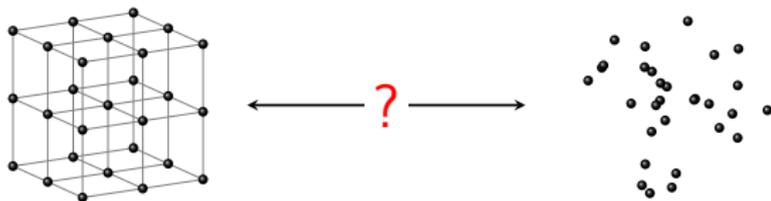


第二章 晶体结合

- 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。

❁ 为什么原子会形成晶体？



因为不考虑温度的情况下，晶体的总能量比孤立的原子的总能量要低！

- ❁ 记 $N(\sim 10^{23})$ 个原子坐标为 $\mathbf{R}_i, (i = 1, N)$ ，则体系总能量是所有原子坐标 $\{\mathbf{R}\}$ 的函数，记为 $U_{tot}(\{\mathbf{R}\})$ ， $U_{tot}(\{\mathbf{R}\})$ 又被称为**势能面 (potential energy surface)**。
- ❁ **内聚能 (cohesive energy)** 或**结合能 (binding energy)** 的定义：形成晶体时的总能量与 N 个相距无穷远的中性自由粒子的总能量的差，即

$$E_b = U_{tot}(\{\mathbf{R}_0\}) - U_{tot}(\{\mathbf{R}_\infty\}) \quad (1)$$

在这种定义下， $E_b < 0$ 放热，晶体能稳定形成。为方便，我们直接记 $U_{tot}(\{\mathbf{R}_\infty\}) = 0$ ，则 $E_b = U_{tot}(\{\mathbf{R}_0\})$ 。

- ❁ 当 $E_b/N \sim k_B T$ 的时候，晶体开始融化。

晶体中典型两体相互作用

- 晶体的总能量（势能面） $U_{tot}(\{\mathbf{R}\})$ 是一个很复杂的高维函数，当两体相互作用在晶体中占据主导地位，则晶体的总能量可以近似写成：

$$U_{tot}(\{\mathbf{R}\}) \approx \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} U_{pair}(\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j) \quad (2)$$

- 不同晶体中的粒子间两体相互作用的形式不同，但还是具有一些共性：

- 两体相互作用 $U_{pair}(r)$ 可以分为两项：吸引项 $U_a(r)$ 和排斥项 $U_r(r)$ ，两者存在平衡点 r_0 ，平衡点处受力（负的能量一阶导）为 0，即

$$F_{pair}(r_0) = - \left. \frac{\partial U_{pair}}{\partial r} \right|_{r=r_0} = 0$$

受力的极值点（力的一阶导或能量二阶导的零点）称为**原子分离极限 (breaking limit)**

- 当 $r > r_0$ ，吸引占主导，相互作用力 $F_{pair}(r) < 0$ ；

当 $r < r_0$ ，排斥占主导，相互作用力 $F_{pair}(r) > 0$

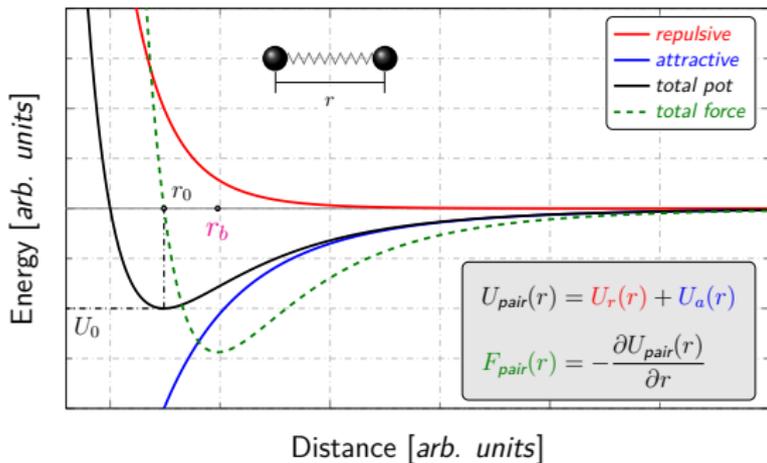


图 - 晶体中典型两体相互作用示意图。

吸引项

- 晶体中正负电荷的**库伦 (Coulomb)** 相互作用，异种电荷相互吸引

$$U(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) \propto -\frac{Z_i Z_j e^2}{|\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2|}$$

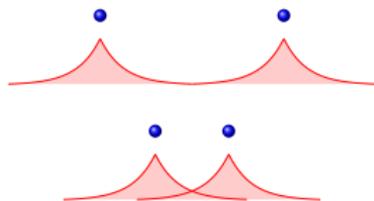
- 电偶 (多) 极矩相互作用，一般比较弱

$$U(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) \propto -\frac{1}{|\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2|^6}$$

- 原子间不同价电子分布产生的不同成键
- 磁力、重力等可以忽略不计

排斥项

- 由于**泡利不相容原理 (Pauli exclusion principle)**，两个电子不能占据相同的微观态，当两个粒子距离很近的时候，它们的核外电子云强烈交叠，总体上体现出强烈的排斥力。



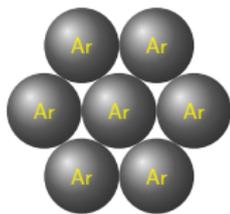
- 排斥项随原子间距关系非常复杂，常用的近似有

$$U_r(r) = \frac{b}{r^n} \quad \text{or} \quad U_r(r) = \lambda e^{-r/\sigma}$$

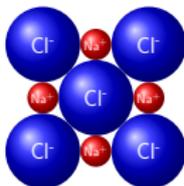
其中 b 、 n 、 λ 和 σ 是待定参数。

晶体结合基本类型

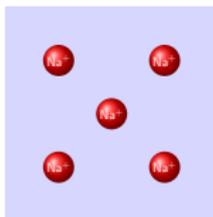
根据结合类型的不同，晶体大致可以做以下分类：



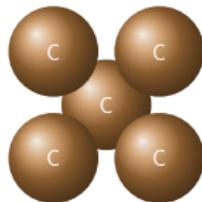
Crystal Argon
(van der Waals)



Sodium Chloride
(Ionic)



Sodium
(Metallic)



Diamond
(Covalent)

图 - 几种主要晶体结合类型及其代表，改编自 Kittel 书。

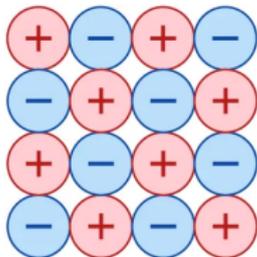
- 范德华晶体 (*van der Waals crystal*) 或分子晶体 (*Molecular crystal*)
- 氢键晶体 (*Hydrogen bonds*)

- 离子晶体 (*Ionic crystal*)
- 共价晶体 (*Covalent crystal*)
- 金属 (*Metals*)

实际晶体中的结合力可能不止一种，因此以上分类不一定严格。比如石墨等二维材料，层间是范德华相互作用，层内则是共价键。

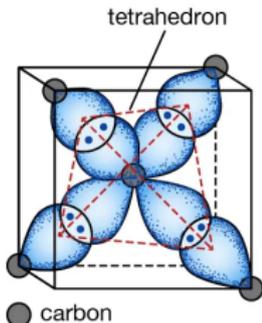
Chemical bonding in crystalline solids

ionic bond



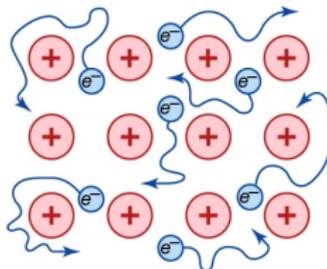
An idealized ionic (or electrovalent) bonding of oppositely charged ions.

covalent bond



Covalent bonds involve electron sharing, such as between these carbon atoms when they form a diamond.

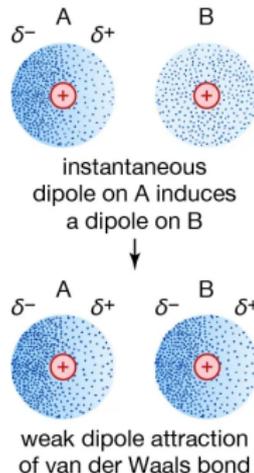
metallic bond



metallic structure, showing possible electron (e^-) paths around the nuclei of metal atoms (represented as spheres with a positive charge)

Metallic bonding can be thought of as a cloud of positively charged ions immersed in a cloud of valence electrons.

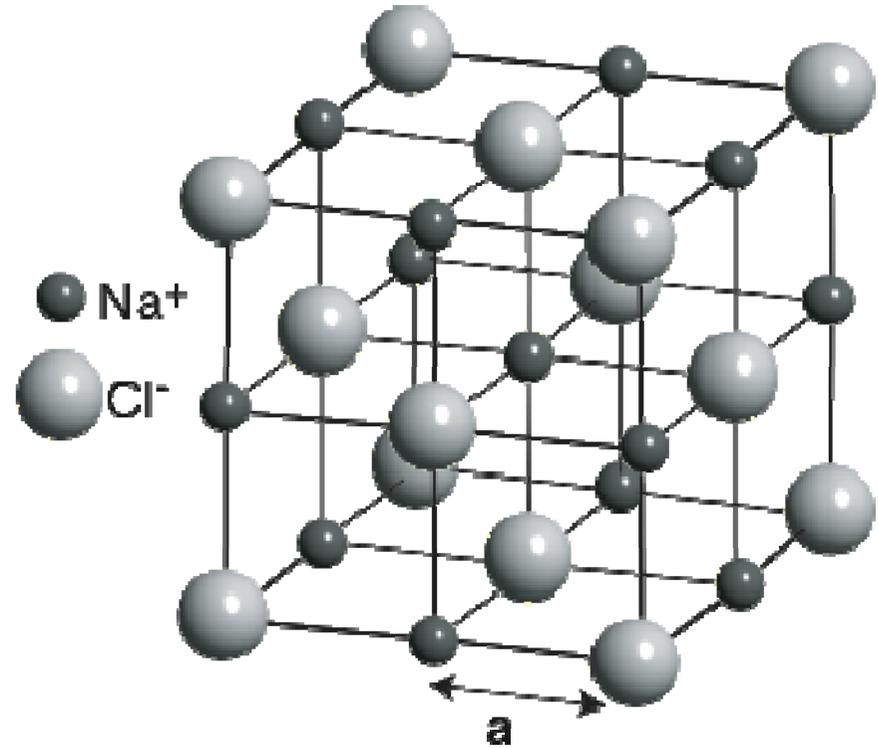
van der Waals bond



Neutral molecules may be held together by a weak electric force known as the van der Waals bond.

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。典型的离子晶体中正负离子的电子壳层都是饱和的，电子云分布是球状，因此没有方向性。



离子晶体结合能来源:

- (1) N个Na⁺与N个Cl⁻的库仑相互作用, 以库仑吸引为主
- (2) 当离子接近时, 2p轨道和3p交叠产生的交换势, 随离子间距的减小而迅速增大

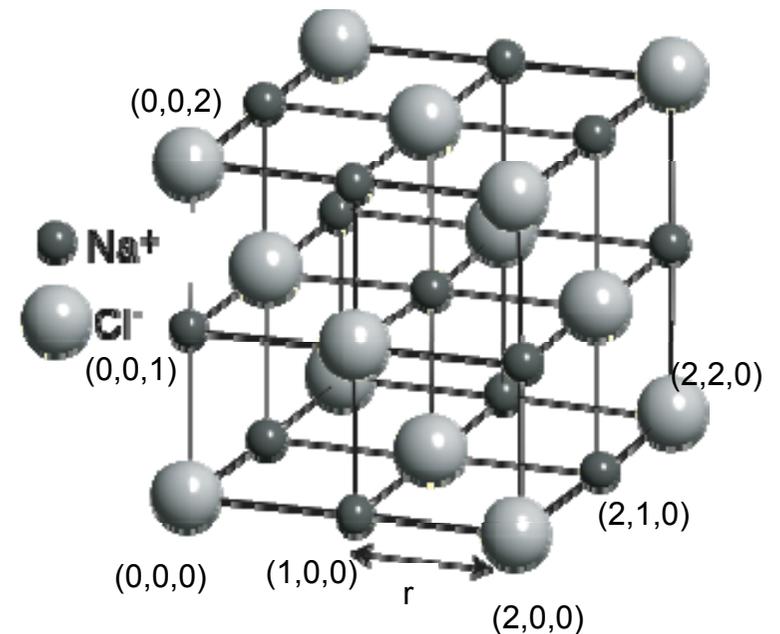
(1) 库仑相互作用可以用经典方法计算: 马德隆能 (Madelung energy)

$$\frac{1}{2} \sum_{n_1, n_2, n_3} \frac{q^2 (-1)^{n_1+n_2+n_3}}{4\pi\epsilon_0 (n_1^2 r^2 + n_2^2 r^2 + n_3^2 r^2)^{1/2}}$$

每个离子的马德隆能

$$\sum_{n_1, n_2, n_3} \frac{q^2 (-1)^{n_1+n_2+n_3}}{4\pi\epsilon_0 (n_1^2 r^2 + n_2^2 r^2 + n_3^2 r^2)^{1/2}}$$

每个原胞的马德隆能



$$\begin{aligned}
& \sum_{n_1, n_2, n_3} \frac{q^2 (-1)^{n_1+n_2+n_3}}{4\pi\epsilon_0 (n_1^2 r^2 + n_2^2 r^2 + n_3^2 r^2)^{1/2}} \\
&= \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 r} \sum \frac{(-1)^{n_1+n_2+n_3}}{(n_1^2 + n_2^2 + n_3^2)^{1/2}} \leftarrow -a \\
&= -\frac{aq^2}{4\pi\epsilon_0 r}
\end{aligned}$$

a 被称为马德隆常数，马德隆常数为一个发散的数值，需要用特别的数学方法来计算

NaCl	CsCl	ZnS
1.748	1.763	1.638

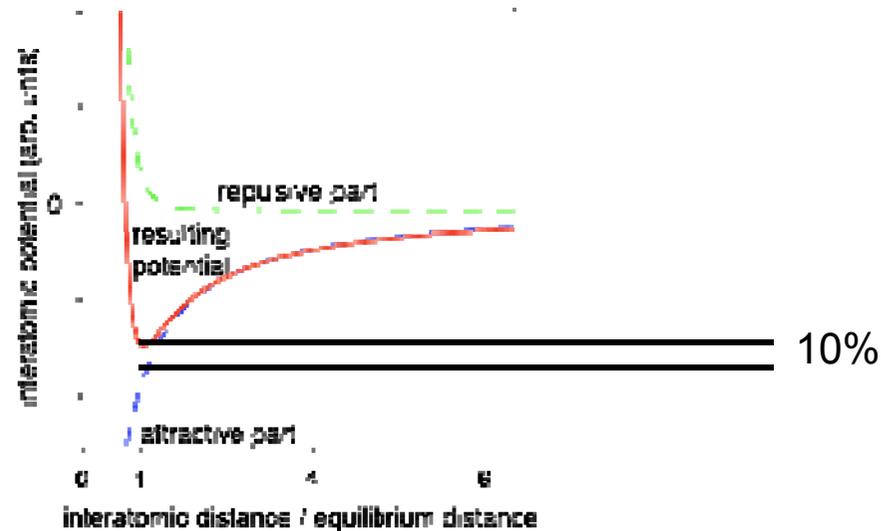
马德隆常数决定于晶体结构

(2) 离子间的交换相互作用

离子间的交换相互作用比较精确的形式是e指数形式 e^{-r/r_0} ，人们有时也用 $\frac{1}{r^n}$ 形式来表示，对于NaCl晶体，每个离子周围有六个最近邻离子，情况都很类似

