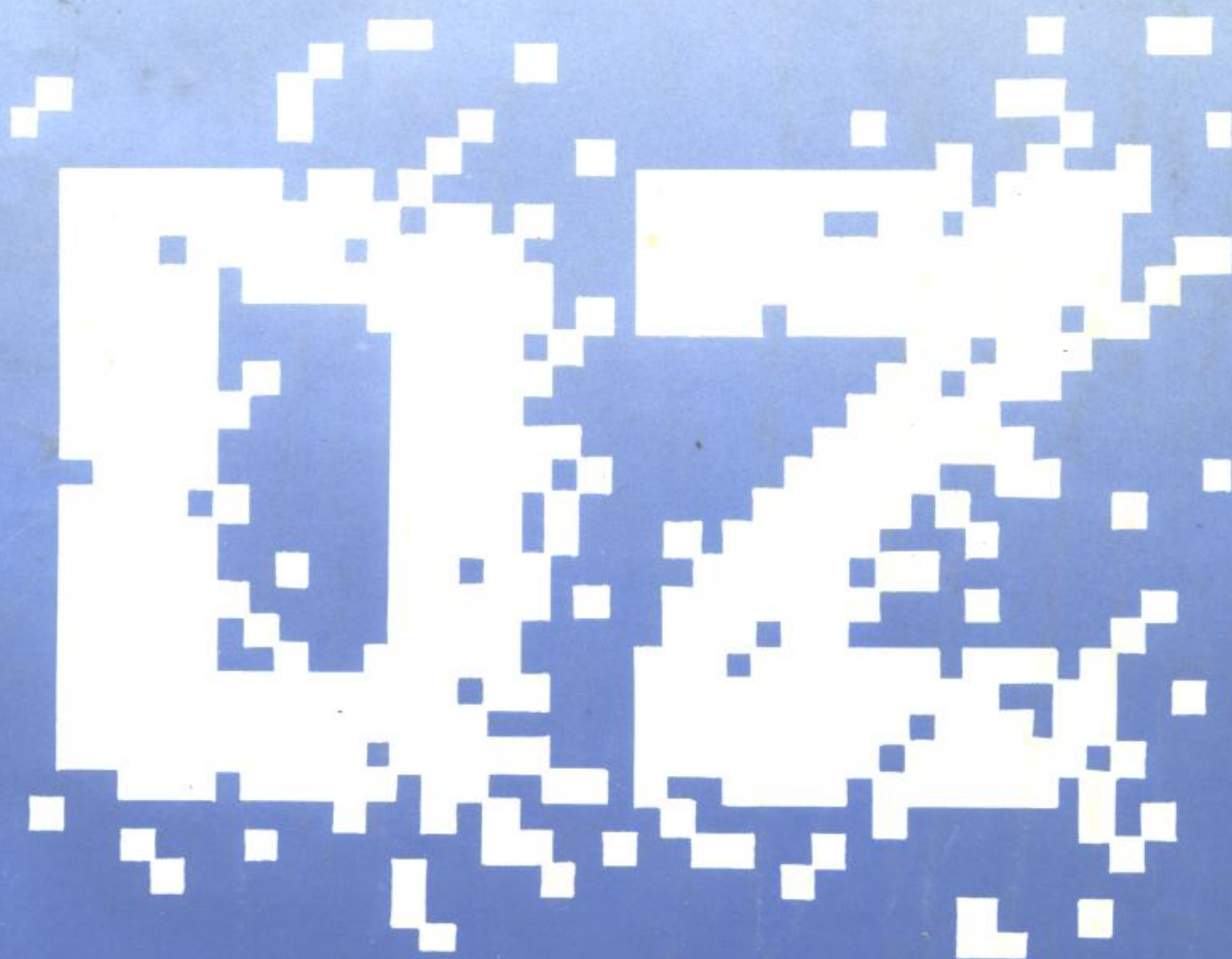




高等学校 工科电子类 规划教材

材料化学原理

王恩信 主编



东南大学出版社

71.214
128

材料化学原理

王恩信 周联俊 编
罗敬良 唐先忠
徐毓龙 主审

(1998.5.8)

ZK634/01



内 容 提 要

本书包括化学基本理论(第一、二、三、四章)、无机化合物概论(第五章)、有机及高分子化学(第六、七章)、相平衡与相图(第八章)、表面化学(第九章)和胶体化学(第十章)等共十章。本书较为系统地介绍了在电子材料与固体器件类专业领域,从事材料开发、研究和进行元器件设计、制造所需的基础化学知识。

本书可供电子材料与元器件、半导体、材料科学等专业作为专业基础课教材,也可作为冶金、物理等相关学科领域的大学生、研究生、教师及工程技术人员的参考书。

责任编辑 黄英萍 于 金

责任校对 陈东方

材料化学原理

王恩信 主编

*

东南大学出版社出版发行

(南京四牌楼2号 邮编 210018)

江苏省新华书店经销 滨海教育印刷厂印刷

*

开本 787×1092 毫米 1/16 印张 19.25 字数 470 千

1997年3月第1版 1997年3月第1次印刷

印数:1—1500册

ISBN 7—81050—199—2/TQ·2

定价:25.00元

(凡因印装质量问题,可直接向承印厂调换)

出版说明

根据国务院关于高等学校教材工作的规定,我部承担了全国高等学校和中等专业学校工科电子类专业教材的编审、出版的组织工作。由于各有关院校及参与编审工作的广大教师共同努力,有关出版社的紧密配合,从1978~1990年,已编审、出版了三个轮次教材,及时供给高等学校和中等专业学校教学使用。

为了使工科电子类专业教材能更好地适应“三个面向”的需要,贯彻国家教委《高等教育“八五”期间教材建设规划纲要》的精神,“以全面提高教材质量水平为中心,保证重点教材,保持教材相对稳定,适当扩大教材品种,逐步完善教材配套”,作为“八五”期间工科电子类专业教材建设工作的指导思想,组织我部所属的九个高等学校教材编审委员会和四个中等专业学校专业教学指导委员会,在总结前三轮教材工作的基础上,根据教育形势的发展和教学改革的需要,制订了1991~1995年的“八五”(第四轮)教材编审出版规划。列入规划的,以主要专业主干课程教材及其辅助教材为主的教材约300多种。这批教材的评选推荐和编审工作,由各编委会或教学指导委员会组织进行。

这批教材的书稿,其一是从通过教学实践、师生反映较好的讲义中经院校推荐,由编审委员会(小组)评选择优产生出来的,其二是在认真遴选主编人的条件下进行约编的,其三是经过质量调查在前几轮组织编写出现的教材中修编的。广大编审者、各编审委员会(小组)、教学指导委员会和有关出版社,为保证教材的出版和提高教材的质量,作出了不懈的努力。

