

第二章 晶体结合

- 2.1 晶体中的结合力和结合能；
- 2.2 元素和化合物晶体结合的规律性；
- 2.3 弹性应变和晶体中的弹性波；

本章介绍原子、分子是以怎样相互作用结合成晶体的。晶体结合的方式与固体的结构以及物理化学性质都有密切关系，因此确定晶体的结合形式也是研究材料性质的基础。

2.1 晶体的结合力和结合能

一. 晶体结合的一般概念:

自然界的矿物中绝大多数物质都以晶态存在，说明晶体的能量比构成晶体的粒子处在自由状态时的能量总和要低的多。晶体结合能定义为：

- 一. 晶体结合的一般概念
- 二. 晶体的弹性性质
- 三. 晶体结合的基本类型
- 四. 离子晶体的结合能
- 五. 分子晶体的结合能

$$E_b = E_N - U_0$$

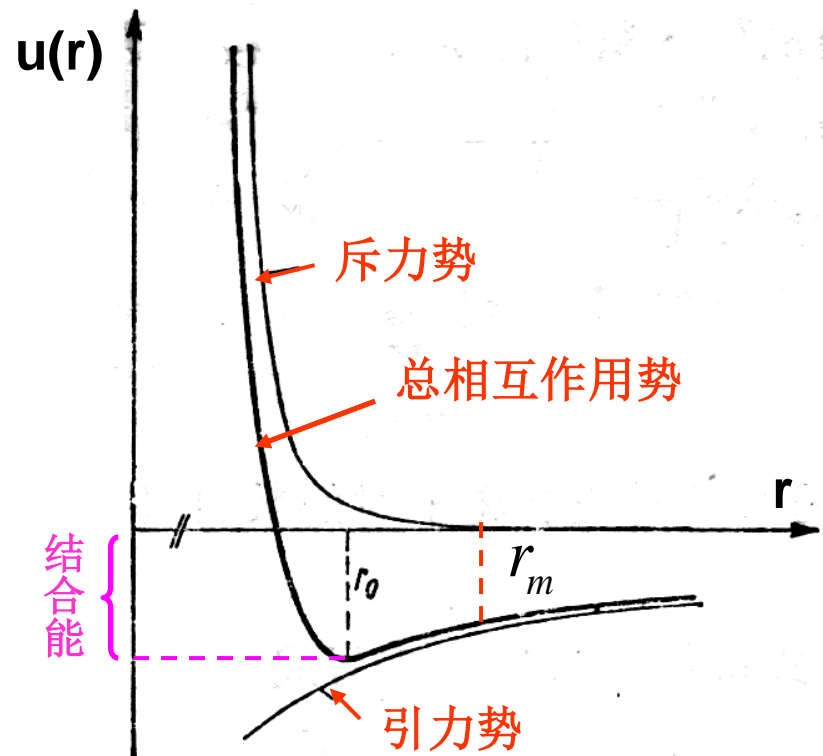
U_0 是晶体在 0K 时的总能量， E_N 是N个自由粒子能量之和，因此 E_b 是0K时把晶体分解为相距无限远、静止的中性自由原子所需要的能量，称作内聚能（**Cohesive energy**）或结合能（**binding energy**）。取 $E_N=0$ ，做能量基点，则有：

$$E_b = -U_0$$

严格计算晶体总能量需要求解复杂的多粒子体系的定态薛定谔方程，这是十分困难的。但我们可以**近似把原子对间相互作用能量之和当作晶体的总相互作用能（总结合能）**。

物质以晶态存在是由于构成固体的原子之间存在着相当大的相互作用力，**尽管不同晶体这种结合力的类型和大小不同，但两个粒子之间相互作用力（势）与它们间距离的关系在定性上是相同的。**

晶体中粒子的相互作用可以分为**2**大类：斥力和引力。较大距离上引力为主，很接近时斥力为主，无限远处，相互作用为零，晶态是粒子间斥力、引力处于平衡时的状态。



一对粒子之间的相互作用势一般可以表示为引力势和斥力势之和,其中, a, b, m, n 都是待定的正值 (> 0) 系数,可由实验确定。这里第一项为吸引能, 第二项为排斥能, 若两粒子要稳定结合在一起, 则必须满足 $n > m$ 。

$$u(r) = -\frac{a}{r^m} + \frac{b}{r^n}$$

处于稳定态的条件是:

$$f(r) = -\left. \frac{\partial u(r)}{\partial r} \right|_{r_0} = 0$$

$$\left. \frac{\partial^2 u(r)}{\partial r^2} \right|_{r_0} > 0$$

给出平衡位置

$$\frac{\partial u(r)}{\partial r} = m \frac{a}{r^{m+1}} - n \frac{b}{r^{n+1}} = 0$$

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

平衡时的能量

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

★从上式可以看出晶体有平衡态的条件是： $n > m$

★更符合实际斥力势变化规律的表达式为指数形式：

$$be^{-\frac{r}{\alpha}}$$

假定所有N个原子相互等价，忽略表层与内层原子的差异，N个原子组成晶体后的总相互作用能可以近似表示为：

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

每个原子平均的结合能：

$$u(r) \approx \frac{1}{2} \sum_{i \neq 1}^N u_{1i}(r_{1i})$$

严格说，晶体作为一个封闭系统的内能应包括：

- （上面给出的）晶格相互作用能 $U(V)$ ，它是体积的函数。
- 晶格振动能 $U(T, V)$ ， $T \neq 0K$ 时能量的增加。
- 零点能，这是量子效应（测不准原理）。
- 晶格缺陷能。……

本章只限于考虑晶格相互作用能。

二. 晶体的弹性性质:

正确地给出各种晶体相互作用能的具体表达式是固体理论的任务之一，以此来解释晶体弹性性质是对理论表达式正确与否的最好验证。

1. 压缩系数 η (艾塔) 与体弹性模量 K (modulus of volume elasticity) :

由热力学知道:

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

考虑到:

$$P = - \frac{\partial U}{\partial V}$$



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

当自然平衡时，晶体只受到大气压强 P_0 的作用，可以认为：

$$P_0 = -\frac{\partial U}{\partial V} \approx 0$$

此时晶体的体积就是平衡时晶体的体积 V_0 。

因此，一般情况下晶体的体弹性模量 K ：

$$\begin{aligned} K &= V \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_T \\ &= \left(V \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_{V_0, T} \end{aligned}$$

2. 抗张强度:

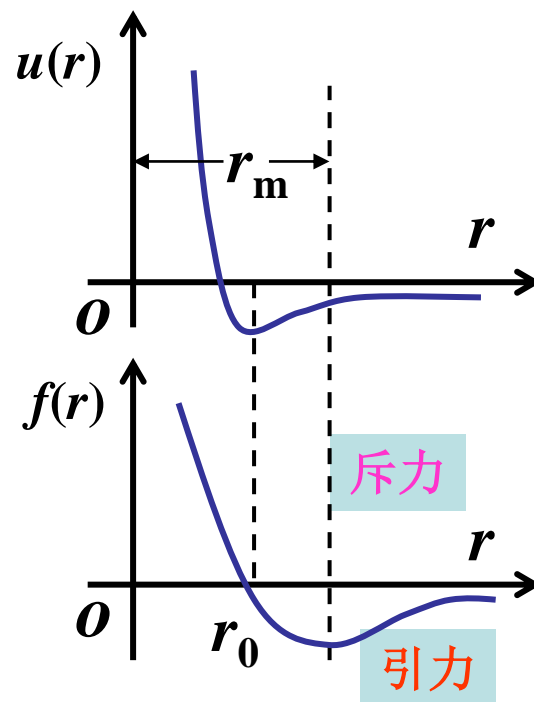
晶体所能负荷的最大张力叫抗张强度，负荷超过抗张强度时，晶体就会断裂。从两个原子之间的相互作用势看，**张力就是两原子间的最大吸引力**：

$$\left. \frac{\partial f(r)}{\partial r} \right|_{r_m} = - \left. \frac{\partial^2 u(r)}{\partial r^2} \right|_{r_m} = 0 \quad \text{确定出: } r_m$$

因此晶体的抗张强度:

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

体弹性模量和抗张强度都是可测量，晶体相互作用能的理论表达式和计算结果应该可以解释其数值。



在固体物理研究的早期阶段，人们曾集中了很大精力去计算晶体的结合能，了解晶体结合能的形式与性质，对晶体进行分类。今天固体物理更多的不是从电子在实空间的分布，而是从电子在倒易空间的情况来分类固体和理解晶体性质，因此研究结合能的重要性只是在于得到晶体的**基态能**，判断晶体是否稳定。

关于**原子结合的成键理论**是量子化学的研究成果，量子化学和能带论都是在量子力学的基础上发展起来的，但量子化学强调了实空间原子的几何位形、电子的局域化、电子密度的集中和电荷的转移，而能带论则强调了公有化的价电子以及在**波矢空间的色散关系**。我们依照传统的固体物理对成键理论只做简要介绍，但越来越证明：**成键理论和能带论是相互补充的两个概念**，量子化学也将成为固体理论的有效组成部分。

参考：顾秉林等《固体物理学》p184
冯端：《凝聚态物理新论》p19-21

三. 晶体结合力的基本类型：

原子之间的斥力除去同性电荷之间的排斥力以外，主要来源于量子力学的一个基本原理：**Pauli 不相容原理**，两个电子云的交迭会产生强大的排斥力。

虽然可以笼统地说，“固体的结合力全部归因于电子的负电荷与原子核正电荷之间的静电吸引作用”，但形式上有别：

以正负离子间库仑力为结合力来源的离子键；

以公用电子对为结合力来源的共价键；

以弥散在离子间公有电子为结合力来源的金属键；

以范德瓦尔斯力为结合力来源的分子键；以及氢键。

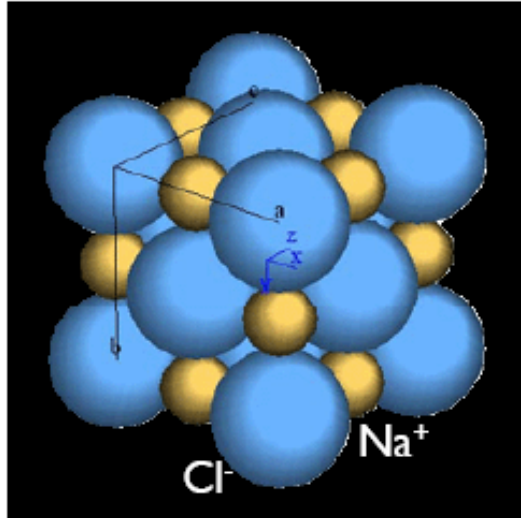
以结合力的形式不同可以将晶体分为5类，但**多数晶体是两种或多种结合力的混合型**，所以分类不可能是严格的，我们只讨论典型晶体。

1. 离子晶体:

离子晶体一般由电负性相差较大的两种元素的原子结合而成。电负性小的原子将其外层价电子转移给电负性大的原子，形成正负离子，正负离子靠库仑相互作用结合起来。**典型的正负离子**的电子壳层饱和，电子云的分布基本上是球对称，没有方向性和饱和性，因而在形成晶体时满足刚性球堆积原则，并可作为点电荷来处理。典型的结构有两种：**NaCl**型（6配位）和**CsCl**型（8配位）。

由于正负离子间的相互作用较强，所以离子晶体的结合能一般比较大，熔点较高，强度大，硬度高，但质地较脆。

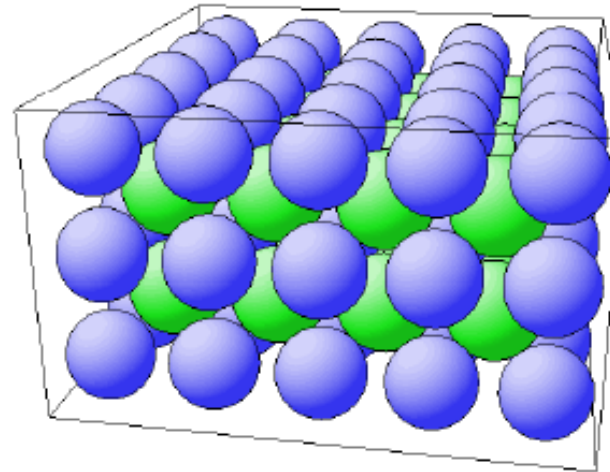
- NaCl



<http://www.matsci.ucdavis.edu/MatSciLT/ENG-45L/images/CaRIne.gif>

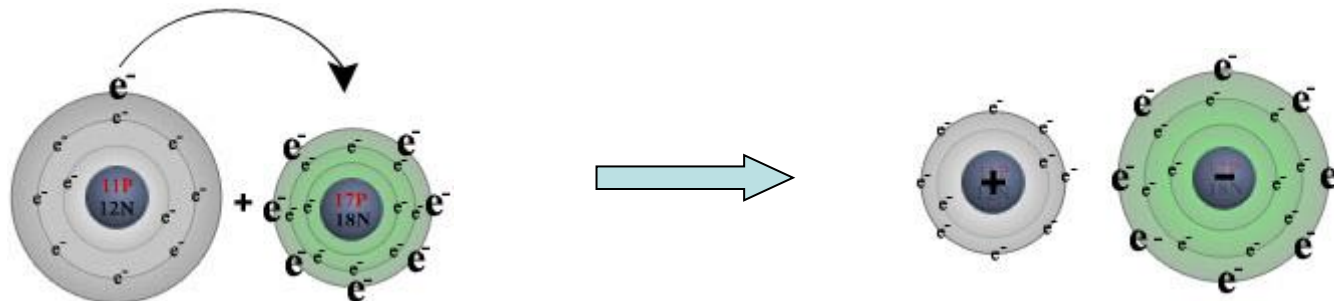
Cl⁻ bigger than Na⁺, by a factor of 2
 Looks like close packing of bigger ions
 fcc with two atom basis

- CsCl

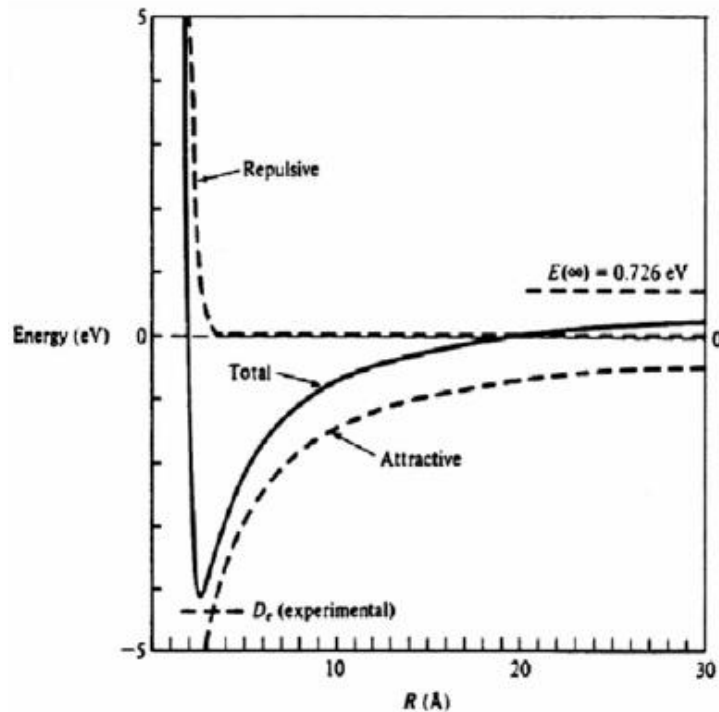


<http://www.cmp.ucl.ac.uk/~ijf/3c25/CsCl.gif>

sc (simple cubic) with two atom basis



The Ionic (electrovalent) bond is the result of electrostatic (Coulomb) attraction between ions of opposite charge that are viewed as **charged spheres**.



$$E_{att} = \frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 R}$$

Energy of attraction

$$E_{rep} = \frac{C}{R^n}$$

n=10 → 12
Energy of repulsion

z_1 and z_2 are the electrical charges of the ions in units of elementary charge e . ϵ_0 is a dielectric permittivity of vacuum. R is the distance between the nuclei.

