

现代物理基础丛书

47

# 有机固体物理

解士杰 尹笋 高琨 著



科学出版社

## 内 容 简 介

本书主要阐述有机分子及其固体的结构和力学、电学、磁学、光学等物理性质,涉及当前在有机固体物理中一些成熟的理论图像,并论述了相关前沿研究现状.本书共分九章.第一章概述固体物理一般概念和问题;第二章简述有机分子及其固体的结构;第三至第七章为有机固体中的元激发和导电、光学、磁学等特性;第八章为生物大分子物理简介;第九章则介绍全碳材料,例如碳纳米管、富勒烯和石墨烯等材料的性质.

本书可供凝聚态物理及相关领域的研究人员参考,也可作为大专院校的高年级本科生或研究生的教材或参考书.

### 图书在版编目(CIP)数据

有机固体物理 / 解士杰, 尹笋, 高琨著. —北京: 科学出版社, 2012  
(现代物理基础丛书; 47)

ISBN 978-7-03-035617-8

I. ①有… II. ①解… ②尹… ③高… III. ①固体物理学 IV. ①O48  
中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012) 第 224938 号

责任编辑: 钱 俊 / 责任校对: 朱光兰

责任印制: 钱玉芬 / 封面设计: 陈 敬

科学出版社 出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

源海印刷有限责任公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

\*

2012 年 9 月第 一 版 开本: B5 (720 × 1000)

2012 年 9 月第一次印刷 印张: 19

字数: 370 000

定价: 78.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

# 前 言

固体物理基于点阵结构、能带论和晶格振动理论,对传统固体材料的物理性质给予了很好的阐释.过去几十年中,固体材料在如下几个方向的发展使传统固体理论受到挑战:一是向微观发展,低维、纳米等,如  $C_{60}$ 、碳管和石墨烯等,此时周期性晶格结构、布洛赫定理、能带论以及基于多粒子的统计理论将不再成立,由此诞生了低维物理和纳米物理;二是向复杂体系发展,如重费米子体系、高温超导体和 CMR 材料等,此时晶格结构不再唯一,轨道结构可能重要,电子-电子、电子-声子、电子-轨道、自旋-轨道等相互作用共存,固体物理中的绝热处理将失效,由此诞生了强关联物理和自旋电子学;三是向有机材料方向发展,如有机半导体和生物大分子物理等,此时,电子-晶格的相互作用和纠缠很强,出现较大的重整能,小分子固体和高分子聚合物将呈现复杂而丰富的物理特性,固体物理中的基本理论在有机固体物理中需要重新考证和发展.

长期以来,有机材料一直被认为是绝缘材料.1976 年 Heeger、MacDiarmid 和 Shirakawa 合成了第一个导电高分子材料——聚乙炔,此后大量的有机小分子和高分子被成功合成,人们开始逐渐认识有机分子或固体在电磁光等功能特性方面的庐山真面目.有机固体或有机半导体已成为固体物理研究的重要新领域.有机固体物理包含了物理学与化学甚至生命科学的交叉,其理论体系的建立将是对传统固体物理的极大丰富.基于此,我们在多年教学和研究积累的基础上,编写了这本《有机固体物理》.本书将比较系统地论述有机固体的结构和物理特性,丰富固体物理的内容.

本书共分九章.第一章简要介绍传统固体物理的基本知识,其中的一些概念和图像会在有机固体中得到发展和丰富.第二章介绍有机固体的结构,对小分子和高分子聚合物分别给予了介绍;第三章和第四章分别介绍了有机固体中的极化子和激子,极化子是有机固体中的载流子,区别于传统固体中的电子和空穴.这两章通过分析有机材料的相互作用特点,引入物理模型,详细介绍了极化子理论和激子理论.第五章至第七章介绍有机固体及器件的电磁光特性,是有机固体或薄膜的重要功能.第八章介绍了作为特殊的有机分子材料的生物大分子,侧重于对当前 DNA 物理性质研究的概述.最后第九章介绍了全碳家族,对富勒烯和石墨单层的性质和研究进展进行了简述.

本书的主要读者对象为凝聚态物理学、材料科学及有机化学工作者、研究生及高年级本科生.

编写过程中, 我们查阅了大量相关文献, 尽可能将一些精华的内容吸收到本书之中. 鉴于我们水平有限, 只能挂一漏万, 书中也难免有疏漏和不妥之处, 恳请大家批评指正.

编写过程中, 山东大学梅良模教授为本书提供了很多有益的建议. 渠朕博士, 研究生侯栋、董宪锋、秦伟、杨福江、李晓雪等参与了具体的编写过程, 给予了很大帮助, 在此一并表示感谢.

本书的出版得到了国家自然科学基金、国家理科基地教材基金、山东大学晶体材料国家重点实验室等的资助.