限于水平和经验,这批教材的编审、出版工作还可能不足之处,希望使用教材的单位,广大教师和同学积极提出批评和建议,共同为不断提高工科电子类专业教材的质量而努力。

电子工业部电子类专业教材办公室

前言

本书由“电子材料与固体器件”教材编审委员会“电子材料与元器件”教材编审小组审定并推荐出版。

化学,作为自然科学中的一门重要学科,主要研究物质的组成、结构和性质,研究物质在原子、分子水平的变化规律,及其在变化过程中的能量关系。

化学科学和电子材料与元器件专业的关系非常密切。如材料的选用、提纯,配方的设计,加工制备工艺的设定,以及元器件的稳定性、可靠性的研究等无一不涉及到有关化学的知识。近年来逐步发展起来的智能材料、纳米材料、复合材料、功能梯度材料等,也有许多是利用化学方法获得的。将多相催化、表面吸附、高分子化合物的老化等基本原理,应用在各种化学传感器的工作原理及其可靠性研究上,已在提高化学传感器的稳定性、可靠性和使用寿命等方面的工作中获得了相当大的进展。因此,从事电子材料与元器件的研究开发、设计制造的科学、工程技术人员,应当熟悉和掌握有关无机化学、有机化学、物理化学、电化学、固体化学、胶体化学等方面的知识。为此,过去有的高校也曾设置过相应的化学课程。但是,本专业还有物理、电路、微观结构分析、计算机等基础课程,这就导致本专业学生的学习负担过重,在一定程度上影响了学生的身体健康和教学质量的进一步提高。

为了解决以上问题,“电子材料与元器件”教材编审组,于1991年7月承德会议上决定:编写一本以电子材料与元器件专业本科大学生为主要对象的、能覆盖本专业所需的最基本化学知识的材料化学原理教材,由吴冲若教授任责任编委。在广泛征求意见的基础上,吴冲若教授提出了一个编写大纲,经1992年南京教材会议修订成为编写内容要点。经主编根据编写内容要点提出具体编写内容后开始编写工作。

本书由电子科技大学王恩信、周联俊、罗敬良、唐先忠编写。王恩信主编,西安电子科技大学徐毓龙教授主审。

《材料化学原理》是电子材料与元器件专业本科生的专业基础课程教材,参考教学学时为90学时(不含实验)。本书也可供半导体、材料科学、冶金、物理等相关学科领域的大学生、研究生、教师及工程技术人员参考。

本书共计十章,其中一、四章由周联俊、唐先忠编写,二、六、七章由唐先忠编写,三、五两章由罗敬良编写,八、九、十章由王恩信编写。最后由王恩信定稿和对全书进行统编。

电子科技大学恽正中教授、侯正则副教授在本书的编写过程中给予了很大的关心和支持,西安电子科技大学徐毓龙教授在审阅本书时,提出了许多宝贵的意见。本书出版过程中,还得到东南大学吴冲若教授和东南大学出版社的大力支持和帮助,在此谨向他们表示衷心的感谢。

编写本书时还参考了若干有关书籍和论文,得到许多启发和教益,限于篇幅不能一一列举。在此谨向本书所引用过的和参考过的书籍和论文的作者们表示深切的谢意。

由于作者水平有限,加之本书内容涉及面广,缺点和错误在所难免,恳请读者批评指正。

编者

1995年10月

目 录

第一章 原子结构基础 (1)	二、热力学第二定律 (52)
§ 1-1 氢原子的结构..... (1)	三、熵 (53)
一、玻尔理论与波粒二象性 (1)	四、自由能 (54)
二、氢原子结构的现代理论 (2)	五、偏摩尔量与化学势 (56)
§ 1-2 多电子原子的结构..... (7)	§ 3-3 化学动力学基础..... (58)
一、原子轨道近似能级图 (7)	一、化学反应速率的表示法 (58)
二、原子核外电子的分布 (8)	二、化学反应速率与浓度的关系 (59)
§ 1-3 元素周期表与元素性质的周期性 (12)	三、温度对反应速率的影响 (62)
一、原子结构与元素周期表 (12)	§ 3-4 化学平衡..... (64)
二、元素性质的周期性与原子结构的关系 (13)	一、化学平衡的特征与平衡常数 (64)
习题..... (16)	二、平衡常数与反应的吉布斯自由能变的关系 (67)
第二章 化学键与晶体结构 (17)	三、化学平衡的移动——影响化学平衡的几种因素 (69)
§ 2-1 化学键理论..... (17)	四、电离平衡 (71)
一、离子键理论 (17)	习题..... (74)
二、共价键与杂化轨道理论 (18)	第四章 氧化还原与电化学 (76)
三、金属键 (21)	§ 4-1 原电池与电极电势..... (76)
四、范德华力 (22)	一、原电池 (76)
五、氢键 (22)	二、电极电势 (77)
§ 2-2 晶体中的化学键与物性..... (23)	§ 4-2 电极电势的应用..... (80)
一、离子晶体及其特性 (23)	一、比较氧化剂和还原剂的相对强弱 (81)
二、原子晶体及其特性 (27)	二、判断氧化还原反应的方向 (81)
三、金属晶体及其特性 (28)	三、判断氧化还原反应进行的程度 (82)
四、分子晶体及其特性 (28)	§ 4-3 电解及其应用..... (82)
五、混合键型晶体及其特性 (29)	一、电解的基本原理 (82)
§ 2-3 若干单质与化合物的晶体结构 (29)	二、电解的应用 (85)
一、单质的晶体结构 (29)	§ 4-4 化学镀..... (87)
二、二元化合物的晶体结构 (31)	一、概述 (87)
三、三元化合物的晶体结构 (37)	二、化学镀铜 (87)
四、四元化合物的晶体结构 (40)	三、化学镀镍 (87)
习题..... (41)	四、非金属表面的镀前处理 (88)
第三章 化学热力学与化学动力学 (42)	§ 4-5 金属的腐蚀与防腐..... (88)
§ 3-1 热力学第一定律..... (42)	一、化学腐蚀与电化学腐蚀 (88)
一、几个基本概念 (42)	二、防腐方法 (89)
二、热力学第一定律 (44)	习题..... (90)
三、热化学 (47)	第五章 无机化合物概论 (91)
§ 3-2 热力学第二定律..... (52)	§ 5-1 s 区元素 (91)
一、反应的自发性 (52)	一、s 区元素的通性 (91)

