mu q^2}{2\pi\varepsilon_0 R_0^3}+\frac{(n+1)\mu q^2}{4\pi\varepsilon_0 R_0^3}\right)=\frac{N}{2}\frac{(n-1)\mu q^2}{4\pi\varepsilon_0 R_0^3}$$

体积弹性模量K与R_0和玻恩指数n的关系

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial R^2}\right)_{R_0} = \frac{N}{2}\frac{(n-1)\mu q^2}{4\pi\varepsilon_0 R_0^3}$$

$$\boxed{K = V_0\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_{V_0} = \frac{1}{9N\beta R_0}\left(\frac{\partial^2 U}{\partial R^2}\right)_{R_0}}$$

$$K = \frac{\mu q^2}{72\beta\pi\varepsilon_0 R_0^4}(n-1),$$

$$n = 1 + \frac{72\beta\pi\varepsilon_0 R_0^4}{\mu q^2}K$$

几种离子晶体的R_0、K和n值

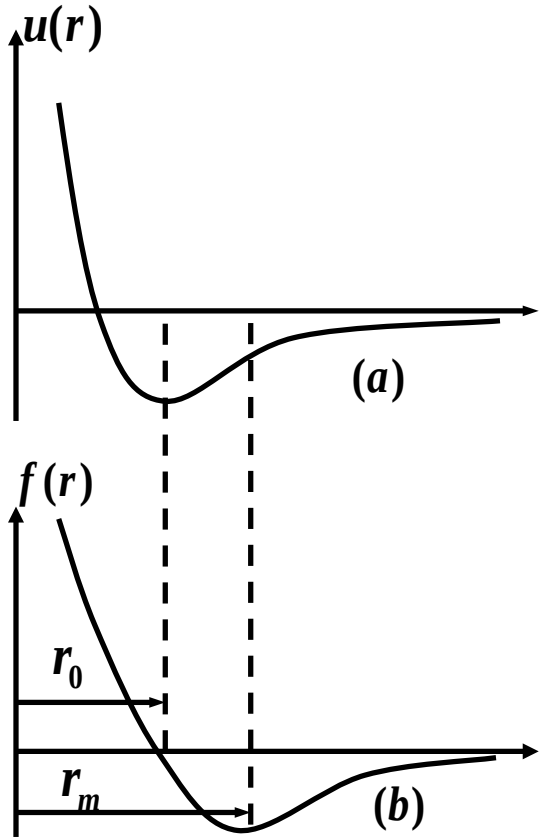
离子晶体	R_0/nm	$K/10^{10}$Pa	n
NaCl	0.282	2.40	7.77
NaBr	0.299	1.99	8.09
KCL	0.315	1.75	8.69
KBr	0.330	1.48	8.85
RbCL	0.329	1.56	9.13
RbBr	0.343	1.30	9.00

$$\boxed{E_b = \frac{N\mu q^2}{8\pi\varepsilon_0 R_0}\left(1-\frac{1}{n}\right)}$$

第一项表示库仑能，

第二项表示排斥能。

晶体的抗张强度Pm



晶体的抗张强度等于晶体所能承受的最大张力。张力与抗张力大小相同，方向相反。

当$r=r_m$时，原子间的有效引力最大，两原子间的抗张力也达到最大值f_{max}。

当晶体所受的张力超过与此相应的限度时，晶体就会发生断裂。

此时原子间距离$r=r_m$，由下面极值条件可以求出r_m：

$$\left(\frac{df}{dr}\right)_{r_m} = -\left(\frac{d^2u}{dr^2}\right)_{r_m} = 0$$

将r_m代入作用力表达式f(r)，可求出原子间的最大抗张力$f_{max}=f(r_m)<0$，而最大张力即为$-f_{max}>0$，符号仅代表方向。

设在$r=r_m$时相应的晶体体积为V_m，由 $(\frac{\partial^2 u}{\partial V^2})_{V_m}=0$ 可以求出V_m.