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

1936年Landshoff用Hartree-Fock理论计算得到了NaCl的结合能，当 $r=a/2=2.82\text{\AA}$ 时，马德隆能量为-204.1 Kal/mol，交换作用能为25.2 kcal/mol，总结合能为178.9 kcal/mol，与实验值182.6 kcal/mol吻合得不错



固体结合能决定了什么样的宏观性质？

体变模量 也称为不可压缩量，是材料对于表面四周压强产生形变程度的度量。它被定义为产生单位相对体积收缩所需的压强。

$$K = -V \frac{dp}{dV}$$

晶体结合能决定的晶体宏观性质：弹性/体变模量

由热力学

$$p = -\frac{dU}{dV}$$

在一般情况下，晶体受到的是大气压力 p_0 ，由于数量级为大气压的压强对一般固体影响很小，因此

$$-\frac{dU}{dV} = p_0 \approx 0$$

如果以 N 个单原子能量为参考，结合能

$$E_b = -U(V_0)$$

体变模量

$$K = -V \frac{dp}{dV} = \left(V \frac{d^2U}{dV^2} \right)_{V_0}$$

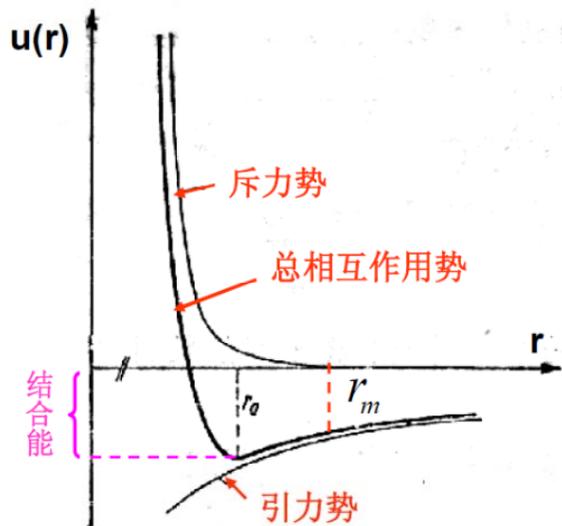
$$V = 2Nr^3 \quad U = N \left[-\frac{aq^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{6b}{r^n} \right] = N \left[-\frac{A}{r} + \frac{B}{r^n} \right]$$

$$K = \frac{r_0^3}{2} \left[\frac{d}{dr^3} \left(\frac{d}{dr^3} \right) \left(-\frac{A}{r} + \frac{B}{r^n} \right) \right]_{r=r_0}$$

$$= \frac{r_0}{18} \left(\frac{d}{dr} \frac{1}{r^2} \right)_{r_0} \frac{d}{dr} \left(-\frac{A}{r} + \frac{B}{r^n} \right)_{r=r_0} + \frac{1}{18r_0} \frac{d^2}{dr^2} \left(-\frac{A}{r} + \frac{B}{r^n} \right)_{r=r_0}$$

在平衡位置处为 0

化简



$$K = \frac{(n-1)aq^2}{4\pi\epsilon_0 \times 18r_0^4}$$

通过实验可以测量得到弹性模量 K ，从而得到排斥势的大致形式

平衡条件

$$\frac{d}{dr} \left(-\frac{A}{r} + \frac{B}{r^n} \right)_{r=r_0} = 0$$

$$\frac{A}{r_0^2} - \frac{nB}{r_0^{n+1}} = 0$$

$$U = N \left[-\frac{A}{r} + \frac{B}{r^n} \right]_{r=r_0} = -\frac{NA}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n} \right) = \frac{Naq^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n} \right)$$

交换能占库仑能的 $1/n$ ，体弹性模量中 n 越大， K 越大，晶体越硬，可以看出离子晶体的硬度主要取决于交换能的大小

$$K = \frac{(n-1)aq^2}{4\pi\epsilon_0 \times 18r_0^4}$$

可以估算离子晶体的结合能，更精确的计算需要利用第一性计算原理或从头计算方法。

引自方俊鑫书 p81

部分离子晶体的 K 和 n

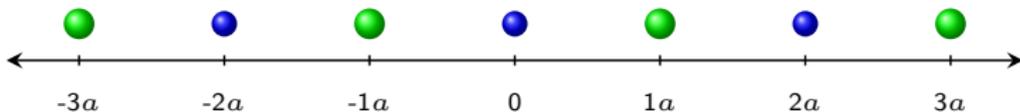
晶体	NaCl	NaBr	NaI	KCl	ZnS
n	7.90	8.41	8.33	9.62	5.4
$K (10^{10} \text{N/m}^2)$	2.41	1.96	1.45	2.0	7.76

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

NaCl的键能为 $w=7.9 \text{ eV}$ ，对应的温 $w/k_B=57971\text{K}$ ，实际上离子晶体的熔点一般在 1000K ，原因是晶体中的缺陷会随着温度升高指数增长，最后离子晶体的熔解和崩塌是由于离子点缺陷附近的静电能引起的。离子在高温下是导电的，带电离子点缺陷的运动可以带来电流。低温下离子晶体是很好的绝缘体。

✿ 一维原子链



假设绿色原子带负电荷 $-q$, 蓝色原子带正电荷 $+q$, 以原点处的原子为参考, 考虑其他原子对其作用:

- ✿ 最近邻, 两个位于 $\pm a$ 处的带负电原子。

$$\frac{-q^2}{4\pi\epsilon_0 a} + \frac{-q^2}{4\pi\epsilon_0 a} = -\frac{2q^2}{4\pi\epsilon_0 a}$$

- ✿ 次近邻, 两个位于 $\pm 2a$ 处的带正电原子。

$$\frac{+q^2}{4\pi\epsilon_0(2a)} + \frac{+q^2}{4\pi\epsilon_0(2a)} = +\frac{2q^2}{4\pi\epsilon_0(2a)}$$

- ✿ 次次近邻, 两个位于 $\pm 3a$ 处的带负电原子。

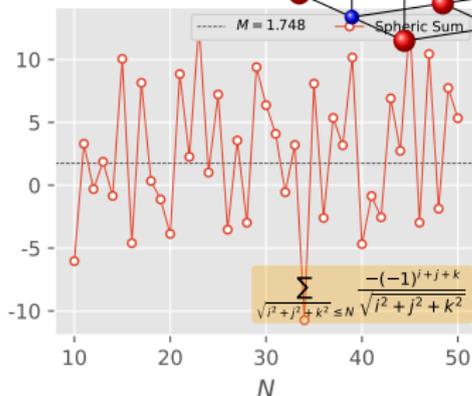
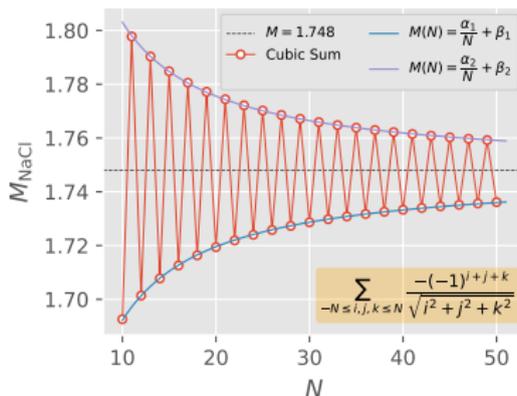
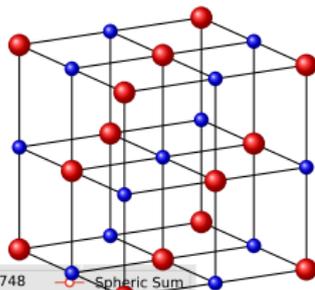
$$\frac{-q^2}{4\pi\epsilon_0(3a)} + \frac{-q^2}{4\pi\epsilon_0(3a)} = -\frac{2q^2}{4\pi\epsilon_0(3a)}$$

马德隆常数 (Madelung Constant) 计算

❁ 三维方格子, NaCl 岩盐 (Rock Salt) 结构。

$$M_{\text{NaCl}} = \lim_{N \rightarrow \infty} \sum'_{i,j,k \in \mathbb{N}} \frac{-(-1)^{i+j+k}}{\sqrt{i^2 + j^2 + k^2}} \quad (38)$$

其中, \sum' 表示求和不包括 $i = j = k = 0$ 这一项。



❁ 式(38)是一个**条件收敛级数**(conditionally convergent series), 即级数收敛与否和**求和顺序**有关。常见的求和顺序有两种: 以**类球形的晶体**逼近 ($\sqrt{i^2 + j^2 + k^2} \leq N$) 和以**立方晶体**逼近 ($-N \leq i, j, k \leq N$)。求和结果如上图所示, 只有**类立方晶体**求和才能收敛。⁸

⁸数据和图片由 Python 脚本生成, 点击 [此处](#) 下载脚本。

- 该级数条件收敛的物理根源在于库伦相互作用是一个长程相互作用，因此不同晶体构造方法在表面产生的电荷不同。

"...If we included only a finite set of ions in the summation there would be no ambiguity, and the sum would give the electrostatic energy of that finite crystal. Summing the infinite series in a particular order corresponds to constructing the infinite crystal as a particular limiting form of successively larger and larger finite crystals. ...However, with the long-range Coulomb interaction one can construct the infinite crystal in such a way that arbitrary distributions of surface charge and/or dipole layers are present at all stages..."

"...the cure is obvious: The series must be summed in such a way that at all stages of the summation there are no appreciable contributions to the energy from charges at the surface..."

— Ashcroft/Mermin book, P.404

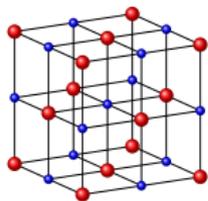
- 对于一般形状的晶体，假设原子在单胞中的坐标为 τ ，原胞的坐标为 \mathbf{R}_L ，那么参考原子 α 的马德隆常数可以写成：

$$M_\alpha = \frac{r_0}{q_\alpha q_0} \sum'_L \sum_\beta \frac{q_\alpha q_\beta}{|\tau_\beta - \tau_\alpha + \mathbf{R}_L|} \quad (39)$$

其中， \sum' 表示当 $L = 0$ 时， $\beta \neq \alpha$ ， r_0 是 α 原子与最近邻的距离， q_0 是最近邻原子电荷， $\mathbf{R}_L = i\mathbf{a}_1 + j\mathbf{a}_2 + k\mathbf{a}_3$ 。

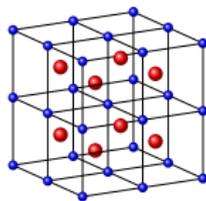
实际的计算一般采用埃夫琴直接求和方法 (Ejjen Method) 或者埃瓦尔德求和方法 (Ewald Summation)。

几种晶体结构的马德隆常数



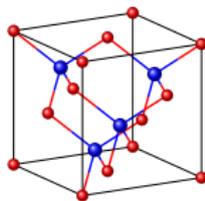
NaCl...

$$M = 1.74756$$



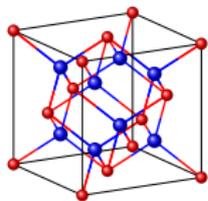
CsCl...

$$M = 1.76267$$



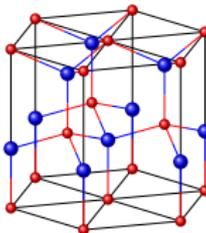
ZnS (Zincblende)...

$$M = 1.63806$$



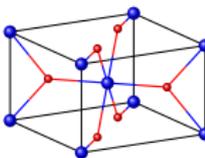
CaF₂...

$$M = 2.51939$$



ZnS (Wurtzite)...

$$M = 1.64132$$



TiO₂...

$$M = 2.408$$

✿ 每种晶胞不等价位点的个数与马德隆常数的个数一致。比如 CaF₂ 中，以 Ca 为参考位点，则 $M_{Ca} = 3.276$ ；反之以 F 为参考位点，则 $M_F = 1.763$ 。上图中的马德隆常数是两者的平均值。

埃瓦尔德求和 (Ewald Summation)

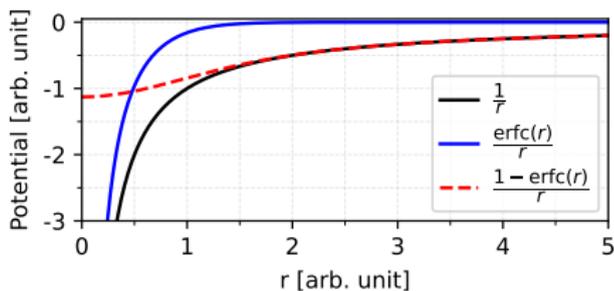
晶体中每个晶胞的总静电能可以写成

$$U^t = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} q_{\alpha} \cdot \varphi_{[\alpha]} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \sum'_{L} q_{\alpha} q_{\beta} \frac{1}{|\boldsymbol{\tau}_{\beta} - \boldsymbol{\tau}_{\alpha} + \mathbf{R}_L|} \quad (40)$$

其中 α/β 对晶胞内的原子求和, L 对晶胞求和, $\varphi_{[\alpha]}$ 指除了 α 处的原子外的其他原子在 α 处的电势。

- 埃瓦尔德求和方法的基本思想就是引入一个衰减函数 $f(\lambda r)$, 将库伦作用分为两个部分: 随着 r 快速衰减的短程作用, 可以在实空间快速求和; 随 r 缓慢衰减的长程作用, 在倒空间快速收敛, 因此可以在倒空间快速求和。

$$\frac{1}{r} = \frac{f(\lambda r)}{r} + \frac{1 - f(\lambda r)}{r} \quad (41)$$



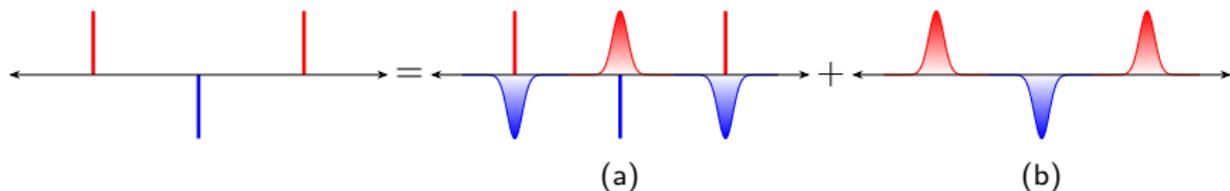
埃瓦尔德求和 (Ewald Summation)

- 埃瓦尔德求和中采用的衰减函数是误差补偿函数 (Complementary Error Function, ERFC)

$$\operatorname{erfc}(r) = 1 - \operatorname{erf}(r) \quad \operatorname{erf}(r) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^r e^{-t^2} dt; \quad (42)$$

衰减常数 λ 决定了函数衰减的快慢。

- 从物理图像上来说，埃瓦尔德求和相当于在每个点电荷位置上引入了带相反电荷的平滑电荷分布 (补偿电荷)，那么总的电荷就可以写成两种分布的线性组合，如下图所示，其中颜色代表电荷的正负。



如此分离之后，在 α 位点处其他电荷产生的电势可以写成

$$\varphi_{[\alpha]} = \varphi_{[\alpha]}^a + \varphi_{[\alpha]}^b \quad (43)$$

在埃瓦尔德求和中，引入的补偿电荷的分布为展宽为 $1/\sqrt{2\lambda}$ 的高斯函数，即

$$\rho_{\beta}^g(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) = -q_{\beta}(\lambda^2/\pi)^{\frac{3}{2}} \exp(-\lambda^2|\mathbf{r} - \mathbf{r}_0|^2) \quad (44)$$