2. 共价晶体:

共价晶体是靠共价键结合而成的晶体。典型的共价键晶体有: Si, Ge, 金刚石, SiC, ZnS等。原子之间的共价键结合是依靠相邻原子电子云的重叠而形成共用电子对, 各原子间的共价键有一定的方向性和饱和性, 从而规定了原子间结合的方位和配位数。

共价晶体的结构稳定、共价键能由中等到很高的都存在, 因此共价键晶体的熔点、硬度和强度由中等到很高都有。成键的电子均束缚在原子之间, 不能自由运动, 因此共价键晶体导电性能很差。

考虑自旋相互作用和Pauli不相容原理

$$\Phi_I = c_1[\varphi_a^1\varphi_b^2 + \varphi_a^2\varphi_b^1]\chi_A$$

$$E_I = K + J$$

$$\Phi_{II} = c_2[\varphi_a^1\varphi_b^2 - \varphi_a^2\varphi_b^1]\chi_S$$

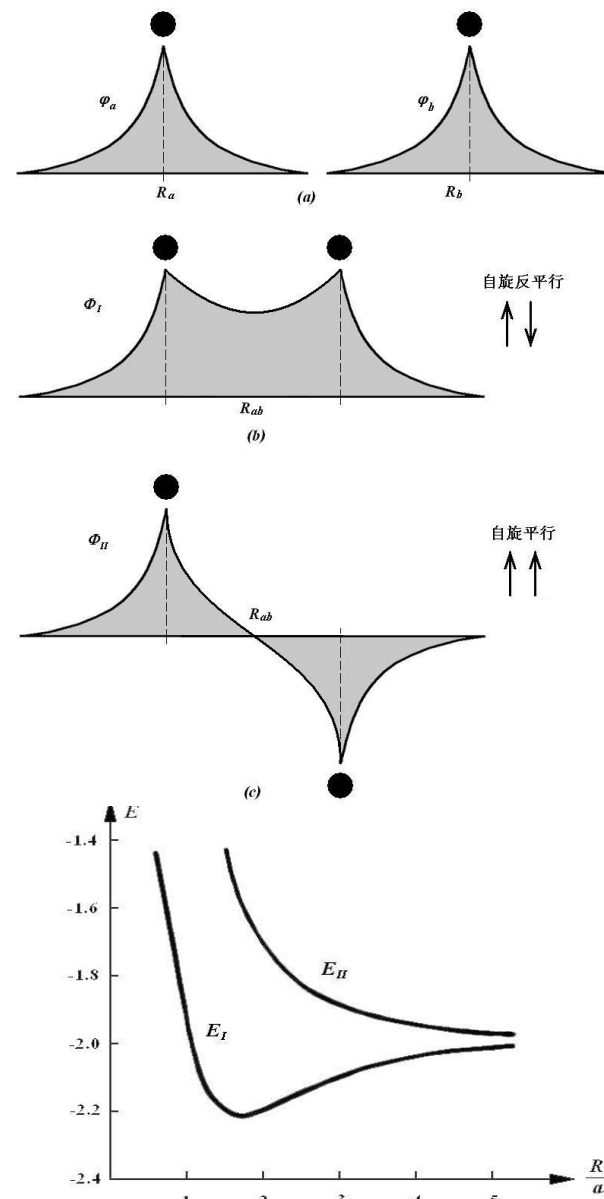
$$E_{II} = K - J$$

对于氢分子，计算表明

$$J < 0$$

电子为两原子共有，自旋反平行

氢分子：**H:H**



共价键的特点

- a) 饱和性：一个原子只能形成一定数目的共价键，其取决于未配对的电子数 N
- ① 通常价电子壳层小于半满时，共价键数= N
 - ② 价电子数超过半满时，共价键数 $<N$
如：C (4)、P、N (3)、S (2)
- b) 方向性：共价键的强弱取决于形成共价键的两个电子轨道交叠的程度，因而共价键在两个原子电子波函数交叠最大的方向形成。

sp³杂化

碳原子基态电子组态： $1s^2 2s^2 2p^2$

由于2p壳层可容纳6个电子，因此需4个共价键

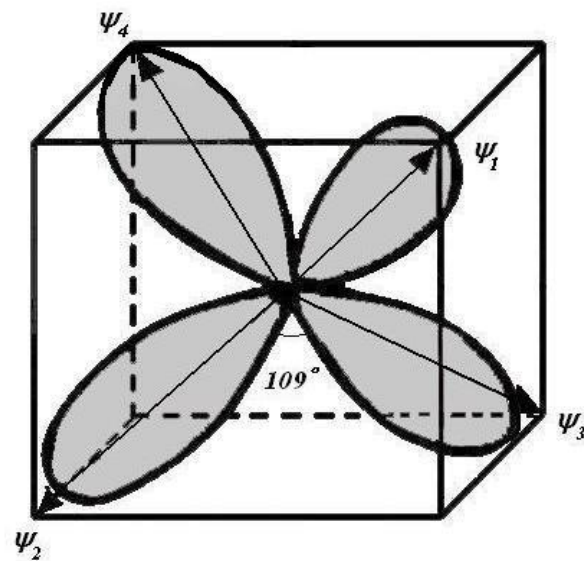
同时实验表明，金刚石结构中碳原子与4个近邻形成共价结合

1931年Pauling和Slater提出了sp³杂化的思想

2s电子轨道与2p轨道相近，其中的一个电子被激发到2p轨道，形成4个未配对电子波函数

由于2s电子被激发到2p轨道，电子波函数重新组合。

$$\left\{ \begin{array}{l} \psi_1 = \frac{1}{2}(\varphi_{2s} + \varphi_{2p_x} + \varphi_{2p_y} + \varphi_{2p_z}) \quad [111] \\ \psi_2 = \frac{1}{2}(\varphi_{2s} + \varphi_{2p_x} - \varphi_{2p_y} - \varphi_{2p_z}) \quad [1\bar{1}\bar{1}] \\ \psi_3 = \frac{1}{2}(\varphi_{2s} - \varphi_{2p_x} + \varphi_{2p_y} - \varphi_{2p_z}) \quad [\bar{1}1\bar{1}] \\ \psi_4 = \frac{1}{2}(\varphi_{2s} - \varphi_{2p_x} - \varphi_{2p_y} + \varphi_{2p_z}) \quad [\bar{1}\bar{1}1] \end{array} \right.$$



sp^3 杂化共价键形成经历两个过程

- ① 原子基态 $1s^2 2s^2 2p^2$ 到 $1s^2 2s^1 2p^3$ 的激发: 4.18 eV
- ② 形成共价键时释放能量: 7.6 eV;

总的能量释放: 约 3.4 eV

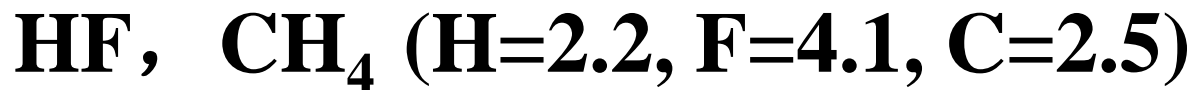
对结构的限制

由于共价键具有饱和性和方向性的特点，因此对结构有严格的要求。如所有的IV族元素C, Si, Ge都采用四面体金刚石结构。

极性共价键

共价键可由同种原子形成，成键电子对等配对，成键分子无电偶极距。

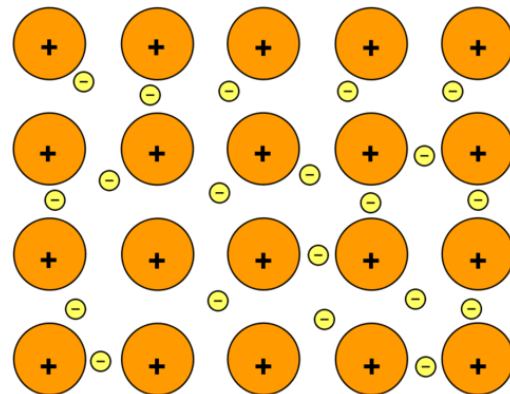
共价键也可由不同种原子之间形成，如两种原子电负性不同，电子对将靠近电负性大的原子一侧，形成电偶极距。



3. 金属晶体:

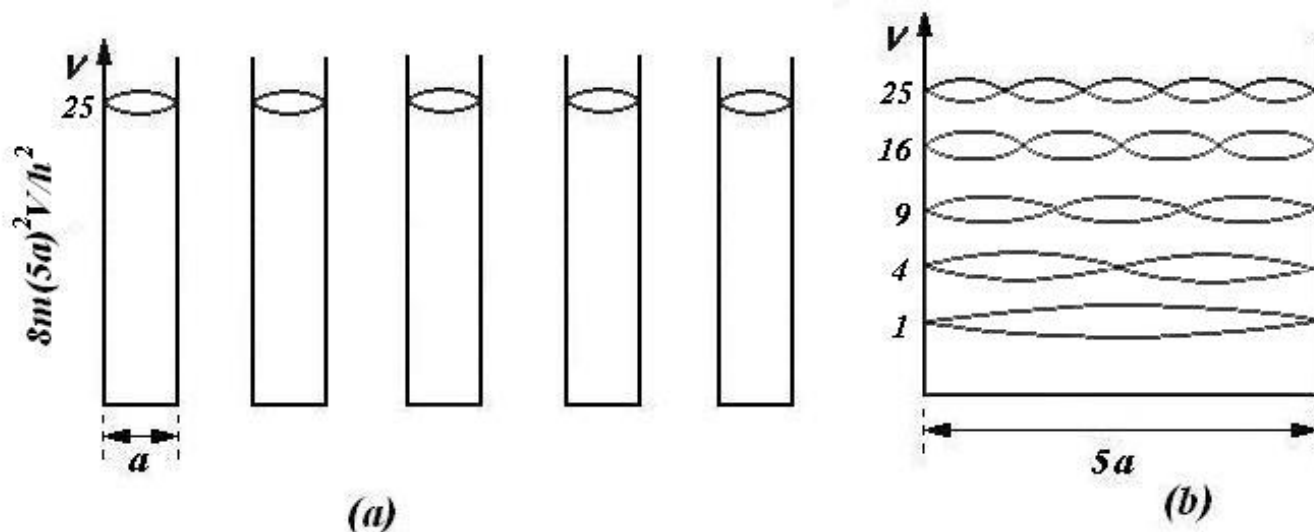
金属晶体由金属原子结合而成。由于金属原子的电负性小，容易失去其价电子而变成正离子，而这些价电子则归整块金属所共有，称为公有化电子。通过公有化电子与带正电的离子实之间的库仑相互作用将这些带正电的离子实结合起来。

由于金属原子失去其价电子后，每一个离子实的电子云分布基本上是球对称的，符合球密堆原则，**原子的配位数较大，可达 8 到 12**。由于金属中存在着大量的自由电子，因而**金属具有高的导电性和传热性**。金属键没有方向性，因而**金属可以接受锻压等加工**。



金属结合:

由电负性低的原子构成，主要是IA族与过渡族
其结合主要由S壳层电子的公有化有关。



$$E_n = n^2 h^2 / 8ma^2$$

$$E_n = n^2 h^2 / 8m(5a)^2$$

五个孤立电子的基态能:

$$U_{\text{孤立}} = 5 \times \frac{h^2}{8ma^2}$$

共有化后基态能:

$$\begin{aligned} U_{\text{共有}} &= 2 \times \frac{h^2}{8m(5a)^2} + 2 \times \frac{4h^2}{8m(5a)^2} + \frac{9h^2}{8m(5a)^2} \\ &= \frac{h^2}{8ma^2} \cdot \frac{19}{25} \end{aligned}$$

平均每个电子能量降低:

$$\Delta U_{\text{平均}} = (U_{\text{孤立}} - U_{\text{共有}}) / N \approx \frac{h^2}{10ma^2}$$