若认为压力与张力方向相反而与晶体的形变机制类似，

结合压力p与内能的关系 $p=-\frac{\partial U}{\partial V}$ 可求得晶体可负荷的

最大张力(抗张强度)：

$$P_m=-p_{|V=V_m}=\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{Vm}=\frac{1}{3\beta N r_m^2}(\frac{dU}{dr})_{r_m}$$

2.2.3 离子晶体的特征

结构稳定：导电性差，熔点高，硬度高和膨胀系数小等特点。

2.2.4 离子半径(泡林半径)

泡林认为，离子半径主要取决于最外层电子的分布，而对于等电子离子(O^-，F^-，Na^+，Mg^{++}，)来说，离子半径与有效核电荷($Z-S$)呈反比

$$R_1 = \frac{C}{Z - S},$$

$$R_1 = \frac{C}{Z - S},$$

R_1：单价半径；C是由外层电子主量子数决定的一个常数；

S：屏蔽系数；Z：原子序数。

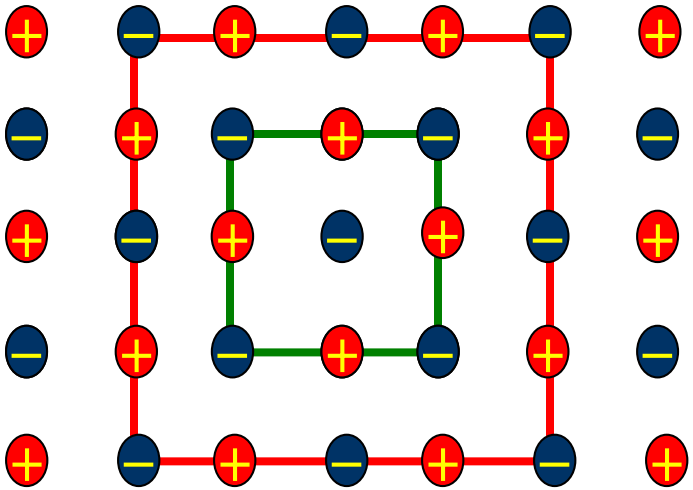
确定离子半径时，首先要用X射线衍射法测出最近邻离子的核间距r_0，然后根据上式可得：

$$\begin{cases} R_+ = \dfrac{C}{Z_+ - S} \\ R_- = \dfrac{C}{Z_- - S} \\ R_+ + R_- = r_0 \end{cases} \Longrightarrow R_+, R_-$$

例1：NaF的离子间距由X射线衍射测得为2.31Å，Na^+与F^- 属Ne的等电子离子，对于这种结构的屏蔽系数*S*=4.52。

$$\begin{cases} R_{Na^+} = \dfrac{C}{11-4.52} = \dfrac{C}{6.48} \\ R_{F^-} = \dfrac{C}{9-4.52} = \dfrac{C}{4.48} \\ R_{Na^+} + R_{F^-} = 2.31 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} R_{Na^+} = 0.95\ \text{Å} \\ R_{F^-} = 1.36\ \text{Å} \\ C = 6.2 \end{cases}$$

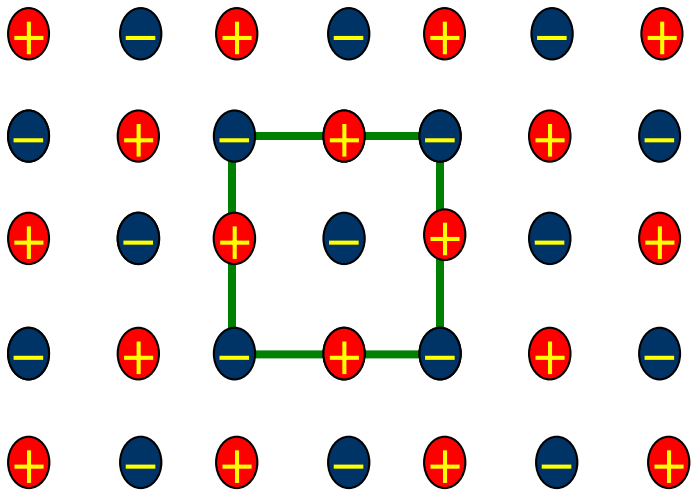
2.2.5 马德隆常数的求法(Evjen埃夫琴-中性组合法)



