第六章 固体

任浩
材料物理系
renh@upc.edu.cn

主要内容

- 晶体结构
- 固体中的化学键
- 机械性质和电磁性质
- 光学性质

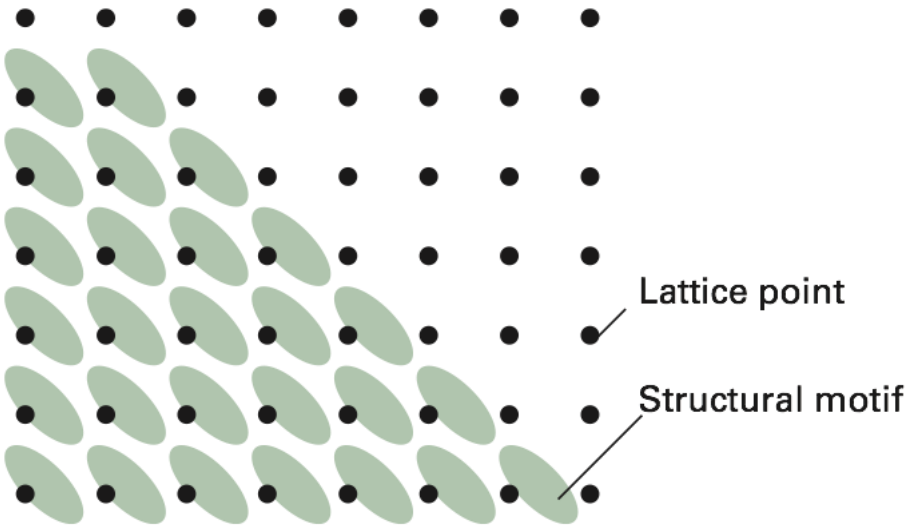
- 结构决定性质
  - 结构决定什么性质?
  - 结构怎样决定性质?
  - 某类结构具有某类性质
  - 已知所需性质，怎样获取相应结构?
- 结构：分子或固体中原子的相对位置或堆叠方式
- 应用方式:
  - 由已知结构—性质关联入手
  - 构效关系

固体结构

- 固体：原子（离子）或分子的堆叠
  - 怎样描述固体结构?
  - 组成单元的排列方式
  - 结构表征:
    - X射线衍射（XRD）
    - 中子衍射
    - 低能电子衍射
    - ……

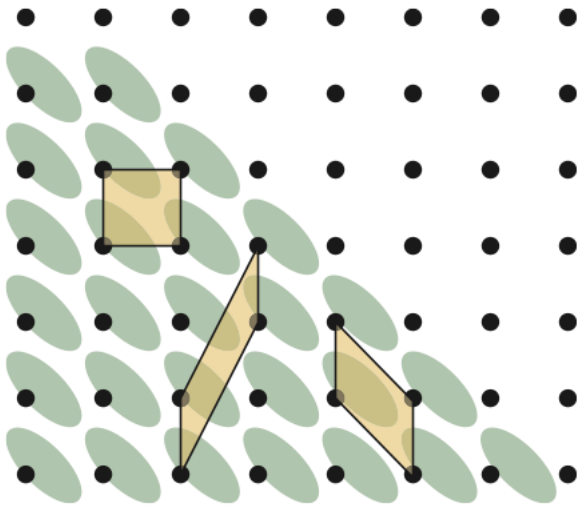
晶格：周期性排列

- 晶体：“结构模板”按照特定规律重复堆叠
- 结构模板：
  - 原子
  - 分子
  - 离子
  - 原子或分子集合
- 晶格（点阵）
  - 结构模板的规则排列（空间位置），结构模板空间位置的抽象表示



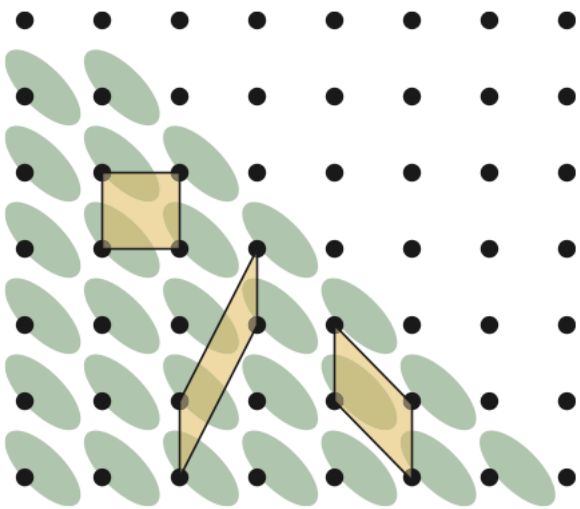
晶格：周期性排列

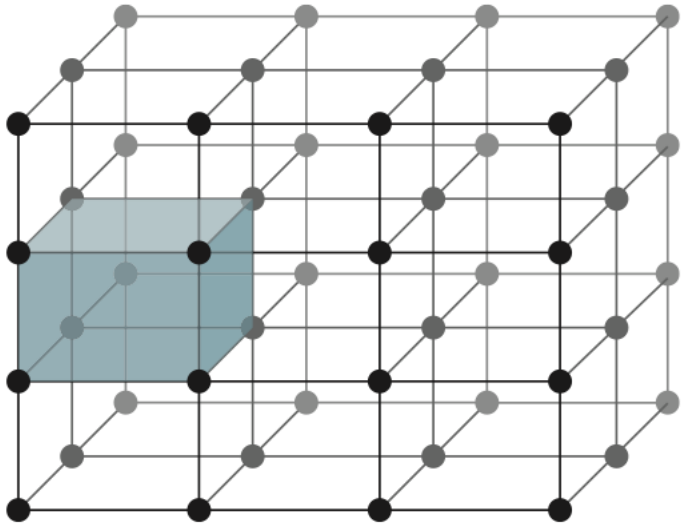
- 晶格：
  - 三维空间中无限延伸的点的排列
  - 每个位点与其邻位的相对位置和取向相同（局域化学环境）
  - ➔ 晶体结构
  - 格点可在结构模板的任意位置
  - 平移对称性



晶格：单胞（unit cell）

- 单胞：包含一个重复单位的平行六面体
- 晶体可通过平移单胞构建而成
- 元胞（primitive cell）：由相邻格点连接而成
- 有无穷多种单胞选取方式，但元胞只有一种





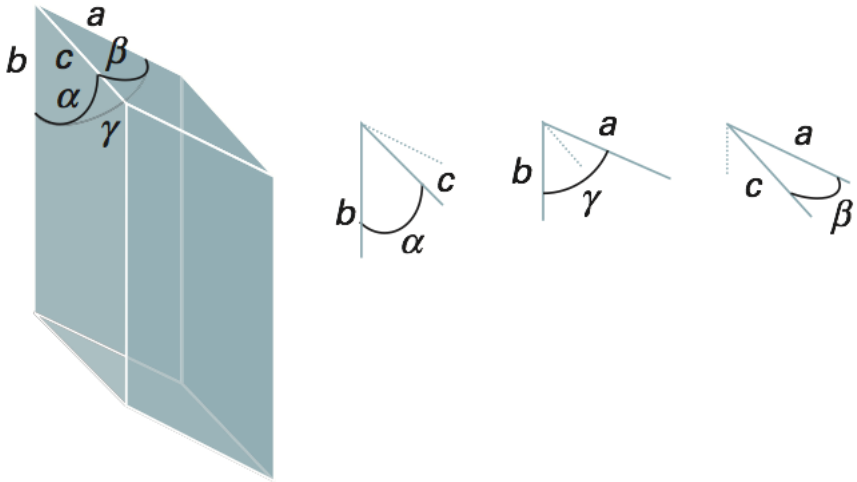
晶格：单胞（unit cell）

晶格矢量：对于一个给定晶格，可选取一组三个线性无关矢量，$\{\boldsymbol{a}_1, \boldsymbol{a}_2, \boldsymbol{a}_3\}$，使得体系在沿该组矢量的任意线性组合

$$\boldsymbol{R} = l_1\boldsymbol{a}_1 + l_2\boldsymbol{a}_2 + l_3\boldsymbol{a}_3 = \sum_{i=1}^{3} l_i\boldsymbol{a}_i$$

进行空间平移后，体系不变。

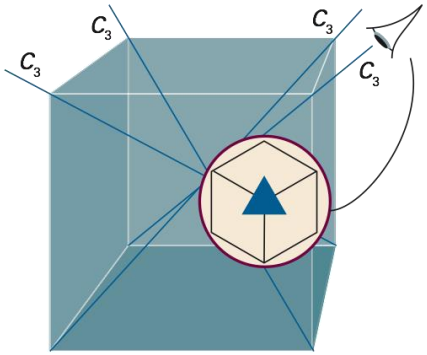
方便起见，通常选取具有最短长度且最接近相互正交（垂直）的晶格矢量作为基矢。



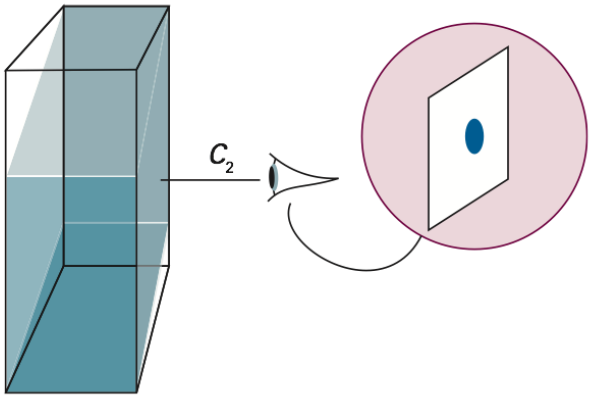
晶格：对称性分类，晶系

可按照晶胞所具有的旋转对称性对晶体进行分类

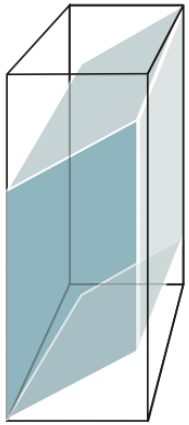
- 立方晶系：具有四个三重轴
- 单斜晶系：一个二重轴
- 三斜晶系：无旋转轴，通常三个基矢夹角不同



立方
cubic



单斜
monoclinic



三斜
triclinic

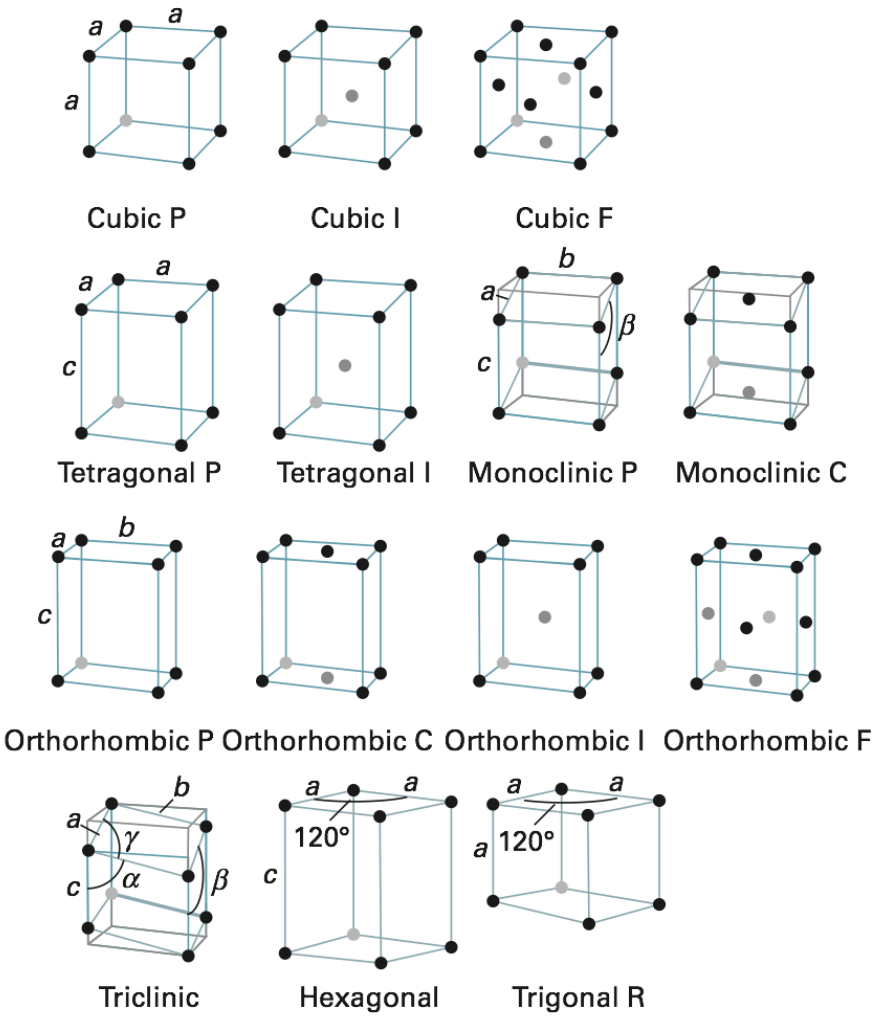
七个晶系

Table 18A.1 The seven crystal systems

System	Essential symmetries
Triclinic	None
Monoclinic	One C_2 axis
Orthorhombic	Three perpendicular C_2 axes
Rhombohedral	One C_3 axis
Tetragonal	One C_4 axis
Hexagonal	One C_6 axis
Cubic	Four C_3 axes in a tetrahedral arrangement