二、s 区元素化合物	(91)	§ 7-1 基本概念	(169)
§ 5-2 p 区元素	(94)	一、高分子化合物及其特点	(169)
一、p 区元素概述	(94)	二、高分子化合物的命名	(170)
二、p 区非金属元素	(94)	三、高分子化合物的分类	(171)
三、p 区金属元素	(117)	§ 7-2 高分子化合物的合成	(172)
四、元素的分类	(120)	一、加聚反应	(172)
§ 5-3 d 区元素	(121)	二、缩聚反应	(176)
一、过渡元素通性	(122)	§ 7-3 高分子化合物结构与性能的关系	(179)
二、钪族元素	(123)	一、二种典型结构的性能特点	(179)
三、钛族元素	(123)	二、高聚物的聚集态与热转变	(179)
四、钒族元素	(124)	三、高聚物的结晶对性能的影响	(181)
五、铬族元素	(125)	四、高聚物的电性能	(182)
六、锰族元素	(127)	五、高聚物的溶解性	(185)
七、铁系元素和铂系元素	(129)	§ 7-4 若干工程高分子材料	(186)
§ 5-4 ds 区元素	(132)	§ 7-5 功能高分子材料	(192)
一、ds 区元素概述	(132)	一、感光性高分子	(193)
二、铜族元素的化合物	(133)	二、导电性高分子	(195)
三、锌族元素的化合物	(134)	三、离子交换树脂	(201)
§ 5-5 f 区元素	(135)	习题	(203)
一、镧系元素的通性	(135)	第八章 相平衡与相图	(205)
二、稀土元素的性质和用途	(137)	§ 8-1 相律	(205)
三、稀土元素的重要化合物	(138)	一、基本概念	(205)
§ 5-6 配位化合物	(138)	二、相律的推导	(206)
一、配位化合物的基本概念	(138)	§ 8-2 单元系相图	(207)
二、配位化合物的结构	(139)	一、水的相图	(207)
三、配位化合物的稳定性	(140)	二、SiO ₂ 系的相图	(208)
习题	(141)	§ 8-3 二元系相图	(210)
第六章 有机化学概要	(143)	一、相图的绘制	(210)
§ 6-1 有机化合物的特点与分类	(143)	二、二元低共熔体系相图	(211)
一、有机化合物及其特点	(143)	三、生成化合物的二元系相图	(213)
二、有机化合物的分类	(144)	四、形成固熔体的二元系相图	(215)
§ 6-2 有机化合物的结构	(145)	五、液相部分互溶的二元系相图	(218)
一、有机物分子中的化学键	(145)	六、固态转变体系的相图	(219)
二、有机物分子中的电子效应	(148)	七、复杂相图	(221)
三、有机化合物的同分异构	(149)	§ 8-4 三元系相图	(223)
§ 6-3 有机化合物各论	(151)	一、等边三角形坐标法	(223)
一、烷烃	(151)	二、等温截面与投影图	(225)
二、烯烃和炔烃	(152)	三、三元凝聚体系相图	(225)
三、芳香烃	(155)	习题	(232)
四、卤代烃	(158)	第九章 表面化学	(234)
五、醇、酚和醚	(159)	§ 9-1 液体的表面	(234)
六、醛和酮	(163)	一、表面能与表面张力	(234)
七、羧酸及其衍生物	(165)	二、弯曲表面下的附加压力与毛细管现象	(237)
习题	(167)	三、弯曲液面上的饱和蒸气压	(240)
第七章 高分子材料化学概论	(169)		

§ 9-2 固体的表面	(241)	§ 10-3 溶胶的稳定性	(274)
一、固体的表面能	(241)	一、聚沉	(274)
二、清洁表面的原子排列	(243)	二、D. L. V. O 理论	(274)
三、固体的内表面和外表面	(244)	三、电解质对溶胶稳定性的影响	(276)
§ 9-3 表面吸附	(245)	四、高分子化合物对胶体体系的作用	(278)
一、固体表面对气体的吸附	(245)	五、凝胶	(281)
二、吸附等温方程	(249)	§ 10-4 胶体的制备	(282)
§ 9-4 润湿现象	(252)	一、粉碎分散法	(283)
一、润湿现象	(252)	二、聚集法	(283)
二、接触角	(254)	§ 10-5 流变学基础	(284)
§ 9-5 粉体	(255)	一、粘度	(285)
一、粉体的特征	(255)	二、流型与触变特性	(286)
二、超细粉体和纳米材料	(257)	习题	(288)
§ 9-6 催化作用	(258)	附录	(289)
一、表面吸附与催化反应	(259)	附录一 某些物质的标准生成热、标准生成自由能、标准熵及热容	(289)
二、催化反应的过程与特征	(260)	附录二 某些有机化合物的标准燃烧热	(292)
三、催化剂的作用机理	(261)	附录三 某些常见难溶性强电解质的溶度积	(293)
习题	(265)	附录四 某些常见配离子的稳定常数	(293)
第十章 胶体化学	(267)	附录五 标准电极电势	(294)
§ 10-1 基本概念	(267)	主要参考文献	(296)
一、什么是胶体	(267)	元素周期表	(297)
二、胶体体系的分类	(268)		
三、溶胶与凝胶	(268)		
§ 10-2 胶体的特性	(268)		
一、胶体的光学性质	(269)		
二、溶胶的电学性质	(270)		

第一章 原子结构基础

物质的性质是由其结构所决定的,结构一定,性质也就一定了;结构发生变化,性质也随之发生变化。只有对结构以及结构与物性的关系有了充分的认识,才能更好地利用和改造物质的性质。因此本书第一章首先对原子结构的知识作一介绍。主要讨论以下几个问题:

- (1)核外电子等微观粒子的运动特征及其描述方法;
- (2)核外电子的排布规律及其依据;
- (3)元素性质随原子结构的变化而发生周期性递变的一些规律。

§ 1—1 氢原子的结构

一、玻尔理论与波粒二象性

1. 玻尔理论

物质一般由分子组成,分子由原子组成。原子的组成和结构又是怎样的呢? 1803年,道尔顿(J. Dalton)提出原子是组成物质的不可分割的最小微粒。到19世纪末,人们发现电子是原子的组成部分之一,修正了道尔顿的观点。1911年,卢瑟福(E. Rutherford)通过实验提出了行星系式原子模型,即原子中有一个带正电荷的核,电子在它的周围沿着不同的轨道运转,和行星环绕太阳运转相似。1913年,玻尔(N. Bohr)为了解释氢原子光谱的实验事实,在上述基础上,对原子结构提出了以下设想:

(1)原子核外的电子只能沿着某些一定的圆形轨道绕核运动。电子在这些轨道上运动时既不吸收也不放出能量。

(2)在一定轨道上运动的电子具有一定的能量,或者说在一定轨道上运动的电子处于一定的能级。原子在正常状态时,绕核运动的电子尽可能处于能量最低状态(即离核最近),这种状态称为基态。

(3)体系吸收能量时,核外的电子将从离核较近的轨道跃迁到离核较远的轨道,或者说从较低能级跃迁到较高能级。此时电子(也可以说整个原子)处于不稳定状态,因此电子可自动地从较高能级跃迁回较低能级,放出辐射能。

