

第 1 章 绪 论

课程进度：本章的内容，加上课程的具体操作介绍，可以安排一讲（两个学时）的内容。本章对固体物理的发展史做了回顾。固体物理是庞大繁复的物理学体系中比较晚近发展的分支；因此在很长的历史时期内的物理思想都会对固体物理学产生影响。

1.1 第一讲课程提纲

1. 原子论：从古希腊的原子论到近现代由化学家和物理学家提出的原子论。
2. 晶体学和衍射学：从开普勒对点阵结构的初步猜想到 X 射线衍射和基于量子物理的波粒二象性原理产生的电子衍射学的发展。
3. 固体物理其他分支的发展：固体的电磁声光热性质的基本理解。
4. 固体物理与其他科学和工程学科的关系：固体物理在 20 世纪的化学、生物等自然科学和电子、材料、医学等工程领域的发展中扮演的重要角色。

1.1.1 古希腊的原子论

对应的内容在主教材^①第 1 章 1.1 节。

开始应该简略介绍古希腊历史及其地理环境。希腊人的国家组织为城邦制，每个城邦是独立的。希腊人只在沿海筑城，内陆都是别的民族和国家。希腊人通过内陆贸易或加工生产，获得具有高利润的适合贸易的产品，并通过地中海的商船队与地中海北岸各地的希腊城邦进行贸易。更多内容请参考顾准先生的著作《希腊城邦制度》。

希腊哲学最早起源于现在的土耳其西部、地中海东北岸的小亚细亚，此地的希腊人是在一次战争中在当时还是“野蛮人”的多立克人攻占希腊本土以后逃到这里避难的。希腊文明的最早著作《荷马史诗》也是起源于此地。

希腊的第一个哲学家泰勒斯以及原子论的提出者留基波，都是居住在小亚细亚的米利都城邦，此城的方位在今日的土耳其爱琴海沿岸偏南。泰勒斯的最重大的贡

^① 本书中提到的“主教材”指《固体物理（第 2 版）》（韦丹著，清华大学出版社，2007 年 10 月）。

献是提出了一个自然哲学的基本问题,即世界是由什么构成,并给出初步答案。

希腊学术界,与他们的城邦一样,也是散居地中海沿岸各地。巴门尼德和毕达哥拉斯居住的地方,都在今日的意大利。只是到了希腊文明的全盛时期,柏拉图建立的学院才建筑在希腊本土雅典近郊。

希腊人对于自然科学的贡献是决定性的,全世界任何古代民族,都没有像古希腊人那样提出了一整套对世界“尽量客观的”逻辑的认识。希腊哲学和自然科学的这套思想虽然当时没有和人民生活直接相关,但是开启了欧洲文艺复兴以后辉煌的科学时代,最终大大促进了生产力的发展。

1.1.2 固体物理的发展史

对应的内容在主教材第1章1.2节。

固体物理学是物理学中晚近建立的分支,因此它必然要继承牛顿力学、分析力学、麦克斯韦电磁学、玻耳兹曼统计力学和20世纪的量子物理学发展的伟大思想。

在古希腊原子论成熟后约2000多年,近现代原子论逐渐复苏。在近现代科学的早期,牛顿力学中的质点观念,特别是他对“光粒子”的信念,应该说是直接来自古希腊的原子论的。19世纪初,化学家道尔顿提出了原子量的概念。随后,阿伏伽德罗、洛施密特、分子运动论和统计物理对原子论的确立起到了决定性的作用。

20世纪爱因斯坦、普朗克、玻尔、德布罗意、薛定谔等人对量子物理的发展与固体物理学有直接的关系,因为固体物理学就是基于量子物理对固体的结构和性质给出尽量深入的看法。量子物理的所有概念中,1924年德布罗意提出的物质波的波粒二象性原理在固体物理中的很多问题中都存在,例如声子、磁振子、能带电子。波粒二象性不仅对真实的基本粒子,而且对一系列准粒子都成立。

按照劳厄的观点,固体物理诞生于晶体学和麦克斯韦电磁波理论自然的相遇和结合,是物理学史上最激动人心的时刻之一。晶体结构概念的诞生,可以追溯到17世纪初开普勒的猜想。其后的一百多年,斯坦生、密勒、赫塞耳、布拉菲等人越来越深入地理解了晶体的周期性结构。19世纪的最后十年,熊夫利、费奥多罗夫和巴洛建立了点群等描述对称性的数学工具,这也成为了固体结构的理论基础。1913年,慕尼黑大学的劳厄和索末菲研究组首先发现了X射线衍射现象,最后确定了周期性的晶体结构。1927年的电子衍射实验,证明了电子是物质波。