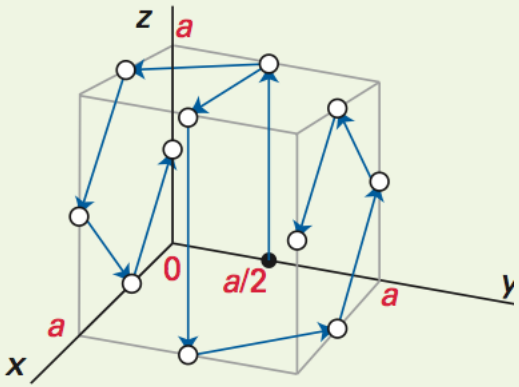
14种点阵（Bravais 格子）

- 综合考虑平移和点群对称性，可证明共有14种空间群，对应14种空间点阵，成为 Bravais 格子。
- 14种格子可由7个晶系加心导出
- 记号：
  - 元胞（P，primitive）
  - 加体心（I）
  - 加面心（F）
  - 加底心（A、B或C）



14种点阵

例：一个边长为a的体心立方单胞，一个顶点位于原点（0,0,0）。现考虑其位于y轴上的一边的中点，坐标为$(0,\frac{1}{2}a,0)$，可以通过该格子具有的对称元素找到单胞内的所有等价位置。

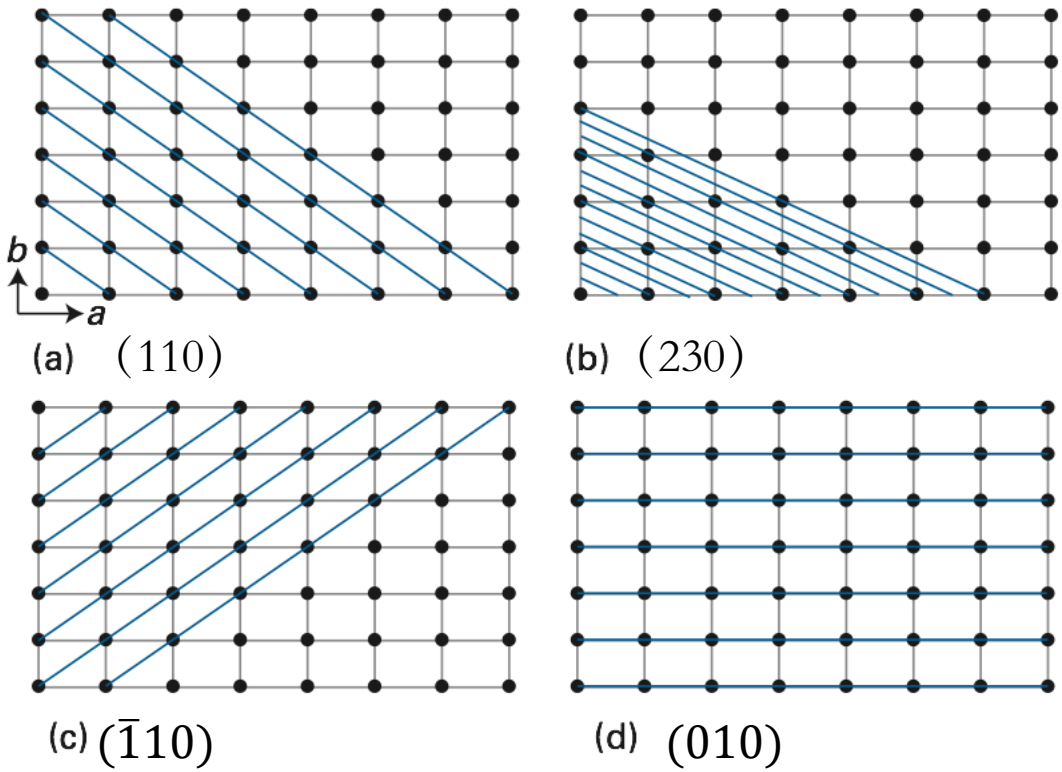


练习：找到面心立方单胞中与点$\left(\frac{1}{2}a,0,\frac{1}{2}a\right)$等价的其他点的坐标。

晶面

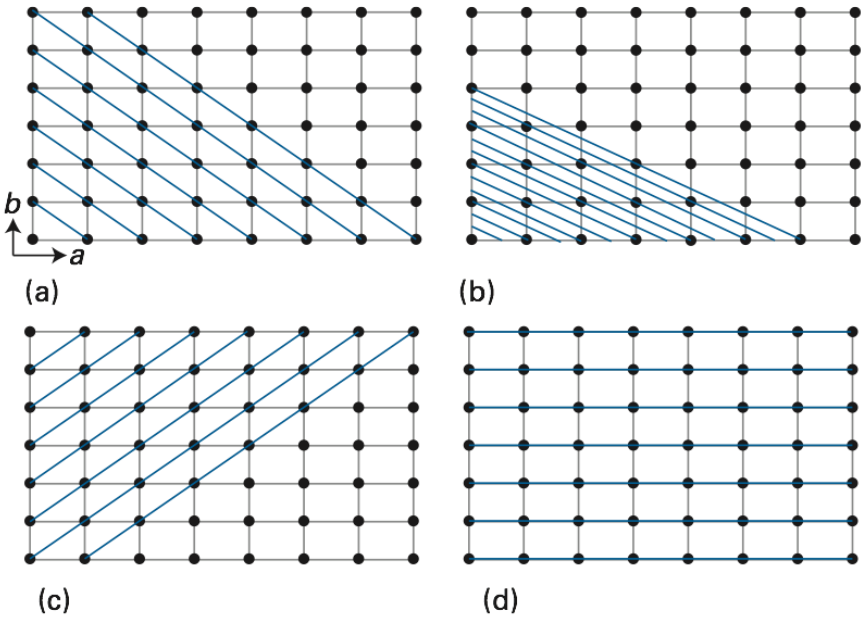
晶体存在不同的晶面，不同晶面上，原子所处的局域化学环境不同。

以二维情况为例：



晶面：Miller 指数

- 晶面与基矢所在轴相交，可用其截距来表示晶面：
  $(1a, 1b), \left(\frac{1}{2}a, \frac{1}{3}b\right), (-1a, 1b), (\infty a, 1b)$
- 若以基矢长度为单位，可简写做：
  $$(1,1), \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{3}\right), (-1,1), (\infty, 1)$$
- 若右图为一三维晶体及晶面的俯视图，则其在c轴上截距为无穷大，可记为：
  $$(1,1,\infty), \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{3}, \infty\right), (-1,1,\infty), (\infty, 1, \infty)$$
- 以上记号中带有无穷大和分数，方便起见，可分别取倒数，若所得为分数，同乘所得分母的最小公倍数，得Miller指数：
  $(1,1,0), (2,3,0), (\bar{1}, 1,0), (0,1,0)$



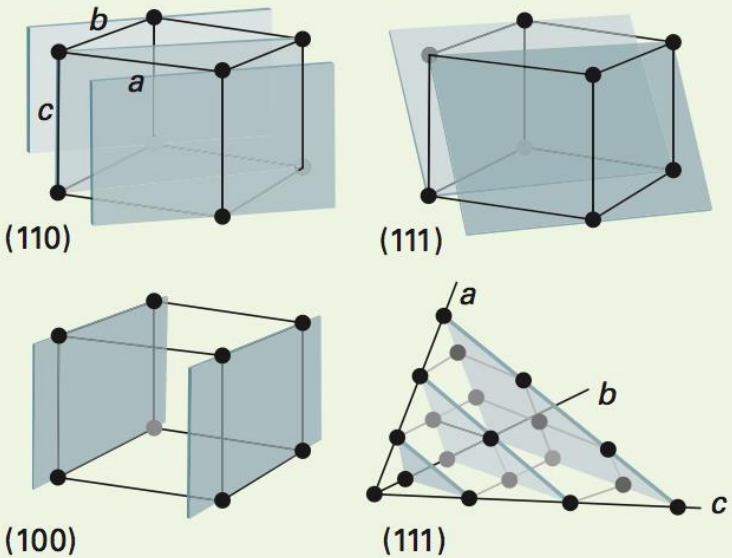
晶面：Miller 指数

Miller 指数的写法：

- 负数将符号写为bar：$-1 \Rightarrow \bar{1}$
- 将截距取倒数后，若出现分数，可同乘分母最小公倍数，消去分母
- 如截距为 $\left(\frac{1}{3}, \frac{1}{2}, \infty\right)$ 的面记作(320)
- (hkl) 表示单个晶面
- $\{hkl\}$表示平行的一系列晶面
- 指数越小，截距越大，越接近平行于响应晶轴

晶面：Miller 指数

例：截距为$\{1,1,\infty\}$的晶面Miller指数为$\{110\}$. $\{\frac{1}{3},\frac{1}{2},\infty\}$对应的Miller指数为$\{320\}$. 下图展示了三维情况下的晶面及其Miller指数：



练习：写出截距为 $(3a,2b,c)$和$(2a,\infty b,\infty c)$的晶面的Miller指数。

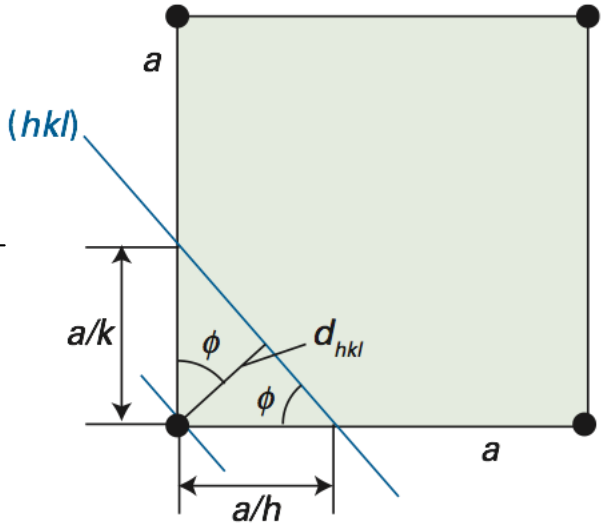
晶面距离

以二维正方格子为例，其 (hk0) 晶面：

$$\sin\phi = \frac{d}{(a/h)} = \frac{hd_{hk0}}{a} \qquad \cos\phi = \frac{d}{(a/k)} = \frac{kd_{hk0}}{a}$$

$$\left(\frac{hd_{hk0}}{a}\right)^2 + \left(\frac{kd_{hk0}}{a}\right)^2 = 1$$

$$\frac{1}{d_{hk0}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{a^2} = \frac{h^2+k^2}{a^2}$$



对三维格子：

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2+k^2+l^2}{a^2}$$

立方

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

正交

晶面：Miller 指数

例：一正交晶系单胞，其晶格常数为 $a = 0.82\,nm, b = 0.94\,nm, c = 0.75\,nm$, 求下列晶面的间隔：（a）{123}，（b）{246}

$$\frac{1}{d_{nh,nk,nl}^2} = \frac{(nh)^2}{a^2} + \frac{(nk)^2}{b^2} + \frac{(nl)^2}{c^2} = n^2\left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}\right) = \frac{n^2}{d_{hkl}^2}$$

$$d_{nh,nk,nl} = \frac{d_{hkl}}{n}$$

$$\frac{1}{d_{123}^2} = \frac{1^2}{(0.82\,\mathrm{nm})^2} + \frac{2^2}{(0.94\,\mathrm{nm})^2} + \frac{3^2}{(0.75\,\mathrm{nm})^2} = 22\,\mathrm{nm}^{-2}$$

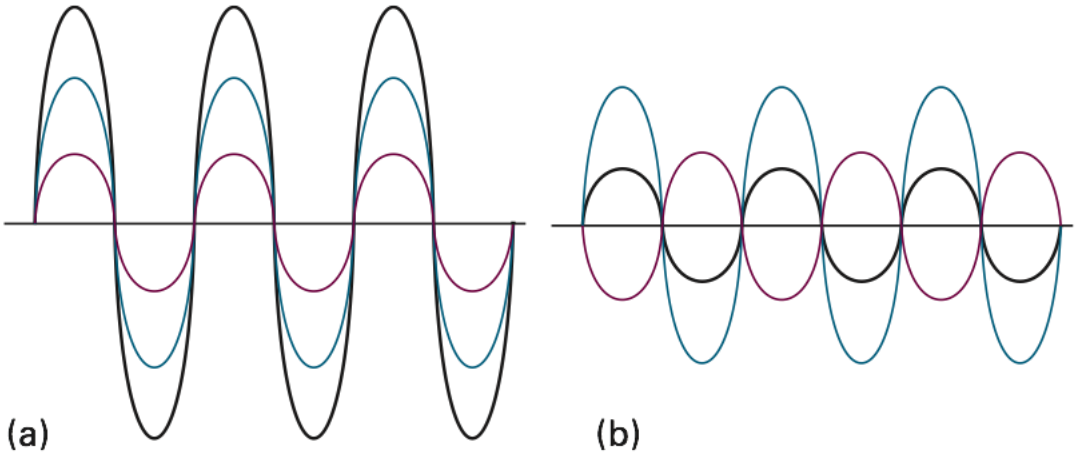
$d_{123} = 0.21\,nm, d_{246} = 0.11\,nm.$

练习：对以上晶体，计算以下晶面的间隔: (a) {133}, (b) {399}。

X射线晶体学

在同一空间的两列波会发生干涉，根据相位差不同，有相长干涉和相消干涉。

若在波行进方向上放置一个尺寸与波长相近的物体，波在绕过物体后发生干涉，此现象称为衍射。



X射线衍射（XRD）

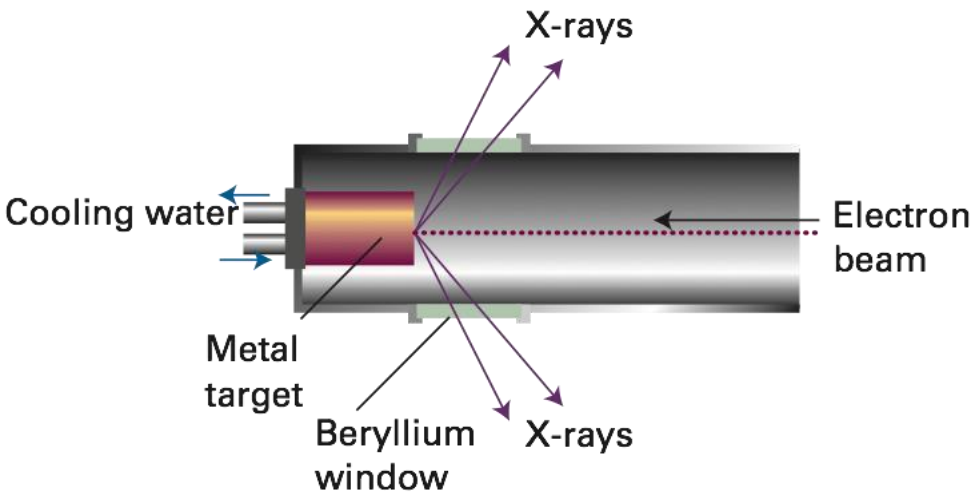
- 1895年，Wilhelm Röntgen，发现X射线
- 1902年，Max von Laue提出X射线晶体晶体衍射
- Friedrich & Knipping 实现 XRD
- 目前表征晶体结构的主要方法之一
- 数学处理复杂，但多集成于实验仪器。