玻尔根据这些设想,推算出了电子从高能级跃迁至低能级时辐射光的频率,其结果与氢原子光谱实验结果完全相同。这样,玻尔的原子结构理论成功地解释了氢原子光谱的规律性。但是玻尔理论不能说明多电子原子的光谱,对原子如何形成分子的过程也不能给出合理的说明。这就说明玻尔的原子结构理论尚有不足。后来量子力学的研究表明,玻尔理论的主要缺陷在于将核外的电子简单地理解为经典粒子。事实上,电子等微观粒子与经典粒子或者说宏观物体是不同的,不能用经典力学概念来描述它。

2. 微观粒子的波粒二象性

本世纪初,物理学上对光本性研究的结果表明,光既有波动性,又有粒子性,即光具有波粒二象性。光的干涉和衍射现象,是光具有波动性的表现;而光的发射和吸收,又表现出光具

有粒子性。1924年,德布罗衣(de Broglie)在光的波粒二象性启发下,预言具有静止质量的微观粒子,如电子、原子、分子、质子等与光一样,也具有波粒二象性的特征。

1927年,戴维逊(Davisson)和革末(Germer)的电子衍射实验证实了这一预言。当一束电子流以一定速率穿过粉末状晶体时,在照相底片上观察到的不是一个黑点,而是一系列因电子衍射所产生的明暗交替的同心环纹,与X射线穿过晶体时所得到的衍射图形完全类似。这就证明了电子和X射线一样,确实具有波的特征。随后又发现质子、中子和分子等微观粒子都有衍射现象,表明微观粒子确实具有波粒二象性。

二、氢原子结构的现代理论

1. 波函数与四个量子数

核外电子既有波动性又有微粒性,其运动状态不能用经典力学的方法来描述,而要用描述波动特征的数学函数式来描述。1926年,物理学家薛定谔(E. Schrödinger)在研究实物粒子的运动规律时提出了著名的薛定谔方程式。它是一个二阶偏微分方程,其具体形式为:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \psi = 0 \quad (1-1)$$

式中 x, y, z 为空间直角坐标; $\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}$ 等为二阶偏导数; h 是普朗克常数; m, E 和 V 分别为实物粒子的质量、总能量和势能; ψ 是空间坐标 x, y, z 的函数,通常称为波函数,它是描述实物微粒运动状态的数学函数。求解这一方程,可得到一系列的波函数 ψ 。每一个 ψ 表示微粒的一种运动状态。

薛定谔方程是量子力学中的基本方程式之一,电子、原子、分子等微观粒子的运动都服从这个方程。像所有的基本方程(如经典力学中的牛顿方程)一样,它并不是从理论上推导出来的,而是客观存在的规律。其正确性是由它所推导出的结论与实验事实无一例外地相符而得到了证实的。

对于氢原子或类氢离子(指 $\text{He}^+, \text{Li}^{2+}, \text{Be}^{3+}, \text{B}^{4+}$ 等只有一个核外电子的离子),若以 Z 表示核电荷数,则原子核所带的电荷为 Ze 。核外唯一的一个电子所带的电荷为 $-e$,绕核运动的电子与原子核间的距离为 r ,则根据库仑定律,电子在核外运动时的势能为:

$$V = -\frac{Ze^2}{r} \quad (1-2)$$

将此式代入式(1-1),得氢原子或类氢离子的薛定谔方程:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left(E + \frac{Ze^2}{r} \right) \psi = 0 \quad (1-3)$$

式中 m 是电子的质量; E 是电子的总能量(也可以说是原子的能量,因为核被看作相对静止,故电子的能量即为原子的能量)。求解氢原子或类氢离子的薛定谔方程,所得到的波函数 ψ 是反映电子运动状态的一个个数学函数式,每一个 ψ 就表示核外电子的一种运动状态。由于经典力学中采用轨道这一概念来描述电子的运动状态,因此习惯上也将反映电子运动状态的波函数称为原子轨道,简称轨道。但值得注意的是,电子运动并没有真正的轨道。

求解氢原子或类氢离子的薛定谔方程涉及较多的数学知识,过程也比较复杂。在这里只对求解该方程所得到的一些重要结果作一介绍。

求解结果表明,波函数 ψ 是一个包含三个常数项(n, l, m)的三变量(x, y, z)函数,通常记作 $\psi_{n,l,m}(x, y, z)$ 或 $\psi_{n,l,m}$ 。也就是说,只有当三个常数项的各自数值一定时, ψ 的具体表达

式才随之确定。但这三个常数项的取值并不是任意的,而要符合一定的原则,即:

$n=1,2,3,\cdots$ 等正整数;

$l=0,1,2,\cdots,n-1$,共 n 个取值,受 n 的限制;

$m=0,\pm 1,\pm 2,\cdots,\pm l$,共 $2l+1$ 个取值,受 l 的限制。

这些常数项在量子力学中通常称为量子数。其中 n 称为主量子数, l 称为角量子数, m 称为磁量子数。三个量子数的每一种合理组合,就可确定一个波函数 ψ ,或者说就代表一种原子轨道。例如, $n=1$,则 l 只能取 0, m 也只能取 0,这三个数值的组合 $(1,0,0)$ 就决定了一个 ψ 的具体表达式,通常记作 $\psi_{1,0,0}$ 。 $\psi_{1,0,0}$ 就是核外电子的一种运动状态,也可以说就是一种原子轨道。依此类推,当 n 取 2 时, l 可以取 0, m 也可以取 0; l 还可以取 1, m 则可以取 0,+1 和 -1。于是 n 取 2 时,这三个量子数有四种合理的组合 $(2,0,0)$ 、 $(2,1,0)$ 、 $(2,1,1)$ 和 $(2,1,-1)$,各自分别确定一个波函数的具体表达式 $\psi_{2,0,0}$ 、 $\psi_{2,1,0}$ 、 $\psi_{2,1,1}$ 、 $\psi_{2,1,-1}$ 。这四个波函数就是四个原子轨道,代表电子的四种运动状态。在光谱学上, $l=0$ 的波函数称为 s 轨道; $l=1$ 的波函数称为 p 轨道; $l=2,3,\cdots$ 的波函数依次称为 $d,f,\cdots$ 轨道。因此 $\psi_{1,0,0}$ 也记作 ψ_{1s} ,称为 $1s$ 轨道; $\psi_{2,0,0}$ 记作 ψ_{2s} ,称为 $2s$ 轨道; $\psi_{2,1,0}$ 、 $\psi_{2,1,1}$ 和 $\psi_{2,1,-1}$ 则记作 ψ_{2p} ,称为 $2p$ 轨道。与此类似,可推出氢原子轨道与三个量子数的关系,结果列于表 1-1 中。从上面的讨论以及表 1-1 可以看出, s 轨道只有一个, p 轨道有三个, d 轨道有五个, f 轨道有七个。显然轨道个数与磁量子数的取值个数相等。可以推出,对于同一个 l ,共有 $2l+1$ 个轨道;对同一个主量子数 n ,磁量子数将有 n^2 个取值,所以共有 n^2 个轨道。例如,当主量子数 $n=1$ 时,磁量子数只能有一个取值,所以只有一个轨道,即 $1s$ 轨道,当主量子数 $n=3$ 时,磁量子数共有 9 个取值,所以共有 9 个轨道:1 个 $3s$ 轨道、3 个 $3p$ 轨道和 5 个 $3d$ 轨道。