固体物理有许多分支。对固体电性质的研究始于微观欧姆定律,即德鲁德模型。1928年,索末菲基于费密-狄拉克统计建立了自由电子费密气体的图像。同年,布洛赫提出了能带理论的初步构想。1963年确立的密度泛函理论使得能带理论终于能与化学元素的特性联系起来。对固体磁性质的研究从19世纪电磁学的发展开始,直至19世纪末的居里定律以及1907年外斯理论的建立才达到初步成熟。对固体热性质和声学性质来说,1907年爱因斯坦的声子模型是最早成功的理论模型,1911年的德拜模型则对不同化学物质的热性质有很好的描述。玻恩和

冯·卡门在1912年建立了晶格振动理论,后来由中子衍射实验证实。固体的光学性质当然也始于麦克斯韦电磁理论,1880年洛伦兹光学模型是第一个成功的模型。1917年爱因斯坦提出的受激辐射概念则启动了激光这个重要的研究领域。此外,不同领域固体性质的交叉也是很重要的课题。

1.1.3 自然界中的固体及固体物理学

对应的内容在主教材第1章1.3节。

注意“固体”这个词本身定义的相对性,固体的存在是有条件的,在一定条件下,固体与其他物质的相之间可以互相转化。

第一本固体物理书是1940年塞茨(Frederick Seitz)在康奈尔大学写的,对现代固体物理学的发展有深远的影响,其中更有很多直接与材料物性相关的内容。其后,在20世纪50年代中后期,美国的基特尔(Charles Kittel)和中国的黄昆写的固体物理书、讲义都对学生和年轻学者产生了很大的影响。1980年以后,阿什克罗夫特(Neil W. Ashcroft)和摩尔敏(N. David Mermin)的固体物理学成为了美国大学中最流行的研究生教材。最近,广义的凝聚态成为了固体物理教育的新焦点。

课程的基本内容,分章节讲述。第2章——原子如何组成固体;第3章——固体结构;第4章——声子与原子振动波的波粒二象性,固体的热性质。第5章——固体电子理论,包括最早的德鲁德模型,量子统计建立以后的索末菲模型,能带理论以及能带电子的准经典近似运动模型。第6章——根据导电性质的不同,分导体、半导体、超导体讨论其导电性。第7章——原子磁矩和固体磁性的量子力学解释。第8章——绝缘体在不同电磁波频率下的介电性质以及相关的光学性质,固体发光的基本原理。

固体物理课程之所以重要,是因为它是自然科学和现代高科技工业之间的桥梁。半导体学与固体集成电路的发展有直接的关系。固体物理学则导致了电子信息存储的主要方式之一磁记录的诞生。总之,固体物理对于信息电子硬件工业是非常重要的基础课。

另外,固体物理在学术范围内也是非常重要的。物理学的重要分支凝聚态物理学,其基础课就是固体物理。化学中的量子化学、生物学中的生物物理,与固体物理学也有密切的关系。电子学中的物理电子器件、固体电子线路、电子磁学、电介质、微电子等子学科都与固体物理有关。材料科学中的电子材料,其必不可少的基础也是固体物理。

化学中的分子光谱法、核磁共振法等谱学研究,也是物质结构分析的重要方法,尤其对元素鉴别、分子结构、价键结构非常重要。这些方法与固体物理中介绍的物质结构研究方法正好互补。可见材料方面的研究既离不开物理,也离不开化学。

本课程将讨论固体物理学中的基本思想、理论和实验。课程的讲授方式适合不作凝聚态物理理论研究的各个专业的同学。

第 2 章 化学键和晶体形成

课程进度：本章可以安排两讲(4 个学时)的内容。本章用量子力学和量子化学的语言解释了化学键；由此可以理解固体形成的不同类别。

元素周期从 1789 年开始就有了雏形，在 1870 年左右最终确立。元素周期表中某一个元素构成的单元素晶体的结合能，可以通过固体融化、液体汽化等过程测量出来。主教材表 2.1 中显示结合能最大的是钨，最小的是氦。结合能与化学键的概念有很大的关系。

化学键的概念是 1917 年由路易斯(Gilbert Newton Lewis)提出的。注意，简单的“棒状”化学键教学模型不一定是精确的，因为化学键有可能是大量原子、离子之间相互作用的结果，而不仅仅是紧邻原子间的相互作用。

2.1 第二讲课程提纲

1. 玻尔模型和哈特里-福克理论：玻尔模型中的单电子量子轨道通过斯莱特行列式整合成除氢原子以外其他物质中的多电子轨道。由此可以给出多电子系统的哈特里-福克等效量子力学哈密顿量。