X射线衍射（XRD）

X-ray: 波长 ~10^{-10} m

通常由高能电子轰击金属产生（阴极射线）

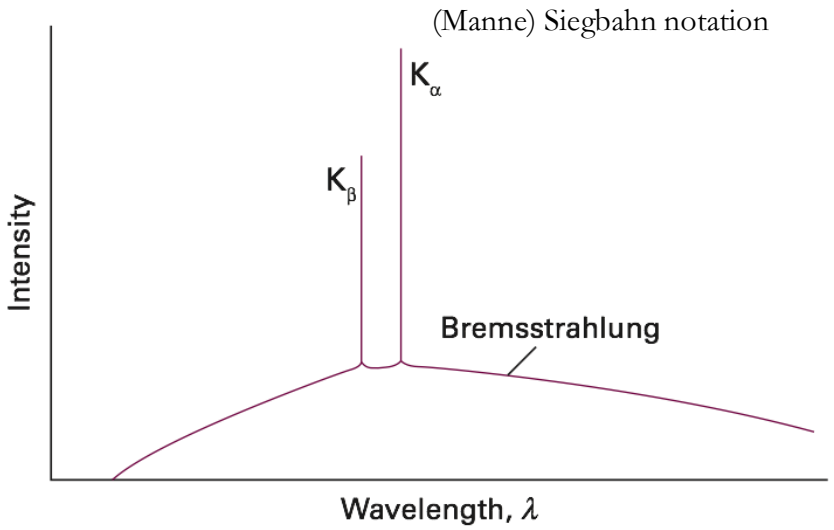
现代也由同步辐射光源产生连续波长的电磁辐射

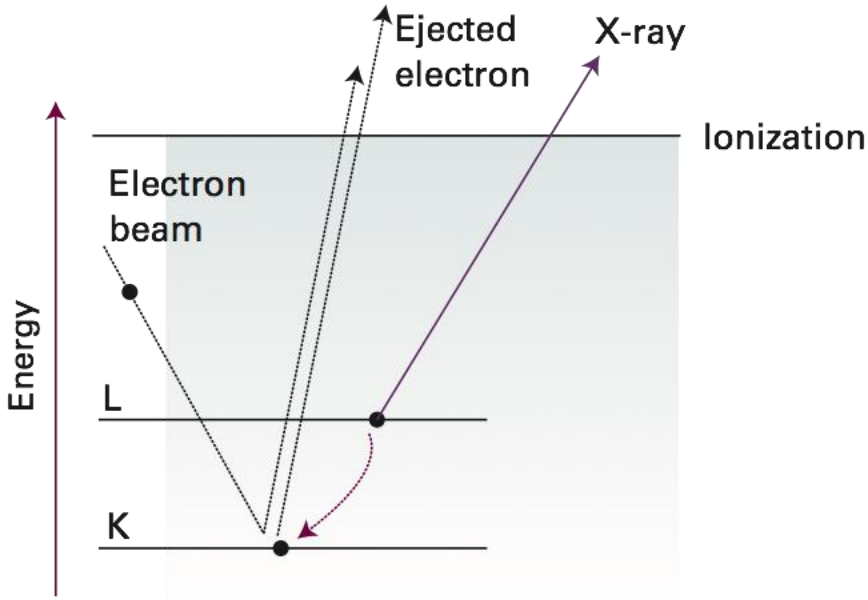


X射线衍射（XRD）

电子减速产生连续波长的电磁辐射

价电子跃迁至芯态发出特定波长的光子

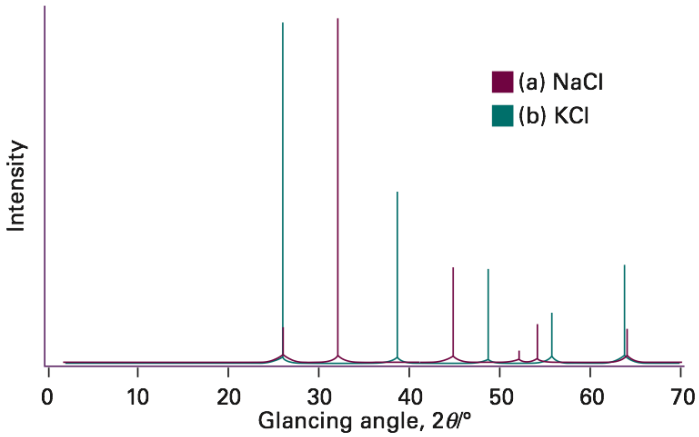




X射线衍射（XRD）

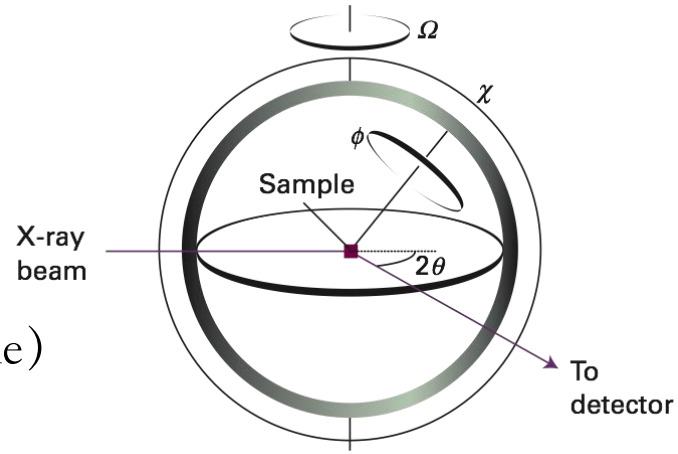
单晶衍射

- Von Laue
- 宽频段，单晶
- 现常用于同步辐射光源



粉末衍射

- Braggs (William & Lawrence)
- 单色（单波长）光源
- 粉末样品
- 接收器绕样品旋转（掠角, glancing angle）



Bragg 定律

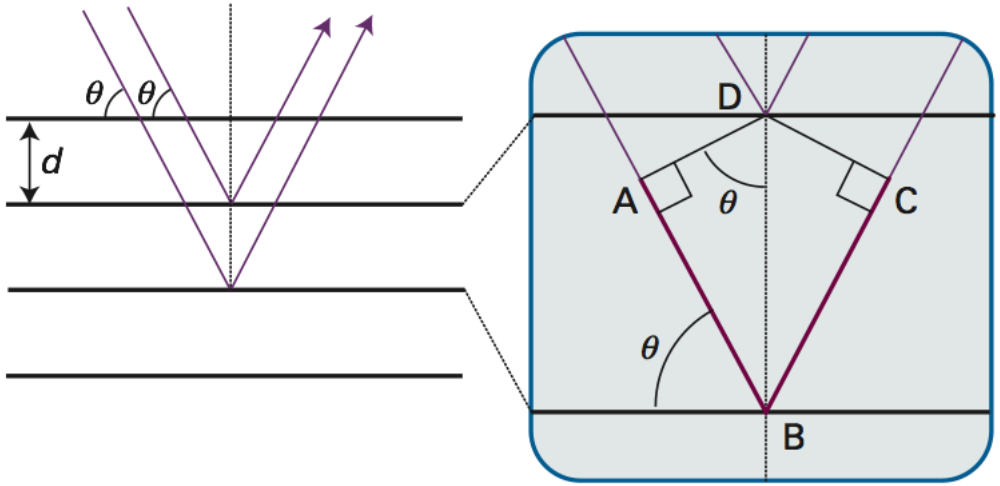
- 晶面为半透明，晶体为一系列半透镜堆叠而成
- 不同晶面反射的X射线发生干涉，产生衍射图样
- 光程差：

$$AB + BC = 2d\sin\theta$$

- Bragg定律

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

- 通常将 n 写入 d



$$\lambda = 2d\sin\theta$$

Bragg 定律

例：使用波长为154 pm的X射线进行XRD表征时，某立方晶体{111}面的一阶反射掠角为 11.2°，求 {111} 晶格常数。

解：由Bragg定律，$d_{111} = \lambda/(2\sin\theta)$；又有

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$$

故有 $d_{111} = a/\sqrt{3}$，则，

$$a = \frac{3^{1/2}\lambda}{2\sin\theta} = \frac{3^{1/2} \times (154\,\mathrm{pm})}{2\sin 11.2^\circ} = 687\,\mathrm{pm}$$

练习：对以上晶体，求 {133} 晶面对应的掠角。

晶面：Miller 指数

例：某些晶型会在XRD衍射图样上出现特征谱线。如一个立方格子，其{hkl}面的一阶反射对应的掠角满足如下关系：

$$\sin\theta = (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2} \frac{\lambda}{2a}$$

对于不同的h、k和l值，正比系数为：

{*hkl*}	{100}	{110}	{111}	{200}	{210}	{211}	{220}	{300}	{221}	{310}…
$h^2+k^2+l^2$	1	2	3	4	5	6	8	9	9	10…

即不存在对应于最小掠角7倍和15倍的谱线。这种图样可作为简单立方晶系的判据。

练习：试验场通常测量的掠角为2θ。若使用波长为71.0 pm的X射线进行测量，得到的2θ值为：12.1, 17.1, 21.0, 24.3, 27.2, 29.9, 34.7, 36.9, 40.9, 42.8。判断该体系晶型，并求晶格常数。

散射因子（scattering factor）

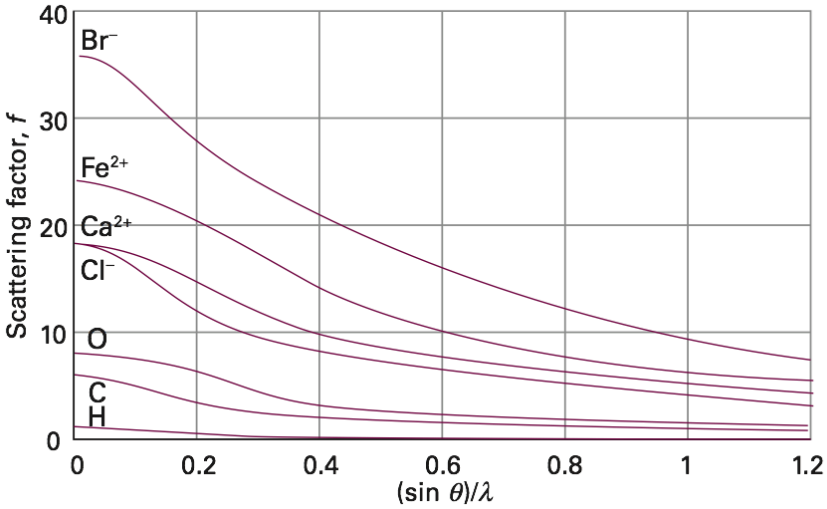
- 晶体对X射线的散射，来自于入射波导致的电子振荡
- 重原子具有更多的电子，散射更强
- 可用散射因子描述原子对X射线的散射强度

$$f = 4\pi \int_0^\infty \rho(r) \frac{\sin kr}{kr} r^2 \mathrm{d}r \quad k = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\theta$$

- 向前散射强度最大

$$f = 4\pi \int_0^\infty \rho(r) r^2 \mathrm{d}r \quad \theta \to 0$$

- XRD图样反映了电子密度分布



中子衍射

- 微观粒子具有波动性（物质波），可发生衍射
- 慢中子波长与X射线相当（$v \sim 4\ km\ s^{-1}, \lambda \sim 100\ pm$）
- 特点：
  - 中子散射为核效应，受电子密度影响小
  - 不同原子核具有不同特征（Fe、Co、Ni）
  - 中子具有自旋磁矩，受样品磁性影响

中子衍射和电子衍射

例：计算一维情况下处于热力学平衡的中子的波长。

解：根据能量均分原理，一维情况下，中子所具有的动能为$E_k = \frac{1}{2}kT$

故有：$\frac{p^2}{2m} = \frac{1}{2}kT$，可求得动量p。

根据de Broglie关系，可求中子的波长为 $\lambda = \frac{h}{(mkT)^{1/2}}$

$$\lambda = \frac{6.626\times10^{-34}\,\mathrm{Js}}{\{(1.675\times10^{-27}\,\mathrm{kg})\times(1.381\times10^{-23}\,\mathrm{JK^{-1}})\times(373\,\mathrm{K})\}^{1/2}}$$

$$= \frac{6.626\times10^{-34}}{(1.675\times10^{-27}\times1.381\times10^{-23}\times373)^{1/2}}\frac{\mathrm{kgm^2s^{-1}}}{(\mathrm{kg^2m^2s^{-2}})^{1/2}}$$

$$= 2.26\times10^{-10}\,\mathrm{m} = 226\,\mathrm{pm}$$

电子衍射

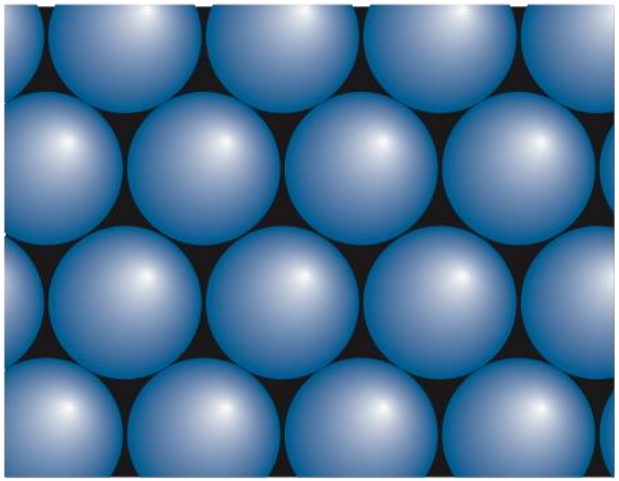
- 电子具有波动性
- 40kV加速，波长~6pm
- Wierl equation
  - $$I(\theta) = \sum_{i,j} f_i f_j \frac{\sin sR_{ij}}{sR_{ij}} \quad s = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{1}{2}\theta$$
  - R_{ij}: 两原子核间距
  - f: 电子散射因子