埃瓦尔德求和 (Ewald Summation)

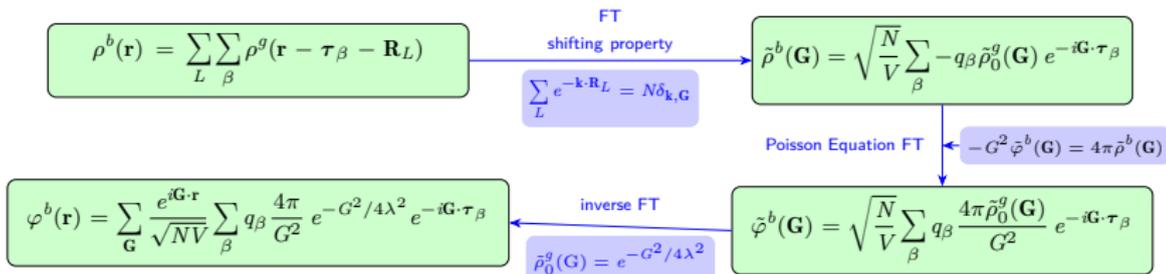
- ✿ 我们知道，当高斯展宽 $\rightarrow 0$ 的时候，高斯函数逼近狄拉克 δ 函数，当距离足够远时，补偿电荷完全抵消了原先的点电荷，因此，(a) 这部分电荷产生的电势在实空间计算比较合理，**展宽越小，收敛越快**。从附录我们知道，点电荷和补偿电荷产生的电势为

$$\varphi_1 = q \frac{\text{erfc}(\lambda r)}{r} \quad (45)$$

因此这部分对总的静电能的贡献可以写成

$$U^r = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} q_{\alpha} \cdot \varphi_{[\alpha]}^a = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \sum_L' q_{\alpha} q_{\beta} \frac{\text{erfc}(\lambda |\boldsymbol{\tau}_{\beta} - \boldsymbol{\tau}_{\alpha} + \mathbf{R}_L|)}{|\boldsymbol{\tau}_{\beta} - \boldsymbol{\tau}_{\alpha} + \mathbf{R}_L|} \quad (46)$$

- ✿ 由于我们在每个位点上引入了平滑的补偿电荷，显然整个晶体的补偿电荷是一个平滑的**周期性函数**，可以在倒空间展开。高斯展宽越大，电荷分布越平滑，倒空间收敛就越快。



我们知道高斯分布的傅里叶变换还是一个高斯分布 (证明见附录),

$$\tilde{\rho}_0^g(\mathbf{G}) = \int (\lambda^2/\pi)^{\frac{3}{2}} \exp(-\lambda^2 r^2) e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} = e^{-G^2/4\lambda^2} \quad (47)$$

因此平滑的电荷分布在 α 位点 τ_α 处的电势为

$$\varphi_{[\alpha]}^b(\tau_\alpha) = \sum_{\mathbf{G}} \frac{e^{i\mathbf{G}\cdot\tau_\alpha}}{V} \sum_{\beta} q_\beta \frac{4\pi}{G^2} e^{-G^2/4\lambda^2} e^{-i\mathbf{G}\cdot\tau_\beta} \quad (48)$$

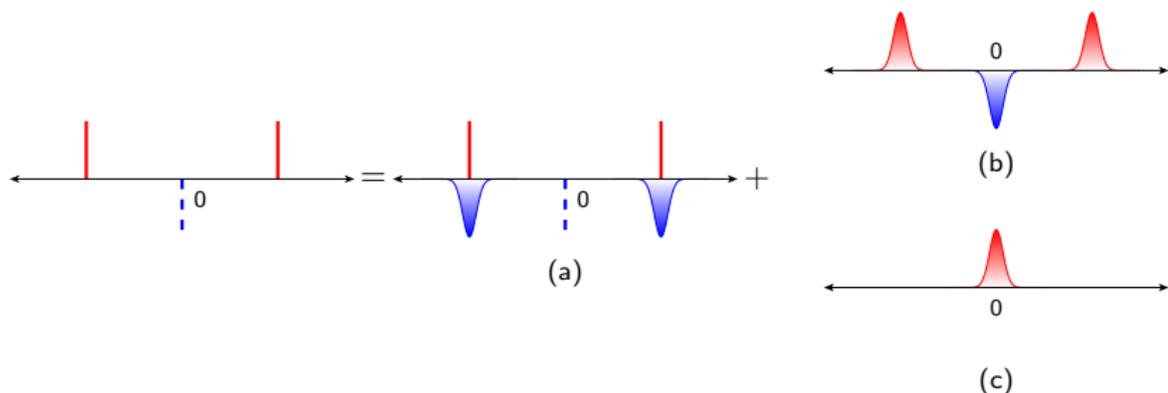
平滑电荷分布对总电势能的贡献为

$$U^g = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} q_\alpha \cdot \varphi_{[\alpha]}^b(\tau_\alpha) = \frac{1}{2V} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \sum_{\mathbf{G} \neq 0} q_\alpha q_\beta \frac{4\pi}{G^2} e^{-G^2/4\lambda^2} e^{-i\mathbf{G}\cdot(\tau_\alpha - \tau_\beta)} \quad (49)$$

上面对倒空间格矢的求和去掉了 $\mathbf{G} = 0$ 这一项, 一部分是因为避免 $G = 0$ 发散; 一部分是因为对于中性的单胞, 即 $\sum_{\beta} q_\beta = 0$, $\mathbf{G} = 0$ 时, 分子的求和也是 0。

埃瓦尔德求和 (Ewald Summation)

参考点处的点电荷跟补偿电荷实际上没有相互作用，为了说明这点，我们把电荷分布分解为：



因此我们还要减去参考点的点电荷跟补偿电荷 (c) 的相互作用。高斯补偿电荷在中心产生的电势为 $2q_\alpha \lambda / \sqrt{\pi}$ ，因此这项对总静电能的贡献为

$$U^s = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} q_{\alpha}^2 \frac{2\lambda}{\sqrt{\pi}} \quad (50)$$

✿ 把埃瓦尔德求和的几项贡献放在一起:

$$U^t = U^r + U^g - U^s \quad (51)$$

$$U^r = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \sum_L' q_{\alpha} q_{\beta} \frac{\operatorname{erfc}(\lambda |\boldsymbol{\tau}_{\beta} - \boldsymbol{\tau}_{\alpha} + \mathbf{R}_L|)}{|\boldsymbol{\tau}_{\beta} - \boldsymbol{\tau}_{\alpha} + \mathbf{R}_L|} \quad (52)$$

$$U^g = \frac{1}{2V} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \sum_{\mathbf{G} \neq 0} q_{\alpha} q_{\beta} \frac{4\pi}{G^2} e^{-G^2/4\lambda^2} e^{-i\mathbf{G} \cdot (\boldsymbol{\tau}_{\alpha} - \boldsymbol{\tau}_{\beta})} \quad (53)$$

$$U^s = \sum_{\alpha} q_{\alpha}^2 \frac{\lambda}{\sqrt{\pi}} \quad (54)$$

- 在分子动力学模拟中，常常还会需要每个原子的受力。直接对上面能量进行偏微分，可以得到受力的公式

$$F_{\alpha,p}^t = F_{\alpha,p}^r + F_{\alpha,p}^g, \quad (p = x, y, z) \quad (55)$$

$$F_{\alpha,p}^r = -\frac{\partial U^r}{\partial \tau_{\alpha,p}} = q_{\alpha} \sum_{\beta \neq \alpha} \sum_L q_{\beta} \frac{(R_{\alpha\beta,L})_p}{R_{\alpha\beta,L}^3} \left[\operatorname{erfc}(\lambda R_{\alpha\beta,L}) + \frac{2\lambda}{\sqrt{\pi}} R_{\alpha\beta,L} e^{-\lambda^2 R_{\alpha\beta,L}^2} \right], \quad (56)$$

$$F_{\alpha,p}^g = -\frac{\partial U^g}{\partial \tau_{\alpha,p}} = \frac{4\pi}{V} \sum_{\beta \neq \alpha} \sum_{\mathbf{G} \neq \mathbf{0}} q_{\alpha} q_{\beta} \frac{G_p}{G^2} e^{-G^2/4\lambda^2} \sin[\mathbf{G} \cdot (\boldsymbol{\tau}_{\beta} - \boldsymbol{\tau}_{\alpha})] \quad (57)$$

其中，我们定义

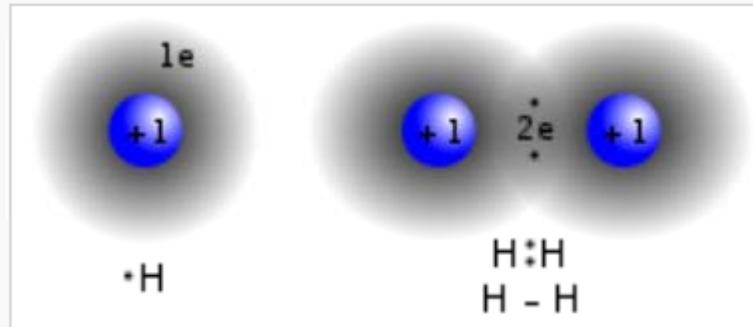
$$R_{\alpha\beta,L} = |\boldsymbol{\tau}_{\beta} - \boldsymbol{\tau}_{\alpha} + \mathbf{R}_L| \quad (58)$$

- 具体编程实现可以参见 `ewald.py`，以及其用来计算马德隆常数的例子：`madelung.py`。
- 更多详细信息可以参考 *Kittel 书附录 B*、*Comput. Phys. Commun.*, **95**, 73 (1996)。

共价晶体

共价键

A covalent bond is a form of chemical bonding that is characterized by the sharing of pairs of electrons between atoms.
共价键是由原子之间共享共用电子对而形成的化学键



$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_A\right]\varphi_A = \varepsilon_i\varphi_A$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_B\right]\varphi_B = \varepsilon_i\varphi_B$$

绝热近似

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m}\nabla_2^2 + V_{A_1} + V_{A_2} + V_{B_1} + V_{B_2} + V_{12}$$

四体问题，求解困难。

比较简洁、易懂的方法：Linear combination of atomic orbitals (LCAO)

原子轨道线形组合法

首先忽略电子之间相互作用，其次采用平均场近似

$$H\psi_i = \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{Ai} + V_{Bi}\right]\psi_i = \varepsilon_i\psi_i$$

则猜测波函数为两个原子的线性组合：

$$\psi_i = C_i[\varphi_A(r_i) + \lambda_i\varphi_B(r_i)]$$

若两个波函数相等，可以解出 $\lambda = \pm 1$

$$\begin{aligned}\psi_+ &= C_+(\varphi_A + \varphi_B) & \varepsilon^+ &= \frac{\int \psi_+^* H \psi_+ dr}{\int \psi_+^* \psi_+ dr} = 2C_+^2(H_{aa} + H_{ab}) \\ \psi_- &= C_-(\varphi_A - \varphi_B) & \varepsilon^- &= \frac{\int \psi_-^* H \psi_- dr}{\int \psi_-^* \psi_- dr} = 2C_-^2(H_{aa} - H_{ab})\end{aligned}$$

双原子系统

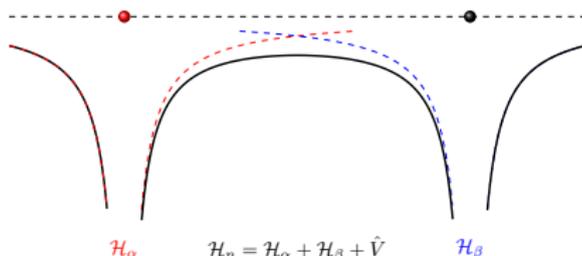
✿ 假设有两个孤立原子，哈密顿量分别是 \hat{H}_α 和 \hat{H}_β ,

$$\hat{H}_\alpha |\psi_\alpha\rangle = E_\alpha^0 |\psi_\alpha\rangle \quad (59)$$

$$\hat{H}_\beta |\psi_\beta\rangle = E_\beta^0 |\psi_\beta\rangle \quad (60)$$

两个原子组成的新系统的哈密顿量是 \hat{H}_n

$$\hat{H}_n = \hat{H}_\alpha + \hat{H}_\beta + \hat{V} \quad (61)$$



\hat{H}_n 的本征波函数可以写成 $|\psi_\alpha\rangle$ 和 $|\psi_\beta\rangle$ 的线性组合，即

$$|\psi\rangle = a|\psi_\alpha\rangle + b|\psi_\beta\rangle \quad (62)$$

代入薛定谔方程 $\hat{H}_n |\psi\rangle = E|\psi\rangle$ ，可得

$$\left[\hat{H}_\alpha + \hat{H}_\beta + \hat{V} \right] (a|\psi_\alpha\rangle + b|\psi_\beta\rangle) = E(a|\psi_\alpha\rangle + b|\psi_\beta\rangle) \quad (63)$$

❁ 式(63)左边分别乘上左矢 $\langle\psi_\alpha|$ 和 $\langle\psi_\beta|$, 我们可以得到展开系数 a 和 b 的方程组:

$$\begin{bmatrix} E_\alpha + V_{\alpha\alpha} & V_{\alpha\beta} + (E_\alpha^0 + E_\beta^0)S_{\alpha\beta} \\ V_{\alpha\beta}^* + (E_\alpha^0 + E_\beta^0)S_{\alpha\beta}^* & E_\beta + V_{\beta\beta} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a \\ b \end{bmatrix} = E \begin{bmatrix} 1 & S_{\alpha\beta} \\ S_{\alpha\beta}^* & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a \\ b \end{bmatrix} \quad (64)$$

其中

$$V_{\alpha\beta} = \langle\psi_\alpha|\hat{V}|\psi_\beta\rangle < 0; \quad S_{\alpha\beta} = \langle\psi_\alpha|\psi_\beta\rangle; \quad (65)$$

为方便, 我们假设 $S_{\alpha\beta} = 0$, $E_\alpha = E_\alpha^0 + V_{\alpha\alpha}$, $E_\beta = E_\beta^0 + V_{\beta\beta}$, 则我们可以得到本征方程

$$\begin{bmatrix} E_\alpha - E & V_{\alpha\beta} \\ V_{\alpha\beta}^* & E_\beta - E \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a \\ b \end{bmatrix} = 0 \quad (66)$$

其本征值和本征向量为

$$E_\pm = \frac{E_\alpha + E_\beta}{2} \pm \frac{\sqrt{(E_\alpha - E_\beta)^2 + 4|V_{\alpha\beta}|^2}}{2} \quad (67)$$

$$\epsilon_+ = \begin{bmatrix} \lambda \\ 1 \end{bmatrix}, \quad \epsilon_- = \begin{bmatrix} 1 \\ -\lambda \end{bmatrix}, \quad \lambda = \frac{E_\alpha - E_\beta + \sqrt{(E_\alpha - E_\beta)^2 + 4|V_{\alpha\beta}|^2}}{2|V_{\alpha\beta}|} \quad (68)$$

✿ 根据本征向量的形式,

$$\epsilon_- = \begin{bmatrix} 1 \\ -\lambda \end{bmatrix} \Rightarrow |\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{1+\lambda^2}} [|\psi_\alpha\rangle + \lambda |\psi_\beta\rangle] \quad (69)$$

我们可以得到电子分布在两个原子上的概率分别为

$$p_\alpha = \frac{1}{1+\lambda^2}, \quad p_\beta = \frac{\lambda^2}{1+\lambda^2} \quad (70)$$

引入**电离度 (ionicity)** 的概念来描述离子化的程度

$$f = \left| \frac{p_\alpha - p_\beta}{p_\alpha + p_\beta} \right| = \left| \frac{1 - \lambda^2}{1 + \lambda^2} \right| \quad (71)$$