作 者

2012 年 8 月

# 目 录

|                                |    |
|--------------------------------|----|
| 前言                             |    |
| 第一章 固体物理概述                     | 1  |
| 1.1 固体结构                       | 1  |
| 1.1.1 固体的点阵结构                  | 1  |
| 1.1.2 固体的结合                    | 3  |
| 1.2 晶格振动                       | 8  |
| 1.2.1 晶格振动理论                   | 8  |
| 1.2.2 声子                       | 9  |
| 1.2.3 固体比热                     | 11 |
| 1.3 固体电子论                      | 15 |
| 1.3.1 自由电子近似                   | 15 |
| 1.3.2 布洛赫定理                    | 17 |
| 1.3.3 近自由电子近似                  | 18 |
| 1.3.4 紧束缚近似                    | 20 |
| 1.4 固体导电理论                     | 21 |
| 1.4.1 玻尔兹曼输运方程                 | 22 |
| 1.4.2 金属导电理论                   | 23 |
| 1.4.3 半导体导电理论                  | 24 |
| 1.4.4 跃迁电导                     | 26 |
| 1.5 固体的磁性                      | 27 |
| 1.5.1 抗磁性                      | 27 |
| 1.5.2 顺磁性                      | 28 |
| 1.5.3 铁磁性                      | 29 |
| 1.5.4 反铁磁性                     | 29 |
| 1.5.5 亚铁磁性                     | 30 |
| 1.5.6 巡游电子的磁性, 斯通纳 (Stoner) 判据 | 30 |
| 1.6 固体的维度效应                    | 32 |
| 参考文献                           | 35 |
| 第二章 有机固体结构                     | 36 |
| 2.1 碳原子成键理论                    | 38 |

|                                 |           |
|---------------------------------|-----------|
| 2.2 分子间的相互作用 .....              | 40        |
| 2.3 有机小分子 .....                 | 42        |
| 2.3.1 小分子的合成 .....              | 43        |
| 2.3.2 小分子的基本化学性质 .....          | 44        |
| 2.4 导电高分子 .....                 | 45        |
| 2.4.1 高分子的合成 .....              | 46        |
| 2.4.2 聚乙炔的合成 .....              | 47        |
| 2.4.3 高分子的基本化学性质 .....          | 49        |
| 2.4.4 共聚物 .....                 | 50        |
| 2.5 有机固体结构 .....                | 51        |
| 2.5.1 小分子点阵结构 .....             | 51        |
| 2.5.2 高分子的取向性 .....             | 53        |
| 2.5.3 有机薄膜 .....                | 54        |
| 2.6 有机固体各向异性 .....              | 56        |
| 参考文献 .....                      | 57        |
| <b>第三章 有机固体中的极化子</b> .....      | <b>58</b> |
| 3.1 有机小分子中的极化子 .....            | 58        |
| 3.1.1 极化子的一般图像 .....            | 58        |
| 3.1.2 有机小分子中的极化子 .....          | 59        |
| 3.2 有机分子晶体模型 .....              | 62        |
| 3.3 有机高分子模型 .....               | 64        |
| 3.3.1 高分子链的紧束缚模型 (SSH 模型) ..... | 65        |
| 3.3.2 连续介质模型 (TLM 模型) .....     | 68        |
| 3.3.3 PPP 模型 .....              | 69        |
| 3.3.4 实坐标空间模型 .....             | 70        |
| 3.3.5 声子化模型 .....               | 72        |
| 3.4 高分子的二聚化 .....               | 72        |
| 3.4.1 一维体系的 Peierls 不稳定性 .....  | 72        |
| 3.4.2 高分子的基态 .....              | 74        |
| 3.5 电荷密度波与自旋密度波 .....           | 77        |
| 3.6 孤子、极化子和双极化子 .....           | 81        |
| 3.6.1 孤子 .....                  | 81        |
| 3.6.2 极化子和双极化子 .....            | 84        |
| 3.7 有机分子振动理论 .....              | 86        |
| 3.7.1 有机分子的光谱结构 .....           | 86        |