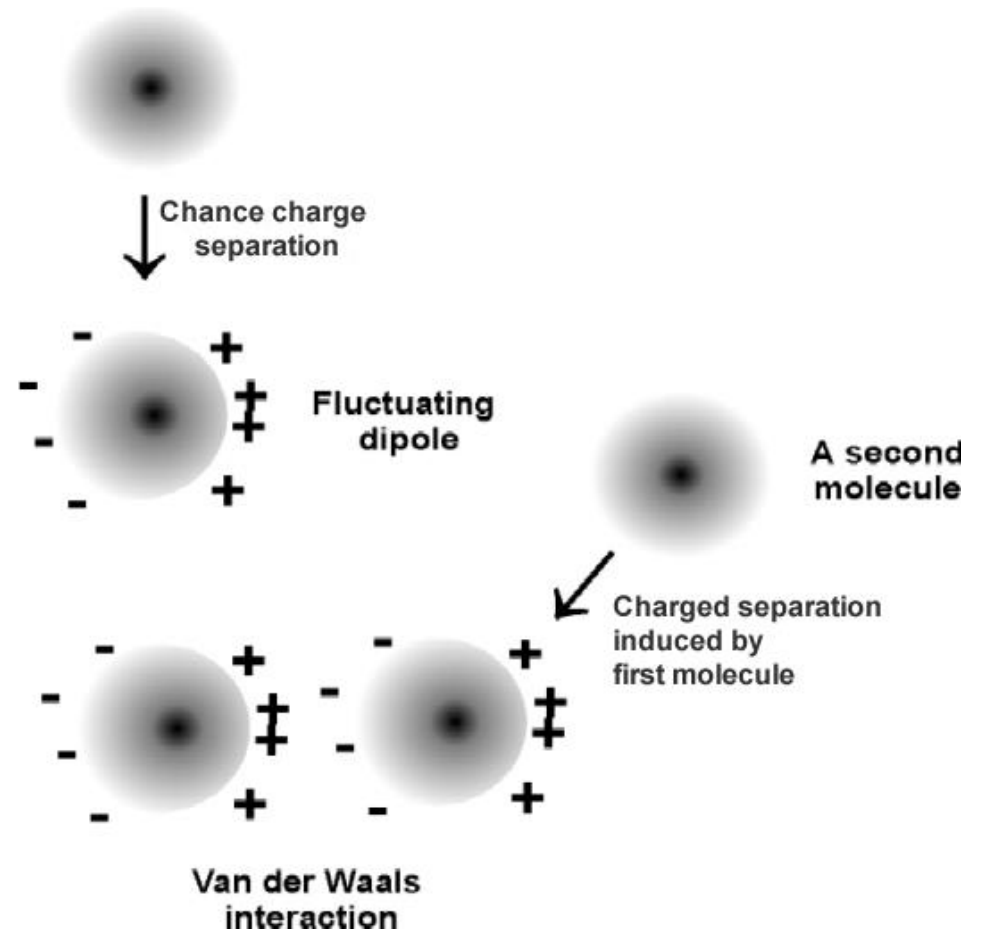
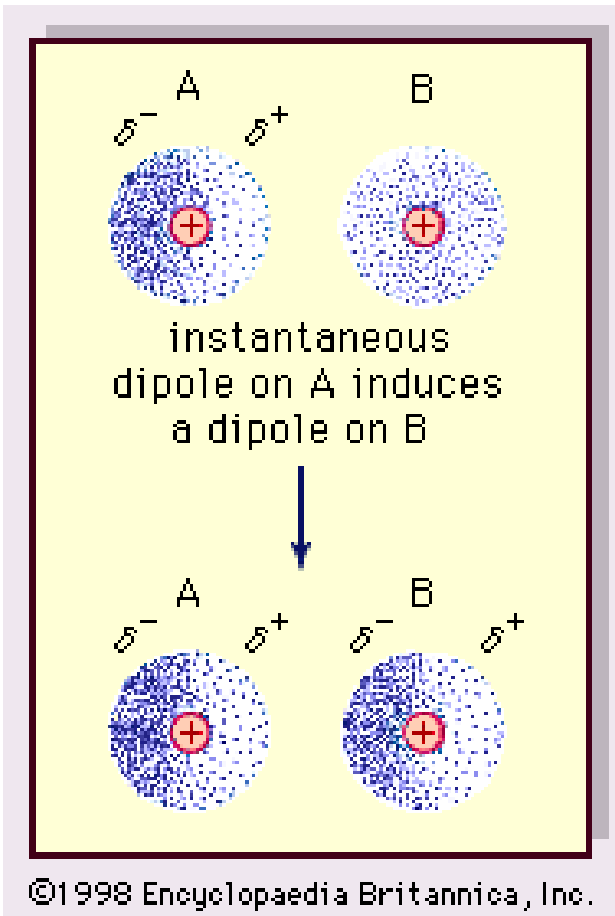
金属结合的特点

1. 通过外层电子的退局域化或共有化降低动能，同时不明显减少电子云与离子实之间的库仑作用（电负性弱）
2. 晶体结构的形式：
IA, VB, VIB（bcc, 配位数为8），
Most other transition metals（fcc, hcp, 配位数为12）
3. 具有高的导电、导热性，大的延展性、金属光泽

4. 分子晶体:

构成晶体的结构单元是分子，分子内的原子靠共价键结合，但分子与分子之间依靠Van der Waals力而结合成晶体。如固态的 N_2 , H_2 ,干冰（固态 CO_2 ）等都是分子晶体。范德华力是分子偶极矩之间的作用力，也包括非极性分子的瞬时偶极、诱导偶极之间的作用力。

Van der Waals结合相当弱，结合能较低，因此这类分子晶体的熔点很低（Kr: 117 K; Ar: 84 K）。它们的质地软，可以压缩，也不导电。



The three components that constitute van der Waals Forces

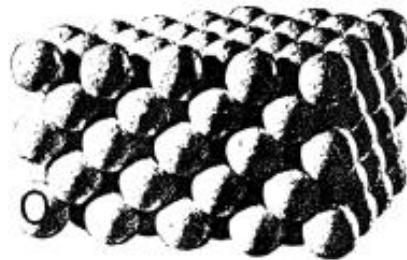
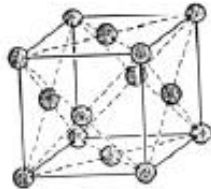
Interaction Component	Origin of Interactions	Equation
Keesom	Dipole-dipole	$w(r) = -\frac{u_1^2 u_2^2}{3(4\pi\epsilon_o \epsilon_r)^2 k_B T} \frac{1}{r^6}$
Debye	Dipole – induced dipole	$w(r) = -\frac{u^2 \alpha_o}{(4\pi\epsilon_o \epsilon_r)^2} \frac{1}{r^6}$
London (Dispersion)	Induced Dipole – Induced Dipole	$w(r) = -\frac{3}{2} \frac{\alpha_{o1} \alpha_{o2}}{(4\pi\epsilon_o)^2} \frac{I_1 I_2}{(I_1 + I_2)} \frac{1}{r^6}$

The London component is the most dominant.

$n = 6$ indicates van der Waals forces are short range

Inert Gas Elements
He, Ne, Ar, Kr, Xe

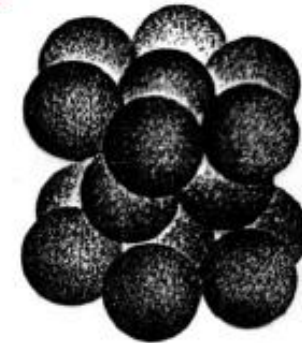
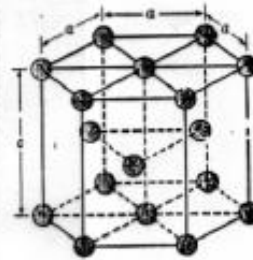
FCC (CCP)