2. 离子键：离子之间的库仑相互作用与哈特里-福克交换相互作用的平衡。玻恩-迈耶势与兰斯霍夫理论分别给出了离子晶体结合能的一级和二级表述。

2.1.1 原子的量子模型

对应的内容在主教材第 2 章 2.1 节。

在 1898 年汤姆孙发现电子以后，物理学家认识到原子不是不可分割的，试图理解原子内部的结构。卢瑟福实验证明原子内部的正电荷集中在费密尺度上，原子中间的绝大部分是空的，于是借鉴太阳系的结构，提出了原子的有核模型。化学家积累了大量的实验数据，其中影响最大的是气体元素的特征光谱数据。结合普朗克的光子能量量子化的观点，在巴耳末光谱公式以及汤姆孙和卢瑟福对基本粒子的研究基础上，1913 年玻尔提出了量子力学中量子轨道的基本概念。

原子波函数概念的确立是经历了德布罗意的物质波、薛定谔方程和玻尔的统计诠释完成的。原子物理直到今天都不能说非常精确，因为多电子原子中电子之

间强烈的互相排斥作用使得电子的“量子轨道”非常难于计算。

在各种多电子原子理论中,1930年由哈特里、福克和斯莱特建立的哈特里-福克理论是比较准确的。电子服从费密统计和泡利不相容原理,因此描述多电子波函数的最好方法之一是反对称的斯莱特行列式。哈特里-福克哈密顿量是与猜测的电子量子态自洽的等效单电子波函数,也是在变分法原理的基础上根据反对称的全同费密子斯莱特行列式导出的,结果自然包含了对化学键的物理解释很重要的交换相互作用势项。

2.1.2 离子键和离子晶体

对应的内容在主教材第2章2.2节。

离子晶体的结合能主要包含两项:即库仑势和哈特里-福克交换相互作用势。另外,离子间的范德瓦耳斯力也对结合能有很少的贡献。

离子晶体中基本的单元是经过得失电子以后分别带正负电荷的离子。基于电子、质子之间的库仑相互作用,同性离子相斥、异性离子相吸。由于最近邻的离子互相之间必然是带不同的电荷,正负离子间的库仑相互作用的总和必然是离子间引力,离子晶体中的库仑相互作用可以用马德龙能的形式来描述。

只有引力没有斥力,离子晶体会崩塌。实际上每个离子外的电子都是饱和轨道,当两个离子接近时,由于量子力学的泡利不相容原理,核外电子会互相排斥。这就是使得离子晶体稳定的量子排斥势,可以由哈特里-福克哈密顿量中的交换相互作用势项描述。

综合上述两项主要的相互作用,根据离子晶体结合能的特性,玻恩在1912年就提出了第一个原子(离子)间的对势公式,即玻恩-迈耶势。后来各种各样的原子势,都是由此发展来的。1936年,兰斯霍夫根据哈特里-福克理论得出了具有氯化钠结构的离子晶体结合能的更精确的公式。

根据离子晶体的原子间相互作用势曲线,可以解释晶体的基本力学性质-体弹性模量;以及基本的热学性质-热膨胀系数的问题。

然后,根据离子晶体的结合能,可以计算离子晶体的“理想熔点”。离子晶体的熔点比“理想熔点”要低很多,这是由于高温下带电的点缺陷的大量形成,造成晶体结构崩塌。由此也可以解释离子晶体在低温、高温下不同的导电性。

2.2 第三讲课程提纲

1. 共价键:两个价电子轨道杂化能、库仑相互作用和量子交换库仑势之间的平衡。海特勒-伦敦理论可以帮助我们理解由两个电子构成的单个共价键。共价

晶体中更复杂的共价键则需要综合原子之间的二体势和三体势给出,例如硅晶体的斯特令格-韦伯势就是这种很有用的唯象势。

2. 金属键:价电子的动能、价电子和离子之间的库仑相互作用和哈特里-福克交换相互作用势之间的平衡。巴丁势能很好地描述碱金属原子之间相互作用势。

3. 范德瓦耳斯力:分子之间的偶极-偶极相互作用是理解原子固体和分子固体形成的关键。伦敦理论给出了范德瓦耳斯力的量子力学解释。列那德-琼斯势是描述分子或惰性气体原子间相互作用的很有用的二体势。

2.2.1 共价键和共价晶体

对应的内容在主教材第2章2.3节。

最典型的共价键晶体就是金刚石结构的晶体。其中碳的正四面体成键方式,通过对钻石外形的晶面夹角等参数的研究,在1874年已经被范特霍夫和勒贝尔确认。金刚石的结合能是很高的,而且结合能的来源比较复杂。

共价晶体结合能来自价电子的交换相互作用减去杂化轨道能量以及电子和离子间等效的库仑排斥。互相抵消以后,每个原子的平均结合能在几个eV的量级。由此可以解释为什么金刚石的制备要耗费大量的能量。