|                      |            |
|----------------------|------------|
| 3.7.2 振动理论           | 89         |
| 参考文献                 | 91         |
| <b>第四章 有机固体中的激子</b>  | <b>93</b>  |
| 4.1 激子的一般图像          | 93         |
| 4.2 高分子中的激子和双激子      | 95         |
| 4.3 激子的产生过程          | 99         |
| 4.4 激子的极化            | 104        |
| 4.5 激子的扩散与解离         | 108        |
| 参考文献                 | 112        |
| <b>第五章 有机固体的导电性</b>  | <b>114</b> |
| 5.1 有机固体电荷输运的一般理论    | 115        |
| 5.2 有机小分子固体的导电性      | 119        |
| 5.3 有机固体导电理论         | 123        |
| 5.3.1 隧穿理论           | 123        |
| 5.3.2 跃迁理论           | 125        |
| 5.3.3 扩散理论           | 127        |
| 5.4 有机高分子的极化子动力学理论   | 130        |
| 5.5 极化子的形成与解离        | 132        |
| 5.5.1 有机半导体的电荷注入     | 133        |
| 5.5.2 极化子形成动力学       | 135        |
| 5.5.3 极化子的解离         | 136        |
| 5.5.4 极化子的链间运动       | 140        |
| 5.6 有机场效应晶体管         | 142        |
| 5.7 有机超导体            | 144        |
| 参考文献                 | 146        |
| <b>第六章 有机固体的光学特性</b> | <b>148</b> |
| 6.1 有机固体的红外与拉曼特性     | 148        |
| 6.1.1 红外光谱及拉曼光谱      | 148        |
| 6.1.2 聚乙炔的光谱性质       | 150        |
| 6.2 有机固体的发光特性        | 152        |
| 6.2.1 有机固体发光         | 152        |
| 6.2.2 有机固体发光的基本图像    | 155        |
| 6.3 有机发光器件           | 156        |
| 6.3.1 OLED 的结构       | 157        |
| 6.3.2 OLED 发光的基本原理   | 159        |

|                          |     |
|--------------------------|-----|
| 6.3.3 OLED 的发光效率·····    | 161 |
| 6.3.4 OLED 应用前景·····     | 164 |
| 6.4 有机太阳能电池·····         | 166 |
| 6.4.1 固体中的光伏特性·····      | 166 |
| 6.4.2 有机光伏器件·····        | 168 |
| 6.4.3 有机光伏器件应用前景·····    | 173 |
| 6.5 有机半导体激光器·····        | 174 |
| 参考文献·····                | 178 |
| <b>第七章 有机自旋电子学</b> ····· | 180 |
| 7.1 自旋相互作用·····          | 182 |
| 7.2 有机磁性分子·····          | 184 |
| 7.3 有机磁性分子理论·····        | 187 |
| 7.4 有机磁性分子器件·····        | 190 |
| 7.5 有机自旋器件·····          | 194 |
| 7.5.1 实验概述·····          | 194 |
| 7.5.2 有机自旋阀的隧穿理论·····    | 198 |
| 7.6 有机器件自旋极化的扩散理论·····   | 200 |
| 7.7 有机器件自旋极化的量子理论·····   | 204 |
| 7.7.1 自旋极化注入·····        | 205 |
| 7.7.2 极化子自旋动力学·····      | 207 |
| 7.8 有机磁场效应·····          | 209 |
| 7.8.1 有机磁场效应 (OMFE)····· | 210 |
| 7.8.2 有机磁电阻 (OMR)·····   | 213 |
| 7.9 有机磁场效应机理·····        | 216 |
| 7.9.1 极化子对机制·····        | 216 |
| 7.9.2 激子与极化子淬灭机制·····    | 218 |
| 7.9.3 双极化子机制·····        | 218 |
| 7.9.4 磁致跃迁理论·····        | 219 |
| 7.9.5 有机磁电阻理论·····       | 221 |
| 参考文献·····                | 225 |
| <b>第八章 生物大分子物理</b> ····· | 227 |
| 8.1 生物大分子简介·····         | 227 |
| 8.1.1 蛋白质分子·····         | 227 |
| 8.1.2 DNA 分子·····        | 229 |
| 8.2 生物分子的稳定性·····        | 231 |

|                                               |            |
|-----------------------------------------------|------------|
| 8.2.1 蛋白质分子动力学模型 .....                        | 232        |
| 8.2.2 蛋白质折叠 .....                             | 233        |
| 8.2.3 DNA 分子力学特性 .....                        | 234        |
| 8.3 DNA 分子的电荷输运性质 .....                       | 235        |
| 8.3.1 实验研究进展 .....                            | 235        |
| 8.3.2 理论研究进展 .....                            | 239        |
| 8.3.3 DNA 分子模型 .....                          | 240        |
| 8.4 DNA 输运的变电子数模型 .....                       | 242        |
| 8.5 DNA 分子的极化子理论 .....                        | 245        |
| 8.5.1 一维紧束缚模型下的极化子图像 .....                    | 245        |
| 8.5.2 三维紧束缚模型下的极化子图像 .....                    | 246        |
| 8.5.3 Peyrard-Bishop-Holstein 模型下的极化子图像 ..... | 247        |
| 8.5.4 双极化子图像 .....                            | 249        |
| 8.5.5 螺旋结构对极化子动力学的影响 .....                    | 250        |
| 8.6 DNA 分子器件的磁场效应 .....                       | 253        |
| 8.7 DNA 的光激发 .....                            | 256        |
| 参考文献 .....                                    | 258        |
| <b>第九章 全碳材料</b> .....                         | <b>260</b> |
| 9.1 碳家族概述 .....                               | 260        |
| 9.2 碳团簇 .....                                 | 264        |
| 9.2.1 碳团簇的种类 .....                            | 264        |
| 9.2.2 $C_{60}$ 的结构和性能 .....                   | 265        |
| 9.3 碳纳米管 .....                                | 267        |
| 9.4 石墨烯 .....                                 | 271        |
| 9.4.1 石墨烯的制备 .....                            | 272        |
| 9.4.2 石墨烯的奇特性质 .....                          | 272        |
| 9.5 石墨烯纳米条带 .....                             | 277        |
| 9.5.1 石墨烯纳米条带的制备 .....                        | 278        |
| 9.5.2 石墨烯纳米条带的电子结构性质 .....                    | 279        |
| 9.5.3 锯齿边界石墨烯纳米带的磁性 .....                     | 282        |
| 9.6 金刚石 .....                                 | 286        |
| 参考文献 .....                                    | 289        |
| 《现代物理基础丛书》已出版书目 .....                         | 291        |