- 原子、分子如何通过相互作用形成固体
- 不同的相互作用形成不同的固体/晶体
  - 金属
  - 离子晶体
  - 共价晶体
  - 分子晶体
- 电子的存在状态不同

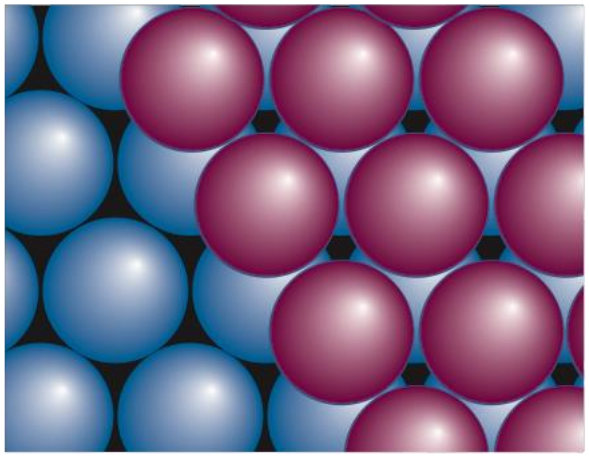
金属

- 原子间相互作用和堆叠方式相对简单
- 电子分布于金属离子所形成的的晶格内（离域）
- 可将金属原子理想化为硬球
- 硬球的堆积模型

密堆积



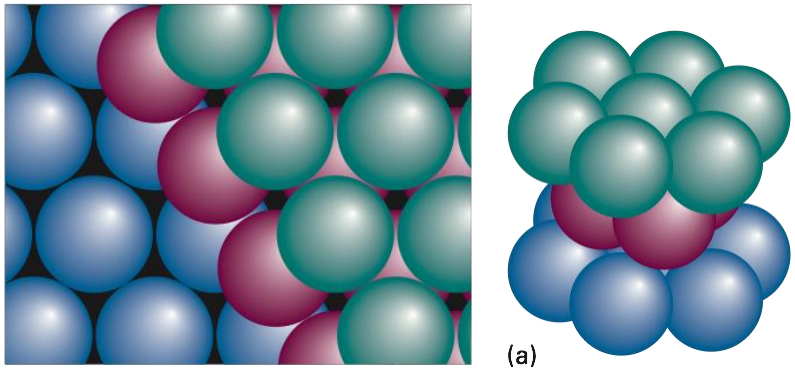
单层的硬球密堆积

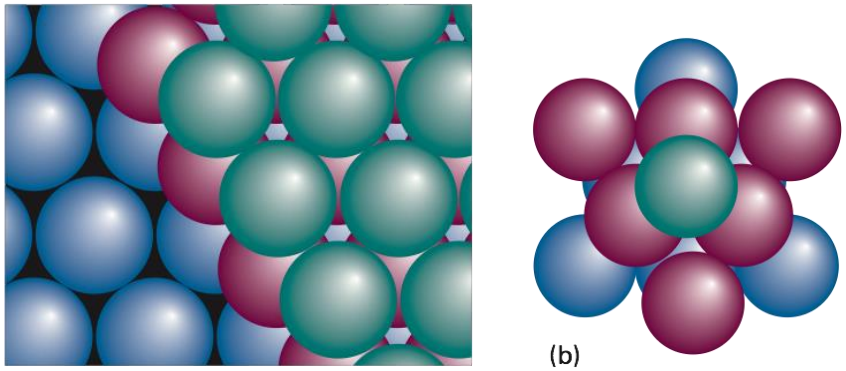


第二层堆叠于第一层

密堆积

三层硬球密堆积：两种方式





六方密堆积

ABABAB……

立方密堆积

ABCABC……

➔面心立方（fcc）

密堆积

配位数:

- 一个原子的最近邻原子数目
- 密堆积配位数为12
- 本层6 + 上层3 + 下层3

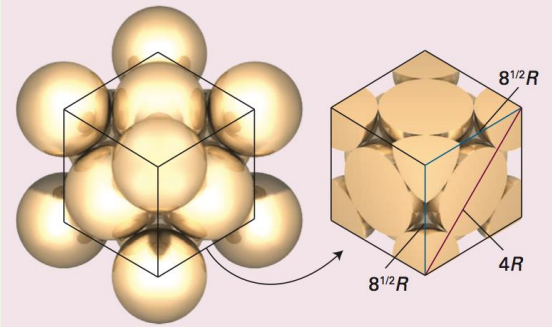
填充比（packing fraction）：

- 硬球体积所占空间的比率
- 密堆积填充比为0.74 ➔ 26%的空间为空
- ➔ 高密度

密堆积

例：计算立方密堆积结构的填充比。

解：立方密堆积为fcc晶胞，如图所示：



若立方体边长为a，硬球半径为R，

$$\sqrt{2}a = 4R$$

若原子体积为V，每个顶点原子占据立方体内空间V/8，共8个；每个面心原子占据立方体空间V/2，共6个；故原子占据立方体空间为 $4V = \frac{16}{3}\pi R^3$。

又知立方体体积为 a^3，故填充比为

$$\frac{\frac{16}{3}\pi R^3}{8^{3/2}R^3} = \frac{16\pi}{3\times 8^{3/2}} = 0.740$$

练习：计算体心立方结构的填充比。

密堆积

Structure	Element
hcp‡	Be, Cd, Co, He, Mg, Sc, Ti, Zn
fcc‡ (ccp, cubic F)	Ag, Al, Ar, Au, Ca, Cu, Kr, Ne, Ni, Pd, Pb, Pt, Rh, Rn, Sr, Xe
bcc (cubic I)	Ba, Cs, Cr, Fe, K, Li, Mn, Mo, Rb, Na, Ta, W, V
cubic P	Po

- 多数常见金属晶体为密堆积结构（hcp、fcc）
- 某些金属晶体结构偏离密堆积，原因为金属原子间共价键组份增加，限制了原子相对位置和取向

金属的电子结构

- 金属的电子结构（电子在金属晶体中的分布）决定了金属的物理和化学性质
- 两个角度
  - 近自由电子近似：金属原子的价电子在晶体所占空间内自由运动，电子的运动规律由金属离子形成的周期性势场决定
  - 紧束缚近似：金属原子轨道组合形成分子轨道，分子轨道离域分布于整个晶体空间，金属的价电子占据这些分子轨道

金属的电子结构

以一维固体为例

- 由单个原子组成的无限长原子链
- 理解三维晶体的基础
- 实际体系的近似（CNT、金属原子线…）
- 每个原子提供一个s轨道，组成分子轨道
- 从N个原子体系出发，计算分子轨道和能级
- 利用构造原理，将电子填入分子轨道
- 可采用Hückel近似，只考虑最近邻原子的共振积分

金属的电子结构

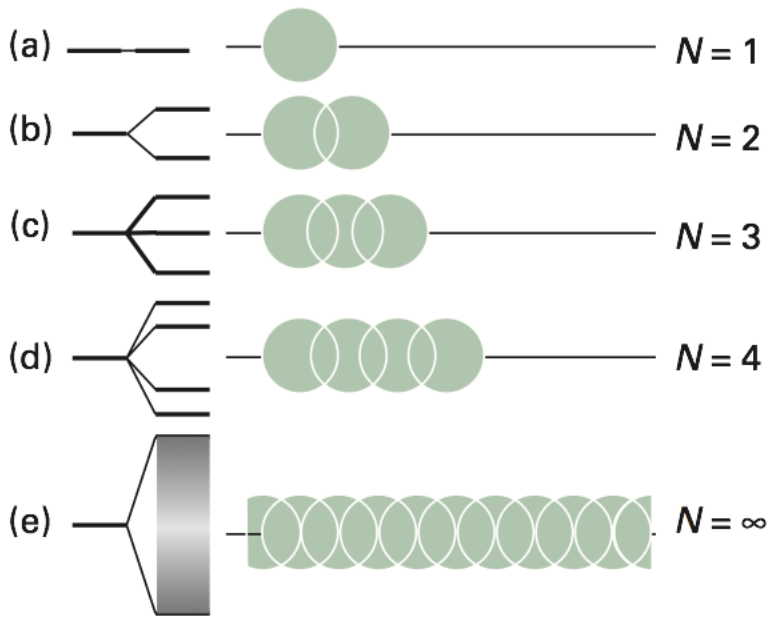
一维固体的久期行列式:

$$\begin{vmatrix} \alpha-E & \beta & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ \beta & \alpha-E & \beta & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \beta & \alpha-E & \beta & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & \beta & \alpha-E & \beta & \dots & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha-E & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \cdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & \alpha-E \end{vmatrix} = 0$$

$$E_k = \alpha + 2\beta\cos\frac{k\pi}{N+1} \quad k = 1, 2, \dots, N$$

金属的电子结构

一维固体的能级图：



$$E_k = \alpha + 2\beta\cos\frac{k\pi}{N+1} \quad k = 1, 2, \ldots, N$$

能带宽度：

$E_N - E_1 \to -4\beta$ as $N \to \infty$

- N个分子轨道组成一个能带
- k=1: 能级最低，完全成键组份，无节点
- k=N：能级最高，完全反键组份，N-1节点
- $N \to \infty$：能级间距为0

密堆积

验证：一维无穷长金属链能级间距为0.

$$E_k = \alpha + 2\beta\cos\frac{k\pi}{N+1} \quad k = 1, 2, \ldots, N$$

$$E_{k+1} - E_k = \left(\alpha + 2\beta\cos\frac{(k+1)\pi}{N+1}\right) - \left(\alpha + 2\beta\cos\frac{k\pi}{N+1}\right)$$

$$= 2\beta\left(\cos\frac{(k+1)\pi}{N+1} - \cos\frac{k\pi}{N+1}\right)$$

$$\cos\frac{(k+1)\pi}{N+1} = \cos\frac{k\pi}{N+1}\cos\frac{\pi}{N+1} - \sin\frac{k\pi}{N+1}\sin\frac{\pi}{N+1}$$

$$E_{k+1} - E_k \to 2\beta\left(\cos\frac{k\pi}{N+1} - \cos\frac{k\pi}{N+1}\right) = 0$$

密堆积

例：一维固体中能级间距与原子数N的关系。

$$N=3:\quad E_2-E_1=2\beta\left(\cos\frac{2\pi}{4}-\cos\frac{\pi}{4}\right)\approx-1.414\beta$$

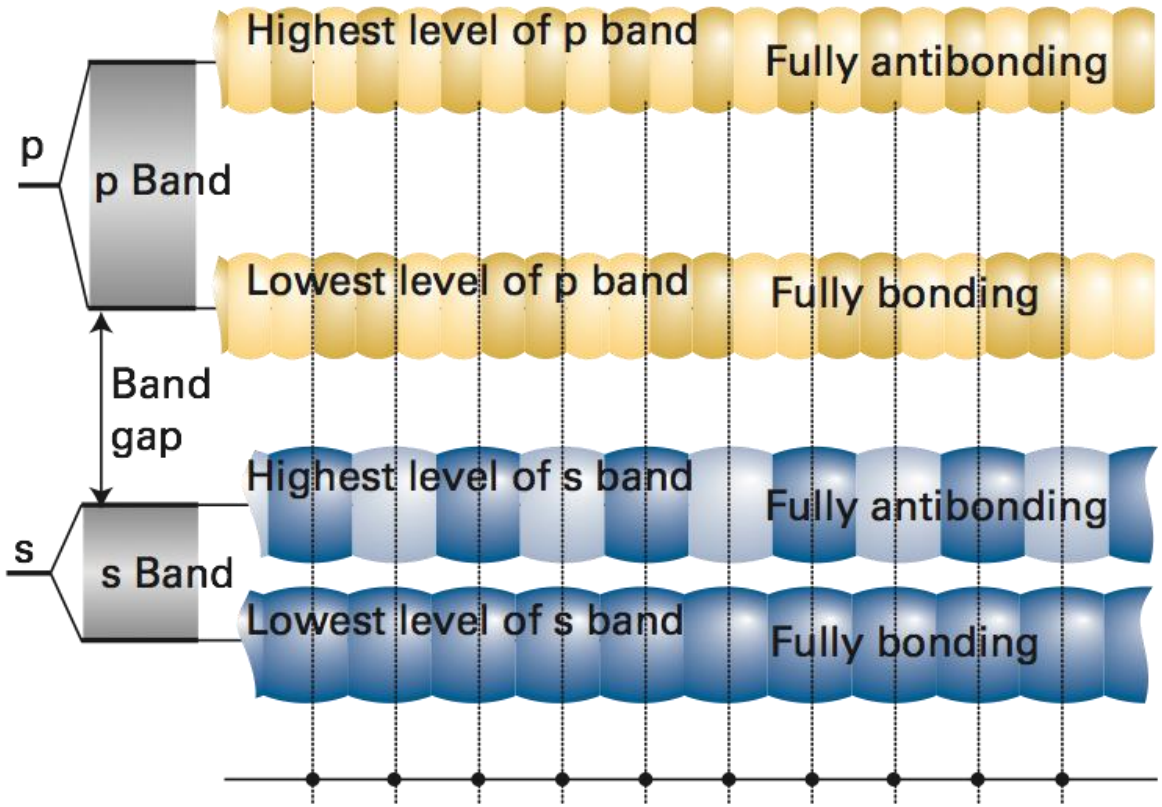
$$N=30:\quad E_2-E_1=2\beta\left(\cos\frac{2\pi}{31}-\cos\frac{\pi}{31}\right)\approx-0.0307\beta$$

$$N=300:\quad E_2-E_1=2\beta\left(\cos\frac{2\pi}{301}-\cos\frac{\pi}{301}\right)\approx-0.00036\beta$$