☞ $f \rightarrow 0$, 电子倾向分布于两个原子中间, 相互作用偏向**共价键**

☞ $f \rightarrow 1$, 电子倾向分布于某个原子上, 相互作用偏向**离子键**

双原子系统

✿ 我们考虑 $E_\alpha = E_\beta = E_0$ 的情况，为方便我们直接设 $E_0 = 0$ ，则

$$E_{\pm} = \pm |V_{\alpha\beta}|, \quad \epsilon_{\pm} = \begin{bmatrix} \mp 1 \\ 1 \end{bmatrix} \quad (72)$$

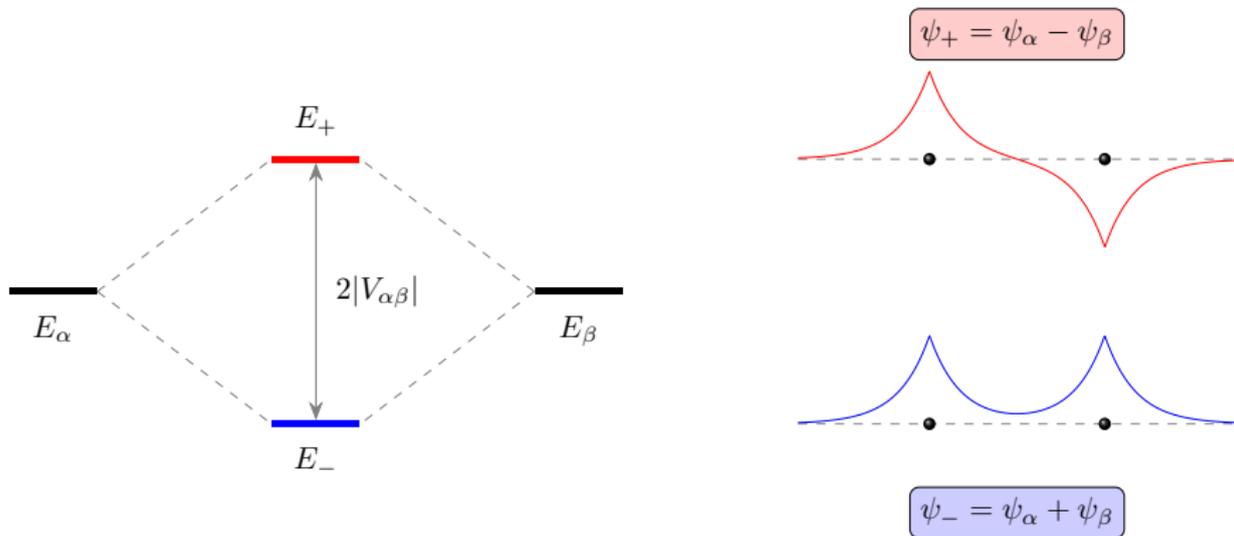


图 - 简单两原子成键之后的能级（左）和波函数（右）示意图。

从原子轨道到能带 — 化学家的思考方式

推荐R. Hoffmann 《固体与表面》





共价晶体

❁ **共价键**是由原子之间**共享电子对**而形成的化学键，而**共价晶体**是靠共价键结合而成的晶体，典型的比如 Si、Ge、金刚石、SiC, GaAs 等。

❁ 虽然 CO₂ 等分子的原子间是共价键结合，但是形成晶体并非靠共价键，而是范德华相互作用。

❁ 共价键具有两个特点：

❁ **饱和性**：一个原子只能和一定数目的其他原子成键，由未配对电子的数目决定

❁ **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，从式(67)和(68)可以看到，当 $V_{\alpha\beta} = 0$ 时，本征值和本征函数趋近孤立原子，因而共价键在两个原子电子波函数交叠最大的方向形成

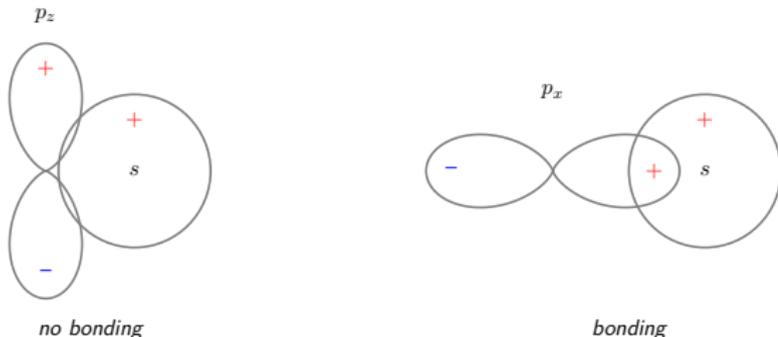


图 - s 和 p 轨道杂化示意图。

Hydrogen Wave Function Probability Density

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = \sqrt{\left(\frac{2}{na_0}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]}} e^{-r/na_0} \left(\frac{2r}{na_0}\right)^l L_{n-l-1}^{2l+1} \cdot Y_l^m(\theta, \phi)$$

NOTE:

1. The distance between two major ticks in the plot is $5a_0$.
2. The numbers in the brace are the three quantum numbers (n, l, m) .

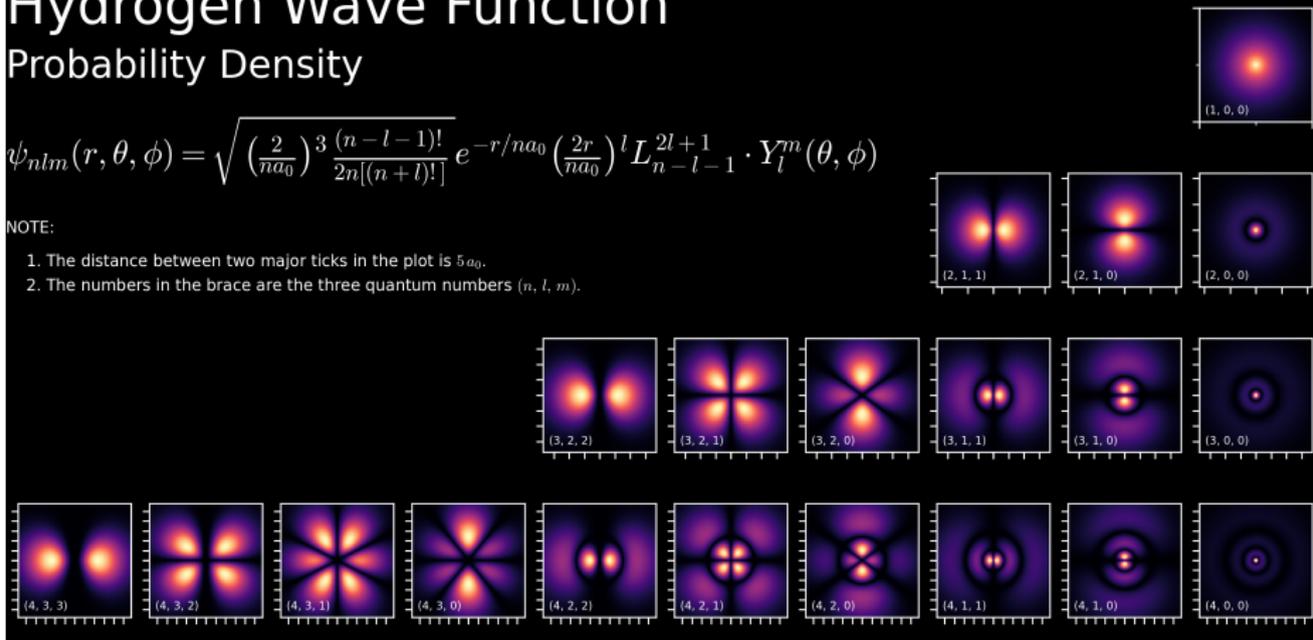
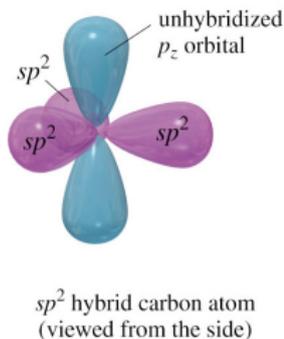
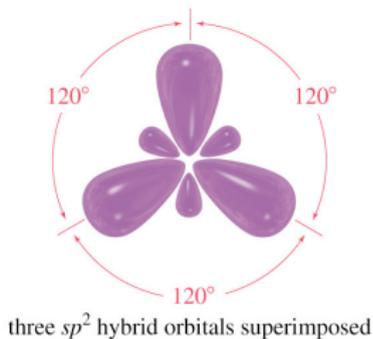
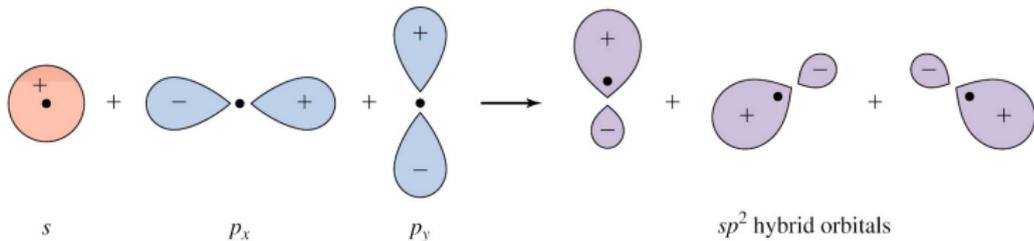


图 - 氢原子波函数。⁹

⁹<http://staff.ustc.edu.cn/~zqj/posts/Hydrogen-Wavefunction/>

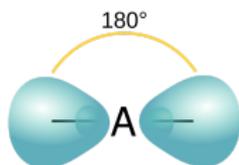
杂化轨道理论

✿ **杂化轨道理论**认为原子和其他原子形成分子时，中心原子所用的电子轨道不是原来纯粹的 s 轨道或 p 轨道，而是若干**不同类型、能量相近**的电子轨道经**叠加混杂（线性组合）、重新分配**轨道的能量和调整空间伸展方向组成的**同等数目**的能量完全相同的新的电子轨道——**杂化轨道**。

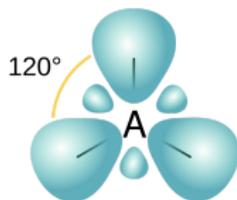


$$\begin{aligned}\psi_{sp^2}^1 &= \frac{\sqrt{3}}{3} \psi_{2s} + \frac{\sqrt{6}}{3} \psi_{2p_x} \\ \psi_{sp^2}^2 &= \frac{\sqrt{3}}{3} \psi_{2s} - \frac{\sqrt{6}}{6} \psi_{2p_x} + \frac{\sqrt{2}}{2} \psi_{2p_y} \\ \psi_{sp^2}^3 &= \frac{\sqrt{3}}{3} \psi_{2s} - \frac{\sqrt{6}}{6} \psi_{2p_x} - \frac{\sqrt{2}}{2} \psi_{2p_y}\end{aligned}$$

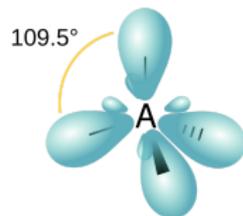
sp 杂化轨道及实例



sp hybridization

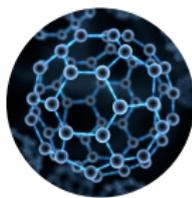
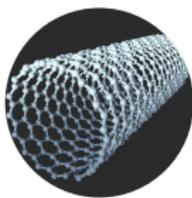
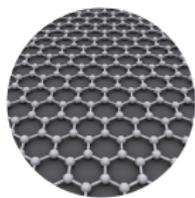


sp^2 hybridization

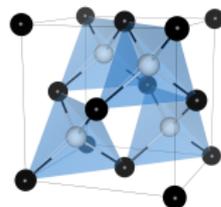


sp^3 hybridization

图 - s 轨道和 p 轨道形成的几种杂化轨道示意图，图片来自wiki。



sp^2 hybridization



sp^3 hybridization

图 - C 的几种 sp 杂化的实际例子：石墨烯、碳纳米管、富勒烯以及金刚石。

共价晶体电子密度

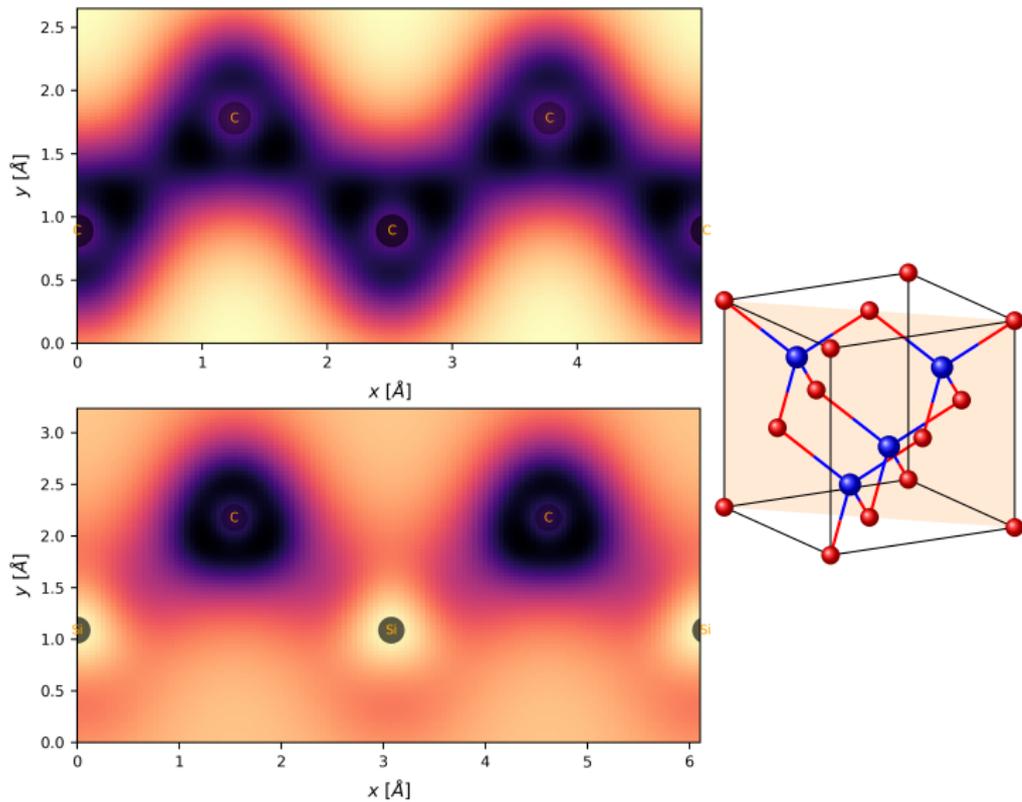


图 - 金刚石（上）和碳化硅（下）的电子密度，图片由 VASP 计算结果加工得到。

原子的线性组合:

$$\psi_i = C_i [\varphi_A(r_i) + \lambda_i \varphi_B(r_i)]$$

若两个原子不等价,

$$\lambda \neq \pm 1$$

电子在原子A和B上分布的概率是:

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

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

当 $\lambda = \pm 1$ 时, 完全共价键, 当 $\lambda = 0$ 完全离子键

引入电离度的概念来描述离子化程度

$$f_i = \frac{P_a - P_b}{P_a + P_b} = \frac{1 - \lambda^2}{1 + \lambda^2}$$

$f_i=0$, 共价键, f_i 增加, 向离子化变化, $f_i=1$, 离子键

Mulliken电负性概念: $\chi = 0.18(E_{ip} + E_{af})$

E_{ip} : ionization potential, 电离能, 失去一个电子所消耗的能量

E_{af} : electron affinity, 电子亲和势, 得到一个电子所放出的能量

0.18: 为使Li的电负性在单位为eV时等于1.0

它是用来综合标志原子得失电子能力的物理量。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。

另一种电离度表达方式:

$$f_i = 1 - \exp(-(x_a - x_b)^2 / 4)$$

x_a, x_b 相差很大时, $f_i \rightarrow 1$, 接近理想离子键

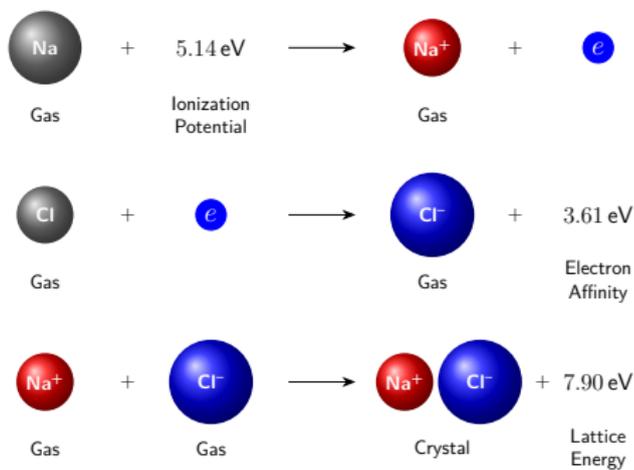


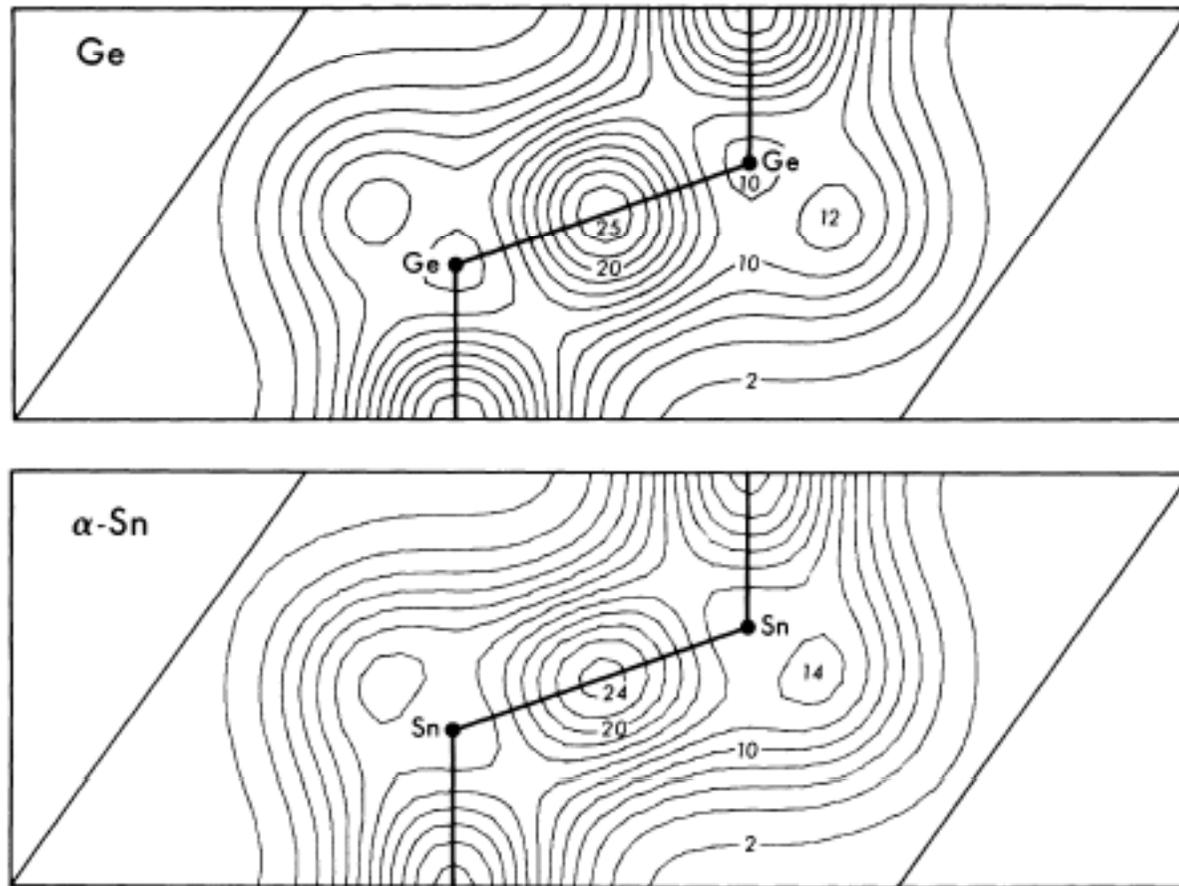
图 - 每单位 NaCl 形成过程中涉及到的能量，改编自 Kittel 书。

✿ 电负性小的原子（比如 Na）将其外层价电子转移给电负性大（比如 Cl）的原子，形成**正负离子**（Na⁺ 和 Cl⁻），**正负离子靠库仑相互作用（Coulomb interaction）结合起**。

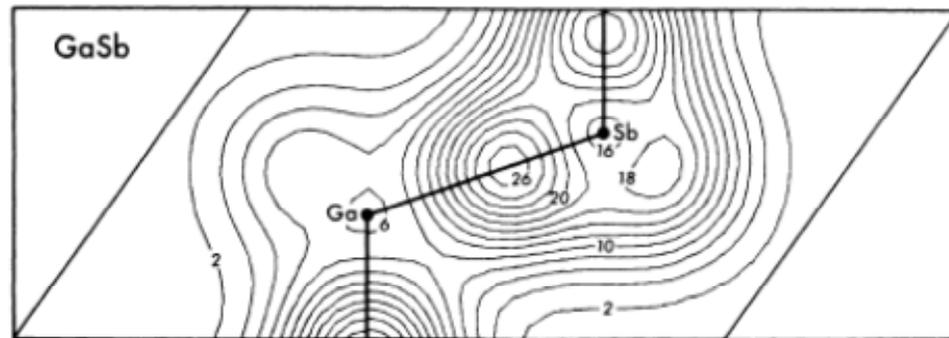
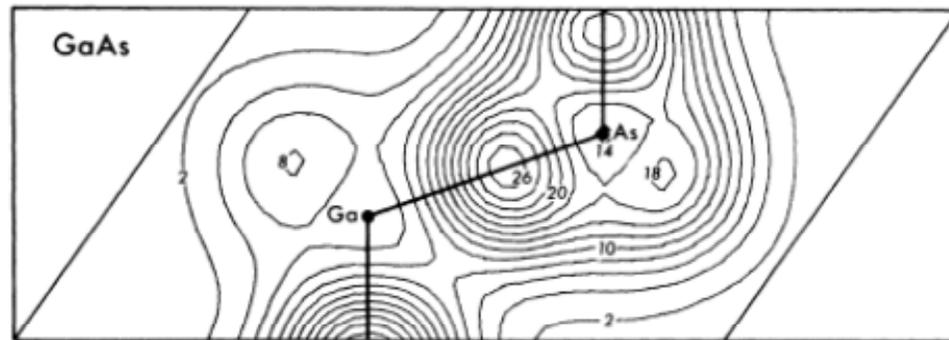
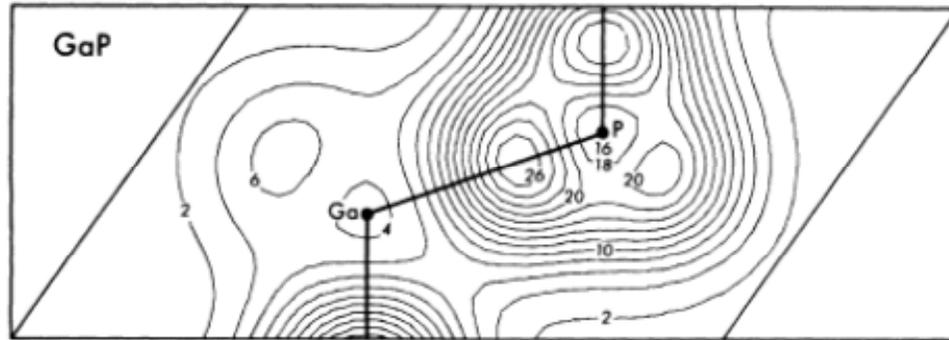
⁶电负性表征捕获电子的能力，其中一种量化电负性的方法是取电离能（Ionization Potential）和亲和势（Electron Affinity）的一半，即 $(E_{IP} + E_{EA})/2$ 。(<https://en.wikipedia.org/wiki/Electronegativity>)

部分原子的核外电子排布规律 引自朱建国一书

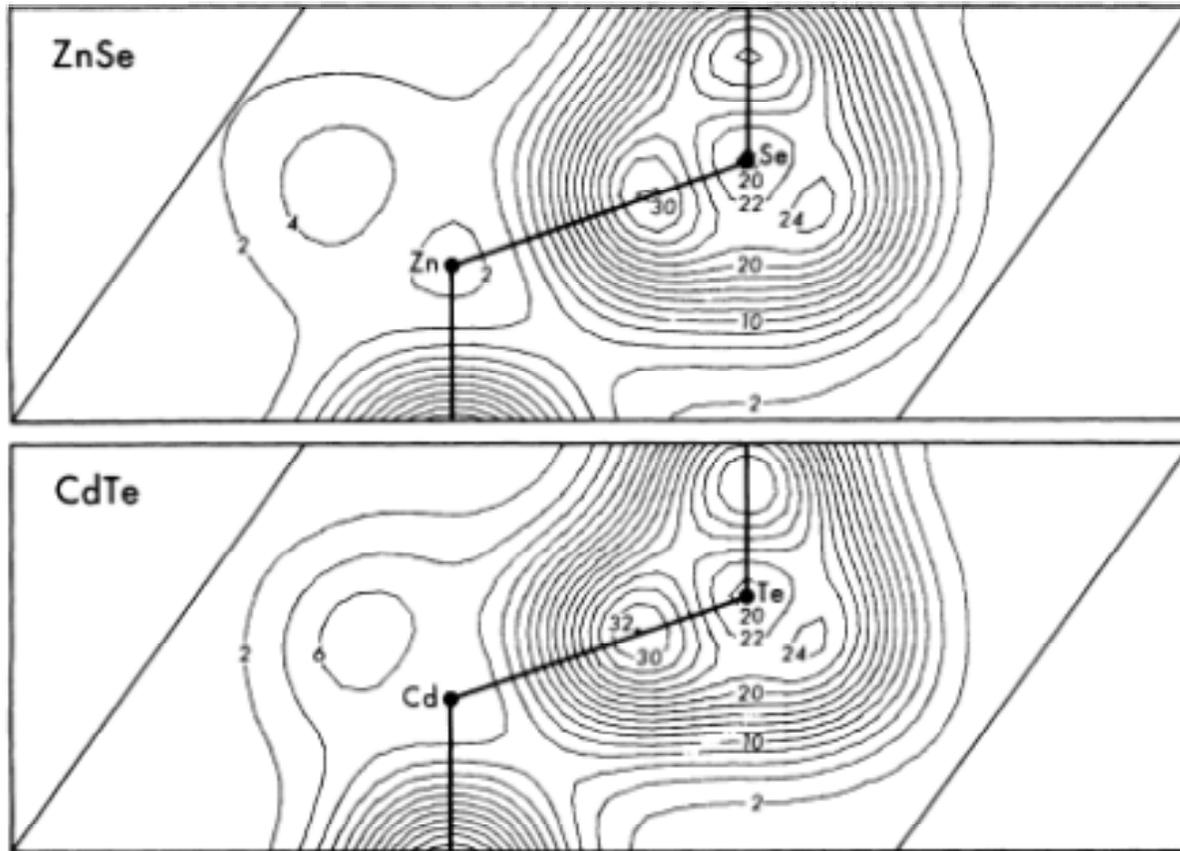
序 数	元 素	K		L		M			电离能 /eV	电负性 /eV	序 数	元 素	K		L		M			N				电离能 /eV	电负性 /eV	
		1s	2s	2p	3s	3p	3d	1s					2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f					
1	H	1							13.6	2.1	19	K	2	2	6	2	6				1				4.34	0.8
2	He	2							24.6		20	Ca	2	2	6	2	6				2				6.11	1.0
3	Li	2	1						5.39	1.0	21	Sc	2	2	6	2	6	1	2					6.54	1.3	
4	Be	2	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		



Ge 和 Sn原子提供4个价电子



Ga提供3个价电子，P, As, Sb提供5个价电子



Zn、Cd提供2个价电子，Se、Te提供6个价电子

共价晶体的结合能：

- 1、轨道杂化引起的能量升高
- 2、轨道成键引起的能量下降 [阎守胜书P172](#)
- 3、原子距离接近时的排斥力

要准确计算共价晶体的结合能，需要利用第一性计算原理

共价键也是强键，共价晶体每个原子的结合能比相似原子量的离子晶体要低一些，但是熔点要高很多，因为共价晶体中的缺陷要难形成得多。共价键具有方向性，因此原子填充比较低，宏观性质硬而脆，难以弯曲。

共价晶体总能量

- ✿ 由于共价键具有方向性，因此体系中的相互作用非常复杂，牵涉到多体相互作用，不仅跟原子间**键长**有关，还跟不同键的**夹角**，**二面角**等相关。

$$U_{tot}(\{\mathbf{R}\}) = \sum_{i,j} U_2(\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j) + \sum_{i,j,k} U_3(\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j, \mathbf{R}_k) + \dots \quad (73)$$

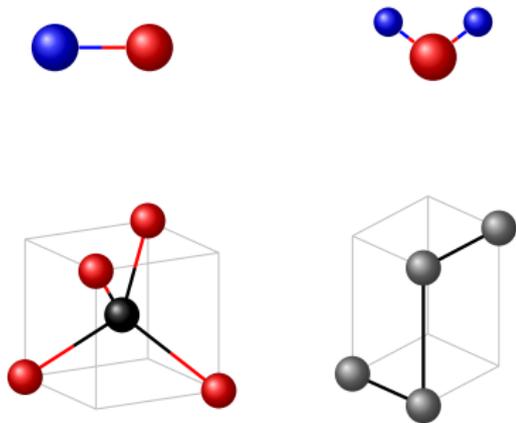


图 - 几种分子构型。

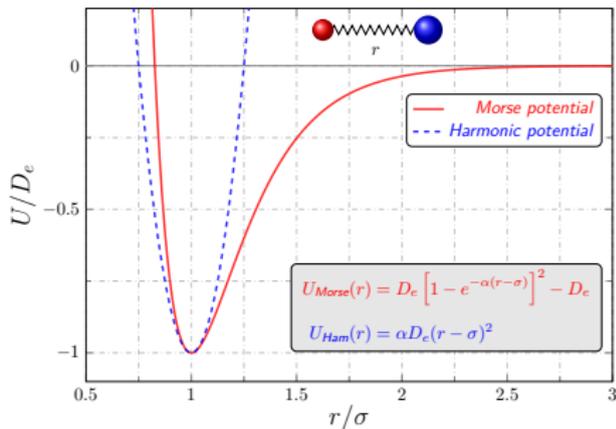


图 - Morse 模型势常用于模拟双原子之间的相互作用。

- ✿ 要准确计算共价晶体的结合能，需要利用**第一性计算原理 (first-principles) 计算**。

作业:

黄昆书2.2: 讨论使离子电荷加倍所引起的对NaCl晶格常数及结合能的影响(排斥势(交换势)看作不变)