# 第一章 固体物理概述

本章将回顾固体物理中对于晶体的描述和认识. 有机固体是固体的一种, 因此对有机固体的很多描述手段和认识脱胎于 (无机) 固体物理. 本章将从固体结构、晶格振动、电子性质、电磁性质以及维度性几个方面予以介绍.

## 1.1 固体结构

固体包含有大量原子或离子, 数目以摩尔数 ( $10^{23}$ ) 计算. 如此大量的原子或离子在微观上是按照一定的方式排列组合在一起的, 其微观排列组合方式就是固体的结构. 固体的宏观性质由微观结构和性质决定. 固体的微观结构可以从固体的点阵结构和固体的结合两方面来分析. 前者关注所有原子的相对位置, 后者关注原子或离子之间的联系.

### 1.1.1 固体的点阵结构

固体按照点阵结构的有序性可以分为晶体和非晶体两大类. 晶体中的原子排列具有周期性, 也叫做长程有序. 而非晶体则不具有长程有序的性质. 1984 年, 人们又提出了介于晶体和非晶体之间的新状态, 称作准晶态. 对于晶体结构的研究可以追溯到两个世纪以前, 而深入、系统的研究则始于 X 射线晶体衍射的发现. 通过 X 射线手段人们证明晶体由原子通过周期性排列组成.

为了研究晶体的点阵结构, 可以将空间重复的原子团单元抽象为几何的点, 这些点构成为晶格, 这些原子团称为原胞. 图 1.1.1 给出了常见的立方晶格结构示意图. 结构的周期性意味着平移一个确定的矢量, 可以得到完全相同的晶格排列. 在三维晶体中, 我们通过平移矢量 ( $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ ) 的整数倍来表征所有原子的位置, 其中三个矢量  $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$  称为三个基矢. 原胞是最小的重复单元. 但有时候为了反映晶格的周期性, 常取原胞的几倍作为重复单元, 叫做单胞. 如图 1.1.1 所示, 三维简单立方格子就是原胞, 但是体心立方和面心立方格子却不是原胞, 而是单胞. 所有格点的位置可以通过下式给出:

$$\vec{R} = m\vec{a}_1 + n\vec{a}_2 + p\vec{a}_3$$

其中,  $m, n, p$  为整数.

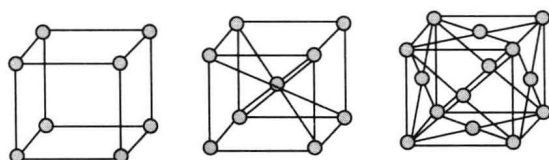


图 1.1.1 简单立方、体心立方和面心立方晶格示意图

对于一个给定的晶格, 可以定义一个倒格子, 形成所谓的倒易空间. 对于具有平移矢量  $(\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3)$  的三维晶格来说, 倒格子的基矢定义为

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3} \quad (1.1.1)$$

$$\vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3} \quad (1.1.2)$$

$$\vec{b}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3} \quad (1.1.3)$$

倒易空间中的所有倒格矢则可以用  $(\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3)$  来表示:

$$\vec{G} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3 \quad (1.1.4)$$

其中,  $h, k, l$  为整数.

倒易空间中的元胞可以由 Wigner-Seitz 晶胞来表示. Wigner-Seitz 晶胞定义为所选取的格点向最近的倒易格点的连线的垂直平分面包围的体积. 倒易空间中的 Wigner-Seitz 晶胞也叫做第一布里渊区. 在第一布里渊区边界上电子存在反射, 这是造成带隙的原因.