表 1-1 原子轨道与量子数的关系

n	l	m	轨道名称	轨道数目
1	0	0	$1s$	1
2	0	0	$2s$	1
	1	-1, 0, +1	$2p$	3
3	0	0	$3s$	1
	1	-1, 0, +1	$3p$	3
	2	-2, -1, 0, +1, +2	$3d$	5
4	0	0	$4s$	1
	1	-1, 0, +1	$4p$	3
	2	-2, -1, 0, +1, +2	$4d$	5
	3	-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3	$4f$	7

量子数除了具有决定波函数 ψ 的具体形式的作用以外,还具有其他一些明确的物理意义,决定着相应状态下体系的各种性质。主要有以下几个方面:

(1)主量子数 解氢原子或类氢离子的薛定谔方程,还可以得出对应于每一个 ψ_n 的能量 E_n 为:

$$E_n = -\frac{2\pi^2 me^4 Z^2}{n^2 h^2} (n=1,2,3\cdots \text{等正整数}) \quad (1-4)$$

式中的 n 就是主量子数。对于氢原子 $Z=1$, 当 $n=1$ 时, $E_1 = -13.6\text{eV}^*$; 当 $n=2$ 时, $E_2 = -3.4\text{eV}$; 当 $n=\infty$ 时(表示电子离核为无穷远), $E_\infty = 0$ 。显然, 电子的能量或者说原子轨道的能级只与主量子数有关。 n 越大则轨道的能级越高。具有同一个主量子数的各轨道应具有相同的能级。所以主量子数是确定电子或者说原子轨道能级的量子数。从这个意义上讲, 主量子数也代表原子中电子离核的远近。 n 越大, 表示电子离核的平均距离越远, 其能级越高。 $n=1$, 表示电子处于离核最近的第一轨道, 或称第一电子层。这就是氢原子的基态。 $n=2$, 表示电子处于离核稍远的第二轨道, 或称第二电子层。依此类推, $n=3, 4, \dots$ 分别为第三、第四电子层等等。同一电子层的各轨道应具有相同的能级。如第三电子层的 $3s, 3p$ 和 $3d$ 轨道都具有相同的能级。光谱学上, 常用 $K, L, M, \dots$ 等符号表示电子层。主量子数与电子层符号的对应关系为:

主量子数 n : 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, $\dots$

电子层符号: $K, L, M, N, O, P, Q, \dots$

(2) 角量子数 由波函数 $\psi_{n,l,m}$ 可得到 ψ 所代表的状态的角动量的绝对值为:

$$|M| = \sqrt{l(l+1)} \cdot \frac{h}{2\pi} \quad (l=0, 1, 2, \dots, n-1) \quad (1-5)$$

式中的 l 就是角量子数, 共有 n 个取值, 它决定原子轨道角动量的大小。具有相同角量子数的原子轨道称为同属一个电子亚层, 如 $l=1$ 的 3 个轨道同属一个电子亚层, 称为 p 轨道。

(3) 磁量子数 波函数 $\psi_{n,l,m}$ 所代表状态的角动量在 z 方向(即磁场方向)上的分量为:

$$M_z = m \frac{h}{2\pi} \quad (m=0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l) \quad (1-6)$$

式中的 m 就是磁量子数, 共有 $2l+1$ 个取值。它决定着原子轨道角动量在 z 方向上分量的大小。此外, 它还决定着原子轨道在空间的取向。例如 $l=1$ 的三个 p 轨道, 因为 m 有 3 个取值, 所以 3 个轨道在空间有 3 种不同的伸展方向(即 p_x, p_y 和 p_z)。

(4) 自旋量子数 核外电子除了具有由上述 ψ 来描述的绕核运动(也称为轨道运动)以外, 还有自旋运动。自旋角动量在磁场方向的分量为:

$$M_{sz} = m_s \frac{h}{2\pi} \quad (m_s = \pm \frac{1}{2}) \quad (1-7)$$

式中的 m_s 就是自旋量子数。它只有 $+\frac{1}{2}$ 和 $-\frac{1}{2}$ 二个取值。分别表示电子的二种自旋状态。常用符号 $\uparrow$ 和 $\downarrow$ 来表示这二种自旋状态。

通过以上的讨论, 可以看到, 原子核外的电子并不是像玻尔理论所说的那样在一个固定的轨道上运动。其运动规律要由波函数 ψ 来描述。 ψ 是一个数学函数式, 其具体的形式要由 n, l, m 三个量子数来确定。由三个量子数所确定的 $\psi_{n,l,m}$ 描述原子中电子的轨道运动, 但不能描述自旋运动。其自旋运动由自旋量子数来描述。因此, 要完整准确地描述一个电子的运动状态, 需要 n, l, m 和 m_s 四个量子数。

2. 波函数(原子轨道)与电子云的图形

将数学函数式 ψ 用图形表示出来, 使抽象的数学问题变成直观的图像, 对于了解原子的结构以及原子如何形成分子都很有利。

* $1\text{eV} \approx 1.6021892 \times 10^{-19}\text{J}$ 。

(1) 电子云的图形

波函数 ψ 本身不能与任何可以观察到的物理量相联系,其明确的物理意义是由 ψ^2 体现出来的。具体地说, ψ^2 反映了电子在核外空间某位置上单位体积内出现的几率大小,即几率密度。若以黑点的疏密程度来表示空间各位置的几率密度大小,则 ψ^2 大的地方黑点较密, ψ^2 小的地方黑点较疏。这种以黑点表示电子的几率分布的图形称为电子云。氢原子 1s 电子云如图 1-1 所示。这里有两点值得注意:第一,不能理解为有许多电子像“云”一样分散在原子核周围,黑点数目不代表电子数目(例如氢原子中只有一个电子)。而应理解为电子在核外高速运动而在核外周围空间各点出现的几率。黑点浓密的地方表示电子出现的几率密度较大,黑点稀疏的地方表示电子出现的几率密度较小。第二, s 态电子云图应是球形的而不是圆形的,这里画出的只是平面示意图。