黄昆书2.3: 若一晶体相互作用能可以表示为:

$$U = -\frac{\alpha}{r^m} + \frac{\beta}{r^n}$$

- (1)求平衡间距 r_0
- (2)单个原子结合能 W
- (3)体弹性模量
- (4)若 $m=2, n=10, r_0=3\text{\AA}, W=4\text{eV}$, 求 α, β

黄昆书2.4, 经过 sp^3 杂化后形成的共价键, 其方向沿立方体四条对角线, 求共价键之间的夹角

元素周期表中的金属

Periodic Table of Elements

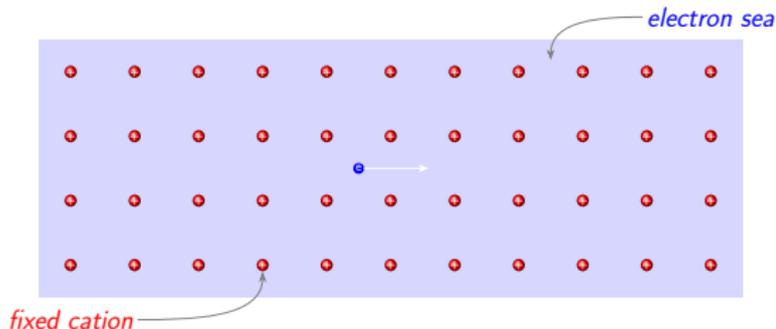
1 IA																		18 VIIIA																	
1 1.0079 H Hydrogen																		2 4.0025 He Helium																	
2 IIA																13 IIIA		14 IVA		15 VA		16 VIA		17 VIIA											
3 6.941 Li Lithium		4 9.0122 Be Beryllium																5 10.811 B Boron		6 12.011 C Carbon		7 14.007 N Nitrogen		8 15.999 O Oxygen		9 18.998 F Fluorine		10 20.180 Ne Neon							
11 22.990 Na Sodium		12 24.305 Mg Magnesium																13 26.982 Al Aluminum		14 28.086 Si Silicon		15 30.974 P Phosphorus		16 32.065 S Sulfur		17 35.453 Cl Chlorine		18 39.948 Ar Argon							
19 39.098 K Potassium		20 40.078 Ca Calcium		21 44.956 Sc Scandium		22 47.867 Ti Titanium		23 50.942 V Vanadium		24 51.996 Cr Chromium		25 54.938 Mn Manganese		26 55.845 Fe Iron		27 58.933 Co Cobalt		28 58.603 Ni Nickel		29 63.546 Cu Copper		30 65.39 Zn Zinc		31 69.723 Ga Gallium		32 72.64 Ge Germanium		33 74.922 As Arsenic		34 78.96 Se Selenium		35 79.904 Br Bromine		36 83.8 Kr Krypton	
37 85.468 Rb Rubidium		38 87.62 Sr Strontium		39 88.906 Y Yttrium		40 91.224 Zr Zirconium		41 92.906 Nb Niobium		42 95.94 Mo Molybdenum		43 96 Tc Technetium		44 101.07 Ru Ruthenium		45 102.91 Rh Rhodium		46 106.42 Pd Palladium		47 107.87 Ag Silver		48 112.41 Cd Cadmium		49 114.82 In Indium		50 118.71 Sn Tin		51 121.76 Sb Antimony		52 127.6 Te Tellurium		53 126.9 I Iodine		54 131.29 Xe Xenon	
55 132.91 Cs Cesium		56 137.33 Ba Barium		57-71 La-Lu Lanthanide		72 178.48 Hf Hafnium		73 180.95 Ta Tantalum		74 183.84 W Tungsten		75 186.21 Re Rhenium		76 186.21 Os Osmium		77 193.22 Ir Iridium		78 195.08 Pt Platinum		79 196.97 Au Gold		80 200.59 Hg Mercury		81 204.38 Tl Thallium		82 207.2 Pb Lead		83 208.98 Bi Bismuth		84 209 Po Polonium		85 210 At Astatine		86 210 Rn Radon	
87 223 Fr Francium		88 226 Ra Radium		89-103 Ac-Lr Actinide		104 261 Rf Rutherfordium		105 262 Db Dubnium		106 263 Sg Seaborgium		107 264 Bh Bohrium		108 265 Hs Hassium		109 266 Mt Meitnerium		110 267 Ds Darmstadtium		111 268 Rg Roentgenium		112 269 Uub Ununbium		113 271 Uut Ununtrium		114 272 Uuq Ununquadium		115 273 Uup Ununpentium		116 274 Uuq Ununhexium		117 275 Uus Ununseptium		118 276 Uuo Ununoctium	
57 138.91 La Lanthanum		58 140.12 Ce Cerium		59 140.91 Pr Praseodymium		60 144.24 Nd Neodymium		61 145 Pm Promethium		62 150.36 Sm Samarium		63 151.96 Eu Europium		64 157.25 Gd Gadolinium		65 158.93 Tb Terbium		66 162.50 Dy Dysprosium		67 164.93 Ho Holmium		68 167.26 Er Erbium		69 168.93 Tm Thulium		70 173.04 Yb Ytterbium		71 174.97 Lu Lutetium							
89 227 Ac Actinium		90 232.04 Th Thorium		91 231.04 Pa Protactinium		92 238.03 U Uranium		93 237 Np Neptunium		94 244 Pu Plutonium		95 243 Am Americium		96 247 Cm Curium		97 247 Bk Berkelium		98 251 Cf Californium		99 252 Es Einsteinium		100 257 Fm Fermium		101 258 Md Mendelevium		102 259 No Nobelium		103 262 Lr Lawrencium							

- Alkali Metal
- Alkaline Earth Metal
- Metal
- Metalloid
- Non-metal
- Halogen
- Noble Gas
- Lanthanide/Actinide

Z	mass	
Symbol		man-made
Name		

图 - 元素周期表，其中金属包括碱金属、碱土金属，过渡金属以及镧系锕系金属。¹⁰

- 由于金属原子的电负性比较小，容易失去价电子而变成正离子，而价电子则变成了在整个晶体中运动的自由电子，形成所谓的公有化电子或者传导电子 (*conduction electron*)



金属键由这些非局域的公有化电子和金属正离子之间的库伦吸引而形成。

- 共价晶体中的价电子也是分布在原子间，跟金属的价电子有什么区别？
 - 金属中的公有化电子可占据的态的数目大于公有化电子的数目，即存在所谓的空态 (*empty states*)
 - 金属中的公有化电子的自由度比共价晶体中的价电子要大

- ✿ **动能**：金属键的一大特征就是弥散的 (delocalized) 的公有化电子比局域的价电子的动能要低！

$$\left. \begin{aligned} T &= \frac{\hbar^2}{2m} \langle \psi | \nabla^2 | \psi \rangle \\ | \psi \rangle &= \sum_i c_i | \mathbf{k} \rangle \end{aligned} \right\} \Rightarrow T = \frac{\hbar^2}{2m} \sum_i |c_i|^2 \mathbf{k}^2 \quad (74)$$

实空间越弥散，则倒空间越局域；反之实空间越局域，倒空间越弥散！

从另外一个角度，**不确定原理 (Heisenberg uncertainty principle)** 要求 $\Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}$ ，位置的不确定性增加之后，动量的不确定性必然减少。

- ✿ **库伦相互作用**：包括正离子和价电子之间的库仑吸引作用，正离子之间的库仑排斥作用，价电子之间的库仑排斥作用。
- ✿ 过渡金属还有内壳层电子贡献的额外的结合： d 或者 f 轨道电子比较局域，因此以共价键的形式结合在一起。
- ✿ 金属晶体的结合能计算也比较困难，存在比较好的模型势¹¹，也可以用密度泛函理论来研究。密度泛函理论最初的近似都是以近自由电子态为研究对象做出的，因此密度泛函理论对金属的描述相当不错。

¹¹ <https://databases.fysik.dtu.dk/ase/ase/calculators/eam.html>

金属的特征

- ✿ 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。
- ✿ 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，因此金属键没有方向性，金属的形成**基本符合密堆积原则**。同时金属也因此而具有**延展性**，不同金属材料比较容易形成合金。



为什么H原子不能形成简单金属？

Ionization Potential (电离能: 原子失去一个电子所需要的能量)

H: 13.6 eV

Li: 5.4 eV

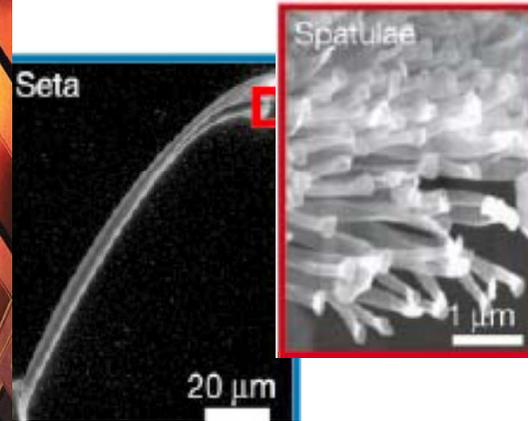
Na: 5.1 eV

K: 4.3 eV

Ru: 4.1 eV

Cs: 3.9 eV

分子晶体



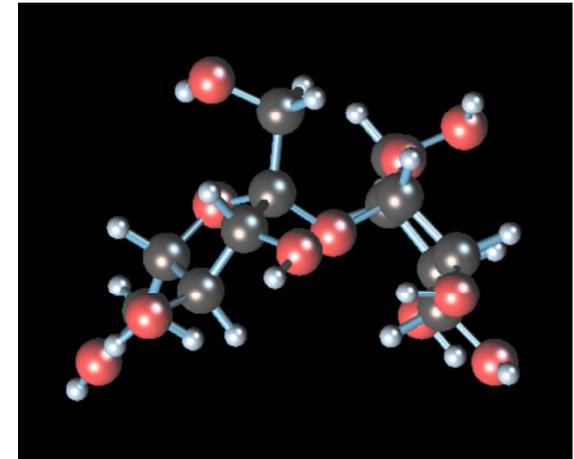
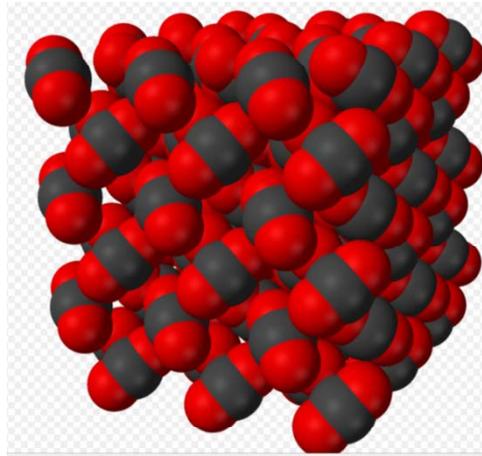
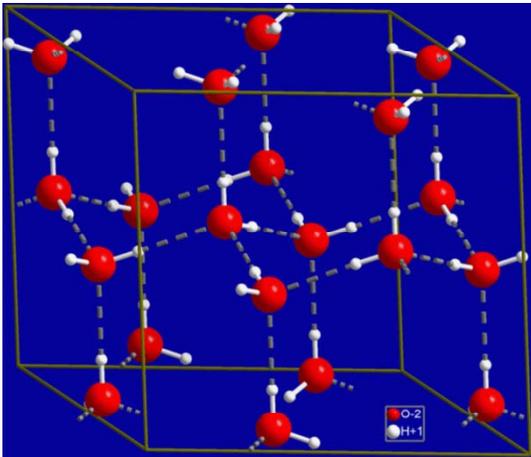
Feet nanostructure consists of billions of them, all in the van der Waals domain. Each van der Waals domain of attraction, hence they scale walls with ease!



范德瓦耳斯相互作用 van der Waals force

氢键 H bond

molecular crystals (molecules are not round, complicated structures)



ice



Dry ice



Sucrose crystal

van der Waals Force

范德瓦耳斯相互作用

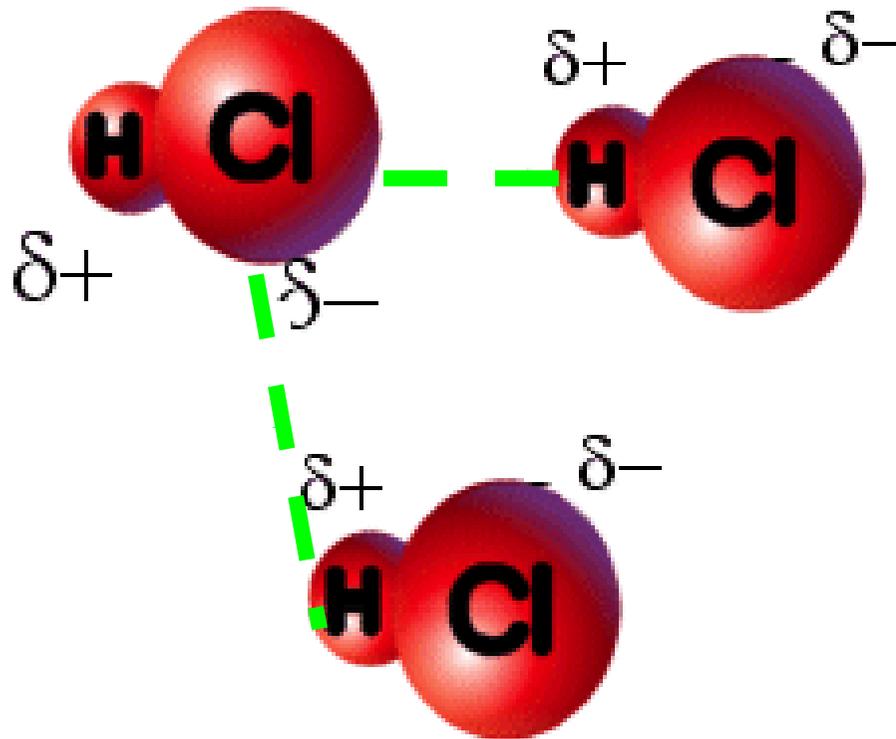
范德瓦耳斯力的三种来源:

- 1、dipole-dipole 偶极相互作用, Keesom力
- 2、dipole-induced dipole 偶极- 感应偶极相互作用, Debye力
- 3、Dispersion 色散力, 瞬时偶极相互作用, 源于量子力学中电荷密度的涨落。

Van der Waals Forces

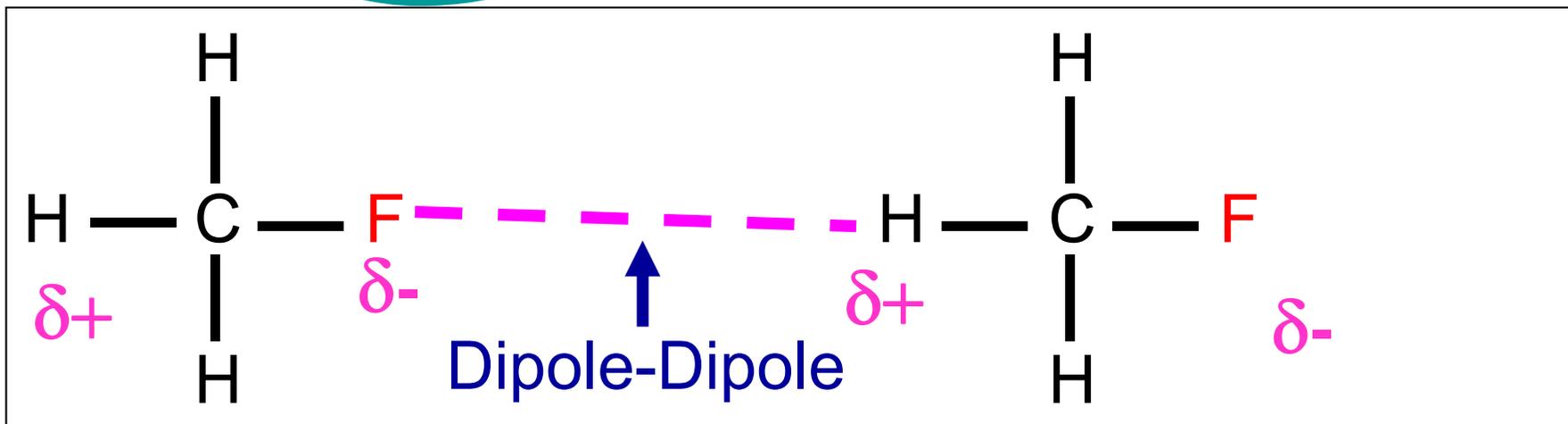
Small, weak interactions between molecules