表 1.1.1 七大晶系与相应的 Bravais 点阵

| 晶系   | 单胞基矢的特性                                                                                              | Bravais 格子             | 所属点阵                                               |
|------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------|----------------------------------------------------|
| 三斜晶系 | $\vec{a}_1 \neq \vec{a}_2 \neq \vec{a}_3$ , 夹角不等                                                     | 简单三斜                   | $C_1, C_2$                                         |
| 单斜晶系 | $\vec{a}_1 \neq \vec{a}_2 \neq \vec{a}_3, \vec{a}_2 \perp \vec{a}_1, \vec{a}_3$                      | 简单单斜、底心单斜              | $C_2, C_s, C_{2h}$                                 |
| 正交晶系 | $\vec{a}_1 \neq \vec{a}_2 \neq \vec{a}_3, \vec{a}_1 \perp \vec{a}_2 \perp \vec{a}_3$                 | 简单正交, 底心正交, 体心正交, 面心正交 | $D_2, C_{2v}, D_{2h}$                              |
| 三角晶系 | $\vec{a}_1 = \vec{a}_2 = \vec{a}_3$<br>$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ < 120^\circ$           | 三角                     | $C_3, C_{3i}, D_3, C_{3v}, D_{3d}$                 |
| 四方晶系 | $\vec{a}_1 = \vec{a}_2 \neq \vec{a}_3$<br>$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$                       | 简单四方, 体心四方             | $C_4, C_{4h}, D_4, C_{4v}, D_{4h}, S_4, D_{2d}$    |
| 六角晶系 | $\vec{a}_1 = \vec{a}_2 \neq \vec{a}_3, \vec{a}_3 \perp \vec{a}_1, \vec{a}_2$<br>$\gamma = 120^\circ$ | 六角                     | $C_6, C_{6h}, D_6, C_{3v}, D_{6h}, C_{3h}, D_{2h}$ |
| 立方晶系 | $\vec{a}_1 = \vec{a}_2 = \vec{a}_3$<br>$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$                          | 简单立方, 体心立方, 面心立方       | $T, T_h, T_d, O, O_h$                              |

晶体可以通过晶格平移或者绕某格点的特殊转动与其自身重合, 其中的平移对称性通过选取单胞体现, 而绕格点的转动对称性要求平移矢量的方向有一定的限制. 可以通过这些限制对点阵进行分类, 叫做 Bravais 点阵. 三维情况下晶体分为七大晶系, 14 种 Bravais 点阵. 假设  $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$  间的夹角分别为  $\angle \vec{a}_1 \vec{a}_2 = \alpha, \angle \vec{a}_2 \vec{a}_3 = \beta, \angle \vec{a}_3 \vec{a}_1 = \gamma$ , 七大晶系有如表 1.1.1 的性质.

### 1.1.2 固体的结合

原子或者离子是依靠什么样的相互作用而结合成大的固体的? 这是一个重要的问题. 从能量的角度来说, 原子聚合在一起, 总能量应该降低, 才能使整个系统处于稳定状态. 在绝对零温度下, 将固体分解为距离无限远、静止且不带电的单个中性原子所需要的能量, 定义为分离能或者内聚能. 把无限远的中性自由原子聚合在一起所放出的能量, 叫做结合能. 结合能和内聚能大小相等. 固体的结合力来源于原子核的正电荷与电子的负电荷之间的库仑相互作用. 而磁力与万有引力影响很弱. 一般来说, 固体的结合从性质上可以分为四类: 范德瓦耳斯结合、离子性结合、共价结合和金属性结合, 如图 1.1.2 所示. 实际的固体结合既可以是这四种中的一种, 也可以是几种的共存.

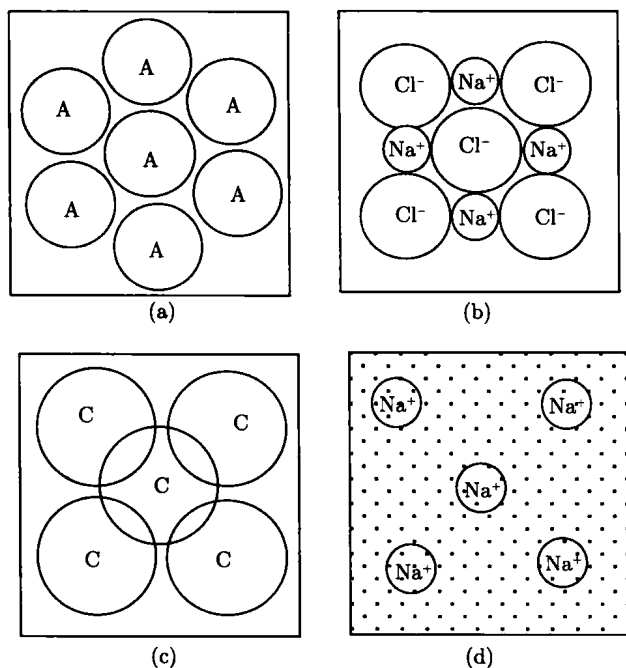


图 1.1.2 晶体结合的主要类型示意图

(a) 范德瓦耳斯力结合; (b) 离子性结合; (c) 共价结合; (d) 金属性结合

### 1. 范德瓦耳斯结合

这是最弱的一种结合,产生于具有稳定电子结构的原子或分子之间. 惰性气体即是此种结合. 在这种结合过程中,电子结构几乎保持不变. 以惰性气体为例,原子核外面电子形成满壳层,整个原子电荷分布呈球对称,原子之间没有直接的库仑相互作用. 但是当原子相互靠近时,感生偶极矩. 此偶极矩将会使原子之间产生吸引相互作用.