Face Centered Cubic Lattice

Inert Gas Elements
He

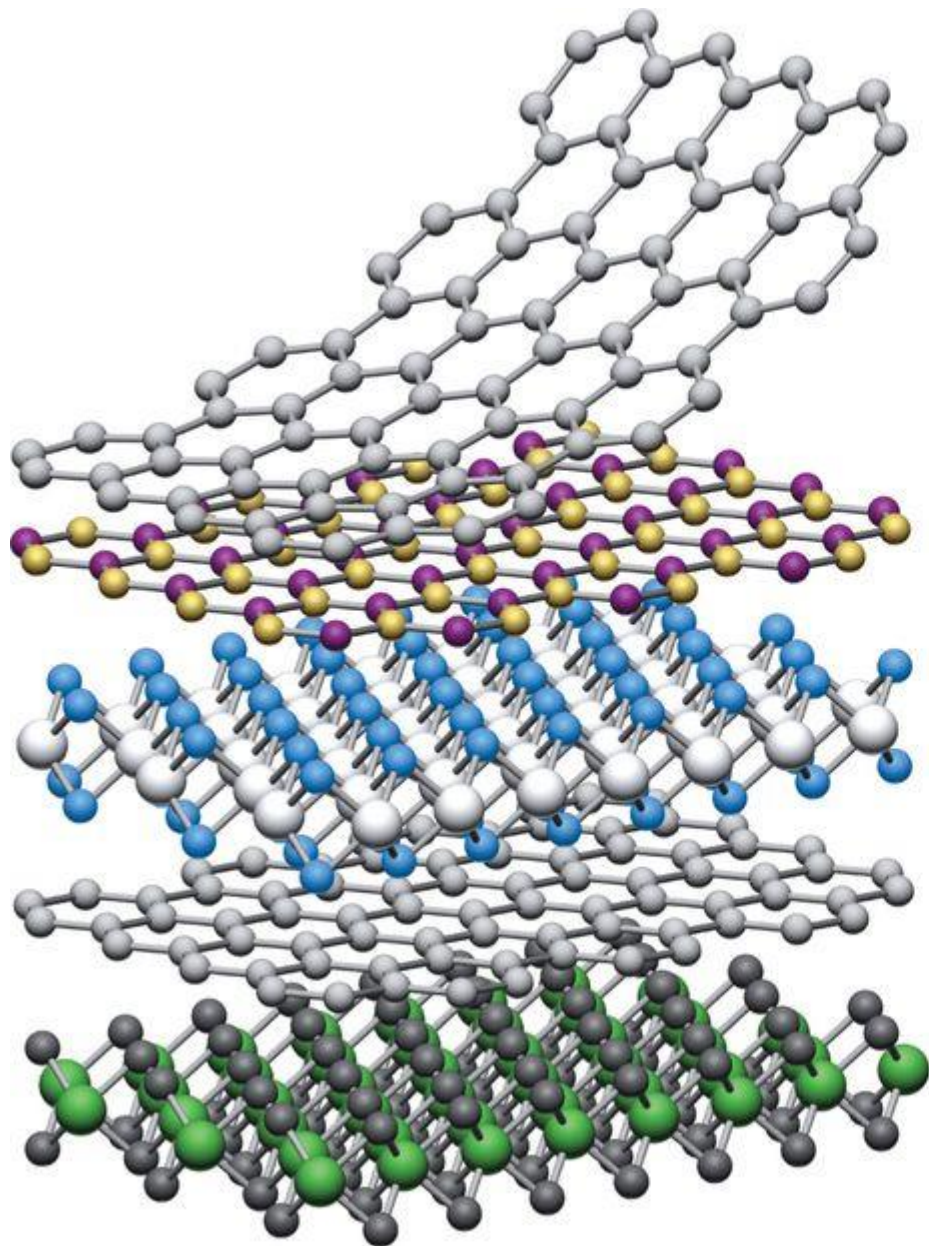
HCP

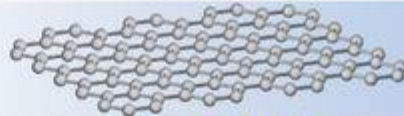

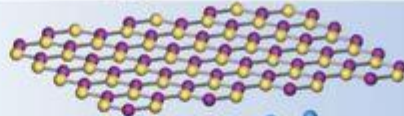

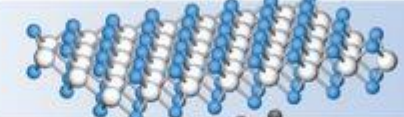

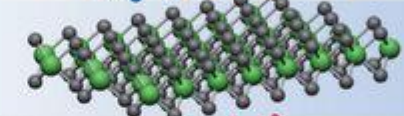

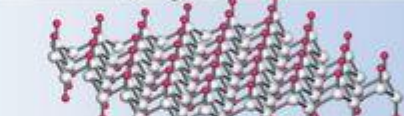



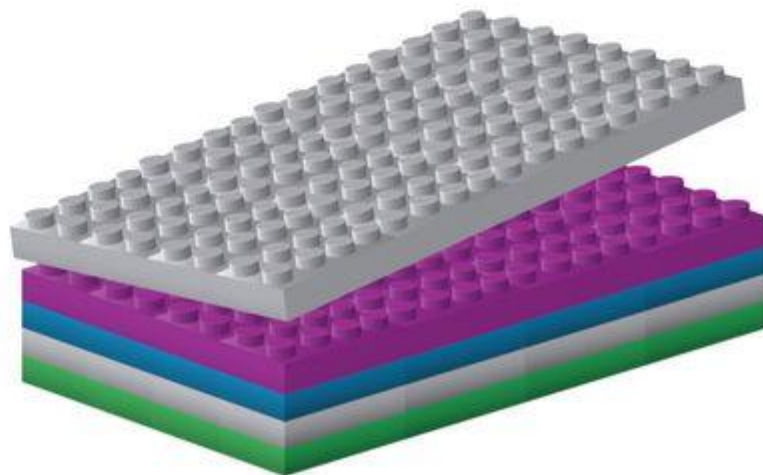
Hexagonal Lattices

<http://www.ae.iitm.ac.in/~sriram/as401/materials>

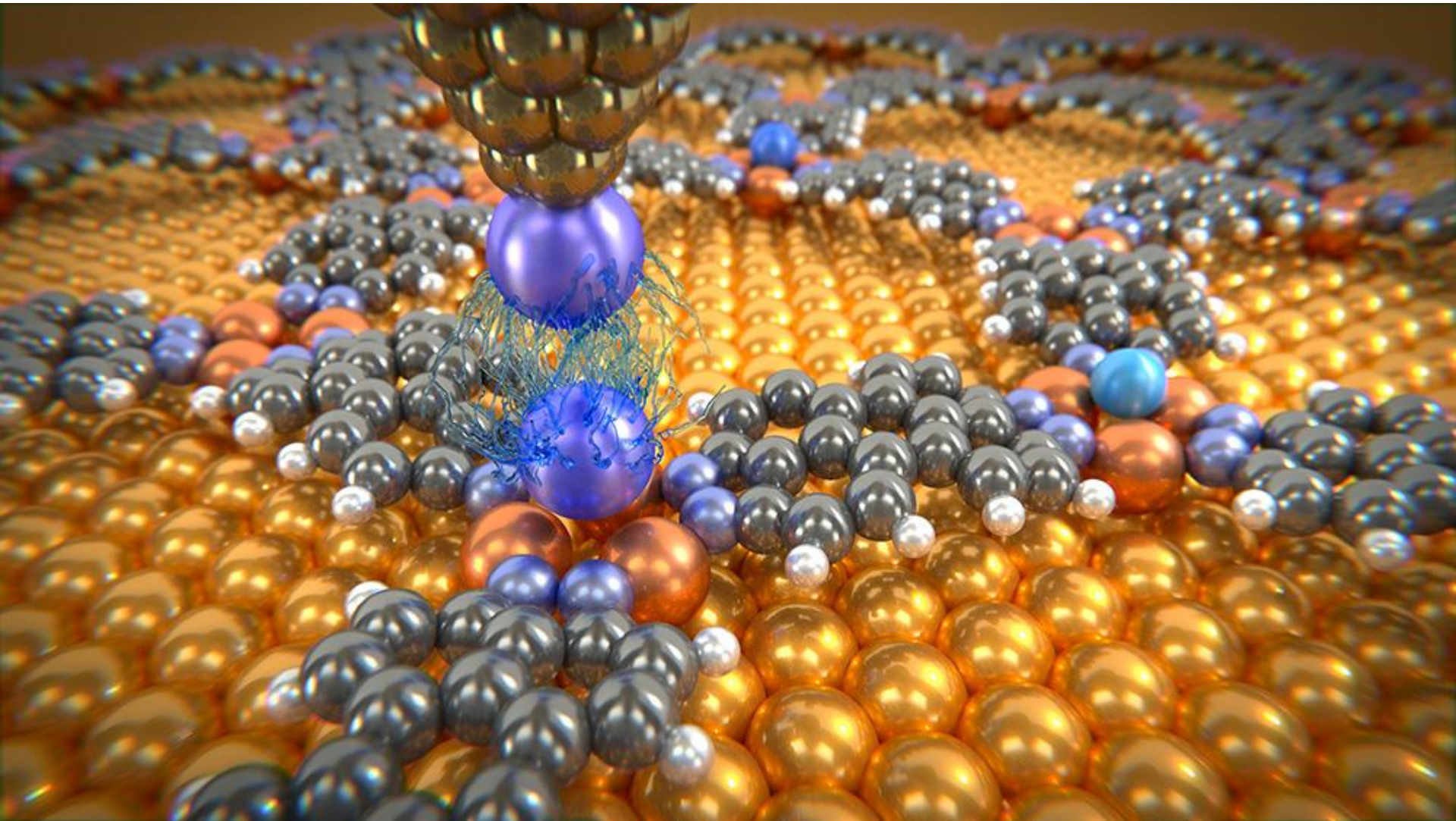
Van der Waals heterostructures



	Graphene	
	hBN	
	MoS ₂	
	WSe ₂	
	Fluorographene	



Atomic force microscopy

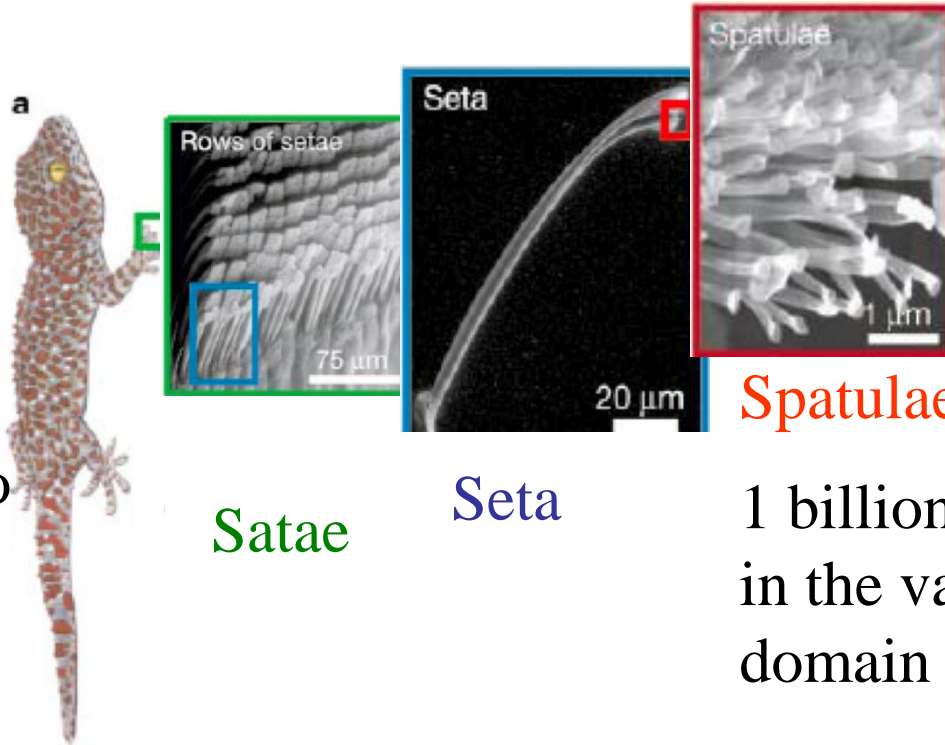


The case of the Gecko Walk!

$$W_{P-P} = \frac{A}{12\pi H^2} \longrightarrow W_{M-M} = -\frac{C}{r^6}$$



Check the Gecko
feet's
microstructure



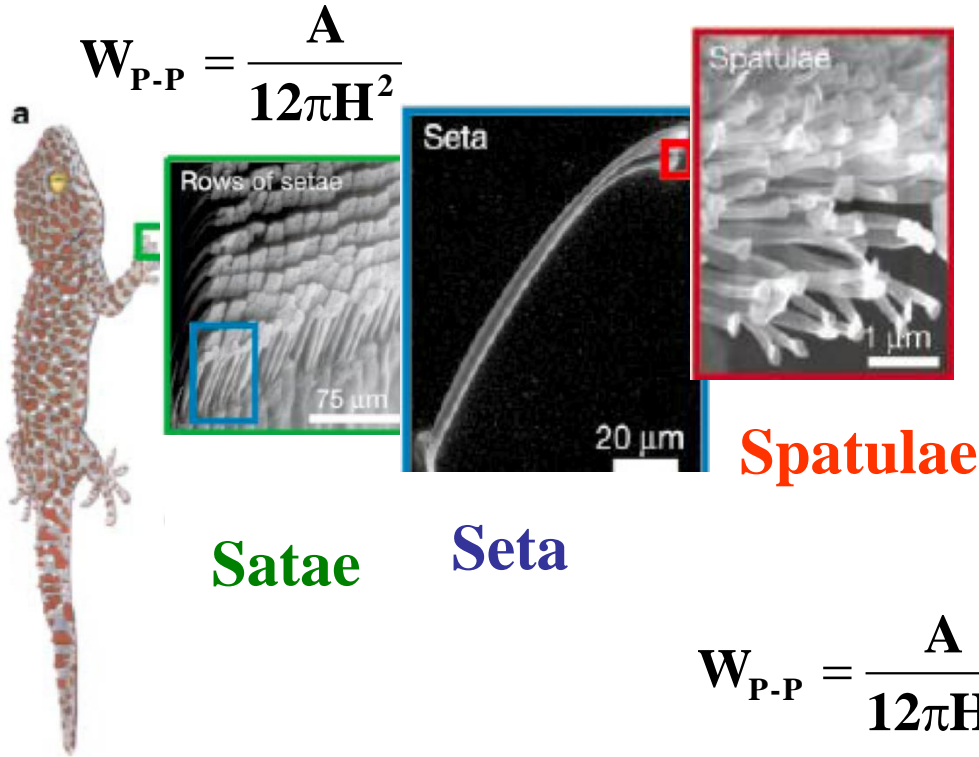
Satae

Seta

Spatulae

1 billion of them, all
in the van der Waals
domain

Feet microstructure enables the Gecko reach
van der Waals domains of attraction, hence
they scale walls with ease!



$$W_{M-M} = -\frac{C}{r^6}$$

$$W_{P-P} = \frac{A}{12\pi H^2}$$



Spiderman exists only in movies !

But Seriously, can we possibly make the Spiderman costume?

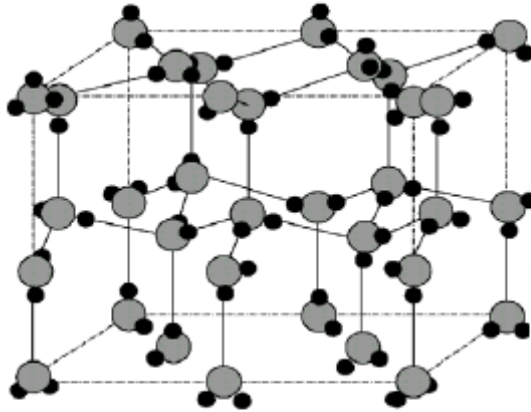
5. 氢键晶体:

氢键由氢原子与其他电负性较大的原子（如F、O等）或原子团而形成的。一个氢原子在与一个原子A键合的同时，由于电子对偏向A原子，使得氢原子变成一个带正电的质子，因此，还能与另外一个负电性很强的B原子相互作用，形成一个附加键，称作氢键。含有这种氢键的化合物就是氢键晶体。例如冰和铁电晶体磷酸二氢钾（ KH_2PO_4 ）等。

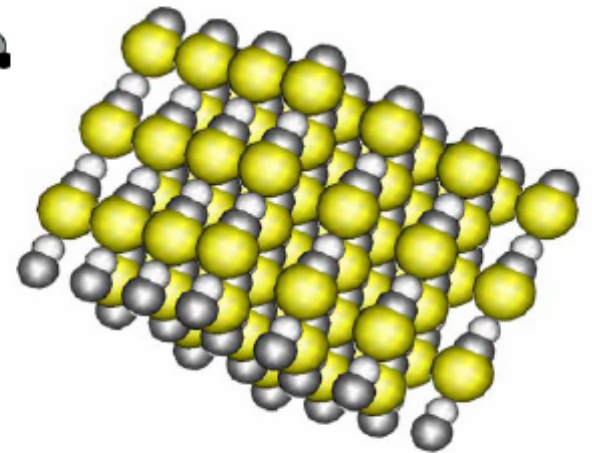
氢键晶体的结合能虽比离子晶体和共价晶体要低得多，但其作用仍不可忽略，比如含有氢键物质的熔点和沸点要比没有氢键的同类化合物要高。

Each oxygen atom in ice is bonded by strong O–H σ bonds with the two H atoms in the H_2O molecule and by weaker $H\cdots O$ hydrogen bonds to two H atoms in neighboring H_2O molecules.

The strengths of the two bonds in O–H \cdots O bonding units are quite different, with the much stronger O–H bond having an energy $E(O-H) \approx 4.8$ eV, while the much weaker $H\cdots O$ hydrogen bond has an energy $E(H\cdots O)$ of only about 0.4 eV.



Crystalline HCN



Crystal structure of ice (solid H_2O) illustrating hydrogen bonding and showing the disorder in the positions of the protons (H atoms).

- Hydrogen bonds are responsible for:
 - Protein Structure
 - Protein folding is a consequence of H-bonding.
 - DNA Transport of Genetic Information



DNA Double Helix-Held Together with H-Bonds

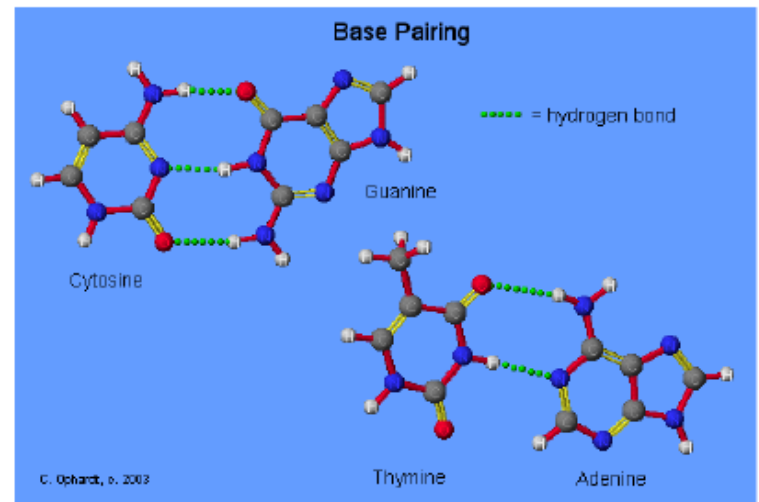
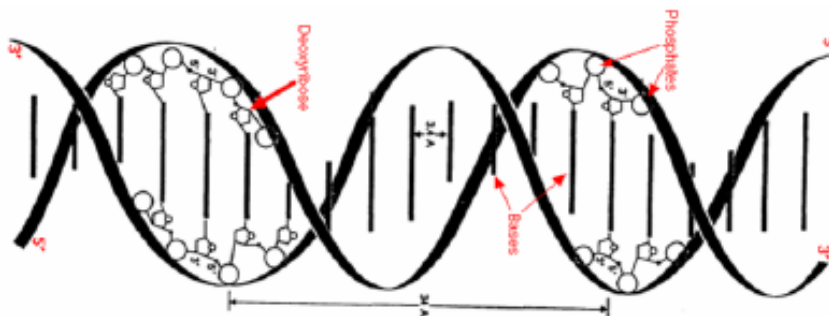


表 各种键的结合能

键合类型	结合能/(kcal/mol)
离子键	150~370
共价键	125~300
金属键	25~200
氢键	5~15
范德瓦耳斯键	<5

×0.043 eV

说明：该表取自朱建国等《固体物理学》p59

反映了不同键能的相对大小

以上分类的详细叙述见于固体化学等书，**实际晶体往往不是一种纯粹的化学键起作用，而是包含几种键型。**

Bond	Strength	Directionality	Localization
Ionic	+	-	+
Covalent	+	+	+
Metallic	+	-	-
Van der Waals	-	no	N/A
Hydrogen	-	yes	N/A

- 1. The final structure of solid is affected by strength, localization and directionality of bonds.***
- 2. Bonds in extended atomic solids form bands=molecular orbitals that belong to the solid as a whole.***
- 3. In extended atomic solids atoms may exhibit valences that do not appear in molecules.***

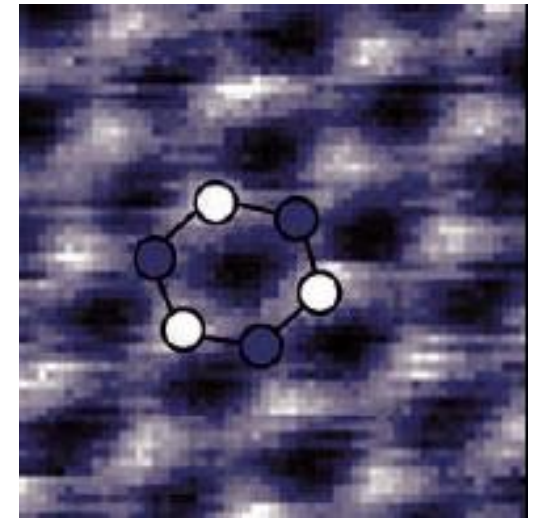
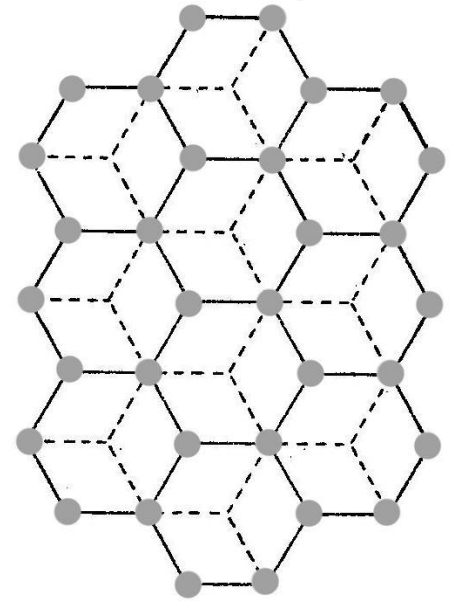
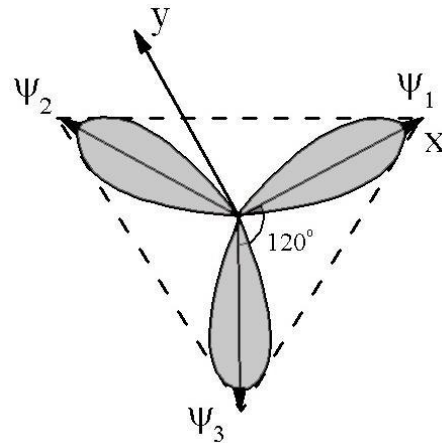
混合键