把晶体看成是由埃夫琴晶胞构成，*该晶胞内所有离子的电荷代数和为零。*

把中性晶胞中的离子对参考离子的库仑能量的*贡献份额*加起来就得马德隆常数。

$$U = -\left(\pm\frac{q^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right) = -\left(\pm\frac{q^2}{4\pi\varepsilon_0 Ra_j}\right)$$



$$U=-\left(\pm\frac{q^2}{4\pi\varepsilon_0 Ra_j}\right)$$

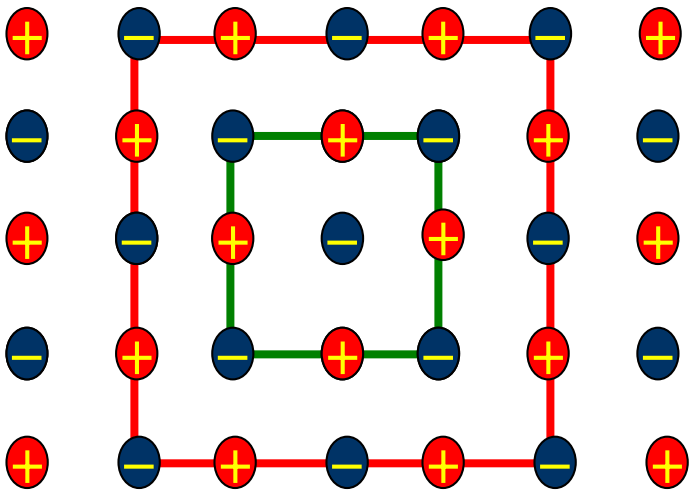
选取绿色正方形为埃夫琴晶胞:

棱上4个正离子对晶胞的贡献为 $4\times\frac{1}{2}$,

它们对参考离子库仑能的贡献为 $4\times\frac{1}{2}\times\frac{1}{1}$,

顶角上4个负离子对晶胞的贡献为 $4\times\frac{1}{4}$,

它们对参考离子库仑能的贡献为 $4\times\frac{1}{4}\times\frac{1}{\sqrt{2}}$,



$$\mu_1 = 4\times\frac{1}{2}\times\frac{1}{1} - 4\times\frac{1}{4}\times\frac{1}{\sqrt{2}}$$

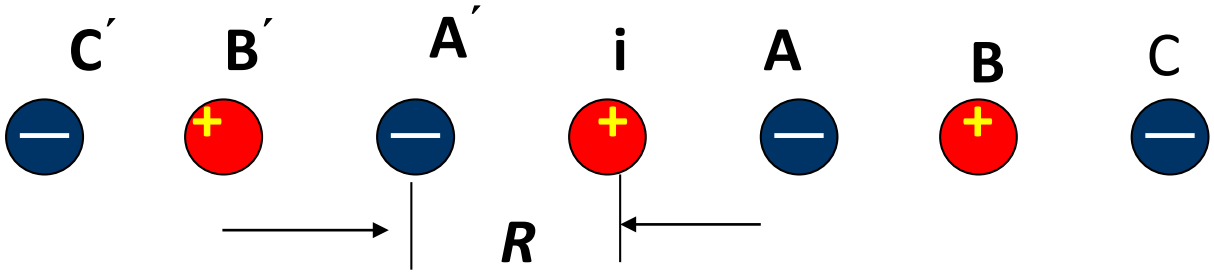
$$= 1.293$$

同理当选取红色正方形为埃夫琴晶胞时:

$$\mu_2 = 4\times\frac{1}{1} - 4\times\frac{1}{\sqrt{2}} - 4\times\frac{1}{2}\times\frac{1}{2} + 8\times\frac{1}{2}\times\frac{1}{\sqrt{5}} - 4\times\frac{1}{4}\times\frac{1}{\sqrt{8}}$$

$$= 1.607$$

例2：计算正负离子相间排列，相邻离子间距为R的一维无限长离子链的马德隆常数。



解: $\mu = \sum_{j}^{N}{}'{}_{-}^{+} \frac{1}{a_j}$ 选定某一正离子为参考离子，

对于负离子取正号，正离子取负号，

$$r_1 = r_A = R, a_1 = 1, \quad r_2 = r_B = 2R, a_2 = 2, \quad r_3 = r_C = 3R, a_3 = 3,$$

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

$$= 2\ln 2$$

马德隆常数 $\mu = 2\ln 2$

例3：由N个原子(或离子)组成的晶体体积V可以写成

$$V = Nv = N\beta R^3$$

其中 v为每个原子(离子)平均所占的体积，R为原子(离子)间的最短距离，β是和晶体结构有关的常数。

试求氯化钠型结构的β值。

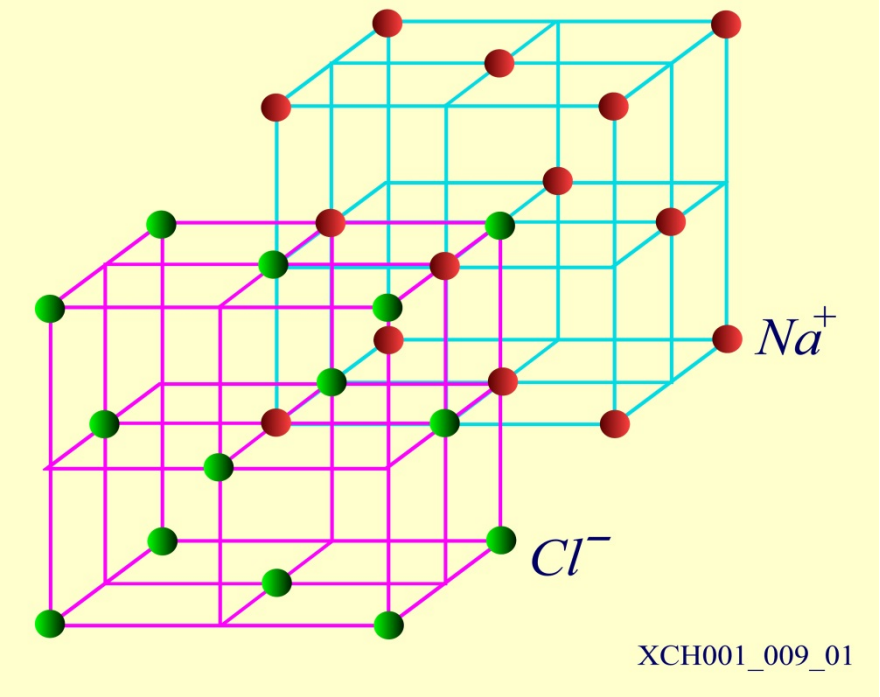
解：由题知每个原子(离子)平均所占的体积为: βR^3

晶胞的体积 $V' = n\beta R^3$ $\quad \beta = \dfrac{V'}{nR^3}$

n为晶胞所包含的原子(离子)个数。

氯化钠结构: a=2R

$$n = n_i + \frac{1}{2}n_f + \frac{1}{4}n_e + \frac{1}{8}n_c$$

$$= 1 + \frac{1}{2}\times 6 + \frac{1}{4}\times 12 + \frac{1}{8}\times 8 = 8$$

$$\beta = \frac{V'}{nR^3} = \frac{(2R)^3}{8R^3} = 1$$