练习：300个原子组成的一维原子链中，找出间距最大的两个能级。

金属的电子结构

一维固体的s带和p带：

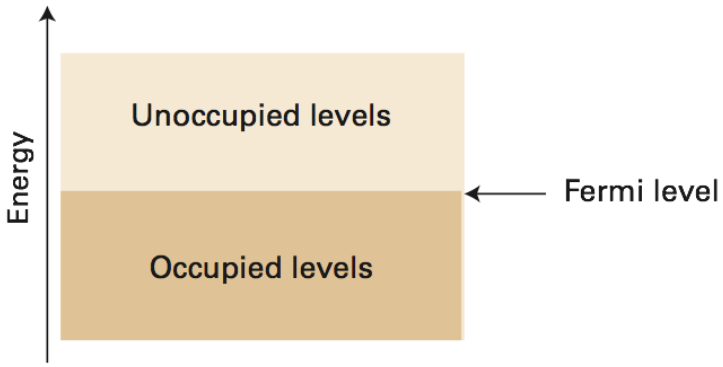


金属的电子结构

一维固体的s带和p带：

- p带具有更高的能量
- s带和p带之间可能存在带隙（band gap）
- 带隙：不可能存在电子态的能量区间（分子轨道的量子化能级不能取该区间的值）
- s带和p带可能会发生交叠 ➔ 无带隙

金属的电子结构



一维单价电子原子链：

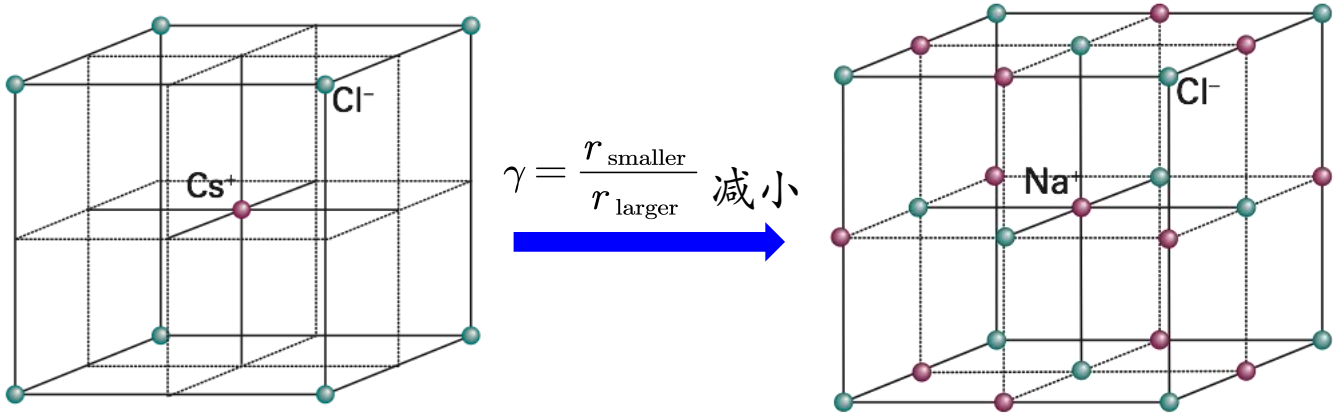
- N个原子轨道，N个电子
- 电子占据最低 N/2 个轨道
- Fermi能级：电子占据的最高能级（HOMO）
- HOMO-LUMO 间距极小 ➔ 电子容易激发 ➔ 高导电性
- 热激发 (~kT ~ 0.025 eV @300K)
  - ➔ 只有Fermi 能级附近电子能被热激发
  - 热容只与少量电子相关 ➔ 正比于原子数 ➔ Dulong-Petit 定律

离子晶体

单原子离子构成的离子晶体:

- 如 NaCl、MgO等
- 仍可用硬球堆积模型：半径不同，电荷不同
- 可用配位数来标记体系组成
  - (N_+, N_-)配位
  - N_+, N_-分别为正离子和负离子的配位数
  - 若正负离子尺寸差别不大，电中性要求限制了密堆积可能性
  - ➔ 离子晶体通常无法达到密堆积
  - 离子晶体能达到的最密堆积方式 (8,8)-配位

离子晶体



(8,8)-配位，氯化铯结构

两套简单立方格子

CsCl、CaS等

(6,6)-配位，岩盐结构

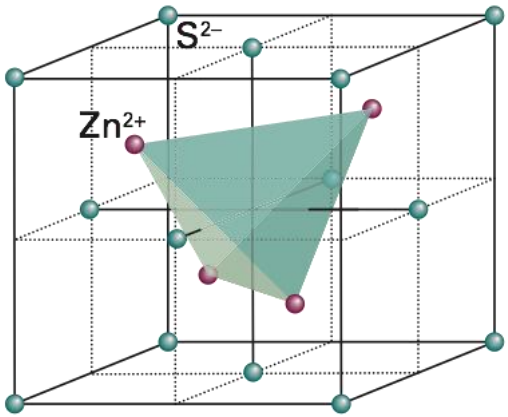
两套立方面心格子

NaCl、KBr、AlCl、ScN等

离子晶体

离子半径比： $\gamma = \frac{r_{\text{smaller}}}{r_{\text{larger}}}$

可通过离子半径比定性判断晶体结构



蓝宝石结构

Radius ratio	Structural type
$\gamma < 2^{1/2} - 1 = 0.414$	sphalerite (or zinc blende, Fig. 18B.11)
$0.414 < \gamma < 3^{1/2} - 1 = 0.732$	rock salt (Fig. 18B.10)
$\gamma > 0.732$	caesium chloride (Fig. 18B.9)

离子晶体

通过离子半径比只能定性判断晶体结构

- 离子半径（在不同化合物中）并不确定
- 化合物中化学键的离子键成分不确定
- 共价键具有方向性 ➔ 原子相对位置受限制
- 原子核间距为离子半径之和 ➔ 怎样划分?
- 设定参考值：O^{2-} 140 pm

Na^+	102 (6‡), 116 (8)
K^+	138 (6), 151 (8)
F^-	128 (2), 131 (4)
Cl^-	181 (close packing)

离子晶体的能量

晶格能：堆叠为晶体后所具有的静电作用能和气态离子相隔无限远时之差。

$$MX(s) \rightarrow M^{+}(g) + X^{-}(g)$$

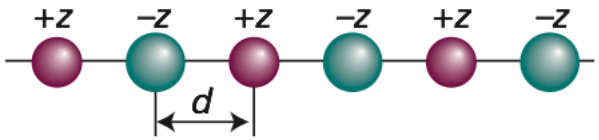
- 晶格能通常为正
- 晶格能越大 ➔ 离子之间作用越强
- 晶格焓：零温时等同于晶格能，常温下相差不大（~kJ/mol）

单个离子在晶体中所受库伦作用：

- 异种电荷离子的吸引作用（负）
- 同种电荷离子的排斥作用（正）
- 离子交替排列 ➔ 总能为负

离子晶体的能量

晶格能：以一维体系为例



$$E_{\mathrm{p}}=\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\times\left(-\frac{z^2e^2}{d}+\frac{z^2e^2}{2d}-\frac{z^2e^2}{3d}+\frac{z^2e^2}{4d}-\cdots\right)$$
$$=\frac{z^2e^2}{4\pi\varepsilon_0 d}\times\left(-1+\frac{1}{2}-\frac{1}{3}+\frac{1}{4}-\cdots\right)$$
$$=-\frac{z^2e^2}{4\pi\varepsilon_0 d}\times\ln 2$$

两侧静电作用能相同（×2），换算成摩尔晶格能（$\times N_A$）

$$E_{\mathrm{P}}=-2\ln 2\times\frac{z^2N_{\mathrm{A}}e^2}{4\pi\varepsilon_0 d}\xrightarrow{\text{3D}}E_{\mathrm{p}}=-A\times\frac{|z_{\mathrm{A}}z_{\mathrm{B}}|N_{\mathrm{A}}e^2}{4\pi\varepsilon_0 d}$$

Madelung 常数

离子晶体的能量

Madelung 常数依赖于晶体结构

$$E_p = -A \times \frac{|z_A z_B| N_A e^2}{4\pi\varepsilon_0 d}$$

Structural type	A
Caesium chloride	1.763
Fluorite	2.519
Rock salt	1.748
Rutile	2.408
Sphalerite (zinc blende)	1.638
Wurtzite	1.641

离子晶体的能量

原子的占据原子轨道之间存在排斥作用

- Pauli 原理
- 与原子轨道的重叠相关
- 原子轨道随距离指数衰减
- 排斥能具有形式:

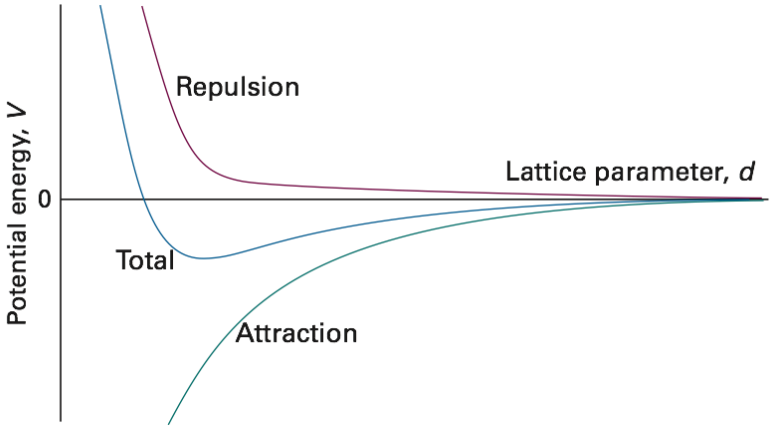
$$E_{\mathrm{p}}^{*}=N_{\mathrm{A}}C'\mathrm{e}^{-d/d^{*}}$$

- 总能（晶格能）：$E_p+E_p^*$
- 总能极小值:

$$\mathrm{d}(E_{\mathrm{p}}+E_{\mathrm{p}}^{\star})/\mathrm{d}d=0$$

- 此时总势能:

$$E_{\mathrm{p,min}}=-\frac{N_{\mathrm{A}}|z_{\mathrm{A}}z_{\mathrm{B}}|e^{2}}{4\pi\varepsilon_{0}d}\left(1-\frac{d^{*}}{d}\right)A$$



离子晶体的能量

Born-Mayer 方程（总能最低时的静电势能）

$$E_{\mathrm{p,min}} = -\frac{N_{\mathrm{A}}|z_{\mathrm{A}}z_{\mathrm{B}}|e^2}{4\pi\varepsilon_0 d}\left(1-\frac{d^*}{d}\right)A$$

- $E_{p,min} \propto |z_A z_B|$，离子电荷数增加，静电势能降低（更负）
- $E_{p,min} \propto \frac{1}{d}$，离子半径减小，静电势能降低（更负）

例：求 MgO 晶体的静电势能。

解：MgO为岩盐结构，A=1.748；d为两离子半径之和 72+140=212 pm.

$$\frac{N_{\mathrm{A}}e^2}{4\pi\varepsilon_0} = \frac{(6.02214\times10^{23}\mathrm{mol}^{-1})\times(1.601176\times10^{-19}\mathrm{C})^2}{4\pi\times(8.85419\times10^{-12}\mathrm{J}^{-1}\mathrm{C}^2\mathrm{m}^{-1})}$$
$$=1.38762\times10^{-4}\mathrm{Jmmol}^{-1}$$

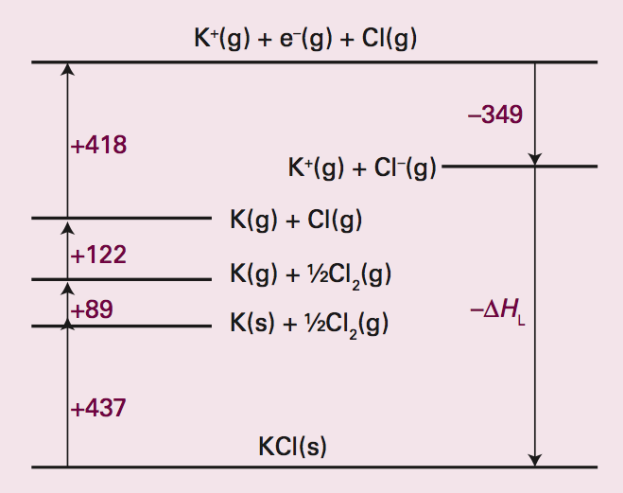
$$E_{\mathrm{p,min}} = -\frac{4}{2.12\times10^{-10}\mathrm{m}}\times(1.38762\times10^{-4}\mathrm{Jmmol}^{-1})\times\left(1-\frac{34.5\mathrm{pm}}{212\mathrm{pm}}\right)\times1.748 = -3.83\times10^3\mathrm{kJmol}^{-1}$$