此处给出简单定量描述瞬时偶极的范德瓦耳斯相互作用(色散力). 较详细的介绍参见第二章的相关部分. 考虑两个原子,其中一原子产生瞬时偶极矩  $p_1$ . 那么在距离此原子  $r$  处将产生  $E \sim p_1/r^3$  的电场. 这个电场将诱导出另一原子的偶极矩

$$p_2 = \alpha E \sim \frac{\alpha p_1}{r^3} \quad (1.1.5)$$

其中,  $\alpha$  为原子极化率. 两个原子的库仑吸引相互作用为

$$\frac{p_1 p_2}{r^3} \sim -\frac{\alpha p_1^2}{r^6} \quad (1.1.6)$$

其中,  $p_1$  是瞬时感应出来的,时间平均值为零;但是,  $p_1^2$  的时间平均值不为零. 因此,上述库仑吸引相互作用是有意义的. 另外,这个吸引相互作用与  $\frac{1}{r^6}$  成正比. 随距离下降很快. 因此范德瓦耳斯力是一种短程相互作用.

范德瓦耳斯力是相互吸引作用,两个原子的距离将会减少. 但是当原子电子云有交叠时,将会产生排斥性的相互作用. 这种相互作用主要来自于电子的泡利不相容原理. 电子云的交叠使得属于两个原子的电子倾向于占据同一量子态(耦合后的态),但为泡利原理所禁止. 因此只有激发其中一个电子使其占据高能态. 这会使总能量增加. 因此,原子靠近会造成斥力.

对于惰性气体来说,经验表明,排斥能有正比于  $\frac{1}{r^{12}}$  的形式. 因此,距离为  $r$  的两个惰性气体原子总势能有如下形式

$$U(r) = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (1.1.7)$$

这种形式的相互作用势被称作伦纳德-琼斯势(如图 1.1.3). 其中,  $\sigma, \varepsilon$  是经验参数. 针对不同的原子或者分子,它们可以在文献中查到.



图 1.1.3 伦纳德-琼斯势示意图

## 2. 离子性结合

这种结合以正负离子为基础, 相应的晶体称为离子晶体. 典型的离子晶体是由碱金属元素和卤族元素组成的化合物, 如  $\text{LiF}$ 、 $\text{NaCl}$  等. 在这些晶体中, 碱金属原子失去最外层电子, 形成满壳层的正离子, 而卤族原子则得到电子, 形成满壳层的负离子. 正负离子通过库仑相互作用吸引在一起. 当正负离子距离逐渐接近, 并有了电子波函数的交叠时, 泡利原理再次起作用, 造成正负离子之间的排斥力. 排斥力和吸引力达到平衡, 使化合物形成稳定的固体.

由于库仑相互作用的长程性以及同种电荷相斥、异种电荷相吸的性质, 离子晶体中的正离子和负离子间隔排列. 在离子晶体中, 每个离子上的电荷分布近似为球形, 在离子间结合处形成一定畸变, 这种认识已经被 X 射线研究所证实.

离子晶体的结合能主要来自于静电能, 也被称作马德隆 (Madelung) 能. 其他效应如范德瓦耳斯能贡献都比较少. 对离子晶体来说, 静电能包含两部分: 离子间的库仑部分和最近邻离子的排斥部分. 库仑部分的表达形式为  $\pm \frac{q^2}{r}$ , 其中, “ $\pm$ ” 来源于离子的正负. 与最近邻离子的排斥部分来自于电子云的交叠, 其排斥能是随着距离  $r$  的减少剧烈上升的, 可以唯象地表达为

$$\frac{b}{r^n} \text{ 或 } \lambda e^{-r/r_0} \quad (1.1.8)$$

若我们取后一种表达形式, 并引入量  $p_{ij}$ , 使得  $r = p_{ij}R$ , 其中  $R$  为离子最近邻间距, 那么第  $i$  个离子具有的电离能为

$$U_i = \begin{cases} \lambda e^{-R/r_0} - \frac{q^2}{R} & \text{最近邻} \\ \pm \frac{1}{p_{ij}} \frac{q^2}{R} & \text{其他} \end{cases} \quad (1.1.9)$$

假设共有  $2N$  个离子, 那么总的电离能为

$$U = NU_i = N(Z\lambda e^{-R/r_0} - \alpha q^2/R) \quad (1.1.10)$$

其中,  $Z$  是离子的最近邻数目 (配位数),  $\alpha \equiv \sum_{j(\neq i)} \frac{\pm 1}{p_{ij}}$  叫做马德隆常数. 当达到平衡间距时能量有极值, 有  $dU/dR = 0$ , 得到平衡间距  $R_0$  满足的方程

$$R_0^2 e^{-R_0/r_0} = r_0 \alpha q^2 / Z \lambda \quad (1.1.11)$$

所以, 总的结合能表示为

$$U = -\frac{N\alpha q^2}{R_0} \left(1 - \frac{r_0}{R_0}\right) \quad (1.1.12)$$

马德隆常数与具体的离子晶体点阵结构有关, 数值可以在文献中查到. 结合能  $U$  的表达式可以与具体实验结果作比较.