孤立碳原子外的 $2s, 2p$ 电子云不是按照正四面体排列的。为了形成IV族元素晶体的正四面体共价键排列,需要从碳原子的 $2s, 2p$ 波函数出发,获得正四面体对称的杂化轨道。轨道杂化这一步要耗费几个eV的能量。

轨道杂化以后的硅原子在形成硅单晶体时,价电子间的距离减小,价电子与离子间的距离增加,同时,每个价电子可以感受到多个离子的库仑吸引。离子-离子间距缩小,因此离子间的库仑排斥就大幅增加了。

对共价键结合能“十”的贡献的主要来源是键内两个电子的交换相互作用能,这可以用海特勒-伦敦的氢分子理论来解释。当两个电子的自旋反对称排列的时候,呈能量较低的成键态。交换相互作用势包括价电子-其他离子之间吸引势和电子-电子排斥势。

共价晶体中的原子势比较复杂,而且势的形式非常多。目前,硅单晶中最经常被引用的势是斯特令格-韦伯势,其中包含二体势和控制键角的三体势。共价晶体的二体势很“硬”,相邻原子间距变化不到 $0.5 \text{ \AA}$,原子平均结合能的变化就达几个eV了,这与硅的高弹性模量是直接相关的。

共价键的结合能很大,所以其体弹性模量很大,硬度很大。共价键是定向键,所以共价晶体比较脆。共价键中缺陷不容易产生,加上键能较大,所以熔点很高。现代电子工业就是基于共价晶体硅和共价-离子混合晶体的III~V族化合物半导体建立的。

2.2.2 金属键和典型金属

对应的内容在主教材第2章2.4节。

大部分金属不是纯粹由金属键结合而成的,其中往往混有共价键。只有碱金属是由纯粹的金属键结合而成的,其熔点较低,可见金属键能不是很大。金属键实际上是弥散于整个晶体内部的,与自由移动的价电子有关。

金属键结合能也有几个来源,可以用原子之间的对势来描述,最著名的即是1938年提出的巴丁势:价电子运动范围扩大导致的电子动能大幅度的降低对结合能的贡献最大,势的形式是 $-1/r$;价电子之间的交换相互作用也体现为等效的吸引,其势的形式为 $-c/r-b'/r^2$;价电子和离子之间的库仑排斥势则具有 $a/r^3+b/r^2$ 的形式。上述三项综合起来,就是纯金属键的结合能,量级在1 eV,比离子键和共价键弱。

金属晶体的特性都与自由移动的价电子有关系。金属密度高,这样价电子-原子核之间的静电势能可以尽量降低。金属韧性好,可延展,易加工,原因在于金属键不是定向键。金属化合物的大量出现,原因也在于金属键只与价电子有关,与原子内层电子结构关系不大,因此合金中不同种类的原子可以共享一个金属键。过渡金属都是金属键-共价键混合晶体,既有韧性,又有强度,其应用是最广泛的。

2.2.3 原子和分子固体

对应的内容在主教材第2章2.5节。

原子固体就是极低温下的惰性元素固体。以C,H,O,N原子为骨架构成的有机物和生物体是常见的分子固体,其中的原子首先通过共价-离子键结合成分子,然后分子之间通过氢键形成凝聚体。

氢键的物理根源是原子团簇或分子之间的偶极-偶极相互作用,非对称的分子或团簇的电偶极矩的量级为1 debye。氢键在生命过程中有至关重要的意义,例如DNA结构、基因复制、常温下生物体内大量的化学反应,都与氢键有关系。

范德瓦耳斯力开始是专门针对偶极矩为零的气体提出的,广义地,氢键也可以看成范德瓦耳斯力的一种特殊形式。范德瓦耳斯力有3种基本的形式:偶极-偶极相互作用的肯色力(Keesom force)、偶极-感应偶极相互作用的德拜力以及量子电动力学根源的伦敦力。1930年,F. 伦敦用经典电动力学的偶极-偶极相互作用对应的量子力学微扰能量解释了范德瓦耳斯力中的吸引势。此外,1924年由列那德-琼斯提出的列那德-琼斯势可以很好地描述范德瓦耳斯力,这个势对描述惰性气体固体尤其准确。

2.3 第2章习题解答

题1. 用海特勒-伦敦近似计算两个氢原子的相互作用势,其具体表达式为

$$\langle \alpha\beta | V | \beta\alpha \rangle = \iiint d^3\mathbf{r} \iiint d^3\mathbf{r}' \psi_\alpha^*(\mathbf{r}) \psi_\beta^*(\mathbf{r}') V(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \psi_\beta(\mathbf{r}) \psi_\alpha(\mathbf{r}') \quad (2.1)$$

用数值计算的方法计算下列交换势与原子间距 $R = |\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|$ 的关系,其中 $|\alpha\rangle$ 和 $|\beta\rangle$ 都取氢原子的 $1s$ 量子态:

(1) 电子-电子排斥 $\left\langle \alpha\beta \left| \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right| \beta\alpha \right\rangle$;

(2) 电子-离子吸引 $-\left\langle \alpha\beta \left| \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha|} \right| \beta\alpha \right\rangle$ 以及 $-\left\langle \alpha\beta \left| \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_\beta|} \right| \beta\alpha \right\rangle$;

(3) 上述两项哪一项更大? 是库仑排斥的交换势大,还是库仑吸引的交换势大?