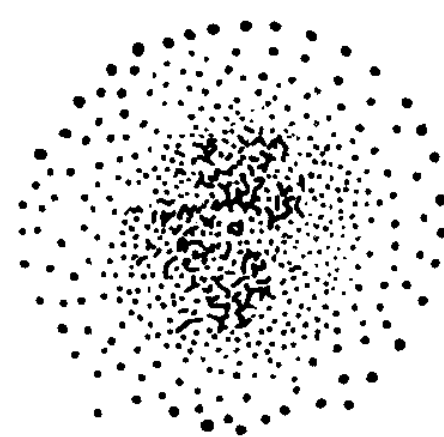


图 1-1 氢原子 1s 电子云图

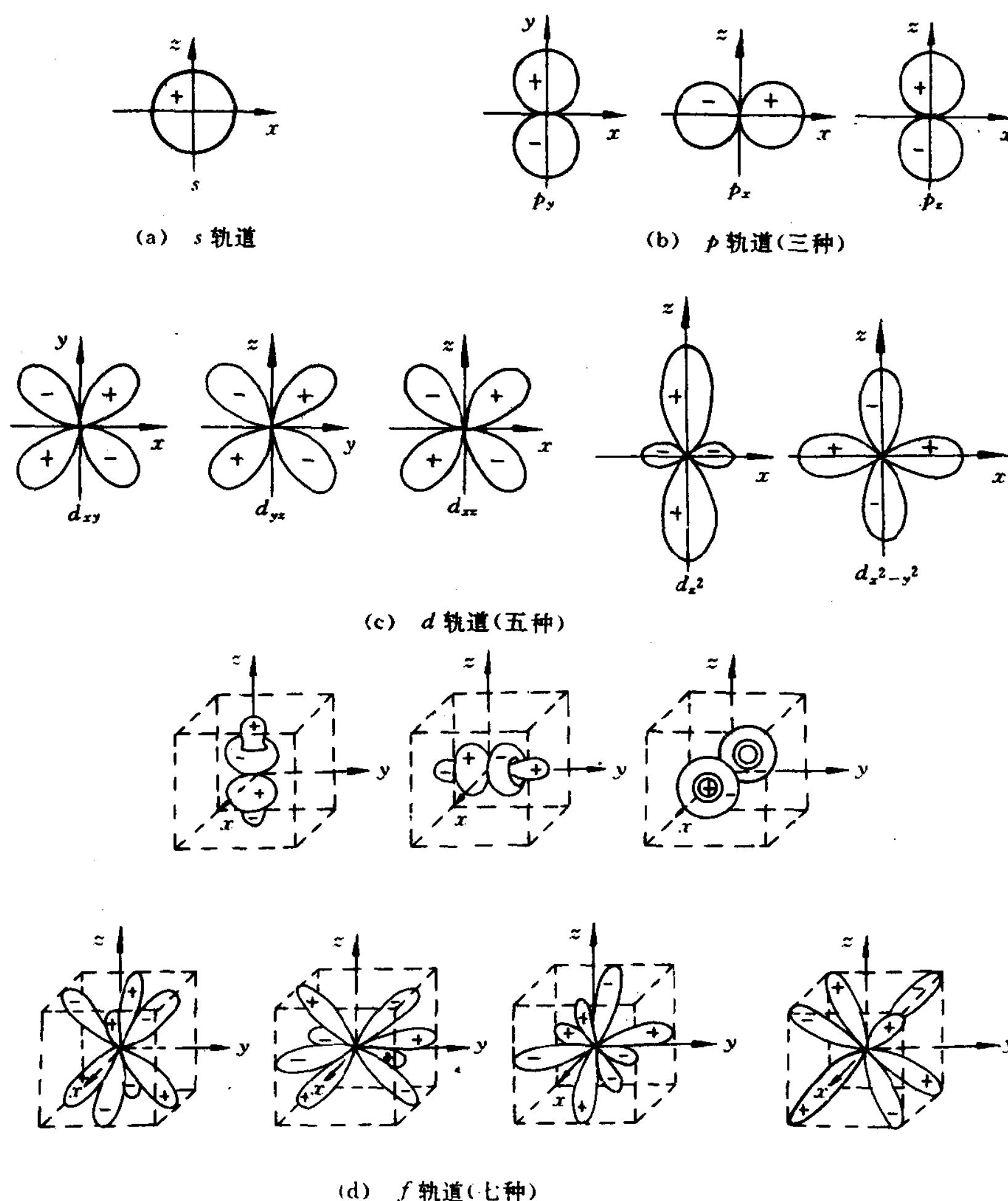


图 1-2 氢原子各种原子轨道的角度分布平面示意图

(2) 波函数(原子轨道)的图形

波函数 ψ 是三个变量的函数, 很难用图像表示出来。为此, 在数学上常作如下处理: 将用 (x, y, z) 表示的 $\psi(x, y, z)$ 转换成用球坐标 (r, θ, φ) 表示的 $\psi(r, \theta, \varphi)$, 然后将 $\psi(r, \theta, \varphi)$ 分解成二个部分的乘积:

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r) \cdot Y(\theta, \varphi) \quad (1-8)$$

式中 $R(r)$ 只随距离 r 而变, 称为波函数的径向部分, 其具体形式由 n 和 l 两个量子数确定。 $Y(\theta, \varphi)$ 只随角度 θ 和 φ 而变, 称为波函数的角度部分, 其具体形式由 l 和 m 两个量子数确定。

若将波函数的角度部分 $Y(\theta, \varphi)$ 对角度的变化作图, 就可以得到波函数即原子轨道的角度分布图, 如图 1-2 所示。由于 $Y(\theta, \varphi)$ 与主量子数无关, 所以对于 $l=0$ 的 s 轨道, 不论是 $1s$ 轨道还是 $2s$ 、 $3s$ 轨道都具有相同的形状, 呈球形; 对于 $l=1$ 的 p 轨道也都具有相同的形状, 呈双球形, 又由于 m 有三个取值, 所以 p 轨道有三种取向。同样的道理, d 轨道和 f 轨道分别有五种和七种取向。

上述轨道图形不应理解为曲线, 而应理解为曲面。曲面上某一点到原点的距离就是相应角度上 Y 值的大小。图中各原子轨道的形状及正、负号都是由波函数所决定的, 对了解原子间的成键非常有用。

若将波函数的径向部分 $R(r)$ 对距离 r 作图, 就可以得到原子轨道的径向分布图, 如图 1-3 所示。由于 $R(r)$ 与 n 和 l 二个量子数有关, 所以不论是 n 不同还是 l 不同, 曲线的形状都不一样。从图中还可以看到, 随着主量子数 n 的增大, R 的极大值出现在离核越远的位置。这也说明, 主量子数越大, 表示电子离核的平均距离越远。