自然界的大多数晶体而言，它们的结合机制不是单一类型的，而是综合性的。

如石墨

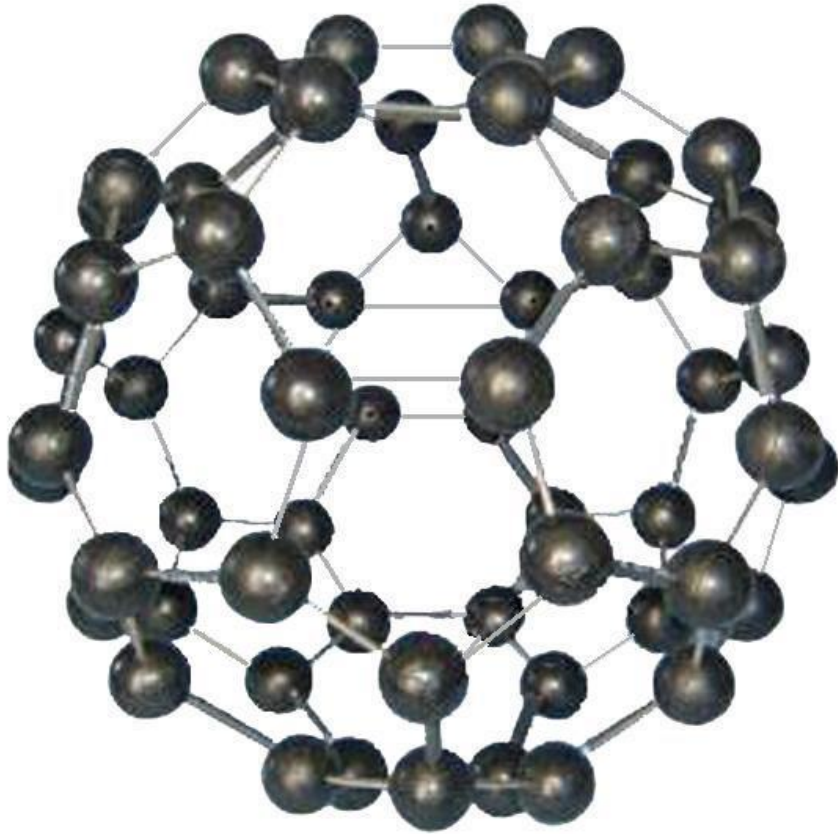
C: $1s^2 2s^2 2p^2$ \longrightarrow **S态与 P_x 、 P_y 组合**
 P_z 电子成金属键

$$\begin{cases} \psi_1 = \frac{1}{\sqrt{3}} (\varphi_{2s} + \sqrt{2}\varphi_{2p_x}) \\ \psi_2 = \frac{1}{\sqrt{6}} (\sqrt{2}\varphi_{2s} + \sqrt{3}\varphi_{2p_y} - \varphi_{2p_x}) \\ \psi_3 = \frac{1}{\sqrt{6}} (\sqrt{2}\varphi_{2s} - \sqrt{3}\varphi_{2p_y} - \varphi_{2p_x}) \end{cases}$$



特点：导电、柔软、容易滑移

C_{60} Bucky ball



五边形:

键角 108° , sp^3 杂化

六边形:

涉及部分 sp^2 杂化

六边形共棱:

sp^2 与 sp^3 杂化双键

六边形与五边形共棱:

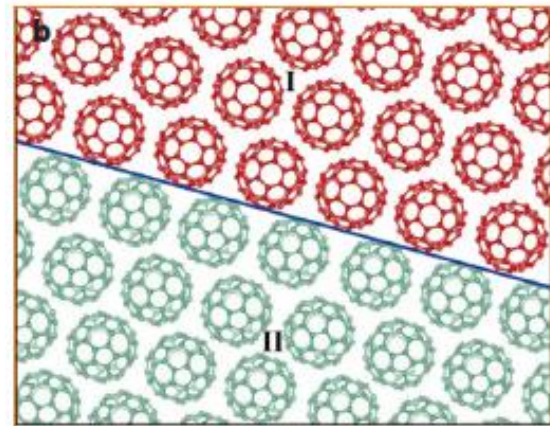
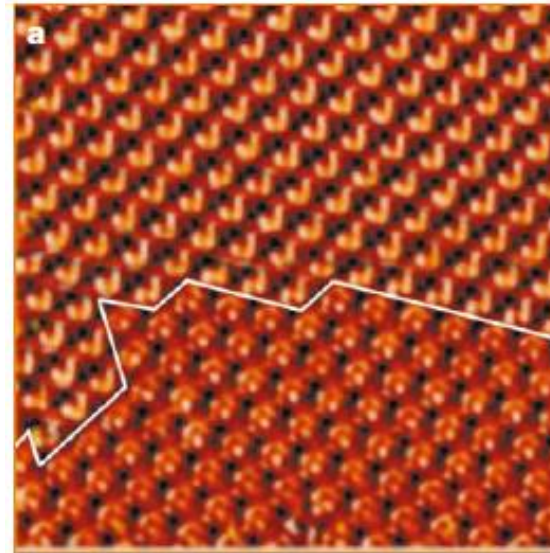
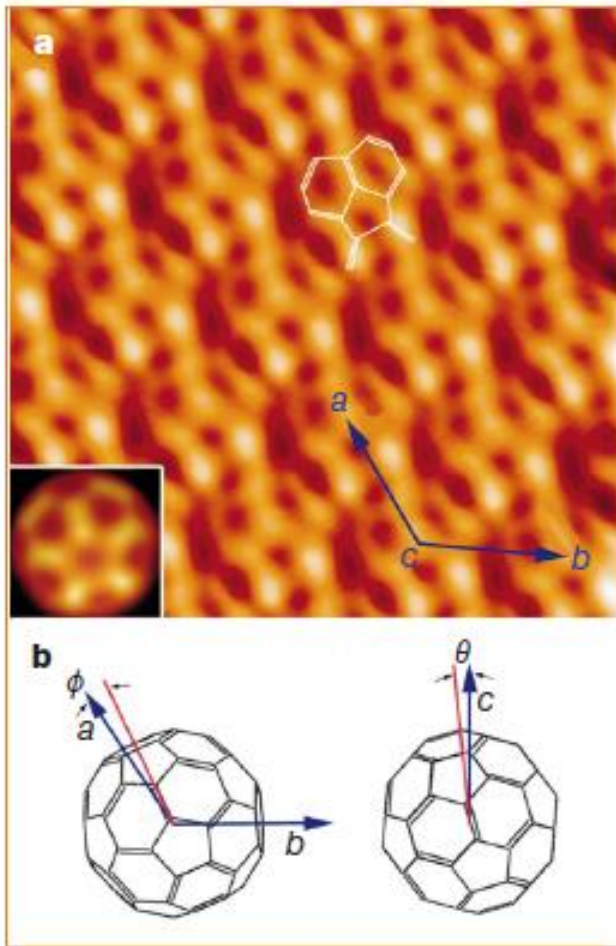
sp^3 杂化单键

1985, Rice University

R. F. Curl, H. W. Kroto, R.E. Smalley

1997 诺贝尔化学奖

硫醇分子表面的C₆₀ STM图像



J. G. Hou, et al., Nature, 409, (2001) 304


Kittel 《固体物理导论》 8版
p38,39,40,42,55分别收集了周期表中各元素的**内聚能、熔点、体积弹性模量、电离能和离子半径**的数值，很有参考意义。此外p15的**元素晶体结构**表，p16的**元素密度**值也都值得我们经常使用。这都是国内教材中不易寻找的资料。

四. 离子晶体的结合能

离子晶体中，任意

离子间的相互作用能可以写作： $u(r_{ij}) = \pm \frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \frac{b}{r_{ij}^n}$

库仑能 **泡利排斥能**



其中 e 为电子电荷， z_1 和 z_2 是两离子的价电子数。同性电荷离子之间相斥，取十号；异性电荷离子之间相吸，取一号。若晶体中正负离子总数为 N ，那么晶体的相互作用能为：

$$U = \frac{1}{2} N \sum_{i(\neq j)}^N \left(\pm \frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \frac{b}{r_{ij}^n} \right)$$

式中同性电荷取正值，
异性电荷取负值

取 $r_{ij} = a_i r$ r 是最近邻两离子间距离， a_i 是晶格结构决定的系数。

$$U = -\frac{1}{2} N \left[\frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \sum_{i(\neq j)}^N \left(\pm \frac{1}{a_i} \right) - \frac{1}{r^n} \sum_{i(\neq j)}^N \frac{b}{a_i^n} \right]$$

式中同性电荷取负值
异性电荷取正值

令： $\alpha = \sum_{i(\neq j)}^N (\pm \frac{1}{a_i})$ 式中同性电荷取负值
 异性电荷取正值 $B = \sum_{i(\neq j)}^N \frac{b}{a_i^n}$ 注意各书定义的差别，

它们都是只和晶体几何因素有关的常数，

其中 α 称作Madelung常数，可由晶格结构求得。

B 和 n 可由实验测定。

离子 晶体中的相互作用能：

$$U = -\frac{1}{2} N \left[\frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \alpha - \frac{B}{r^n} \right]$$

$$U = -\frac{1}{2} N \left[\frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \alpha - \frac{B}{r^n} \right]$$

α, B, n 之间不是独立的:

$$\left. \frac{dU}{dr} \right|_{r_0} = -\frac{1}{2} N \left(-\frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \alpha + \frac{nB}{r^{n+1}} \right) \Big|_{r_0} = 0$$

$$B = \frac{z_1 z_2 \alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 n} r_0^{n-1}$$
$$r_0 = \left(\frac{4\pi\epsilon_0 n B}{z_1 z_2 \alpha e^2} \right)^{\frac{1}{n-1}}$$

$$U_0 = -\frac{1}{2} N \frac{z_1 z_2 \alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n} \right)$$

晶体处于稳定态时的能量

弹性模量 K 和斥力系数 n 关系的证明:

$$U_0 = -\frac{1}{2} N \frac{z_1 z_2 \alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

根据定义 $K = V_0 \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_{V_0}$ 令: $V_0 = \gamma N r_0^3$

$$\frac{\partial U}{\partial V} = \frac{\partial U}{\partial r} \frac{\partial r}{\partial V} = \frac{\partial U}{\partial r} \frac{1}{3\gamma N r^2}$$

$$\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} = \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right) = \frac{1}{9\gamma^2 N^2 r^4} \frac{\partial^2 U}{\partial r^2} - \frac{2}{9\gamma^2 N^2 r^5} \frac{\partial U}{\partial r}$$

所以:

$$K = \frac{1}{9\gamma N r_0} \left(\frac{d^2 U}{dr^2} \right)_{r_0}$$

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

将 $B = \frac{z_1 z_2 \alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 n} r_0^{n-1}$ 代入能量表达式:

$$U = -\frac{1}{2} N \left[\frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \alpha - \frac{B}{r^n} \right]$$

故 $K = \frac{z_1 z_2 \alpha e^2}{72\pi\epsilon_0 \gamma r_0^4} (n-1)$

$$n = 1 + \frac{72\pi\epsilon_0 \gamma r_0^4}{z_1 z_2 \alpha e^2} K$$

K 由实验测定, α 、 γ 可由晶体结构算出, 因此可以确定 n , 进而确定 B

★若晶体结构已知，即可以算出马德隆常数 α ，

★离子间距 r_0 由衍射实验确定，

★可以通过测量体弹性模量 K 计算出 n 值。

因此**利用上述公式可以给出离子晶体结合能理论值。**

它与实验值的比较见黄昆书p55。比较可知，离子晶体相互作用能（结合能）的理论值与实验值符合得很好，这说明把离子晶体的相互作用看成是由以正负离子为单元，主要依靠离子间的库仑作用而结合是符合实际情况的。

引自方俊鑫书 p81

部分离子晶体的 K 和 n

晶体	NaCl	NaBr	NaI	KCl	ZnS
n	7.90	8.41	8.33	9.62	5.4
$K (10^{10} \text{N/m}^2)$	2.41	1.96	1.45	2.0	7.76

下表引自黄昆书 p55

	$U_{\text{实验}} (10^{-18} \text{J/pair})$	$U_{\text{理论}} (10^{-18} \text{J/pair})$
NaCl	-1.27	-1.25
NaBr	-1.21	-1.18
KCl	-1.15	-1.13
KBr	-1.10	-1.08
RbCl	-1.11	-1.10
RbBr	-1.06	-1.05

Madelung常数的计算——Evjen中性组合法

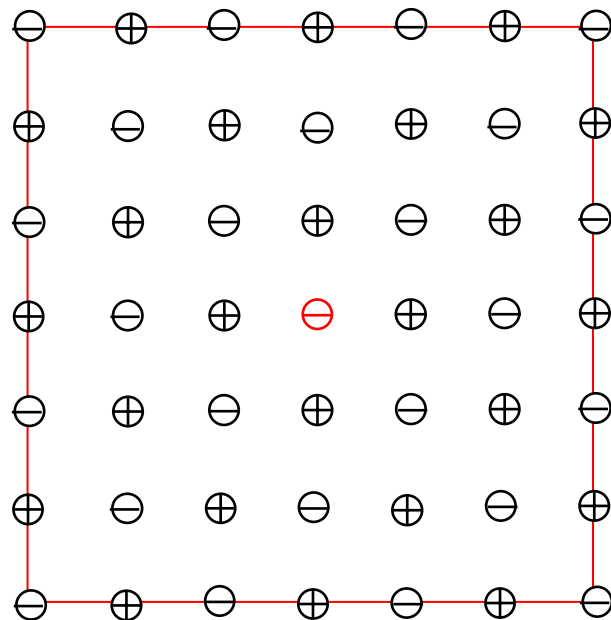
选取一个负离子为原点，用中性组合法来计算Madelung常数，可以得到快速收敛的效果。