解答 为计算氢分子中双电子共价键的交换相互作用势,首先必须建立坐标系:令两个氢原子核分别位于 $\mathbf{R}_\alpha = (-R/2, 0, 0)$ 和 $\mathbf{R}_\beta = (R/2, 0, 0)$ 。孤立氢原子中电子的 $1s$ 波函数为 $\psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} (1/a_B)^{3/2} e^{-r/a_B}$, 因此氢分子中的两个电子 1, 2 在两个孤立原子 α, β 周围的本征函数可能为 $\psi_\alpha(\mathbf{r}_1)$, $\psi_\beta(\mathbf{r}_1)$, $\psi_\alpha(\mathbf{r}_2)$, $\psi_\beta(\mathbf{r}_2)$ 。根据海特勒-伦敦模型,氢分子中双电子的交换相互作用势为

$$\begin{aligned} -\left\langle \alpha\beta \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| \beta\alpha \right\rangle &= -\iiint d^3\mathbf{r}_1 \iiint d^3\mathbf{r}_2 \psi_\alpha^*(\mathbf{r}_1) \psi_\beta^*(\mathbf{r}_2) \left| \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right| \psi_\beta(\mathbf{r}_1) \psi_\alpha(\mathbf{r}_2) \\ &= \iiint dx_1 dy_1 dz_1 \iiint dx_2 dy_2 dz_2 \left(-\frac{\pi^2}{a_B} \right) \left| \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right| \\ &\quad \times e^{-|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_\alpha|} e^{-|\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_\beta|} e^{-|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_\beta|} e^{-|\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_\alpha|} \end{aligned} \quad (2.2)$$

然后根据上式编制 Fortran 程序,注意对 x_1, y_1, z_1 和 x_2, y_2, z_2 两个电子共有的积分空间必须包含两个氢原子,总尺度应该随着 R 的增大同比例增大,而且 x 方向的格子数比 y 方向的格子数多一些。用下面的 Fortran 原程序做数值积分可以计算出氢分子中两个电子的交换作用势与原子间距的关系,如图 2.1 所示。

```
PROGRAM EXCHANGE
```

```
*****
```

```
PI=4. * ATAN(1.)
```

```
*****
```

```
OPEN (7, FILE='ex.in')
```

```
READ (7, *) X0,Y0,Z0
```

```
c      X0,Y0,Z0: the size of space for integral
```

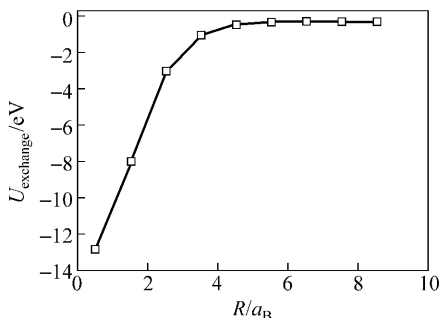


图 2.1 氢分子中两个电子的交换作用势与两个氢原子之间归一化距离的关系

R 表示原子间距, $a_B = 0.53 \text{ \AA}$ 是玻尔半径, R/a_B 无量纲。

READ (7,*) NX,NYZ

c NX,NYZ: the number of grides for each direction
CLOSE (7)

OPEN (15,FILE='exchange')

R=0.5

c distance between two atoms $R=R+1$ ($I=1,9$)

DO I=1,9

XTOT=R * X0

YTOT=R * Y0

ZTOT=R * Z0

c XTOT,YTOT,ZTOT: the size of space for integral

XSTEP=XTOT/FLOAT(NX)

YSTEP=YTOT/FLOAT(NYZ)

ZSTEP=ZTOT/FLOAT(NYZ)

EXINT=0.

DO X1=-XTOT/2.,XTOT/2.,XSTEP

DO Y1=-YTOT/2.,YTOT/2.,YSTEP

DO Z1=-ZTOT/2.,ZTOT/2.,ZSTEP

DO X2=-XTOT/2.+XSTEP/2.,XTOT/2.,XSTEP

DO Y2=-YTOT/2.+YSTEP/2.,YTOT/2.,YSTEP

DO Z2=-ZTOT/2.+ZSTEP/2.,ZTOT/2.,ZSTEP

R1AX=X1+R/2.