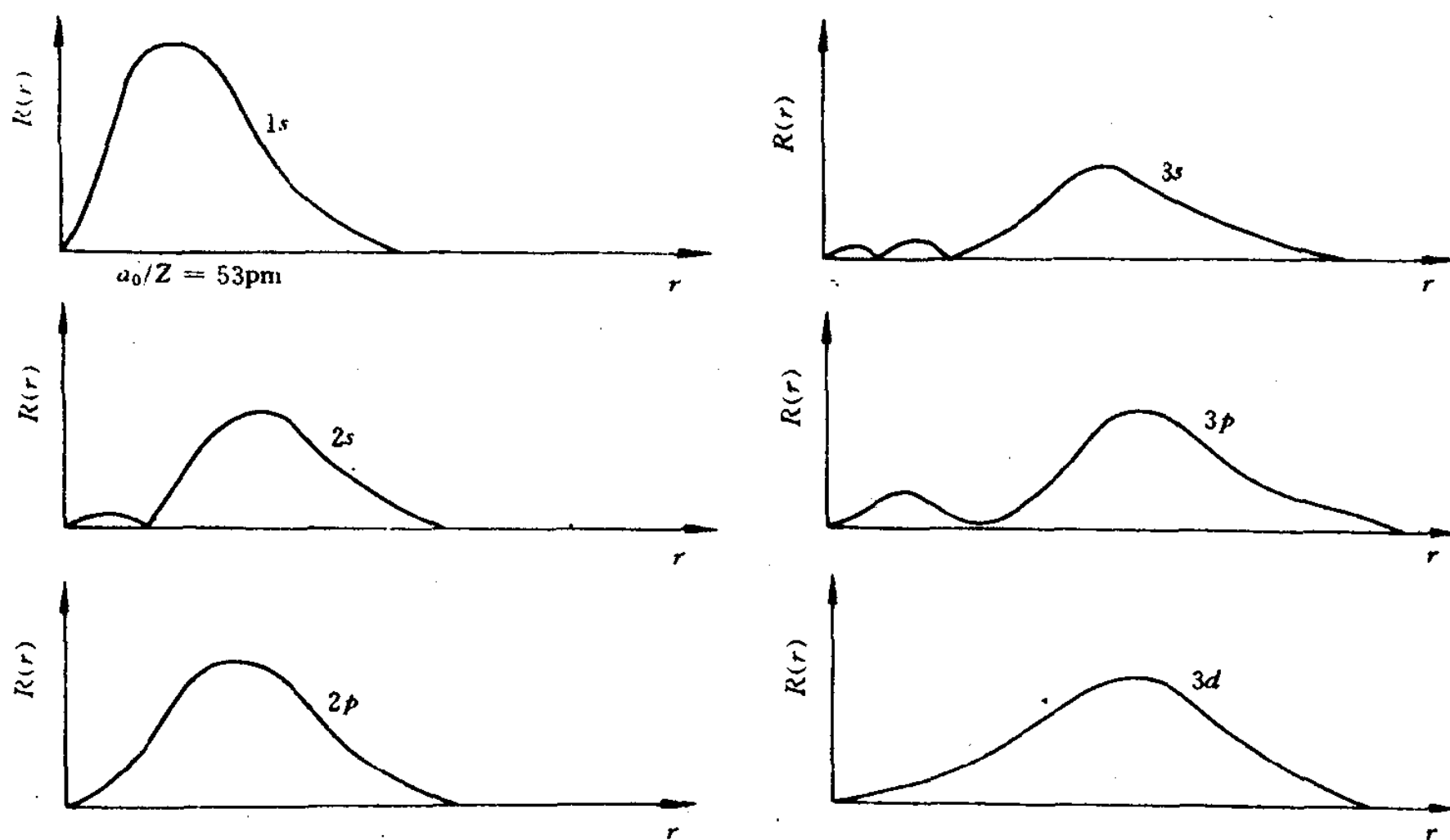


图 1-3 氢原子各原子轨道径向分布示意图

§ 1—2 多电子原子的结构

除氢原子以外,所有其他元素的原子核外电子数都不止一个,统称为多电子原子。在多电子原子中,除核与电子间的作用外,还存在着复杂的电子间相互作用,其势能函数的形式比式(1—2)复杂。但研究表明:求解薛定谔方程所得的一些结论,也适用于多电子原子。例如,多电子原子中的电子也有各自的波函数,波函数的具体形式也与 n, l, m 三个量子数有关;多电子原子中的各原子轨道的图形也与氢原子的相同。因此,对多电子原子的结构,最重要的就是要了解原子核外的电子在各原子轨道中是怎样分布的。为此,首先应了解多电子原子中各原子轨道的能级高低状况。

一、原子轨道近似能级图

前面已讨论过,在氢原子中,原子轨道的能级只与主量子数 n 有关, n 越大的轨道能级越高, n 相同的轨道能级相同。所以各轨道的能级顺序应为: $1s < 2s = 2p < 3s = 3p = 3d < 4s \dots$ 。但在多电子原子中,各轨道的能级不仅与主量子数有关,还与角量子数 l 有关。其原因是由于存在着电子间的相互作用。鲍林(L. Pauling)根据光谱实验结果,总结出了多电子原子的原子轨道近似能级图,如图1—4所示。图中小圆圈表示原子轨道,每个方框中的各轨道能