(i) dipole-dipole interaction



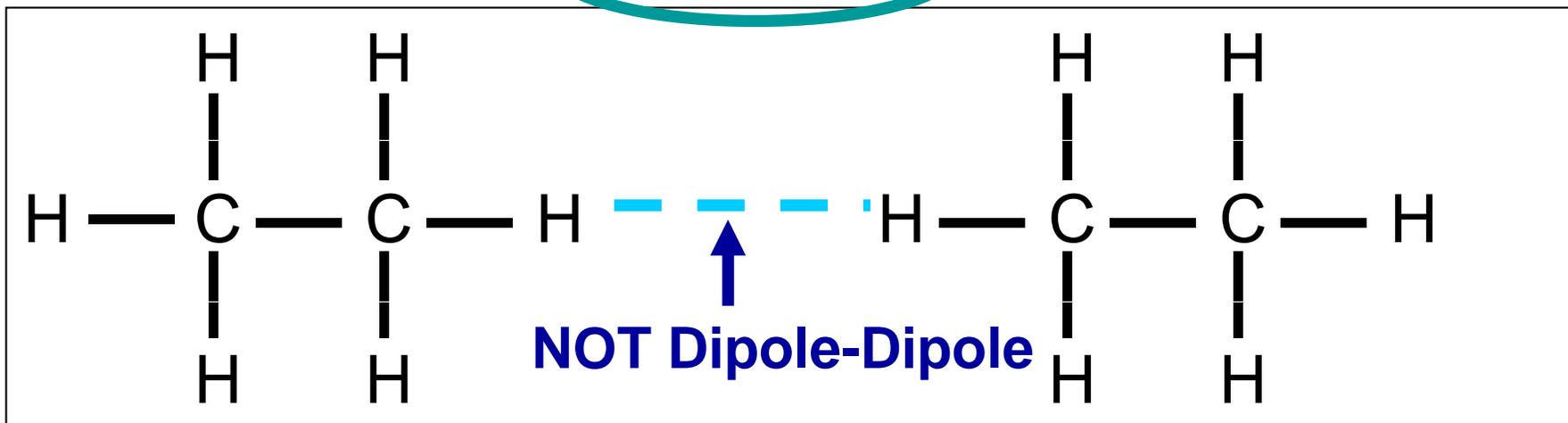
Fluoromethane (CH_3F) – boiling point = 194.7 K

polar 极性 or non-polar 非极性?



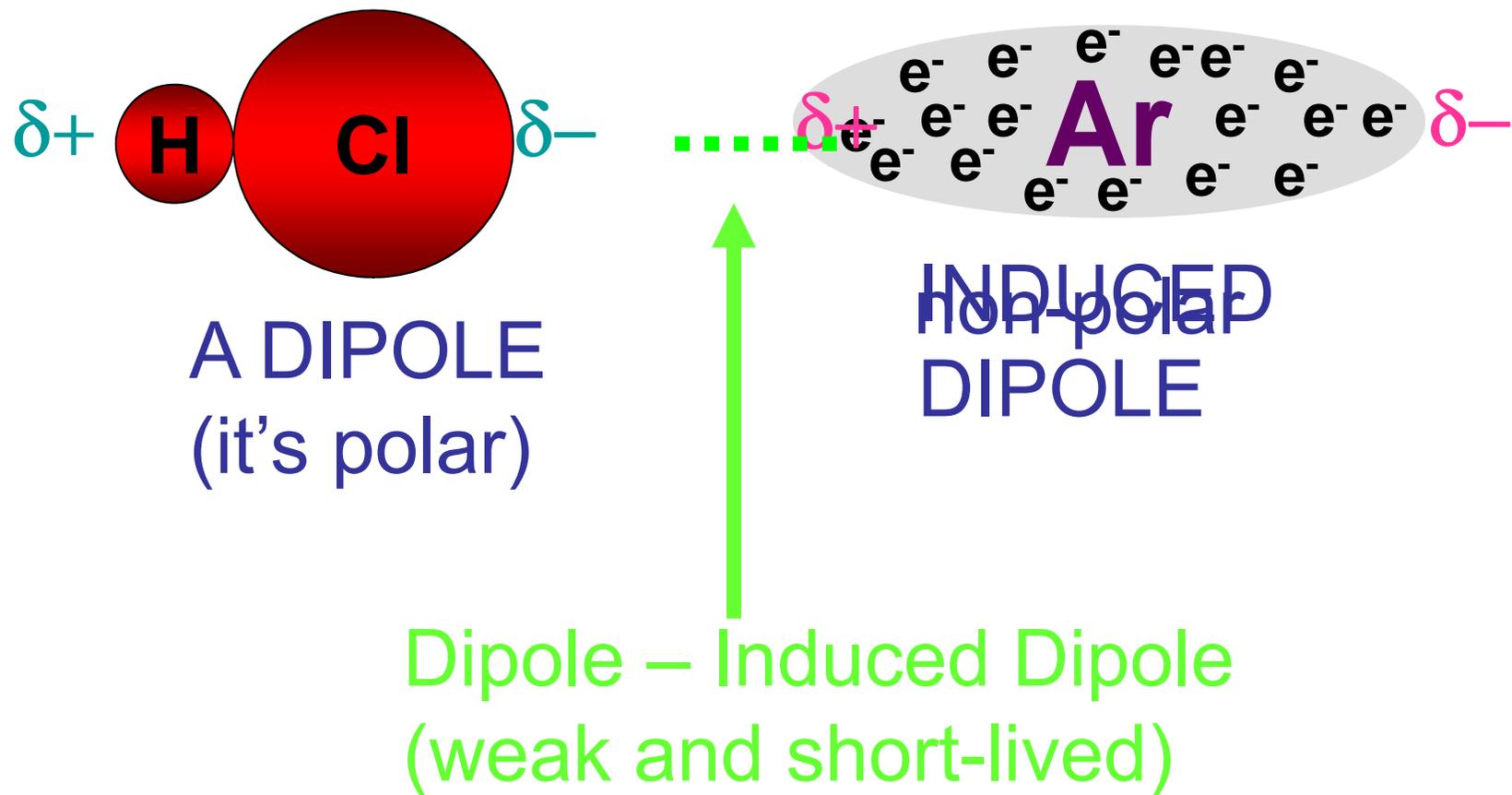
Ethane (C_2H_6) – boiling point = 184.5 K

极性 or 非极性?



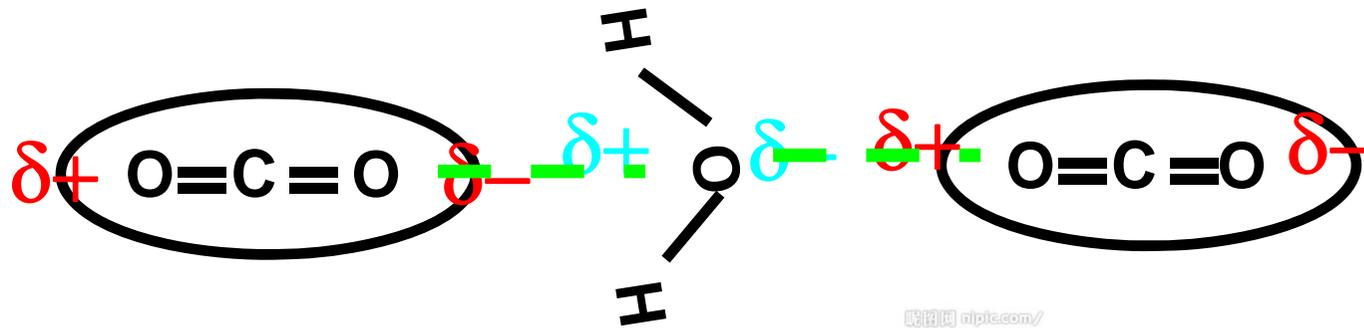
Dipole- induced dipole interaction

偶极- 感应偶极相互作用

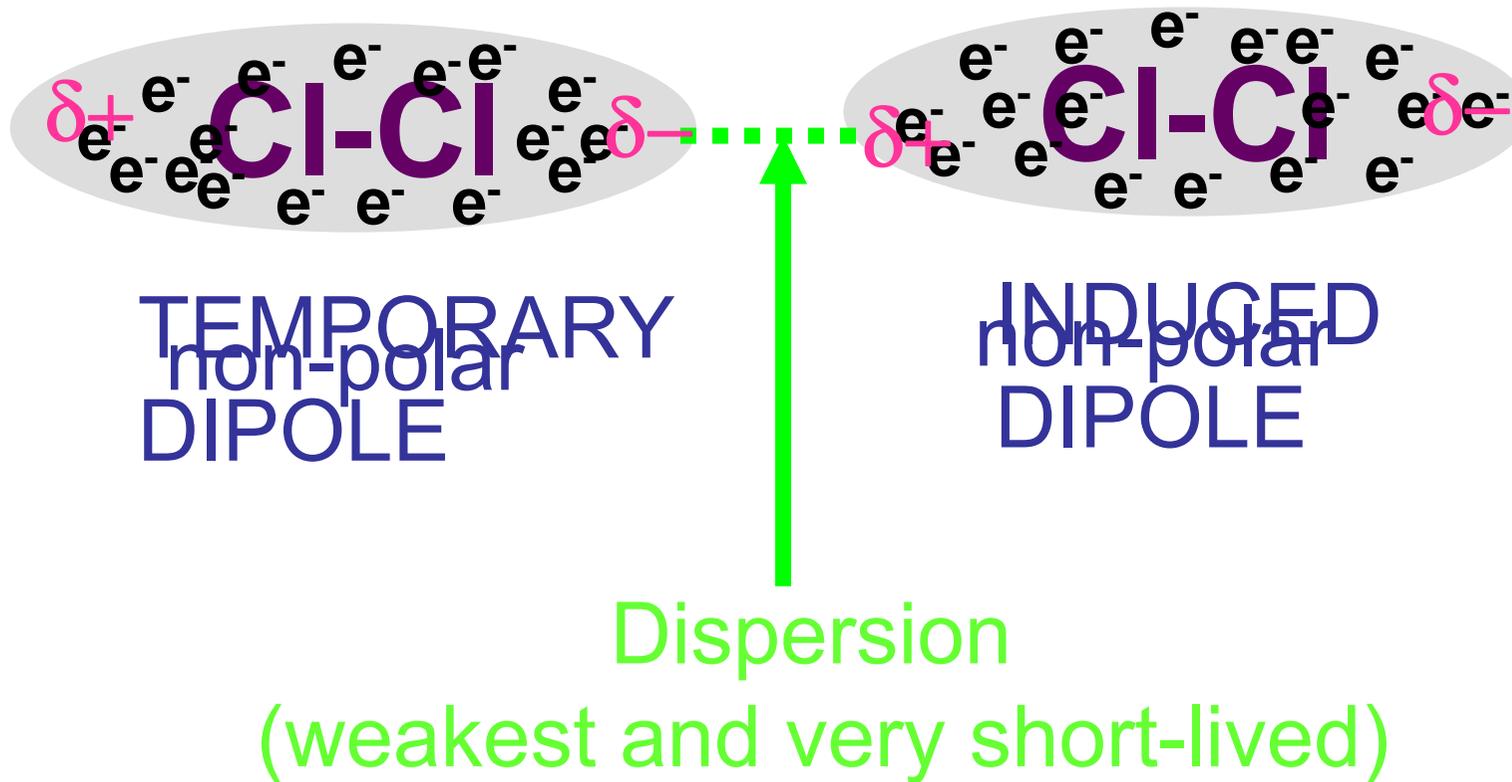


具体计算通常需要用自洽迭代的方法得到

H₂O and CO₂



Dispersion 色散力



Dispersion 色散力

在某一瞬时，由于核周围的电子运动的涨落，可以产生瞬时电偶极矩。
色散力是非极性分子之间唯一的相互作用。

电偶极子产生的电场： $E=f(R)$?

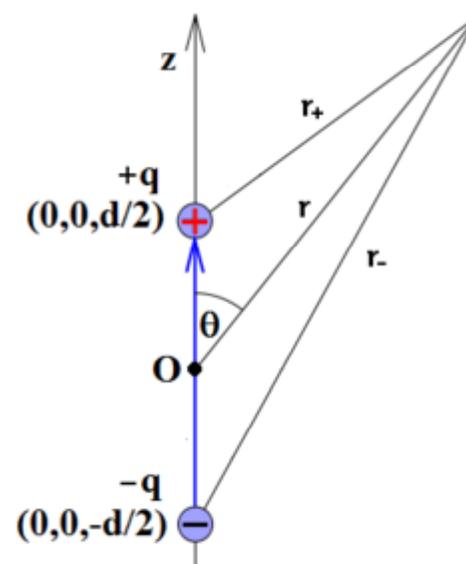
$$\mathbf{E} = \frac{p(2 \cos \theta \hat{\mathbf{r}} + \sin \theta \hat{\boldsymbol{\theta}})}{4\pi\epsilon_0 r^3} = \frac{3(\mathbf{p} \cdot \hat{\mathbf{r}})\hat{\mathbf{r}} - \mathbf{p}}{4\pi\epsilon_0 r^3}.$$

感应电偶极矩：

$$p_{e2} = \alpha E = \frac{\alpha p_{e1}}{R^3}$$

两偶极之间的相互作用能：

$$\frac{p_{e1} p_{e2}}{R^3} = \frac{\alpha p_{e1}^2}{R^6}$$



Lennard-Jones 6-12 potential 勒纳-琼斯势

$$u(r) = -\frac{a}{r^6} + \frac{b}{r^{12}}$$

偶极相互作用

交换相互作用

对于单个原子，也写为：

$$u(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

$$a = 4\epsilon\sigma^6, b = 4\epsilon\sigma^{12}$$

惰性气体分子晶体（不包括固体氦）是最简单的分子晶体，

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

$$U = \frac{N}{2} \sum_{j \neq 0} \left\{ 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_j} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_j} \right)^6 \right] \right\}$$

设最近邻两饱和原子间的距离为 r_0 ，令 $r_j = a_j r_0$ 有

$$U(r) = 2N\epsilon \left[A_{12} \left(\frac{\sigma}{r_0} \right)^{12} - A_6 \left(\frac{\sigma}{r_0} \right)^6 \right]$$

其中 $A_{12} = \sum_{j \neq 1} \frac{1}{a_j^{12}}$ $A_6 = \sum_{j \neq 1} \frac{1}{a_j^6}$ 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：
$$\left. \frac{\partial U(r)}{\partial r} \right|_{r_0} = 0 \quad \text{可以得到：} \quad r_0 = \sigma \left(\frac{2A_{12}}{A_6} \right)^{\frac{1}{6}} \approx 1.09\sigma$$

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：

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

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

电子数越多涨落越大，相互作用越强。

❁ 体弹性模量 (*Bulk Modulus*) B 定义如下

$$B = -V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \xrightarrow[p = -\partial U / \partial V]{dU = TdS - pdV} B = V \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_{T=0} \quad (13)$$