### 3. 共价性结合

共价性结合是指相邻两个原子各贡献一个电子共用, 在最外层形成共用的电子分布, 即共价键. 共价结合的晶体被称为共价晶体.

共价键有两个基本特征: 饱和性和方向性.

饱和性是指每种原子只能形成一定数目的共价键, 即每种原子依靠共价键只能和一定数目的其他原子相结合. 饱和性产生的原因是共价键只能由未配对的电子构成. 由泡利原理可知, 一个原子轨道最多只能占据自旋相反的两个电子. 若此原子轨道只占据了一个电子, 那么这个电子就是未配对的, 可以与其他原子的未成对电子形成共价键. 相反, 若是原子轨道上已经占据了两个电子, 那么就不能再与其他原子形成共价键. 有未成对电子的典型例子是氢原子, 其  $1s$  轨道上只有一个电子, 是未成对的, 因此两个氢原子通过共价结合形成氢分子. 相反, 惰性气体比如氦原子, 外层两个电子都占据  $1s$  轨道, 已经成对, 故不能形成共价键. 由此原则, 价电子壳层若未到半满, 那么所有的电子就都是未成对的. 此时能形成的共价键数目就是价电子数目. 如果价电子壳层电子数目多于半满, 根据泡利原理, 会有一部分价电子形成配对, 这时能形成的共价键数目将少于价电子数目.

有机物主要由 C、H 原子构成. C 原子属于 IV 族元素, 价电子为 4, 最外层恰好是半满, 因此最多可以形成 4 个共价键.

方向性是指原子只在特定的方向上形成共价键. 形成共价键的两个电子来自于两个原子, 两个电子是共用的, 因此共价键只在两个电子的原来的原子轨道交叠最大的位置上形成共价键. 也就是说, 一个原子在价电子波函数最大的方向上形成共价键. 例如, 金刚石的 C 原子的四个共价键位于四面体的四个顶角上.

从量子力学理论出发可以了解共价键的某些性质. 我们以 H 原子为例做一个具体的说明. 前面的分析表明, 两个 H 原子可以形成一个共价键. 我们处理两个氢原子 A 和 B. 当它们离开足够远时, 是两个独立的原子, 电子的波函数  $\varphi_A$  和  $\varphi_B$  满足

$$\begin{aligned} H_A \varphi_A &= \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_A \right) \varphi_A = \varepsilon_A \varphi_A \\ H_B \varphi_B &= \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_B \right) \varphi_B = \varepsilon_B \varphi_B \end{aligned} \quad (1.1.13)$$

其中,  $V_A(V_B)$  为电子因原子核的作用而具有的势能. 当两个原子结合在一起时, 每个电子将受到两个原子核的作用, 而且还要考虑到电子之间的相互作用, 因此难以严格求解. 如果忽略电子间的相互作用, 两个电子满足的方程就可以分离, 每个电

子所受的外势变成两个原子核. 此时电子不再隶属于某一原子, 而是在分子轨道上:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_A + V_B\right)\psi = \varepsilon\psi \quad (1.1.14)$$

其中,  $\varepsilon$  为分子轨道的能量. 此时我们可以用原子轨道的线性组合来表示分子轨道, 即原子轨道线性组合法 (linear combination of atomic orbitals 或 LCAO). 对氢分子来说, 由于两个原子完全等价, 分子轨道可以选取对称组合和反对称组合:

$$\begin{aligned}\psi_+ &= C_+(\varphi_A + \varphi_B) \\ \psi_- &= C_-(\varphi_A - \varphi_B)\end{aligned} \quad (1.1.15)$$

人们通常把  $\psi_+$  叫做成键态, 而  $\psi_-$  叫做反键态. 一般情况下在成键态, 电子云将主要聚集在两个原子核中间, 而反键态的电子云在两原子核中间密度小.