R1AY=Y1

R1AZ=Z1

R1A=SQRT(R1AX**2+R1AY**2+R1AZ**2)

R1BX=X1-R/2.

```

R1BY=Y1
R1BZ=Z1
R1B=SQRT(R1BX**2+R1BY**2+R1BZ**2)
R2AX=X2+R/2.
R2AY=Y2
R2AZ=Z2
R2A=SQRT(R2AX**2+R2AY**2+R2AZ**2)
R2BX=X2-R/2.
R2BY=Y2
R2BZ=Z2
R2B=SQRT(R2BX**2+R2BY**2+R2BZ**2)
R12X=X1-X2
R12Y=Y1-Y2
R12Z=Z1-Z2
R12=SQRT(R12X**2+R12Y**2+R12Z**2)

EXINT=EXINT+exp(-R1A)*exp(-R2A)*exp(-R1B)*exp(-R2B)/R12

END DO
END DO
END DO
END DO
END DO
END DO

EXINT=EXINT*(-XSTEP**2*YSTEP**2*ZSTEP**2*13.6*2./PI**2)
WRITE (15,1000) R,EXINT

R=R+1
END DO

CLOSE(15)
1000 FORMAT(3F20,10)
END

```

题 2. 证明在理想的一维离子晶体晶格中马德隆常数为 $\alpha = 2 \ln 2$ 。

解答 马德隆常数 α 体现了离子晶体中大量正负电荷互相吸引的总体效应。假设一维离子晶体中有 N 对正负离子, 相邻离子间距为 r , 那么总的静电相互作用能等于

$$U_e = -N \frac{\alpha q^2}{4\pi\epsilon_0 r}, \quad \alpha = - \sum_{n \neq 0} \frac{(-1)^n}{n} \quad (2.3)$$

一维马德隆常数可以通过级数求和的公式 $\ln(1+x) = x - x^2/2 + x^3/3 \cdots$ 求出:

$$\begin{aligned}\alpha &= -2 \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{(-1)^n}{n} \\ &= 2 \left(1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} + \frac{1}{5} \cdots \right) \\ &= 2 \ln(1+1)\end{aligned}\quad (2.4)$$

因此,一维离子晶体的马德隆常数为 $2\ln 2$ 。

题3. 对 CsCl 晶体的马德隆常数进行估算。

解答 CsCl 结构是典型的离子晶体结构之一,其中每一种离子都构成简单立方晶格,某一种离子呆在另外一种离子晶格的体心位置。假设简单立方的边长为 a ,晶体中共有 N 个立方晶胞,氯化铯晶体的总静电相互作用能是:

$$U_e = \sum_{j \neq i} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} = \frac{N}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\substack{(n_1, n_2, n_3) \neq 0 \\ n_1, n_2, n_3}} \frac{(-1)^{n_1+n_2+n_3} e^2}{|n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3|} \quad (2.5)$$

其中 q_i, q_j 是分别是位于 i, j 格点上的电荷,可等于 $\pm e$; r_{ij} 是两个晶格点之间的距离;根据氯化铯的结构特点, $\mathbf{a}_i, i=1, 2, 3$ 应为体心立方晶格的基矢,分别是

$$\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2}(-\hat{e}_x + \hat{e}_y + \hat{e}_z), \quad \mathbf{a}_2 = \frac{a}{2}(+\hat{e}_x - \hat{e}_y + \hat{e}_z), \quad \mathbf{a}_3 = \frac{a}{2}(+\hat{e}_x + \hat{e}_y - \hat{e}_z)。$$

公式(2.4)中对于 $n_i, i=1, 2, 3$ 的求和遍及从负无穷到正无穷的所有整数,但 3 个 n_i 不同时为零,也就是去除了原子自己对自己的静电能项。重新整理一下静电相互作用能的公式,可得氯化铯晶体中马德隆常数 α 的具体计算公式为

$$U_e = -N \frac{\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 R}, \quad R = \frac{\sqrt{3}}{2} a \quad (2.6)$$

$$\alpha = -\sqrt{3} \sum \frac{(-1)^{n_1+n_2+n_3} e^2}{\sqrt{(-n_1+n_2+n_3)^2 + (+n_1-n_2+n_3)^2 + (+n_1+n_2-n_3)^2}}$$

通过计算机编程,将 n_1, n_2, n_3 3 个整数分别在 $(-150, 150)$ 之间求和(求和时去除零点),可以计算出氯化铯结构的马德隆常数 $\alpha \approx 1.7629$ 。

题4. 假如 NaCl 晶体中的原子间填满一种介电常数为 ϵ 的液体。(1)用玻恩-迈耶势计算结合能和平衡原子间距。(2)水的介电常数是 81,用上述结果解释为什么 NaCl 很容易在水中溶解。