假设晶格体积 V 和最近邻原子间距 r_{nn} 之间的关系为

$$V/N = \alpha r_{nn}^3 \quad \Rightarrow \quad r_{nn}^{-3} = \frac{N\alpha}{V} \quad (14)$$

则我们可以很容易范德华晶体的总能量和体积直接的关系

$$U_{\text{tot}} = 2N\epsilon \left[A\sigma^{12} \frac{N^4 \alpha^4}{V^4} - B\sigma^6 \frac{N^2 \alpha^2}{V^2} \right] \quad (15)$$

$$\Rightarrow B = V \frac{\partial^2 U_{\text{tot}}}{\partial V^2} = 2N\epsilon \left[20A\sigma^{12} \frac{N^4 \alpha^4}{V^5} - 6B\sigma^6 \frac{N^2 \alpha^2}{V^3} \right] \quad (16)$$

又平衡的时候我们有 $r_0 = (2A/B)^{1/6} \sigma$, 即 $V = N\alpha\sigma^3 \sqrt{2A/B}$, 代入上式可得

$$B = \frac{4\epsilon B^{\frac{5}{2}}}{\sqrt{2}\alpha\sigma^3 A^{\frac{3}{2}}} \xrightarrow{\alpha_{FCC} = \frac{\sqrt{2}}{2}} B_{FCC} = \frac{4\epsilon B^{\frac{5}{2}}}{\sigma^3 A^{\frac{3}{2}}} \quad (17)$$

典型范德华晶体

- ❁ 分子晶体，比如 O_2 、 N_2 、 CO_2 、稀有气体、蛋白质等的结晶。
- ❁ 虽然范德华相互作用比较弱，但是并不代表它不重要！

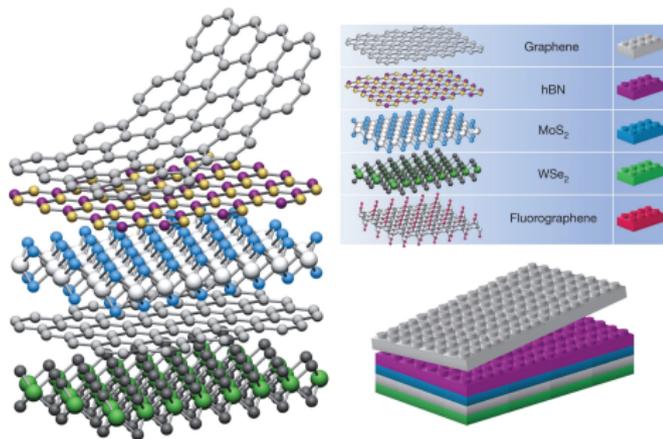


图 - 二维材料，比如石墨烯等，层间相互作用也是范德华相互作用。图片来自 *Nature*, **499**, 419–425 (2013)

- ❁ **氢键 (hydrogen bond)** 是分子间作用力的一种，本质是一种**永久偶极之间的作用力**，比一般的共价键、离子键和金属键键能要小，但强于范德华相互作用。
- ❁ 氢键发生在已经以**共价键与其它原子键结合的氢原子**与另一个原子之间 ($X-H\dots Y$)，通常发生氢键作用的氢原子两边的原子 (X 、 Y) 都是**电负性较强的原子**，比如 **O 、 F 和 N** 等。

常见氢键的平均键能数据为：¹²

- ❁ $F-H\dots F$: 1.73 eV
- ❁ $O-H\dots N$: 0.30 eV
- ❁ $O-H\dots O$: 0.22 eV
- ❁ $N-H\dots N$: 0.13 eV
- ❁ $N-H\dots O$: 0.08 eV

- ❁ 氢键对于**生物高分子**具有尤其重要的意义，它是蛋白质和核酸的二、三和四级结构得以稳定的部分原因。

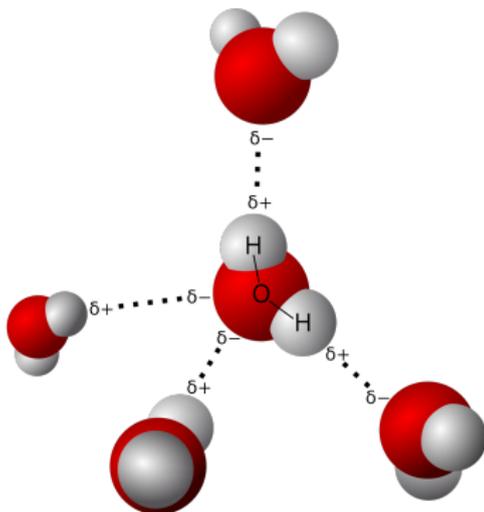


图 - 水分子网络中的氢键示意图 (图中虚线)。

¹²https://en.wikipedia.org/wiki/Hydrogen_bond

氢键对几种物质沸点的影响

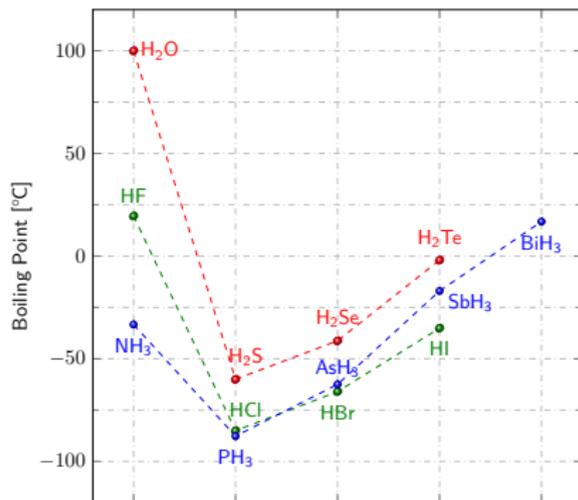
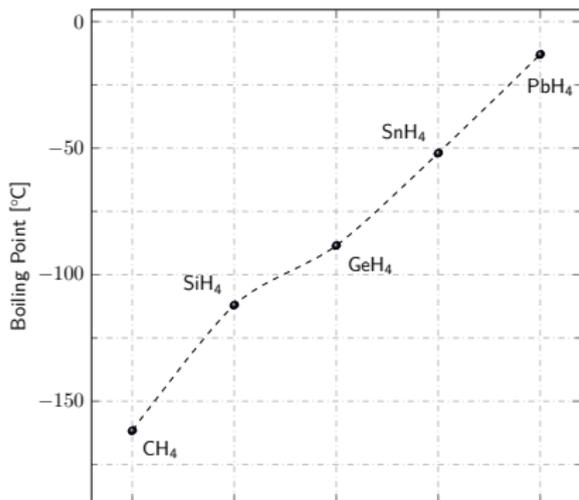


图 - 几种含氢的物质的沸点：没有氢键时，相互作用主要是范德华相互作用，强度随总电子数增加而增加。

核量子效应对氢键的影响

- ✿ 由于氢原子质量（基本就是质子质量）很小，其核量子效应（*nuclear quantum effect*）不可忽略，表现在沸点、比热、pH 值等物理性质的同位素效应（*isotope effect*）上。¹³

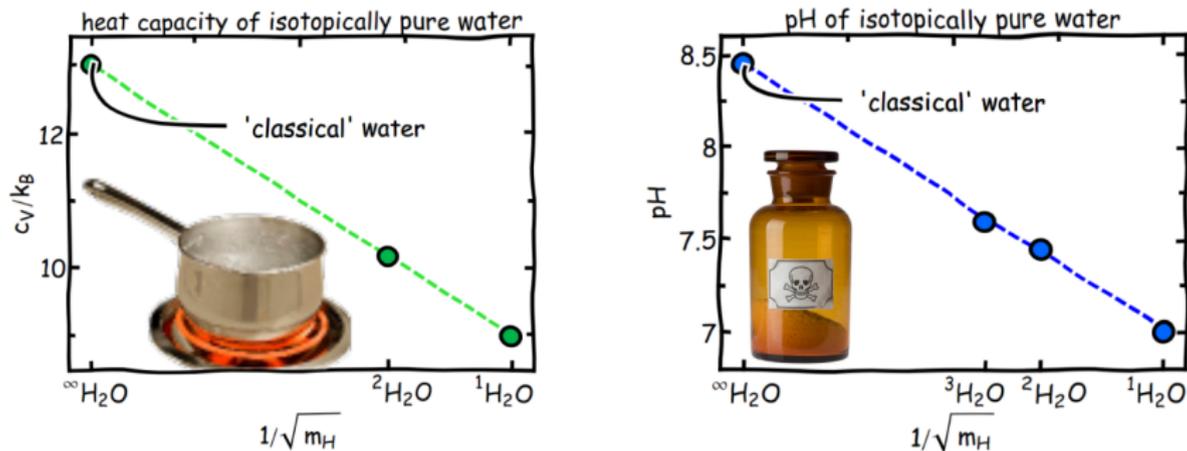


图 - 水的比热（左）和 pH 值（右）的同位素效应。

¹³ Chem. Rev., 116, 7529–7550(2016)

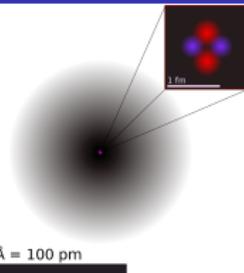
原子半径



原子半径是用于表征原子大小的物理量。因为电子要用波函数来描述，我们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。



同一原子在不同的晶体中的电子云分布也不一样，因此原子半径也不一样，一般有四种定义：**范德华半径**、**离子半径**、**金属半径**以及**共价半径**。¹⁴



氮原子

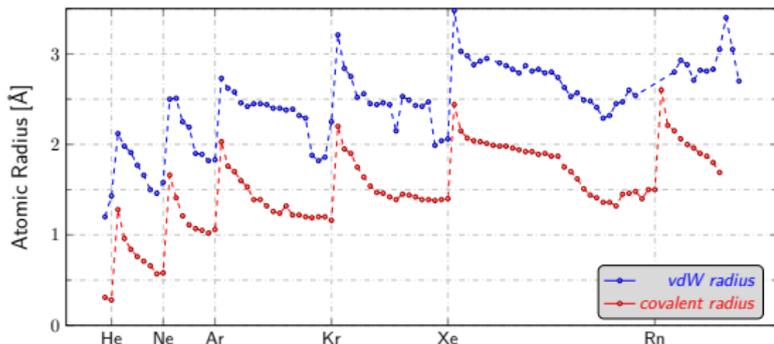


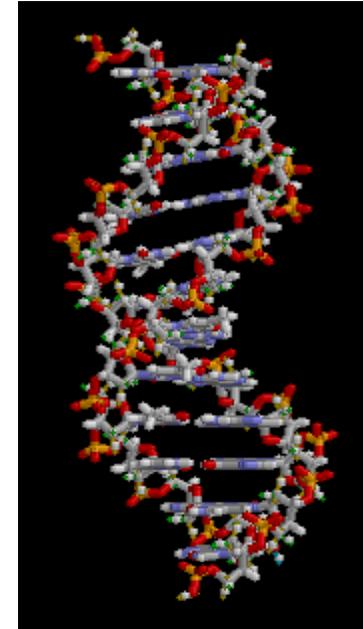
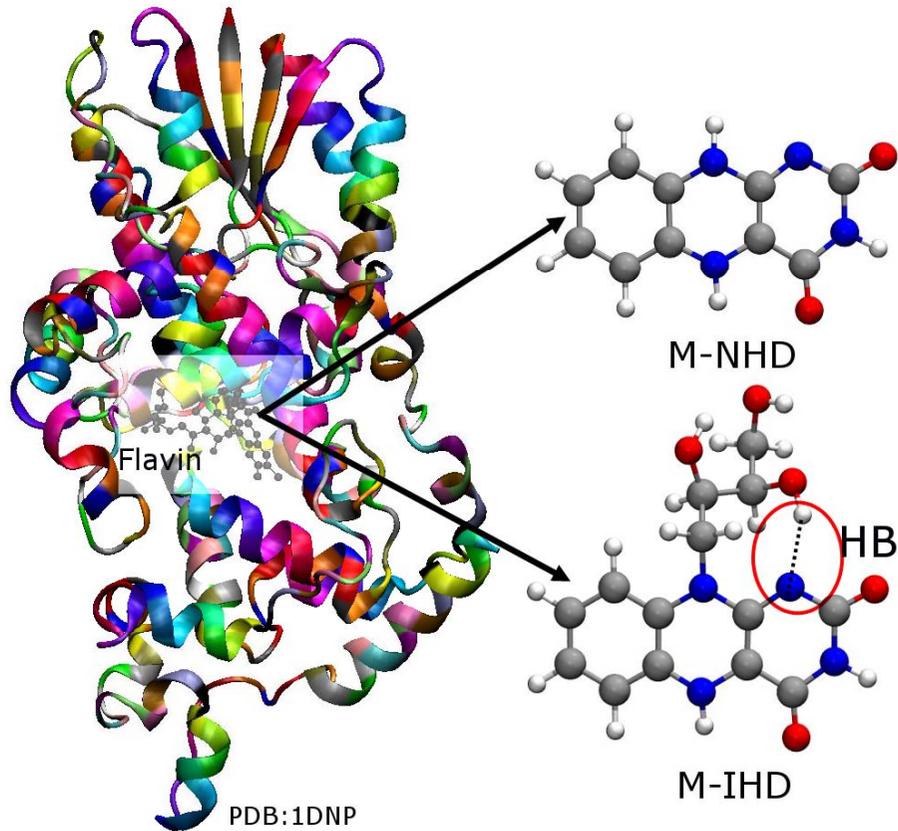
图 - 范德华、共价半径随原子序号的关系，数据来源：**ASE**



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态，还必须考虑离子的尺寸。

¹⁴https://en.wikipedia.org/wiki/Atomic_radius

生物体中的H键



H键结合能 $0.1 \sim 0.5\text{eV}$ ，大致相当于 1000K 的温度

因此生命体在室温下很稳定，在合适的条件下氢键可以自由开合，完成新陈代谢

本章小结

本章试图用量子力学的语言解释了化学键的形成，由此我们可以理解固体形成的不同类别

- 1、固体结合能的概念：固体能量 – 孤立原子能量之和
- 2、原子间相互作用的基本形式；多体问题；单电子近似；
- 3、离子晶体：正负离子之间的库仑相互作用（马德隆势）与源于交换相互作用的排斥势达到平衡，

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

- 4、共价晶体：由共用电子对结合形成的固体，我们用原子轨道线形组合法得到了成键轨道与反键轨道的概念。共价键与离子键之间并不是一个绝对的概念，可以用电负性、电离度等概念来描述键的离子化。共价键的结合能包含：轨道杂化的能量升高、成键时能量降低以及源于交换相互作用的排斥势。
- 5、金属：电子海中的非局域电子与离子实相互作用而形成的晶体，产生金属结合能的原因主要是电子动能的降低。
- 6、分子晶体：范德瓦耳斯相互作用包含dipole-dipole, dipole-induced dipole, 和 dispersion相互作用，勒纳-琼斯势给出了范德瓦耳斯相互作用的基本形式。氢键是分子键中最强的一种，可以看成是一种特殊的dipole-dipole相互作用。

作业

黄昆书2.6: 用勒纳-琼斯势计算Ne在体心立方和面心立方结构中的结合能之比

黄昆书2.7: 对于H₂, 从气体的测量得到的勒纳-琼斯势参数为 $\epsilon=50 \times 10^{-23} \text{J}$, $\sigma=2.96 \text{\AA}$, 计算H₂结合成面心立方固体分子氢的结合能(以KJ/mol为单位, 每个H₂分子当作球形处理, 结合能的实验值为0.751KJ/mol, 与实验值进行比较)