以二维情况为例：

$$\alpha_1 = 4 \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{1} - 4 \cdot \frac{1}{4} \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \approx 1.293$$

$$\alpha_2 = 4 - 4 \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} - 4 \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} + 8 \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{\sqrt{5}} - 4 \cdot \frac{1}{4} \cdot \frac{1}{2\sqrt{2}} \approx 1.607$$

$$\alpha_3 \approx 1.6105$$

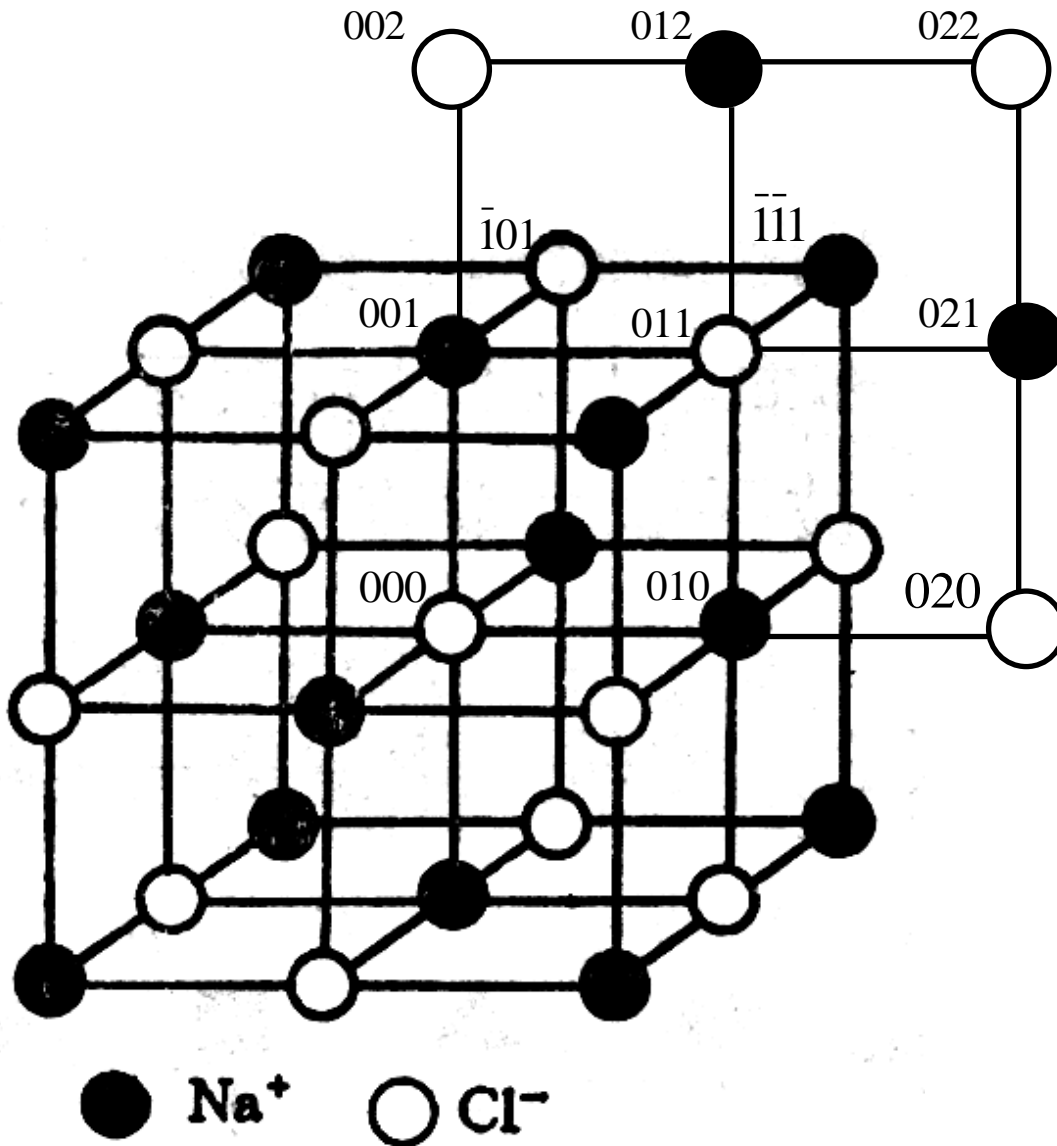


$$\alpha = \sum_{i(\neq j)}^N \left(\pm \frac{1}{a_i} \right)$$

式中同性电荷取负值
异性电荷取正值

NaCl结构Madelung常数的计算:

参考二维做法，一层一层计算，逐步扩大，收敛很快。



对于cubic crystal,
fraction:
面 $1/2$, 边 $1/4$, 角 $1/8$

原子坐标	相同个数	距离	对势能的贡献
100	6	1	+6.00
110	12	$\sqrt{2}$	$-12/\sqrt{2} = -8.485$
111	8	$\sqrt{3}$	$8/\sqrt{3} = +4.600$
200	6	$\sqrt{4}$	$-6/\sqrt{4} = -3.000$
210	24	$\sqrt{5}$	$24/\sqrt{5} = +10.730$
211	24	$\sqrt{6}$	$-24/\sqrt{6} = -9.800$
220	12	$\sqrt{8}$	$-12/\sqrt{8} = -4.244$
221	24	$\sqrt{9}$	$24/\sqrt{9} = +8.000$
222	8	$\sqrt{12}$	$-8/\sqrt{12} = -2.310$

一个晶胞范围内和加倍范围后的数值：

$$\frac{6.0}{2} - \frac{8.485}{4} + \frac{4.62}{8} = 1.456$$

$$6.0 - 8.485 + 4.62 - \frac{3}{2} + \frac{10.73}{2} - \frac{9.8}{2} - \frac{4.244}{4} + \frac{8.0}{4} - \frac{2.31}{8} = 1.751$$

结构	α
氯化钠 (NaCl)	1.747565
氯化铯 (CsCl)	1.762675
闪锌矿 (立方 ZnS)	1.6381
纤锌矿 (六方 ZnS)	1.641
萤石 (CaF ₂)	5.039
金红石 (TiO ₂)	4.816

五. 分子晶体的结合能:

通过分析分子晶体的作用力特点（见Kittel 8版p43，黄昆书p69），
可以给出其原子对之间的相互作用势：
$$u(r) = -\frac{a}{r^6} + \frac{b}{r^{12}}$$

也可表示为如下形式：
$$u(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$
（只适用于单原子分子）

后者，通常称作Lennard-Jones 势。两种表达式中系数间的

关系是： $a = 4\varepsilon\sigma^6, b = 4\varepsilon\sigma^{12}$ ， 或：
$$\sigma = \left(\frac{b}{a} \right)^{\frac{1}{6}}, \varepsilon = \frac{a^2}{4b}$$

惰性气体分子晶体（不包括固体氦）是最简单的分子晶体，
上述讨论就从两个惰性气体原子间的相互作用开始：

设晶体中有 N 个饱和原子或饱和分子，则晶体的相互作用能为

$$U = \frac{N}{2} \sum_{i(\neq j)}^N \left\{ 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_i} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_i} \right)^6 \right] \right\}$$

设最近邻两饱和原子间的距离为 r ，令 $r_i = a_i r$ 有

$$U(r) = 2N\varepsilon \left[A_{12} \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - A_6 \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

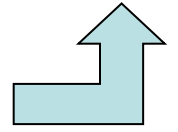
其中 $A_{12} = \sum_{i(\neq j)} \frac{1}{a_i^{12}}$ $A_6 = \sum_{i(\neq j)} \frac{1}{a_i^6}$ 均为只与晶体结构有关的常数

表 2-7 三种立方布拉伐晶格的晶格求和

	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

由： $\left. \frac{\partial U(r)}{\partial r} \right|_{r_0} = 0$ 可以得到平衡时原子间距： $r_0 = \sigma \left(\frac{2A_{12}}{A_6} \right)^{\frac{1}{6}} \approx 1.09\sigma$

很多分子晶体具有面心立方结构，代入相关数据，有：



由此看出系数 σ 可以度量原子实相互排斥的半径。

将 r_0 值带回能量公式，

平衡态时的能量值为： $U(r_0) = -N\varepsilon \cdot \frac{A_6^2}{2A_{12}}$

同样代入fcc结构数据，每个原子的平均能量是：

$$u_0 = \frac{U(r_0)}{N} = -8.6\varepsilon \quad \varepsilon \text{ 是可以反映结合能大小的量}$$

还可以求出体弹性模量：

$$K = V \frac{d^2U}{dV^2} = \frac{4\varepsilon A_6^{\frac{5}{2}}}{\sqrt{2}\gamma\sigma^3 A_{12}^{\frac{3}{2}}} \approx \frac{75\varepsilon}{\sigma^3} \quad \text{fcc: } \gamma = 1/\sqrt{2}$$

对于fcc，将所对应的 γ 、 A_6 和 A_{12} 代入以上各式可得：

$$r_0 = 1.09\sigma \quad , \quad U_0 = -8.6N\varepsilon \quad , \quad K = \frac{75\varepsilon}{\sigma^3}$$

测出 r_0 ，可得 σ ，再测出 κ ，即可得 ε

再根据以上各式计算出 r_0 、 U_0 和 K 的理论值，然后再与实验值比较（黄昆书p70）。比较可知，Xe的结合能的理论值与实验值符合得相当好，随着原子量的减小，结合能的理论值大于实验值越来越明显，而Ne的偏差最大。这是由于原子的零点振动造成的。D. N. Bernards考虑了零点振动能的修正，Ne、Ar和Kr的结合能将分别减少28%、10%和6%。若考虑了零点振动能的修正，则理论与实验符合得相当好。这表明这个**理论对于分子晶体也是相当成功的**。

注：惰性气体固体除去氦(hcp)外，都是fcc结构。

以上参考顾秉林书p193-197

惰性气体元素的固体结合能

	$u_{\text{实验}} \text{ (eV/atom)}$	$u_{\text{理论}} \text{ (eV/atom)}$
Ne	-0.02	-0.027 (-0.019)
Ar	-0.08	-0.089 (-0.080)
Kr	-0.11	-0.120 (-0.113)
Xe	-0.17	-0.172

摘自黄昆书p70

六. 共价晶体和金属结合能的计算远比离子晶体结合能的计算要复杂的多, 需要许多量子力学知识。上世纪70年代以后发展了**局域密度泛函理论**, 在这个理论基础上对各类半导体和金属材料结合能、晶格常数、体弹性模量进行了计算, 与实验结果符合的很好。这些已经很难在我们课程里做介绍了。

共价晶体结合能的计算结果与实验的比较

		晶格常数	结合能	体积弹性模量
C	计算值	3.603Å	7.58 eV/原子	4.33×10^{11} Pa
	实验值	3.567Å	7.37 eV/原子	4.43×10^{11} Pa
	%误差	1%	3%	-2%
Si	计算值	5.451Å	4.67 eV/原子	0.98×10^{11} Pa
	实验值	5.429Å	4.63 eV/原子	0.99×10^{11} Pa
	%误差	0.4%	1%	-1%
Ge	计算值	5.655Å	4.02 eV/原子	0.73×10^{11} Pa
	实验值	5.652Å	3.85 eV/原子	0.77×10^{11} Pa
	%误差	0.2%	4%	-5%

典型金属的结合能、晶格常数和体积弹性模量

材 料	结合能/(Ry/原子)		晶格常数/原子单位		体积弹性模量/ 10^{11} Pa	
	实 验	理 论	实 验	理 论	实 验	理 论
Li	0.122	0.121	6.60	6.40	0.132	0.148
Be	0.244	0.294	6.02	5.93	1.15	1.35
Na	0.083	0.081	7.98	7.69	0.085	0.090
Mg	0.112	0.121	8.46	8.42	0.369	0.405
Al	0.244	0.282	4.60	7.59	0.880	0.801
K	0.069	0.066	9.90	9.57	0.040	0.044
Ca	0.134	0.164	10.52	10.0	0.152	0.167
Cu	0.257	0.309	6.81	6.79	1.42	1.58

上述两表充分反映了近年来密度泛函理论的发展。其主要贡献者Kohn获1998年Nobel化学奖。

引自朱建国等《固体物理学》(2005) p50,52。

2.2 元素和化合物晶体结合的规律性

一. 结合规律分析:

参见黄昆书 2.5 节 (p71)

电离能: 使电中性原子失去一个电子所需的能量

亲和能: 一个电中性原子获得一个电子成为负离子所放出的能量

中性原子 + $(-e) \longrightarrow$ 负离子 **亲和能**

正离子 + $(-e) \longrightarrow$ 中性原子 **电离能**

晶体中的原子以那种方式结合, 除了受温度、压力等外界条件外, 主要取决于组成晶体原子的束缚或得到电子的能力——原子的电负性 (**electronegativity**), 它是用来综合标志原子得失电子能力的物理量。

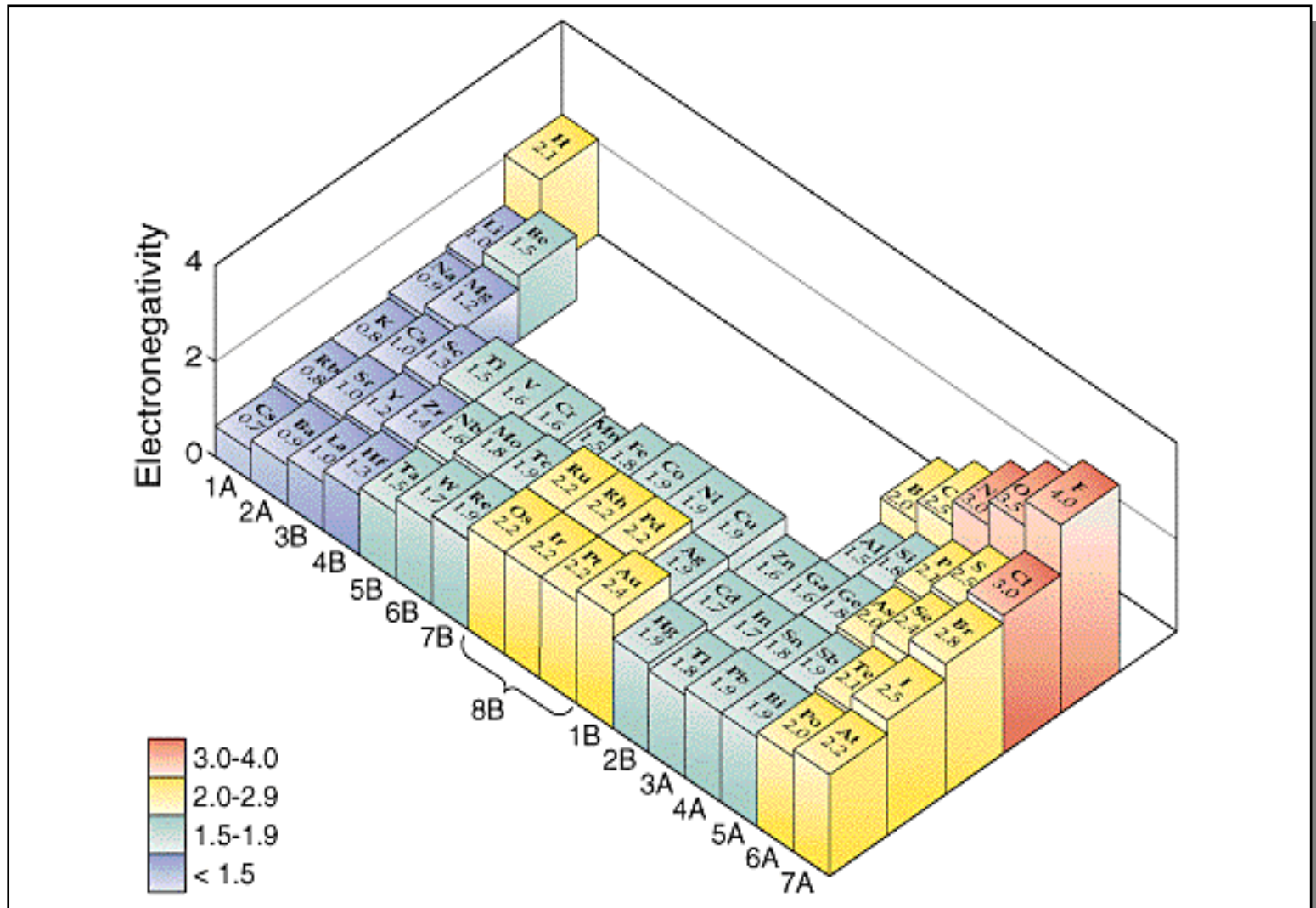
马利肯(Mulliken)定义:

$$\text{原子电负性} = 0.18 (\text{电离能} + \text{电子亲和能})$$

其数值见下表，一个普遍的规律是周期表中同一周期的原子电负性从左到右不断加强，周期表由上到下，电负性逐渐减弱。

上面的系数0.18只是为了使Li的电负性为1。电负性有不同定义，除去马利肯的定义外，还有鲍林（Pauling）和菲利普（Phillips）等定义方式，其数值不尽相同。