解答 具有氯化钠结构的离子晶体的结合能的玻恩-迈耶势为

$$U(R) = N \left(-\frac{\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 R} + \frac{6\lambda}{R^n} \right) \quad (2.7)$$

(1) 求平衡原子间距 R_0 和势能的极小值 V_0 的表达式。

当原子位置达到平衡时,势能 $U(R)$ 必然为极小值,因此对 R 的微分为零

$$0 = \left. \frac{\partial U}{\partial R} \right|_{R=R_0} = N \left(\frac{\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 R_0^2} - \frac{6n\lambda}{R_0^{\pi+1}} \right) \quad (2.8)$$

由此可以解出最近邻原子之间的平衡间距为

$$R_0 = \left(\frac{4\pi\epsilon_0(6n\lambda)}{\alpha e^2} \right)^{1/(\pi-1)} \quad (2.9)$$

将 R_0 代入方程(2.7)中,可以得到势能的极小值

$$\begin{aligned} V_0 &= \frac{N}{R_0} \left(-\frac{\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0} + \frac{6\lambda}{4\pi\epsilon_0(6n\lambda)/(\alpha e^2)} \right) \\ &= -N \frac{\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 R_0} \left(1 - \frac{1}{n} \right) \end{aligned} \quad (2.10)$$

可见离子晶体的结合能 $W = -V_0$ 。主要是由离子之间的静电相互作用能贡献的。

(2) 若离子晶体中离子间的空间能被相对介电常数为 ϵ 的均匀流体渗满,离子间排斥相互作用不变,库仑相互作用减为原来的 $1/\epsilon$ 。计算此晶体的点阵常数和结合能。水的介电常数为 81,由上述计算说明为什么氯化钠在水中易溶解。

如果离子间充满相对介电常数为 ϵ 的流体,假设原始的 NaCl 晶体的紧邻离子间平衡距离为 R_0 ,根据方程(2.9),新的平衡原子间距 $R_0(\epsilon)$ 为

$$R_0(\epsilon) = R_0 \epsilon^{1/(\pi-1)} \quad (2.11)$$

在水中,NaCl 晶体的新的平衡原子间距为 $4.93 \text{ \AA}$ 。

假设原始的 NaCl 晶体的结合能为 W ,根据方程(2.10),新的结合为

$$W(\epsilon) = W \epsilon^{-\pi/(\pi-1)} \quad (2.12)$$

代入水的介电常数 $\epsilon=81$ 可知,在水中 NaCl 晶体的结合能从 7.95 eV 下降到只有 0.0559 eV 。注意水中氢键的结合能为 $0.1 \sim 0.5 \text{ eV}$,大于在水中 NaCl 离子之间的结合能,因此离子晶体在水中很容易溶解。

题 5. 用斯特令格-韦伯势计算硅单晶的体弹性模量 K_V ,并与实验数值比较。

解答 体弹性模量对应着材料各个方向的均匀变形,假设加压时晶体没有扭转、剪切,键角不变,三体势在求微分时可以忽略。在硅晶体中,二级近邻的距离 $r_2 = 1.122 \times 1.633 = 1.832$ 为一级近邻距离的 $\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}/2} = 1.633$ 倍,因此,二体势只需要计算 4 个一级近邻的贡献。硅晶体的总结合能为

$$E/\epsilon E_b = \frac{1}{2} \cdot 4 \cdot N \cdot \frac{1}{2} f_c(r) \left[\frac{AB}{r^p} - \frac{A}{r^q} \right] \quad (2.13)$$

代入斯特令格-韦伯势参数 $p=4, q=0$ 和 $f_c(r)$ 的具体形式,整理得到

$$E = E_b N A e^{1/(r-a)} \left[\frac{B}{r^4} - 1 \right] \quad (2.14)$$

然后对近邻间距 r 进行二阶微分,得到

$$\begin{aligned} \frac{d^2 E}{dr^2} = E_b NA \left\{ \frac{2}{(r-a)^3} e^{1/(r-a)} \left(\frac{B}{r^4} - 1 \right) + \frac{1}{(r-a)^4} e^{1/(r-a)} \left(\frac{B}{r^4} - 1 \right) \right. \\ \left. + \frac{8}{(r-a)^2} e^{1/(r-a)} \frac{B}{r^5} + 20 e^{1/(r-a)} \frac{B}{r^6} \right\} \end{aligned} \quad (2.15)$$