离子晶体的能量

实验上可通过Born-Haber循环来测量晶体焓。

例：已知如下数据，求KCl晶体焓。

	$\Delta H/(\text{kJ mol}^{-1})$	
1. Sublimation of K(s)	+89	[dissociation enthalpy of K(s)]
2. Dissociation of $\frac{1}{2}Cl_2(g)$	+122	[$\frac{1}{2}\times$dissociation enthalpy of $Cl_2(g)$]
3. Ionization of K(g)	+418	[ionization enthalpy of K(g)]
4. Electron attachment to Cl(g)	−349	[electron gain enthalpy of Cl(g)]
5. Formation of solid from gaseous ions	$-\Delta H_L/(\text{kJ mol}^{-1})$	
6. Decomposition of compound	+437	[negative of enthalpy of formation of KCl(s)]



$$89+122+418-349-\Delta H_L/(\text{kJmol}^{-1})+437=0$$

$$\Delta H_L=+717\text{kJmol}^{-1}$$

离子晶体的能量

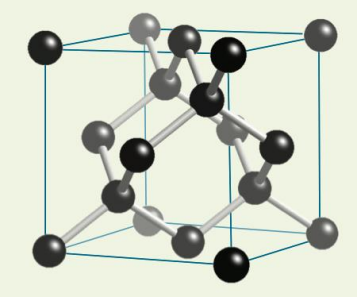
Table 18B.4* Lattice enthalpies at 298 K, ΔH_L/(kJ mol^{-1})

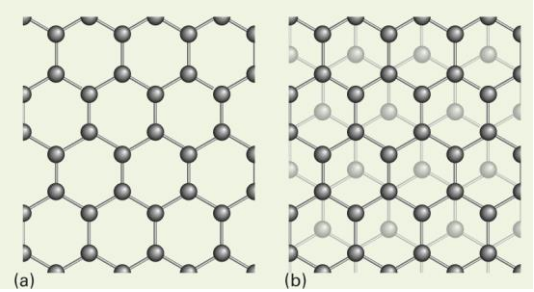
NaF	787
NaBr	751
MgO	3850
MgS	3406

- 晶体焓的变化趋势与Born-Mayer方程预测吻合
- 偏差来自于化学键中的共价组份

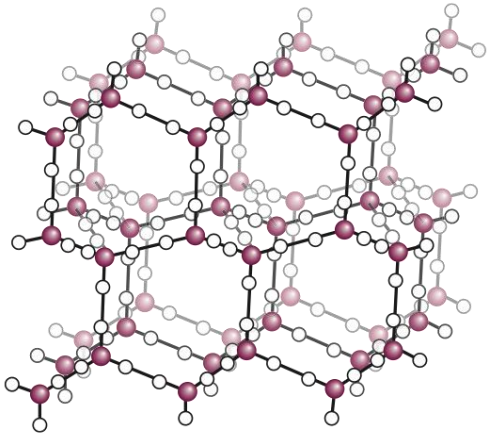
共价晶体和分子晶体

- 共价晶体
  - 原子以共价键相连
  - 共价键具有饱和性和方向性
  - 共价网络扩展与整个晶体



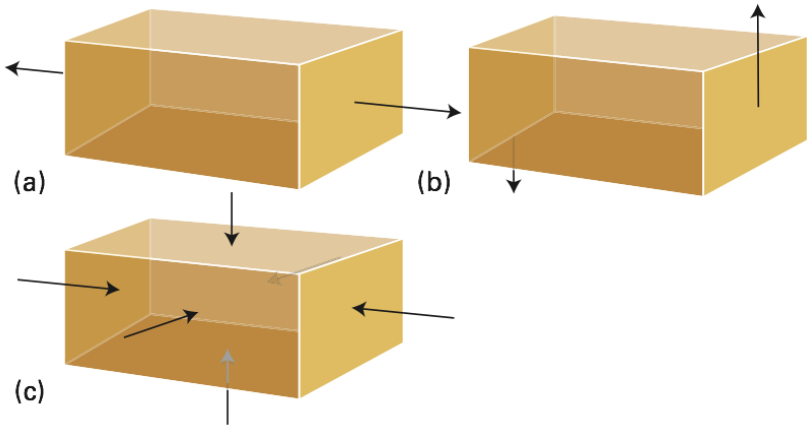


- 分子晶体
  - 晶体中的结构基本单元为分子
  - 分子之间为范德华相互作用或氢键
  - 如蛋白质晶体、有机分子晶体等



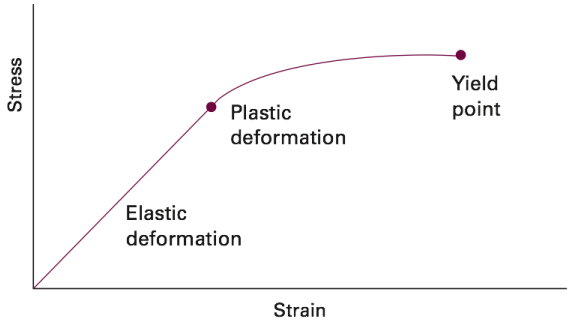
力学（机械）性质

- 应力（stress）：施加于物体上的力与物体受力面积之比
- 应变（strain）：物体的相对形变
- 流变学（rheology）：研究应力与应变关系的学科
- 应力的种类：
  - 单轴（uniaxial）应力
  - 静水压（hydrostatic）应力
  - 剪切力（pure shear）



力学（机械）性质

- 弹性形变（elastic deformation）
  - 在较小应力作用下，物体发生形变；应力撤掉后，物体恢复原状
  - 应力较低时，应变与应力成正比（Hooke定律）
  - 应力较高时，应变与应力关系非线性，但仍可能为弹性形变
- 塑性（plastic）形变
  - 应力超过一个阈值，撤掉后物体无法恢复原状
  - 通常物体的微观结构发生变化（化学键断裂，晶体位错等）
  - 离子晶体在应力超过阈值时结构通常突然崩解（脆）



力学（机械）性质

固体对应力的响应通常用模量（moduli）描述

- 杨氏模量（Young's modulus）

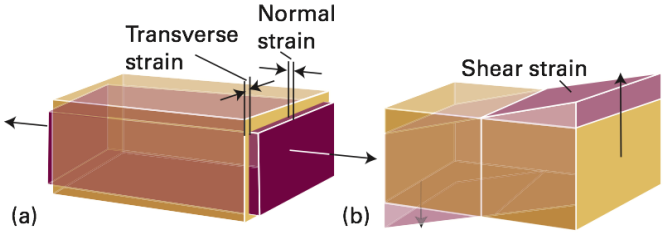
$$E = \frac{\text{normal stress}}{\text{normal strain}}$$

- 体模量（ bulk modulus ）

$$K = \frac{\text{pressure}}{\text{fractional change in volume}}$$

- 剪切模量（ shear modulus ）

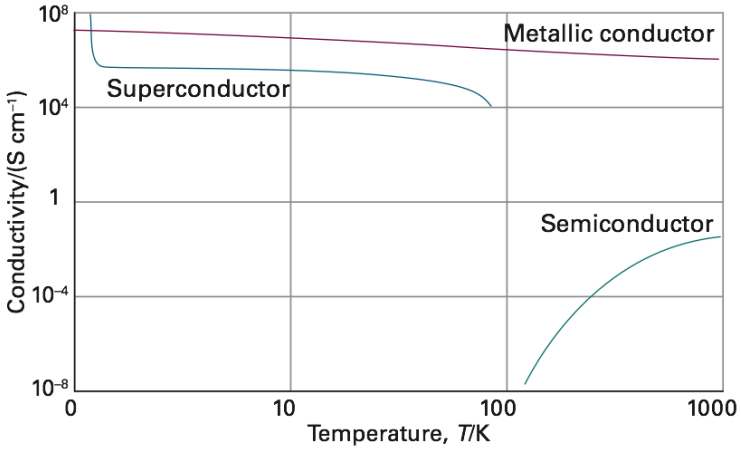
$$G = \frac{\text{shear stress}}{\text{shear strain}}$$



电学性质

按导电性分类：

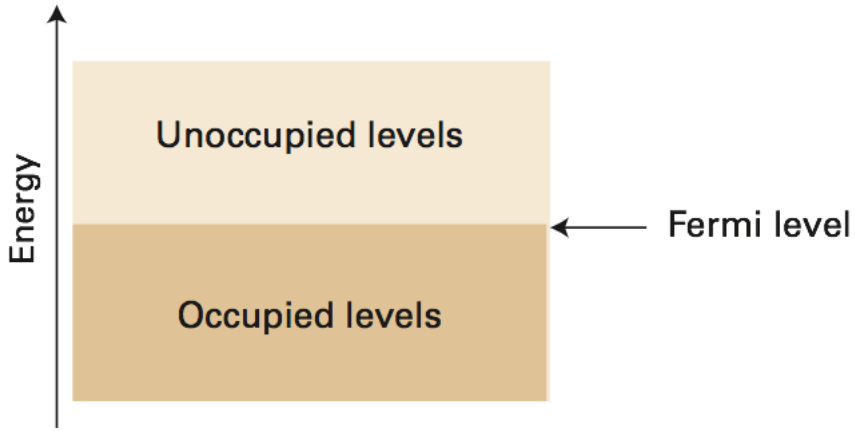
- 金属性导体：电导随温度升高降低
- 半导体：电导随温度升高升高
- 通常半导体电导比金属低，但电导高低并非区别两类材料的决定性因素
- 某些半导体具有非常低的电导，可称为绝缘体
- 绝缘体只是习惯上的一种分类，并非物理本质
- 超导体：无电阻



导体（conductor）

固体材料的导电性由原子间的成键（能带结构）决定，以前述一维原子链为例：

- N个原子，每个原子具有一个电子
- 每个原子提供一个原子轨道，形成N个分子轨道
- N个电子占据最低 N/2 个分子轨道 （T=0）
- 常温下，电子被热激发至空轨道，参与导电
- 原占据轨道出现空穴，参与导电
- 温度升高，载流子浓度增加
- 温度升高，热运动更剧烈
- 电子与原子碰撞导致电导降低
- ➔ 温度升高导致电导减小



导体（conductor）

电导的（半）定量描述：电子分布随温度的变化

- 态密度：在某能量区间内电子态的个数与能量区间宽度之比

$$\rho(E)=\frac{\text{number of states in [E,E+dE]}}{\mathrm{d}E}$$

- 电子数：

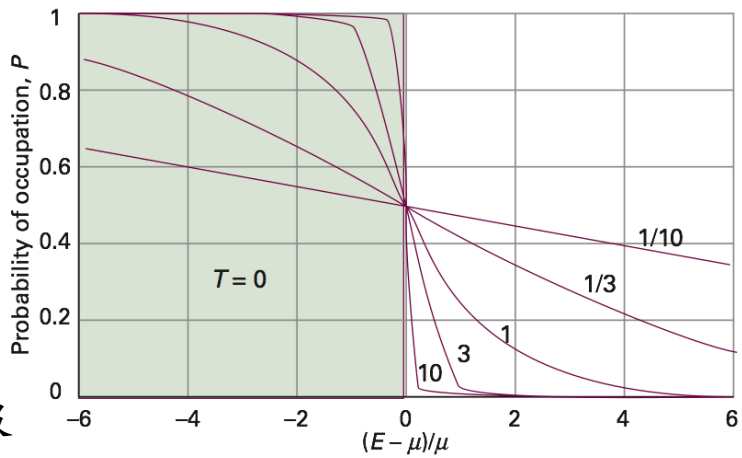
$$\mathrm{d}N(E)=\rho(E)\mathrm{d}E\times f(E)$$

- Fermi-Dirac 分布

$$f(E)=\frac{1}{\mathrm{e}^{(E-\mu)/kT}+1}$$

- μ：化学势
- E_F：Fermi 能，零温时最高占据能级

$$f(E_F)=\frac{1}{2}\qquad f(E)=\frac{1}{\mathrm{e}^{(E-E_F)/kT}+1}$$



导体（conductor）

$$f(E)=\frac{1}{\mathrm{e}^{(E-E_{\mathrm{F}})/kT}+1}$$

能量远高于E_F时，Fermi-Dirac分布退化为Boltzmann分布：

$$f(E)\approx \mathrm{e}^{-(E-E_{\mathrm{F}})/kT} \quad \text{when } E\gg E_F$$

例：零温下的Fermi-Dirac分布。

当$E<E_F$时，

$$\lim_{T\to 0} f(E)=\lim_{T\to 0}\frac{1}{\mathrm{e}^{(E-E_{\mathrm{F}})/kT}+1}=1$$

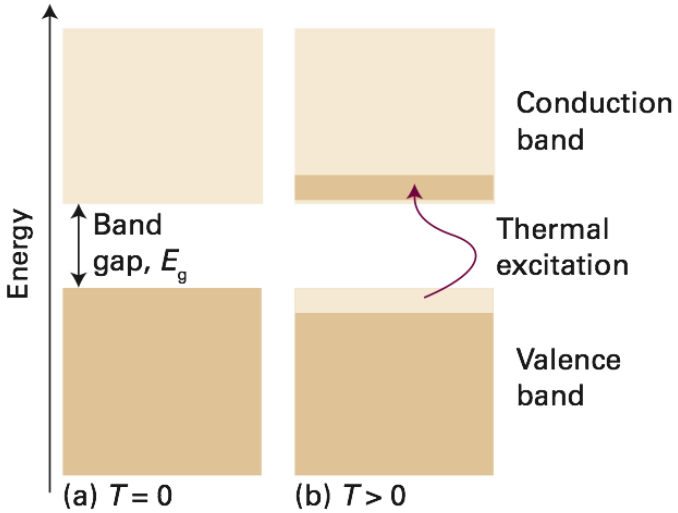
当$E>E_F$时，

$$\lim_{T\to 0} f(E)=\lim_{T\to 0}\frac{1}{\mathrm{e}^{(E-E_{\mathrm{F}})/kT}+1}=0$$