The Pauling scale of electronegativity



部分原子的核外电子排布规律

引自朱建国一书

序 数	元 素	K			L			M			电 离 能 /eV	电 负 性 /eV	序 数	元 素	K			L			M			N				电 离 能 /eV	电 负 性 /eV
		1s	2s	2p	3s	3p	3d	1s	2s	2p					3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f								
1	H	1								13.6	2.1	19	K	2	2	6	2	6				1				4.34	0.8		
2	He	2								24.6		20	Ca	2	2	6	2	6				2				6.11	1.0		
3	Li	2	1							5.39	1.0	21	Sc	2	2	6	2	6	1	2					6.54	1.3			
4	Be	2	2							9.32	1.5	22	Ti	2	2	6	2	6	2	2					6.82	1.6			
5	B	2	2	1						8.30	2.0	23	V	2	2	6	2	6	3	2					6.74	1.9(5 ⁺)			
6	C	2	2	2						11.3	2.5	24	Cr	2	2	6	2	6	5	1					6.77	2.2(4 ⁺)			
7	N	2	2	3						14.5	3.0	25	Mn	2	2	6	2	6	5	2					7.43	1.5(4 ⁺)			
8	O	2	2	4						13.6	3.5	26	Fe	2	2	6	2	6	6	2					7.87	1.8(3 ⁺)			
9	F	2	2	5						17.4	4.0	27	Co	2	2	6	2	6	7	2					7.86	1.7			
10	Ne	2	2	6						21.6		28	Ni	2	2	6	2	6	8	2					7.64	1.8			
11	Na	2	2	6	1					5.14	0.9	29	Cu	2	2	6	2	6	10	1					7.73	2.0(2 ⁺)			
12	Mg	2	2	6	2					7.65	1.2	30	Zn	2	2	6	2	6	10	2					9.39	1.5			
13	Al	2	2	6	2	1				5.99	1.5	31	Ga	2	2	6	2	6	10	2	1				6.00	1.5			
14	Si	2	2	6	2	2				8.15	1.8	32	Ge	2	2	6	2	6	10	2	2				7.90	1.8			
15	P	2	2	6	2	3				10.5	2.1	33	As	2	2	6	2	6	10	2	3				9.81	2.0			
16	S	2	2	6	2	4				10.4	2.5	34	Se	2	2	6	2	6	10	2	4				9.75	2.4			
17	Cl	2	2	6	2	5				13.0	3.0	35	Br	2	2	6	2	6	10	2	5				11.8	2.8			
18	Ar	2	2	6	2	6				15.8		36	Kr	2	2	6	2	6	10	2	6				14.0				

离能

资料来源：National Bureau of Standards Circular 467)。

								He
								24.58
								78.98
			B	C	N	O	F	Ne
			8.30	11.26	14.54	13.61	17.42	21.56
			33.45	35.64	44.14	48.76	52.40	62.63
			Al	Si	P	S	Cl	Ar
			5.98	8.15	10.55	10.36	13.01	15.76
			24.80	24.49	30.20	34.0	36.81	43.38
i	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
63	7.72	9.39	6.00	7.88	9.81	9.75	11.84	14.00
5.78	27.93	27.35	26.51	23.81	30.0	31.2	33.4	38.56
d	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
33	7.57	8.99	5.78	7.34	8.64	9.01	10.45	12.13
7.75	29.05	25.89	24.64	21.97	25.1	27.6	29.54	33.3
t	Au	Hg	Pt	Pb	Bi	Po	At	Rn
96	9.22	10.43	6.11	7.41	7.29	8.43		10.74
7.52	29.7	29.18	26.53	22.44	23.97			

引自Kittel 一书 p42,
是电离能数据。

Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
6.16	6.74	6.82				6.2	5.0
Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

从中可以看到一些晶体结合的规律：

★ 碱金属电负性最低，最易失去电子，所以形成金属。

★ **IV—VI**族元素具有较强的电负性，它们束缚电子比较牢固，获得电子的能力也强，最易形成共价键，**IV**族元素是典型的共价晶体，它们按**C, Si, Ge, Sn, Pb**的顺序，电负性不断减弱，金刚石的电负性最大、共价性最强，**Pb**的电负性最弱，已是金属键结合，中间的**Si, Ge**是典型的半导体。

★ 周期表左右两端元素电负性差别大，所以 **I—VII**元素最易形成离子化合物，例如**NaCl, CsCl**等。

随着**II—VI, III—V**族元素之间电负性差别的减小，它们之间的化合物由离子性化合物逐渐过渡到共价性化合物，所以**AlP, GaAs, InSb**等都具有类似金刚石结构的闪锌矿结构，也是半导体材料。

★ 黄昆书中相关数值不够完整，可以参见上面表格。

这节内容虽简单，但其知识在材料制备中十分有用。

二. 离子半径:

参考Kittel书p54

在晶体生长和材料制备过程中，经常需要寻找替代和参杂原子，选择替代原子不仅要考虑它的价数，还必须考虑离子的尺寸。因此离子半径（自洽半径）是一个重要的物理量。（严格来说，电子的状态要用波函数表示，因而无法用一严格的刚性球的边界来限制，引入半径的概念是为了在讨论和预测原子间距时方便）

原子半径主要由核外电子云来决定，当原子形成晶体后，其电子云的分布已经不同于自由原子状态，而且同一原子在不同的晶体结构中会有不同的电子云分布，因此只能分别给出金属半径，共价半径，离子半径，和范德瓦尔斯半径等。

X射线衍射可以很准确的测出两个原子之间的距离(精度 10^{-5}), 但无法判定它们各自的半径。金属半径可以定义为两核距离的一半；离子晶体中，正负离子半径一般不相等，通常采用 Goldschmidt 和 Pauling 方法定义。

表 2.6

部分原子和离子半径

(单位: Å)

元素	共价半径	金属半径	离子半径
H	0.37	—	(-1)2.08
He	—	—	—
Li	1.23	1.52	(+1)0.6
Be	0.89	1.12	(+2)0.31
B	0.80	—	(+3)0.20
C	0.77	—	(+4)0.15 (-4)2.60
N	0.74	—	(+5)0.11 (-3)1.71
O	0.74	—	(+6)0.09 (-2)1.40
F	0.72	—	(+7)0.07 (-1)1.36
Ne	—	—	—
Na	1.57	1.86	(+1)0.95
Mg	1.36	1.60	(+2)0.65
Al	1.25	1.43	(+3)0.50
Si	1.17	—	(+4)0.41 (-4)2.71
P	1.10	—	(+5)0.34 (-3)2.12
S	1.04	—	(+6)0.29 (-2)1.84
Cl	0.99	—	(+7)0.26 (-1)1.81
Ar	—	—	—
K	2.03	2.31	(+1)1.33
Ca	1.74	1.97	(+2)0.99
Sc	1.44	1.60	(+3)0.81
Ti	1.32	1.46	(+4)0.68 (+2)0.90
V	1.22	1.31	(+5)0.59 (+3)0.74
Cr	1.17	1.25	(+6)0.52 (+3)0.69
Mn	1.17	1.29	(+7)0.46 (+2)0.80
Fe	1.16	1.26	(+2)0.76 (+3)0.64
Co	1.16	1.25	(+2)0.78 (+3)0.63

见王矜奉
《固体物理教程》
P74

Table of atomic and ionic radii. As a general rule, the fewer the number of electron the smaller the ionic radius. Also, group 1 elements will generally be the largest and group VII the smallest.

1A		2A		3A					4A					5A					6A					7A				
Li 152		Be 111		B 80					C 77					N 75					O 73					F 71				
59 Li ⁺		31 Be ²⁺		20 B ³⁺					15 C ⁴⁺					N ³⁻ 171					O ²⁻ 140					F ⁻ 133				
Na 186		Mg 160		Al 143					Si 118					P 110					S 103					Cl 99				
99 Na ⁺		65 Mg ²⁺		50 Al ³⁺					42 Si ⁴⁺					P ³⁻ 212					S ²⁻ 184					Cl ⁻ 181				
K 227		Ca 197		Ga 122					Ge 123					As 125					Se 116					Br 114				
K ⁺ 138		99 Ca ²⁺		62 Ga ³⁺					69 As ³⁺					Se ²⁻ 198					Br ⁻ 196									
Rb 248		Sr 215		In 163					Sn 141					Sb 145					Te 143					I 133				
Rb ⁺ 148		113 Sr ²⁺		92 In ³⁺					93 Sn ²⁺					89 Sb ³⁺					Te ²⁻ 221					I ⁻ 220				
Cs 265		Ba 217		Tl 170					Pb 175					Bi 155														
Cs ⁺ 169		135 Ba ²⁺		149 Tl ⁺					132 Pb ²⁺					96 Bi ³⁺														
3B			4B			5B			6B			7B			8B				1B		2B							
Sc 161			Ti 145			V 132			Cr 125			Mn 124			Fe 124				Co 125		Ni 125		Cu 128		Zn 133			
83 Sc ³⁺			80 Ti ²⁺			72 V ²⁺			84 Cr ²⁺			91 Mn ²⁺			82 Fe ²⁺				82 Co ²⁺		78 Ni ²⁺		96 Cu ⁺		83 Zn ²⁺			
									Cr ³⁺ 64						Fe ³⁺ 67				Co ³⁺ 64				Cu ²⁺ 72					

Units are picometers (1 pm = 10⁻¹² m). (1 Å = 10⁻¹⁰ m)

离子半径

Group 1A		Group 2A		Group 3A		Group 6A		Group 7A	
Li ⁺	Li	Be ²⁺	Be	B ³⁺	B	O	O ²⁻	F	F ⁻
0.68	1.52	0.31	1.13	0.23	0.88	0.73	1.40	0.71	1.33
Na ⁺	Na	Mg ²⁺	Mg	Al ³⁺	Al	S	S ²⁻	Cl	Cl ⁻
0.97	1.86	0.66	1.60	0.51	1.43	1.04	1.84	0.99	1.81
K ⁺	K	Ca ²⁺	Ca	Ga ³⁺	Ga	Se	Se ²⁻	Br	Br ⁻
1.33	2.27	0.99	1.97	0.62	1.22	1.17	1.98	1.14	1.96
Rb ⁺	Rb	Sr ²⁺	Sr	In ³⁺	In	Te	Te ²⁻	I	I ⁻
1.47	2.47	1.13	2.15	0.81	1.63	1.43	2.21	1.33	2.20

表 9 原子和离子的半径

(表中数值为近似值, 单位 $1\text{\AA}=10^{-10}\text{m}$; 原始文献请参见 W. B. Pearson, Crystal chemistry and p

H 2.08											
Li 0.68	Be 0.35										
1.56	1.13										
Na 0.97	Mg 0.65										
1.91	1.60										
←————— 离子在惰性气体(满壳层)组态下的标准半径 —————→ ←————— 在四面体共价键中的原子半径 —————→ ←————— 在十二配位金属中的离子半径 —————→											
K 1.33	Ca 0.99	Sc 0.81	Ti 0.68	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu 1.35	Zn 1.31
2.38	1.98	1.64	1.46	1.35	1.28	1.26	1.27	1.25	1.25	1.28	1.39
Rb 1.48	Sr 1.13	Y 0.93	Zr 0.80	Nb 0.67	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag 1.26	Cd 0.97
2.55	2.15	1.80	1.60	1.47	1.40	1.36	1.34	1.35	1.38	1.45	1.57
Cs 1.67	Ba 1.35	La 1.15	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au 1.37	Hg 1.10
2.73	2.24	1.88	1.58	1.47	1.41	1.38	1.35	1.36	1.39	1.44	1.57
Fr 1.75	Ra 1.37	Ac 1.11									
			Ce 1.01	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu 2.04 ²⁺ 1.80 ³⁺	Gd 1.80	Tb 1.78	Dy 1.71-1.82
			1.71-1.82	1.83	1.82	1.81	1.80	1.80	1.80	1.78	1.71-1.82
			Th 0.99	Pa 0.90	U 0.83	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf
			1.80	1.63	1.56	1.56	1.58-1.64	1.81			

emistry and physics of metals and alloys, Wiley, 1972)。

							He	
		B	C	N	O	F	Ne	
		0.23	0.15	1.71	1.40	1.36	1.58	
		0.88	0.77	0.70	0.66	0.64		
		0.98	0.92					
		Al	Si	P	S	Cl	Ar	
		0.50	0.41	2.12	1.84	1.81	1.88	
		1.26	1.17	1.10	1.04	0.99		
		1.43	1.32					
		Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
		0.74	0.62	0.53	2.22	1.98	1.95	2.00
		1.31	1.26	1.22	1.18	1.14	1.11	
		1.39	1.41	1.37	1.39			
		Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
		0.97	0.81	0.71	2.45	2.21	2.16	2.17
		1.48	1.44	1.40	1.36	1.32	1.28	
		1.57	1.66	1.55	1.59			
		Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
		1.10	0.95	0.84				
		1.48						
		1.57	1.72	1.75	1.70	1.76		

Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
					1.94 ²⁺	
1.78	1.77	1.77	1.76	1.75	1.74 ³⁺	
Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

该表摘自Kittel 书p55

2.3 弹性应变和弹性波在晶体中的传播

一. 晶体的弹性应变

二. 膨胀率、体弹性模量、压缩率

三. 弹性波在晶体中的传播

一. 晶体的弹性应变:

在处理固体的弹性问题时，常忽略固体是离散原子的集合，而当作连续介质处理，在弹性波波长大于 10^{-8} 米的情形，显然这种近似是允许的。

以下讨论**限于胡克定律适用的范围**，即固体应变与应力成正比的范围内。先给出相关定义：

固体结构由 6 个晶胞参数确定， $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$

若发生一个**小的均匀形变**，可以假定晶体的每个原胞都将以同样的方式发生形变，因此也可以用 6 个参数表述固体的形变。

固体形变的背景知识：

固体的形变有线度变化和体积变化之分，大多数情况下，体积变化也伴随着形状变化。固体的形变可以由外力引起，也可能是温度所致。

形变时固体的原子从初始的平衡位置移到一个新位置，必然会受到原子之间相互作用力的反抗，从而在固体内部产生弹性恢复力，它与作用到物体上的外力相抗衡。**弹性形变指引起形变的力消失或停止后，形变立即消失、点阵中的离子可逆地回到初始的平衡位置的情况。**

应变：固体的形变不能用质点的位移来表示，只能用质点的相对位移来表示，量度的是单位形变，它等于绝对形变与原始值之比，称应变。应变是无量纲数。

应力：是指固体受到外力时，内部产生的抵抗形变的弹性回复力。量度是作用到单位面积上的力。

在晶体中应变和应力都应该是一个对称的二级张量：

应变张量：

$$\vec{\epsilon} = \begin{pmatrix} \epsilon_{xx} & \epsilon_{xy} & \epsilon_{xz} \\ \epsilon_{yx} & \epsilon_{yy} & \epsilon_{yz} \\ \epsilon_{zx} & \epsilon_{zy} & \epsilon_{zz} \end{pmatrix}$$

考虑到 $\epsilon_{xy} = \epsilon_{yx}, \epsilon_{xz} = \epsilon_{zx}, \epsilon_{yz} = \epsilon_{zy}$

因此只有6个独立变量：

$$\epsilon_{xx}, \epsilon_{yy}, \epsilon_{zz}, \epsilon_{yz}, \epsilon_{xz}, \epsilon_{xy}$$

在非正交坐标系的情况下，再使用原晶胞参数会带来极大的不方便，所以改用6个新的参数 ϵ_{ij}

$i = j$ 代表**伸缩应变**； $i \neq j$ 代表**切应变**。

应力张量也有6个独立的分量：

$$\vec{T} = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{pmatrix}$$

$$R(r) = u(r)\hat{x} + v(r)\hat{y} + w(r)\hat{z}$$

$$\epsilon_{xx} = \frac{\partial u}{\partial x}, \epsilon_{xy} = \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x}$$

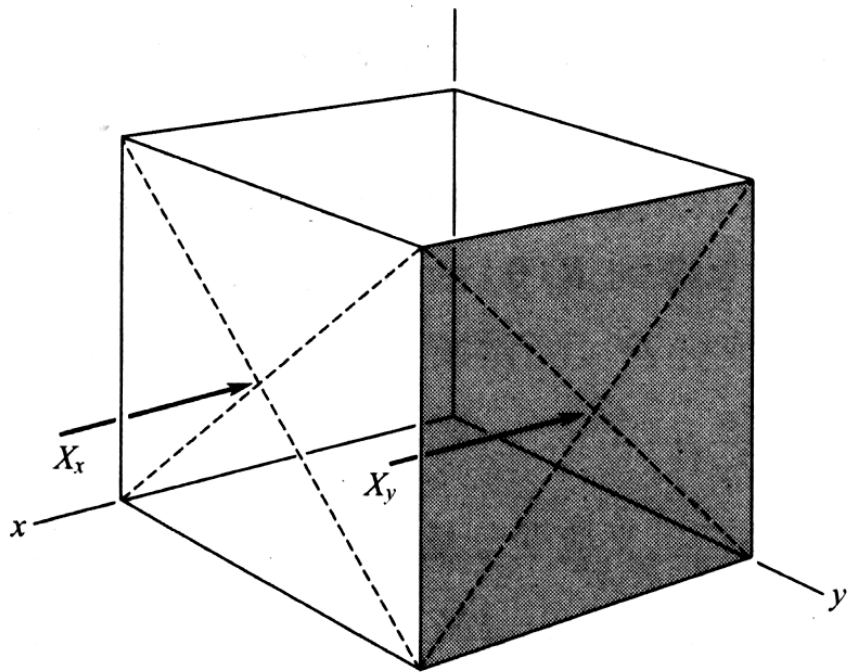


图 15 应力分量 X_x 是沿 x 方向作用于一个平面法向为 x 方向的单位面积上的力； X_y 是沿 x 方向作用于一个平面法向为 y 方向的单位面积上的力。

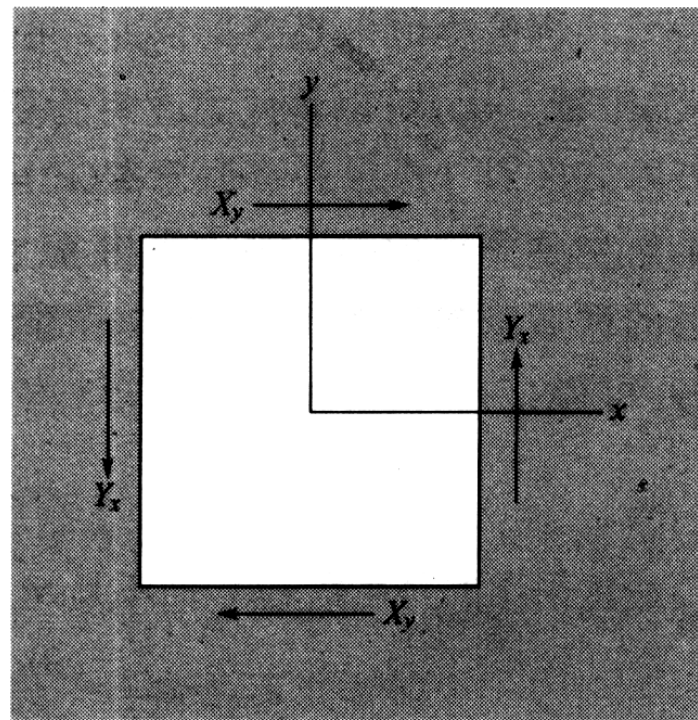


图 16 表示物体处于静态平衡： $Y_x = X_y$ 。这时，物体在 x 方向所受到的合力为零，在 y 方向受到的合力亦为零，因而总的合力为零；因为 $Y_x = X_y$ ，则关于原点的总力矩也等于零。

胡克定律表明，对于足够小的形变，其应变与应力成正比。其比值称作弹性常数或弹性劲度常量。

$$\begin{pmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \sigma_{yz} \\ \sigma_{xz} \\ \sigma_{xy} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & c_{14} & c_{15} & c_{16} \\ c_{21} & c_{22} & c_{23} & c_{24} & c_{25} & c_{26} \\ c_{31} & c_{32} & c_{33} & c_{34} & c_{35} & c_{36} \\ c_{41} & c_{42} & c_{43} & c_{44} & c_{45} & c_{46} \\ c_{51} & c_{52} & c_{53} & c_{54} & c_{55} & c_{56} \\ c_{61} & c_{62} & c_{63} & c_{64} & c_{65} & c_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e_{xx} \\ e_{yy} \\ e_{zz} \\ e_{yz} \\ e_{xz} \\ e_{xy} \end{pmatrix}$$

在胡克定律成立的条件下，弹性能密度是应变的二次函数，上述36个弹性模量将减少为21个。如果考虑到晶体的对称性，还可以进一步减少。例如立方晶系只需要3个独立变量即可，见Kittel P59-60证明。对称性最低的三斜晶系则需要21个常数才克描述。7个晶系的弹性模量见方俊鑫书p94。

立方晶系只需要3个独立变量： C_{11}, C_{12}, C_{44}

	e_{xx}	e_{yy}	e_{zz}	e_{yz}	e_{zx}	e_{xy}
X_x	C_{11}	C_{12}	C_{12}	0	0	0
Y_y	C_{12}	C_{11}	C_{12}	0	0	0
Z_z	C_{12}	C_{12}	C_{11}	0	0	0
Y_z	0	0	0	C_{44}	0	0
Z_x	0	0	0	0	C_{44}	0
X_y	0	0	0	0	0	C_{44}

各向同性介质，只需要 2 个独立参量：

$$C_{11}, C_{12}$$

前者称杨氏模量 Y ，后者称切变模量 G 。

$$C_{44} = \frac{C_{11} - C_{12}}{2}$$

室温下几种立方晶体的绝热弹性模量

立方晶体	劲度常量/(10^{12} dyne/cm ² 或 10^{11} N/m ²)		
	C_{11}	C_{12}	C_{44}
金刚石	10.76	1.25	5.76
Na	0.073	0.062	0.042
Li	0.135	0.114	0.088
Ge	1.285	0.483	0.680
Si	1.66	0.639	0.796
GaSb	0.885	0.404	0.433
InSb	0.672	0.367	0.302
MgO	2.86	0.87	1.48
NaCl	0.487	0.124	0.126

部分金属的绝热弹性模量及上表见Kittel 8版 p64

二. 膨胀率、体弹性模量、压缩率

与形变相联系的单位体积的变化称为膨胀率。在形变很小时，膨胀率：

$$\delta = \frac{V' - V}{V} \approx e_{xx} + e_{yy} + e_{zz}$$

均匀膨胀时： $e_{xx} = e_{yy} = e_{zz} = \frac{\delta}{3}$

可以证明立方晶系的体弹性模量：

$$K = \frac{1}{3}(c_{11} + 2c_{12})$$

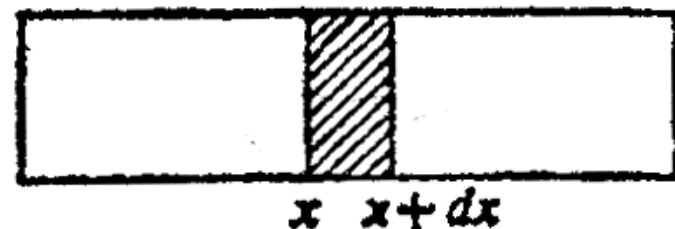
三. 弹性波在晶体中的传播: 见 Kittel p61-64

各向同性连续介质中的弹性波:

设: $u(x)$ 表示点 x 处的弹性位移,

其纵向运动方程为:

$$\frac{\partial^2 u(x)}{\partial x^2} - \frac{\rho}{Y} \frac{\partial^2 u(x)}{\partial t^2} = 0$$

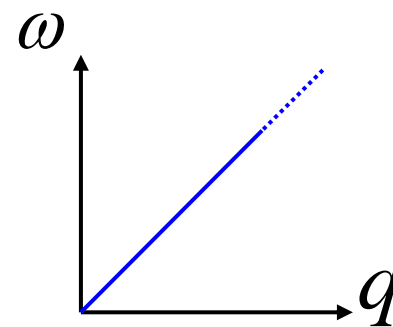


推导中利用了: $e = \frac{du(x)}{dx}$, 及胡克定律: $T = Ye$

其解为: $u(x) = Ae^{i(\omega t - qx)}$

$$\omega = \sqrt{\frac{Y}{\rho}} q = v_{\square} q$$

$$v_{\perp} = \sqrt{\frac{G}{\rho}}$$



频率波矢关系称作色散关系, 弹性波是线性关系

晶体是各向异性的，弹性模量不是仅用 Y 和 G 所能描绘的，要用张量 $\overset{\leftrightarrow}{C}_{ij}$ 来表示，因此方程要复杂的多，不同晶向的传播速度是各不相同的。下面仅以只有 3 个弹性模量的立方晶系为例说明，

$$[100]: v_1 = \sqrt{\frac{c_{11}}{\rho}}$$

传播方向和振动方向都在 $[100]$ 方向所以是纵波传播速度。

$$v_2 = \sqrt{\frac{c_{44}}{\rho}}$$

振动方向在 $[010]$ 方向，与传播方向垂直，所以是横波传播速度。

$$v_3 = \sqrt{\frac{c_{44}}{\rho}}$$

振动方向在 $[001]$ 方向，也是横波。两个横波速度相同。

$$[110]: v_1 = \sqrt{\frac{c_{11} + c_{12} + 2c_{44}}{2\rho}}$$

振动方向 $[110]$ 纵波传播,

$$v_2 = \sqrt{\frac{c_{44}}{\rho}}$$

振动方向 $[\bar{1}\bar{1}0]$ 横波传播

$$v_3 = \sqrt{\frac{c_{11} - c_{12}}{2\rho}}$$

振动方向 $[001]$ 横波传播

$$[111]: v_1 = \sqrt{\frac{c_{11} + 2c_{12} + 4c_{44}}{3\rho}}$$

振动方向 $[111]$ 纵波传播,

$$v_2 = v_3 + \sqrt{\frac{c_{11} - c_{12} + c_{44}}{3\rho}}$$

振动方向 $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}], [\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$
横波传播, 两个速度相同。

声波范围：（弹性波，机械波）

可闻声波：16 Hz — 2×10^4 Hz

次声波：< 16 Hz

超声波：> 2×10^4 Hz

其上限取决于介质性质

晶体或液体 < 10^{13} （相当于红外波段）

标准状态下的气体 < 10^9

TABLE 2-1 ELASTIC BULK MODULUS AND SPEED OF SOUND FOR SOME TYPICAL SOLIDS*

Solid	Structure Type	Nearest-Neighbor Distance $r_0(\text{\AA})$	Density ρ (kg/m ³)	Elastic Bulk Modulus B_s (10 ¹⁰ N/m ²)	Calculated Wave Speed $v_0 = (B_s/\rho)^{1/2}$ (m/s)	Observed Speed of Sound (m/s)
Sodium	B.C.C.	3.71	970	0.52	2320	2250
Copper	F.C.C.	2.55	8960	13.4	3880	3830
Zinc	H.C.P.	2.66	7130	8.3	3400	3700
Aluminum	F.C.C.	2.86	2700	7.35	5200	5110
Lead	F.C.C.	3.49	11340	4.34	1960	1320
Nickel	F.C.C.	2.49	8900	19.0	4650	4970
Germanium	Diamond	2.44	5360	7.9	3830	5400
Silicon	Diamond	2.35	2330	10.1	6600	9150
SiO ₂	Hexagonal	1.84	2650	5.7	4650	5720
NaCl	Rocksalt	2.82	2170	2.5	3400	4730
LiF	Rocksalt	2.01	2600	6.7	5100	4950
CaF ₂	Fluorite	2.36	3180	8.9	5300	5870

* Elastic data for the elements taken from K. A. Gschneidner, in *Solid State Physics, Vol. 16*, (Academic Press, 1964). Other numerical values from *American Institute of Physics Handbook* (McGraw-Hill, Third Edition, 1971).

见 Blakemore: Solid State Physics P89