再代入斯特令格-韦伯势参数 B, a, r_0 的具体数值得到

$$\left. \frac{d^2 E}{dr^2} \right|_{r_0} = 3.0545 E_b NA \quad (2.16)$$

$$K_V = \left. \frac{R^2}{9V} \frac{d^2 E}{dR^2} \right|_{R_0} = \left. \frac{r^2}{9V} \frac{d^2 E}{dr^2} \right|_{r_0} = 3.0545 \frac{r_0^2}{9V} E_b NA \quad (2.17)$$

其中 N/V 可以由硅的填充密度 0.34 求出,过程是

$$\begin{aligned} 0.34V &= N \frac{4\pi}{3} R_{\text{atom}}^3 \\ \frac{N}{V} &= \frac{0.34}{\frac{4\pi}{3} (2.3517 \text{ \AA}/2)^3} = 0.0499 \times 10^{30} \text{ m}^{-3} \end{aligned} \quad (2.18)$$

代入上面的式子中得: $K_V = 117 \text{ GPa}$, 与主教材表 2.3 中的 102 GPa 是很接近的。

题 6. 解释为什么巴丁势中使用的碱金属压缩率 $1/\beta$ 比实验体弹性模量大一些。

解答 巴丁势包含有孤立原子的能量 E_0 , 这部分能量的二阶倒数是正确的, 定性地可以认为是孤立原子就像小球一样, 被压缩时也要抵抗外力。因此, 在巴丁势中, 所用的压缩率 $1/\beta$ 比实际的压缩率大一些。

题 7. 通过对面心立方晶体中的近邻、次近邻求和近似地数值计算主教材方程 (2.24) 中的两个数值 12.132 和 14.454 (面心立方: 近邻矢量位移 $\pm \frac{a}{2}(\hat{e}_x \pm \hat{e}_y)$, $\pm \frac{a}{2}(\hat{e}_y \pm \hat{e}_z)$, $\pm \frac{a}{2}(\hat{e}_z \pm \hat{e}_x)$, 次近邻矢量位移 $\pm a\hat{e}_x, \pm a\hat{e}_y, \pm a\hat{e}_z$)。

解答 主教材公式 (2.24) 中列那德-琼斯势的求和只和距离以及近邻数有关。FCC 晶体的一级近邻距离 $R_1 = R = \frac{\sqrt{2}}{2}a$, 近邻数是 12, 其中 R 是最近邻原子间距。二级近邻距离 $R_2 = \sqrt{2}R = a$, 近邻数是 6。

在主教材公式 (2.24) 的列那德-琼斯势的求和中, 只考虑一级、二级近邻的贡献: 等效排斥势的 12 次方项的系数为 $12 \times 1^{12} \times (1/\sqrt{2})^{12} = 12.09375$, 与 12.132 很接近; 等效吸引势的 6 次方项的系数为 $12 \times 1^6 \times (1/\sqrt{2})^6 = 12.75$, 与 14.454 有差距。可以看出, 随着距离的增加, 次数高的能量项下降非常快。

更加精确的计算可以用计算机编程, 过程是: 将 FCC 晶体的原矢取为 $\mathbf{a}_1 =$

$\frac{a}{2}(\hat{e}_x + \hat{e}_y)$, $\mathbf{a}_2 = \frac{a}{2}(\hat{e}_y + \hat{e}_z)$, $\mathbf{a}_3 = \frac{a}{2}(\hat{e}_z + \hat{e}_x)$ 。选定任意一个格点为原点, FCC 晶体中任意一个格矢量可以写成 $\mathbf{R}_j = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3$, 那么, 归一化的格矢量的长度为 $R_j/R = \frac{\sqrt{2}}{2} \sqrt{(n_1 + n_2)^2 + (n_2 + n_3)^2 + (n_3 + n_1)^2}$, 其中 $R = \frac{\sqrt{2}}{2}a$ 为最近邻原子间距。主教材公式(2.24)中列那德-琼斯势的求和 $\sum_j$ 用计算机编程对格点 n_1, n_2, n_3 在 $[-150, 150]$ 范围内的求和来实现, 源程序列在下面。

程序计算得到的 FCC 晶体的等效排斥势和吸引势的系数 a_1 和 a_2 分别为 12.13186 和 14.45198, 与主教材公式(2.24)中最后列出的数值十分接近。

PROGRAM L-J potential

c a1: constant before the repulsive term

c a2: constant before the attractive term

a1=0.

a2=0.

DO N1=-150,150

DO N2=-150,150

DO N3=-150,150

if(N1. eq. 0. and. N2. eq. 0. and. N3. eq. 0) then

else

 r12=N1+N2

 r13=N1+N3

 r23=N2+N3

a1=a1+(sqrt(2.)/sqrt(r12**2+r13**2+r23**2))*12

a2=a2+(sqrt(2.)/sqrt(r12**2+r13**2+r23**2))*6

end if

END DO

END DO

END DO

print *,a1,a2

END