半导体（semiconductors）和绝缘体（insulators）

以一维原子链为例：

- N个原子，每个原子具有两个价电子
- 每个原子提供一个原子轨道，形成N个分子轨道
- 2N个电子占据所有 N 个分子轨道 （T=0）
- 占据态（价带）和空态（导带）之间存在能隙
- 零温时，价带全满，导带全空，无载流子，不导电
- 温度升高，Fermi-Dirac分布变平滑
- ➔ 导带出现电子，价带出现空穴，开始导电
- 电导依赖于能载流子浓度
- 温度升高，载流子浓度升高，电导增大
- 若能隙太大，常温不足以激发足够电子
- ➔ 电导很小 ➔ 绝缘体

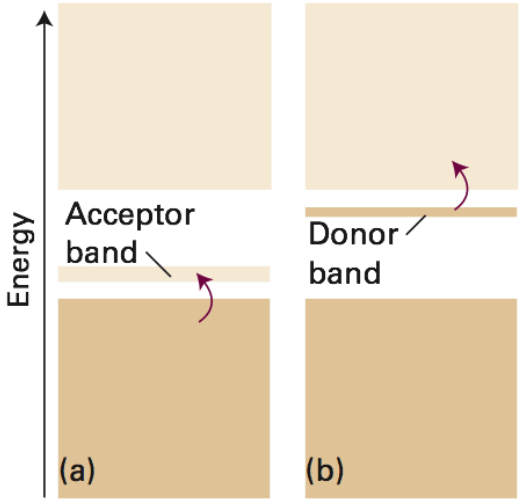


半导体分类

本征半导体（intrinsic semiconductor）

- 半导体性质来源于材料本身的电子结构
- 单质：Si、Ge
- 化合物：GaN、CdS、过渡金属氧化物等

- 非本征（extrinsic）半导体
  - 或称掺杂半导体
  - 通过掺杂引入杂质（掺杂浓度~10^{-9}）
  - p型半导体：引入缺电子杂质
  - n型半导体：引入富电子杂质



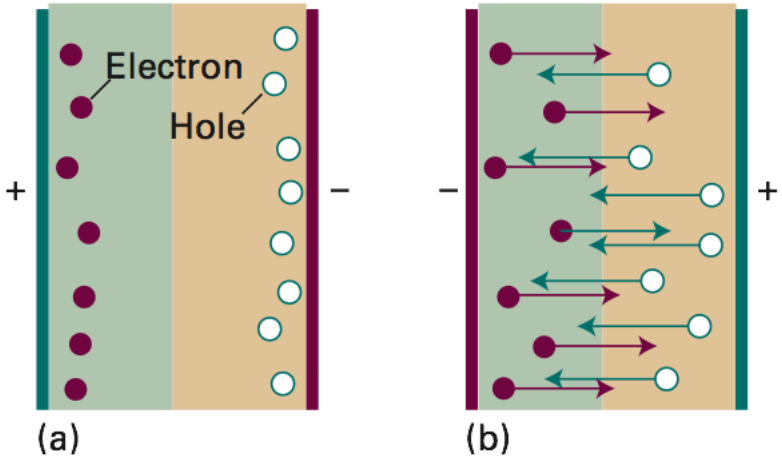
p-n结

p型半导体和n型半导体通过界面接触

- 反向电压：p端接负极，n端接正极
  - 电子和空穴均被电极吸引，不导电
- 正向电压：p端接正极，n端接负极
  - 电子和空穴均被电极排斥，导电
- 整流效应

电子和空穴越过界面后会复合

- 处于高能态电子回到低能态
- ➔电子能量降低
  - 发光：LED
  - 晶格振动：热

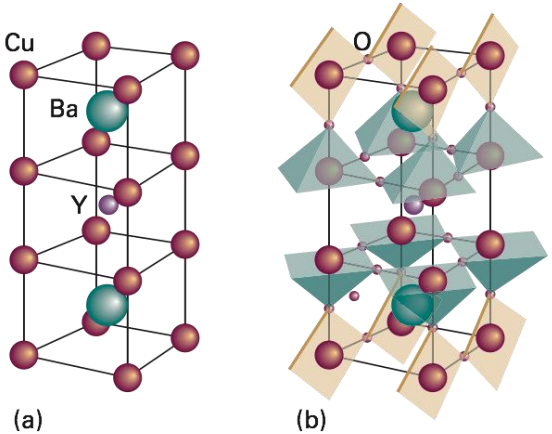


超导体（superconductors）

金属性导体的电阻随温度降低而减小，但不会消失

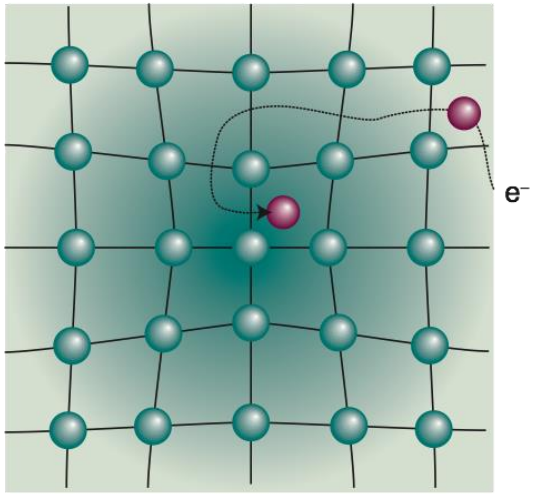
超导体的电阻在温度低于临界温度时突然消失

- 1911，Hg@4.2K
- W、Hg、Pb； < 10K
- 金属化合物、合金：Nb_3X (X=Sn, Al, Ge), Nb/Ti, Nb/Zr； 10~23K
- 1986，高温超导体（HTSC）
  - 陶瓷材料
  - Cu_mO_n；>77K
  - $HgBa_2Ca_2Cu_2O_8$ @153K



超导体（superconductors）

Cooper pair（Cooper对或BCS对）



- 1956, Bardeen, Cooper, and Schrieffer
- 1972, Nobel Prize in Physics
- 电子带负电，离子带正点，互相吸引
- 电子对离子的吸引导致晶格细微形变
- ➔ 电子周围正电荷密度增加
- ➔ 对其他电子吸引增强
- 在长程情况下，增强的吸引作用克服电子间排斥
- 电子之间“成对”，即为Cooper对
- 定量描述需考虑电子与晶格振动（声子）之间的相互作用
- 电子成对相互作用量级~10^{-3} eV，容易被热运动破坏
- ➔ 超导现象在低温发生

磁学性质

- 本质上，磁性是一种量子效应，依赖于体系电子结构
- 磁性固体由具有磁性的原子或离子构成
- 原子磁矩的来源
  1) 电子的自旋磁矩
  2) 电子的轨道磁矩
  3) 外加磁层导致的感生磁矩

磁学性质

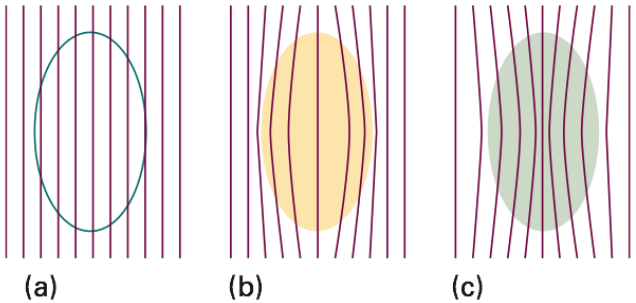
- 磁化强度（magnetization）
  - 材料内所有分子（原子）所具有的磁矩
  - 对材料施加一个强度为$\mathcal{H}$的外磁场时，磁化强度为

$$\mathcal{M} = \chi\mathcal{H}$$

  - 正比系数为磁化率χ
- 材料对外磁场的响应
  - 顺磁性$\chi > 0$（paramagnetic）

    具有为配对电子：自由基、d-金属
  - 抗磁性$\chi < 0$（diamagnetic）

    所有电子均配对



磁矩

永久磁矩

- 来自于材料内分子（原子）未成对电子的自旋
- 电子磁矩与自旋角动量成正比

$$m = g_e\{s(s+1)\}^{1/2}\mu_B \quad \mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}$$

- $g_e = 2.0023$：Landé 因子
- $\mu_B = 9.274 \times 10^{-24}\ \mathrm{J\,T^{-1}}$：Bohr磁子（Bohr magneton）
- 若体系有多个未成对电子，$s \to S$

	$\chi/10^{-6}$	$\chi_m/(10^{-10}\ \mathrm{m^3\,mol^{-1}})$
$H_2O(l)$	−9.02	−1.63
NaCl(s)	−16	−3.8
Cu(s)	−9.7	−0.69
$CuSO_4{\cdot}5H_2O(s)$	+167	+183

磁矩

磁化强度和磁化率与温度相关：

- 热运动影响体系内电子自旋朝向 ➔ 涨落
- 热涨落对体系磁化率的影响正比于$m^2/3kT$

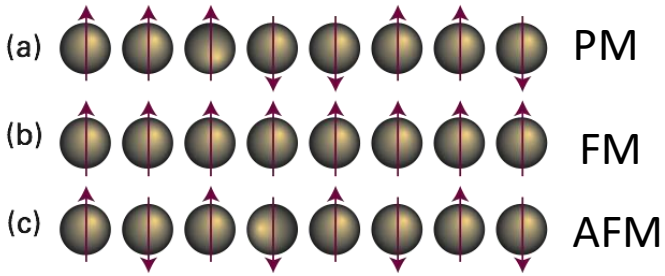
$$\chi_{\mathrm{m}} = \frac{N_{\mathrm{A}} g_{\mathrm{e}}^2 \mu_0 \mu_{\mathrm{B}}^2 S(S+1)}{3kT}$$

- Curie 定律

$$\chi_{\mathrm{m}} = \frac{C}{T} \quad C = \frac{N_{\mathrm{A}} g_{\mathrm{e}}^2 \mu_0 \mu_{\mathrm{B}}^2 S(S+1)}{3k}$$

- ➔ 自旋对磁化率的贡献随温度升高而降低
- 材料的顺磁性还受轨道磁矩的影响

铁磁性



铁磁性（ferromagnetism）：

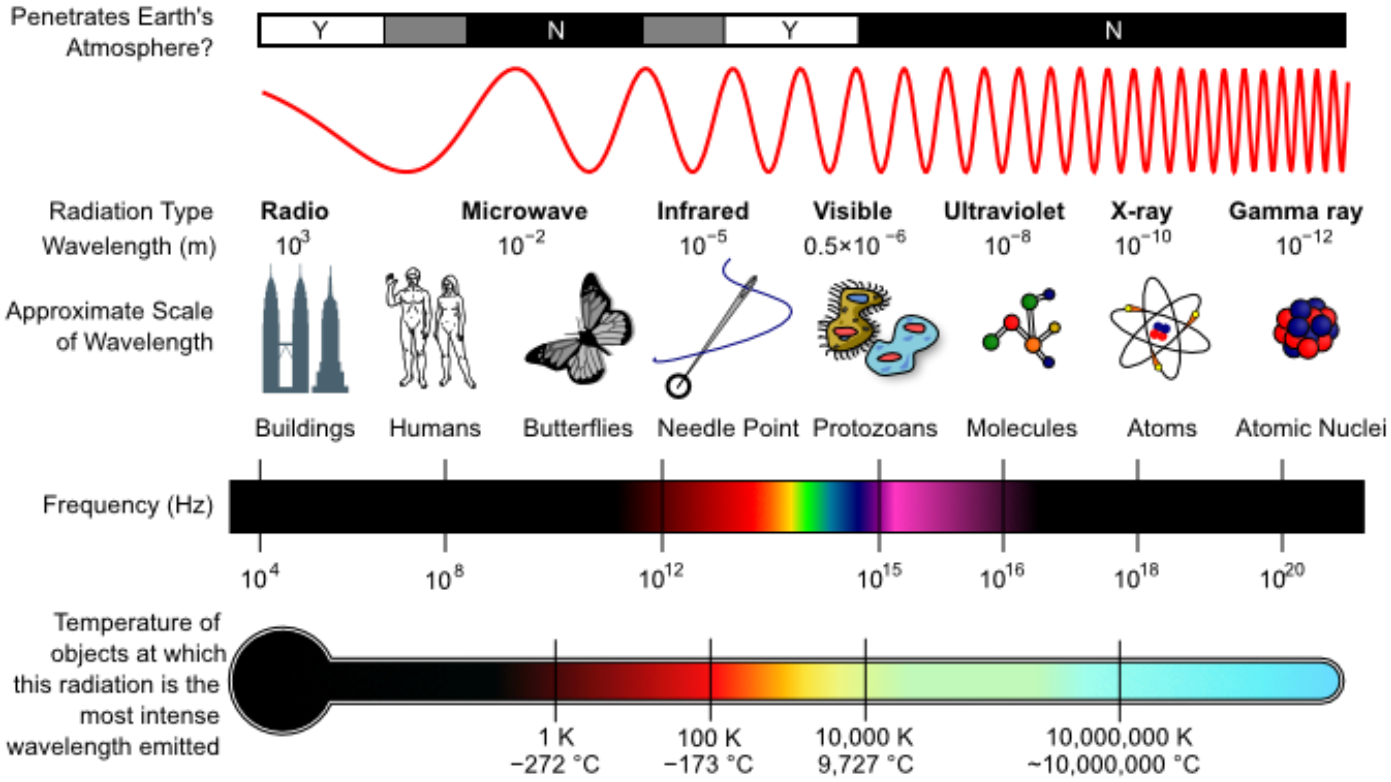
- 各个原子磁矩趋于平行
- 特征温度：Curie温度（T_C），临界点，相变
- $T < T_C$：即使无外磁场，体系也具有磁性（$M \neq 0$），自发磁化
- $T > T_C$：顺磁性，磁化率满足Curie-Weiss定律 $\chi = \frac{C}{T - T_C}$

反铁磁（antiferromagnetic）：

- 近邻磁矩反平行排列，来自于电子交换相互作用
- 特征温度：Néel 温度（T_N）
- $T < T_N$：外磁场为零，体系磁化强度为零，但单个分子（原子）具有磁矩
- $T > T_N$：顺磁性，磁化强度满足Curie-Néel定律 $\chi = \frac{C}{T + T_C}$