通过量子力学理论进一步计算两种态的能量差别

$$\begin{aligned}\varepsilon_+ &= \frac{\int \psi_+^* H \psi_+ d\vec{r}}{\int \psi_+^* \psi_+ d\vec{r}} = 2|C_+|^2 \left( \int \varphi_A^* H \varphi_A d\vec{r} + \int \varphi_A^* H \varphi_B d\vec{r} \right) = 2|C_+|^2 (\varepsilon_0 + H_{ab}) \\ \varepsilon_- &= \frac{\int \psi_-^* H \psi_- d\vec{r}}{\int \psi_-^* \psi_- d\vec{r}} = 2|C_-|^2 \left( \int \varphi_A^* H \varphi_A d\vec{r} - \int \varphi_A^* H \varphi_B d\vec{r} \right) = 2|C_-|^2 (\varepsilon_0 - H_{ab})\end{aligned} \quad (1.1.16)$$

其中, 已经令  $\varepsilon_0 \equiv \int \varphi_A^* H \varphi_A d\vec{r} = \int \varphi_B^* H \varphi_B d\vec{r}$ ,  $H_{ab} \equiv \int \varphi_A^* H \varphi_B d\vec{r}$ . 通常情况下,  $H_{ab} < 0$ , 表示处在原子  $A(B)$  上的电子云受到  $B(A)$  原子的库仑吸引力. 因此, 成键态的能量较低, 反键态的能量较高, 原因是成键态轨道电子云聚集在原子核之间, 受到两个原子核的库仑吸引作用降低了总的能量, 反键态则正好相反, 总能量升高.

上述例子处理的是两个原子相同的情况, 如果  $A$ 、 $B$  两种原子不同, 那么原子轨道组合就没有对称性, 这个时候电子云的转移情况较复杂, 此时成键既有共价键的成分又有离子键的成分. 这时可以引入电离度来表征电子云在  $A$ 、 $B$  两个原子中更倾向于哪一个. 对于电离度的概念此处不作详细论述.

#### 4. 金属性结合

第 I、II 族元素和过渡族金属都是通过金属性结合而成为晶体的. 这种结合的特点是, 原子的最外层 1~2 个电子将会失去, 并在整个金属中运动, 形成所谓的传导电子. 这样, 传导电子在离子实之间传输, 会使得传导电子的能量降低, 从而把整个晶体结合在一起. 另一方面, 离子实相互靠近会使得内层电子云交叠引起排斥力, 吸引力和排斥力最终将会达到平衡.

金属键相比于离子键来说强度要小得多. 金属键的传导电子是金属有强的导电性、导热性以及金属光泽的原因.

另外, 金属键有一个特点, 要求离子实的距离要非常小, 以降低传导电子的能量. 因此, 金属晶体往往具有密堆积的构型, 例如, 很多金属有面心立方或者六角密堆积结构, 这是配位数最大 ( $Z = 12$ ) 的一种堆积结构. 也有金属具有体心立方结构, 配位数  $Z = 8$ .

## 1.2 晶格振动

上述固体的点阵结构中的各个点都代表一个原子或原子团的平衡位置, 也称为晶格的格点. 本章第一节已经说明, 原子之间有吸引力和排斥力, 原子的平衡位置恰好位于能量的极小值. 实际的晶体, 由于温度效应等, 原子会在平衡位置附近做振动. 原子晶格的振动并非独立而是互相联系在一起, 在固体中形成了波. 对于微小的振动, 我们可以采用谐振子近似, 用一系列独立的耦合振子来描述振动模式. 简谐振子的能量值是  $(n + 1/2)\hbar\omega$ , 其中能量量子  $\hbar\omega$  叫做声子, 晶格振动的整体就可看作是声子的系统. 固体的比热、热传导等都是与晶体晶格振动联系在一起的, 可以认为声子参与其中.

### 1.2.1 晶格振动理论

我们以一维单原子链为例来说明如何求解晶格的振动.

如图 1.2.1 所示, 我们考虑一维单原子链, 第  $n$  个原子偏离其平衡位置的位移表示为  $u_n$ . 平衡位置上的相邻原子能量  $U_n$  是原子间距离  $a + \delta_n$  的函数, 其中  $a$  为两个原子平衡位置的距离,  $\delta_n = u_n - u_{n-1}$  是对于平衡位置的偏移. 在  $\delta_n$  很小的情况下,  $U_n$  可以对  $\delta_n$  做 Taylor 级数展开:

$$U(a + \delta_n) = U(a) + U'(a) \cdot \delta_n + \frac{1}{2!} U''(a) \cdot \delta_n^2 + \cdots \quad (1.2.1)$$

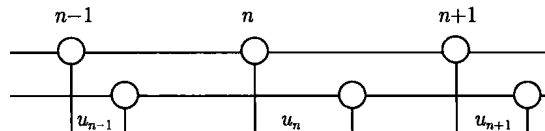


图 1.2.1 一维单原子链

考虑到平衡位置能量最低, 上式第二项为零. 因此, 最低保留项与  $\delta_n^2$  成正比. 这正是简谐近似. 在这种近似下, 能量  $\sim \delta_n^2$ , 力则  $\sim -\delta_n$ , 具有胡克定律的形式. 如果只考虑最近邻的原子之间的相互作用, 那么第  $n$  个原子受到的力