光学性质

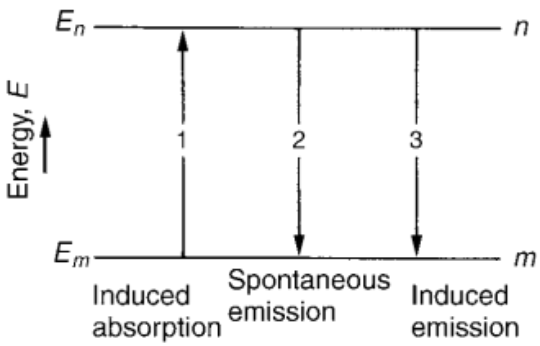
光学性质来自于电磁辐射与体系的相互作用

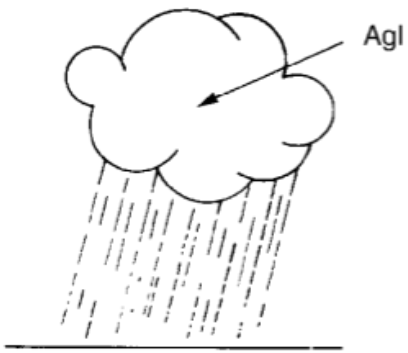


吸收和发射

光学性质来自于电磁辐射与体系的相互作用

- $\Delta E = E_n - E_m = h\nu = hc\tilde{\nu}$
- （诱导）吸收
  $M + hc\tilde{\nu} \rightarrow M^*$
- 自发发射
  $M^* \rightarrow M + hc\tilde{\nu}$
- 受激发射
  $M^* + hc\tilde{\nu} \rightarrow M + 2hc\tilde{\nu}$





吸收和发射导致量子态占据数变化

- 吸收：

$$\frac{\mathrm{d}N_n}{\mathrm{d}t} = N_m B_{mn} \rho(\tilde{\nu})$$

$$\rho(\tilde{\nu}) = \frac{8\pi hc\tilde{\nu}^3}{\exp\left(hc\tilde{\nu}/kT\right) - 1}$$ 谱密度

- 受激辐射：

$$\frac{\mathrm{d}N_n}{\mathrm{d}t} = -N_n B_{nm} \rho(\tilde{\nu})$$

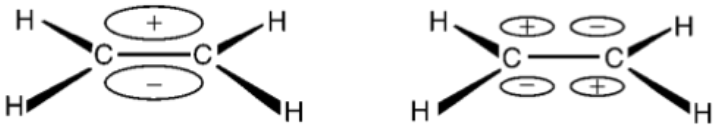
- 自发辐射：

$$\frac{\mathrm{d}N_n}{\mathrm{d}t} = -N_n A_{nm}$$

Einstein 系数

Einstein系数和跃迁偶极局

- 跃迁偶极矩



$$\mathbf{R}^{nm} = \int \mathrm{d}\tau\, \psi_n^* \boldsymbol{\mu} \psi_m \equiv \langle \psi_n | \boldsymbol{\mu} | \psi_m \rangle$$

非极性分子跃迁偶极矩也可能非零

波函数　　偶极矩　$\boldsymbol{\mu} = \sum_i q_i \mathbf{r}_i$

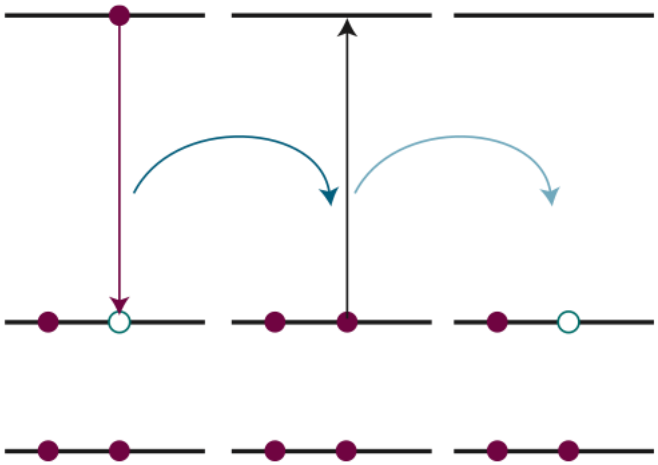
- Einstein 系数

$$B_{nm} = \frac{8\pi^3}{(4\pi\epsilon_0)3h^2} |\mathbf{R}^{nm}|^2$$

分子晶体中的激子（exciton）

分子或原子（离子）组成固体，其光学吸收也会发生变化

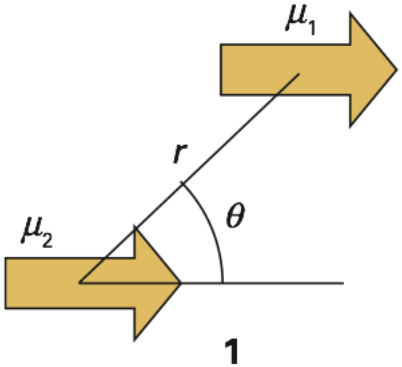
- 电子由某分子轨道激发至某空轨道
- ➔ 原占据轨道留下空穴
- 激子：电子—空穴对
- Frenkel 激子
  - 电子空穴对位于同一分子
  - 激子在分子间迁移
  - 常见于分子晶体
- Wannier 激子
  - 电子和空穴位于不同分子
  - 迁移的激子涉及到了多个分子（或离子）



激子相互作用

Frenkel 激子在分子间迁移表明激子间存在相互作用

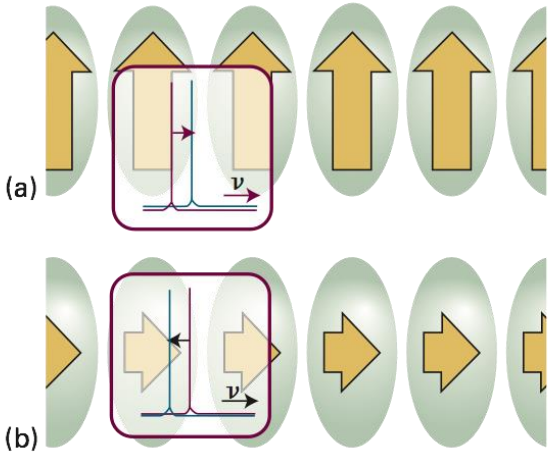
- 激子间作用影响激子能级
- 作用强弱影响激子迁移速率：作用强➔ 迁移快
- 激子为电子激发 ← 跃迁偶极矩
- 跃迁偶极矩之间的作用 ➔ 激子能级改变及激子迁移



偶极矩间相互作用

$$V = \frac{\mu_1 \mu_2 (1 - 3\cos^2\theta)}{4\pi\varepsilon_0 r^3}$$

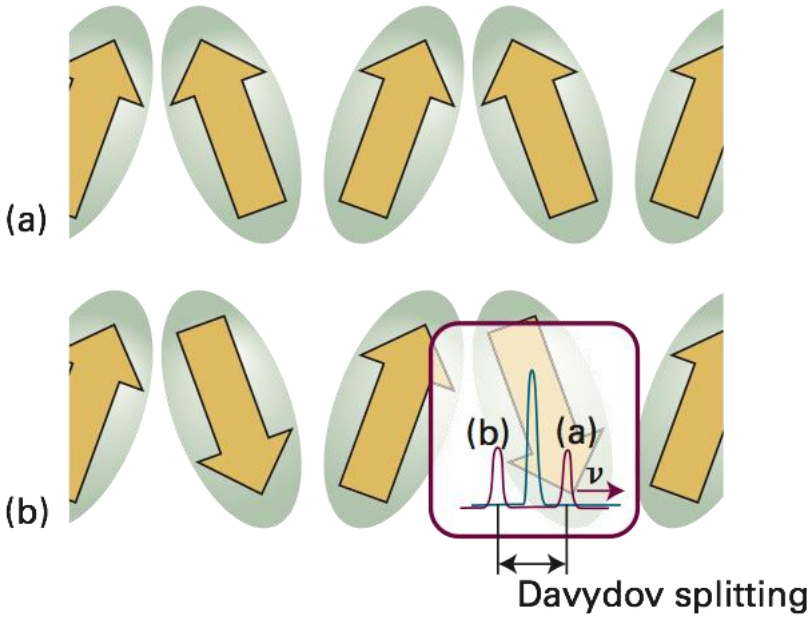
- $0 < \theta < 54.7^\circ$：V<0，红移
- $54.7^\circ < \theta < 90^\circ$：V>0，蓝移



激子相互作用

若单胞内有N个分子

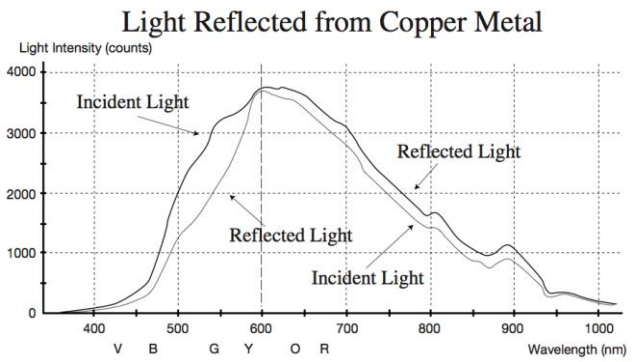
- N条激子谱线
- 谱线裂分：Davydov 裂分（splitting）
- 以N=2 为例
- 激子相互作用 ➔ 偏移量
- 可通过二维超快光谱测量

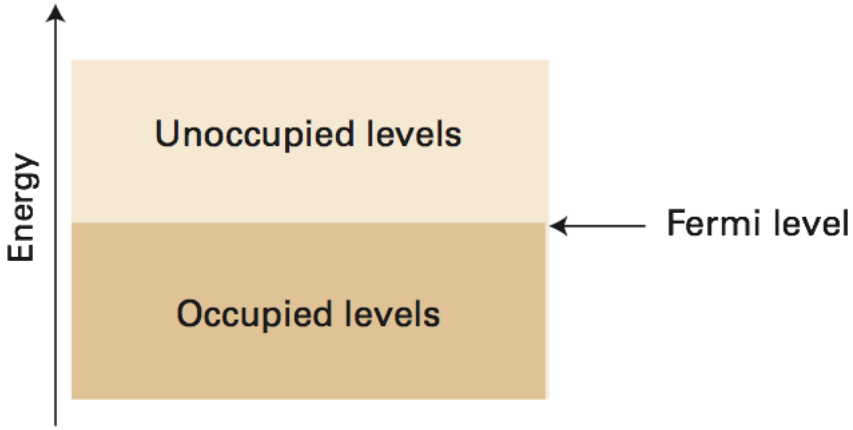


金属和半导体的光吸收

金属性导体的能带在Fermi 能级附近连续

- 吸收波长范围大 ← 多种跃迁模式
- 通常吸收范围覆盖可见光区 → 黑色？
- 电磁场驱动自由电子振荡 → 发射 → 反射光
- 多数金属具有理想反射 → 白光（银白色）
- 金属铜的颜色？ $d^{10}s^{1} \rightarrow d^{9}s^{2} \sim 2.7\ eV$

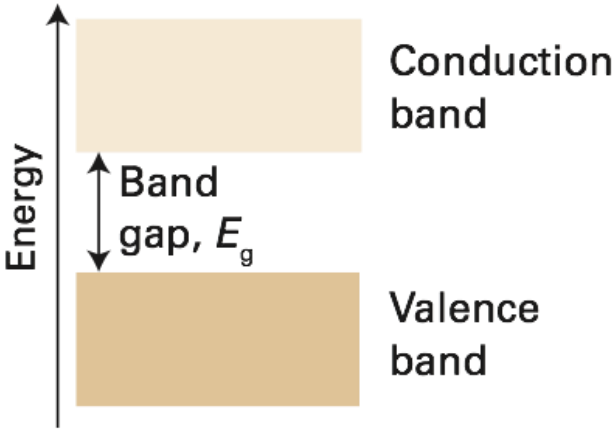




金属和半导体的光吸收

半导体具有带隙

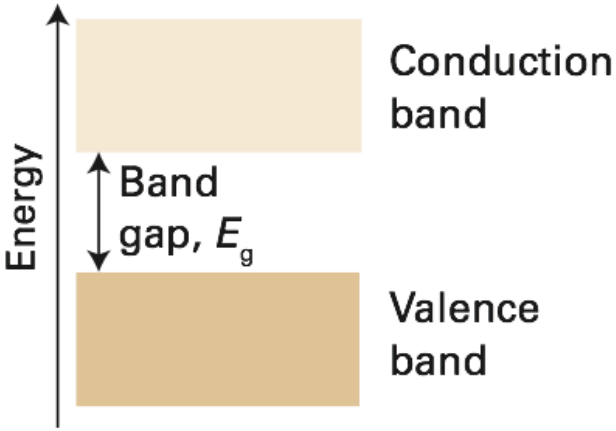
- 入射光激发价带电子到导带
- $\nu_{min} = \frac{E_g}{h}$
- 窄带隙半导体：热激发
- 宽带隙半导体：电磁辐射激发
- 太阳能利用中的带隙工程



半导体的光发射

光发射：光吸收的逆过程

- 电子和空穴越过p-n界面
- 复合后体系放出能量
  - 热运动耗散
  - 电磁辐射 ➔ 发光
  - 发光二极管（light-emitting diodes）
- 半导体激光：
  - 受激发射，粒子数翻转，雪崩效应



非线性光学现象

强场电磁辐射与体系相互作用

- 双光子吸收、二次谐波产生……
- 辐射中的电场诱导电偶极矩

$$\mu = \alpha E + \frac{1}{2}\beta E^2 + \cdots$$

- 低强度辐射，只需考虑线性响应
- 强场需要考虑高阶项
- 以二阶为例：

$$\beta E^2 = \beta E_0^2 \cos^2 \omega t = \frac{1}{2}\beta E_0^2 (1 + \cos 2\omega t)$$