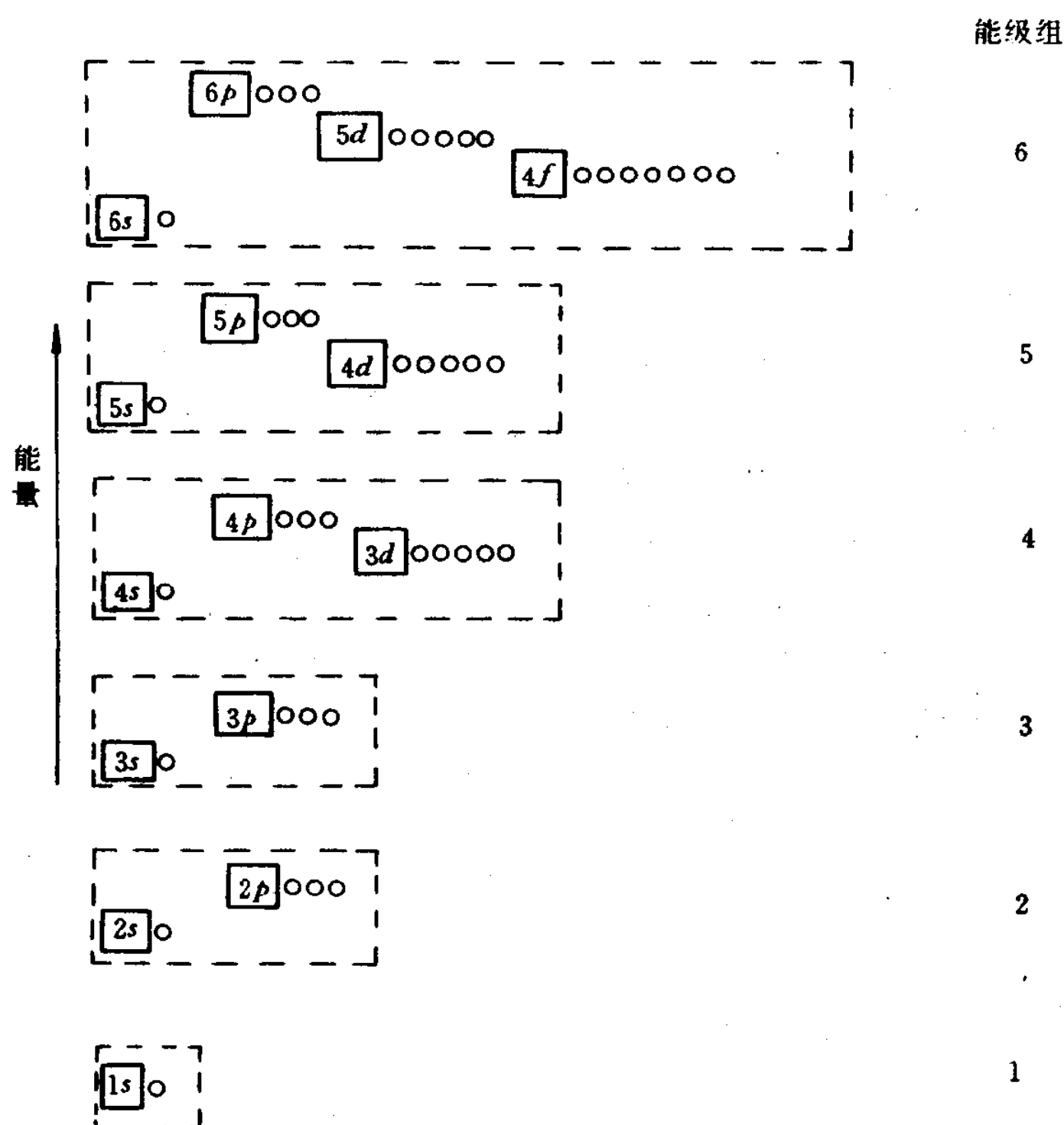


图1—4 原子轨道近似能级图

量相近,合称为一个能级组。例如 $1s$ 轨道为第一能级组; $5s, 4d$ 和 $5p$ 轨道合称为第五能级组。

从图中可以看到,对于角量子数 l 相同而主量子数 n 不同的各轨道,总是 n 越大能级越高。例如 $1s < 2s < 3s < 4s \cdots; 3d < 4d < 5d \cdots$ 。对于主量子数 n 相同而角量子数 l 不同的各轨道,总是 l 越大能级越高。即 $ns < np < nd < nf \cdots$,例如 $3s < 3p < 3d$ 。对于主量子数和角量子数都不同的轨道,情况要复杂得多,有能级交错现象,如 $5s < 4d, 6s < 4f < 5d$ 等等。

上述结果是从光谱实验得到的,理论上则可以由屏蔽效应和钻穿效应给予解释。

在多电子原子中,电子除受到核的吸引以外,还受到其他电子的排斥作用,情况较复杂。一种近似处理方法是把多电子原子中其余电子对指定电子的作用简单地看成抵消了一部分核电荷对指定电子的作用,使指定电子感受到的核电荷数减少。这种多电子原子中其余电子抵消核电荷对指定电子的吸引作用的现象称为屏蔽效应,意思是其余电子部分地屏蔽了核电荷。抵消后剩余的核电荷称为有效核电荷,可用下式计算:

$$Z^* = Z - \Sigma\sigma \quad (1-9)$$

式中 Z 为核电荷; Z^* 为有效核电荷; σ 叫做屏蔽常数,表示屏蔽作用的强弱,不同轨道中的电子其屏蔽作用不同,屏蔽常数的大小也不相同。一般情况下,可按下面的方法取值:

- ① 外层电子对内层电子的 $\sigma=0$;
- ② 同层(n 相同)电子的 $\sigma=0.35$ ($n=1$ 时, $\sigma=0.30$);
- ③ $(n-1)$ 层电子对 n 层电子的 $\sigma=0.85$;
- ④ $(n-2)$ 层及更内层电子对 n 层电子的 $\sigma=1.00$ 。

上述取值方法只适用于被屏蔽电子是 s 电子或 p 电子,且该电子层中无 d 电子和 f 电子。

例如,钠原子的 $Z=11$ (已知电子在各轨道中的分布情况为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$),作用于任一 $1s$ 电子的 $Z^* = Z - \Sigma\sigma = 11 - 1 \times 0.30 = 10.70$;作用于任一 $2s$ 电子的 $Z^* = 11 - (2 \times 0.85 + 7 \times 0.35) = 6.85$;作用于 $3s$ 电子的 $Z^* = 11 - (2 \times 1.00 + 8 \times 0.85) = 2.20$ 。很显然,越是外层的电子受到的屏蔽作用越大,受核的吸引作用越小,所以能级越高。因而呈现 $1s < 2s < 3s < \cdots$ 这一能级次序。同样的道理可以说明 $2p < 3p < 4p \cdots, 3d < 4d < 5d < \cdots$ 等能级次序。

主量子数相同而角量子数不同的各轨道的能级次序可用钻穿效应来解释。例如,从 $3s$ 和 $3p$ 轨道的径向分布图(见图 1-3)可见, $3s$ 轨道有一个小峰比 $3p$ 轨道的小峰更靠近核。这就是说,在靠近核的地方, $3s$ 电子出现的几率较 $3p$ 电子为大,或者说 $3s$ 电子“钻”得比 $3p$ 电子更靠近核,这就是所谓的钻穿效应。由于 $3s$ 电子更靠近核,受到的屏蔽作用就较小,而 $3p$ 电子受到的屏蔽作用则较大。这样,作用于 $3s$ 电子的有效核电荷就要大于 $3p$ 电子。所以 $3s$ 电子的能级低于 $3p$ 电子的能级。同样的道理可以说明 $ns < np < nd < nf$ 以及 $5s < 4d, 6s < 4f < 5d$ 等能级次序。

二、原子核外电子的分布

前面已提到,多电子原子的结构就是原子核外的电子如何分布的问题。这一问题主要是靠光谱实验的结果来解决的。这里要介绍的则是根据光谱实验的结果所总结出的一些规律。主要有泡里(W. Pauli)不相容原则、能量最低原则和洪特(F. Hund)规则。

1. 泡里不相容原则

一个原子轨道最多只能容纳二个电子,且这二个电子自旋方向必须相反,这就是泡里不相容原则。其实质就是一个原子中不可能有两个电子具有完全相同的运动状态,也就是不可

能有两个电子具有完全相同的四个量子数。对于一个原子轨道来说, n, l 和 m 都是相同的, 因此这个轨道中的各个电子其 m_s 必须不同, 而 m_s 的取值只有二个, 即 $+\frac{1}{2}$ 和 $-\frac{1}{2}$ 。所以这一轨道中最多只能容纳自旋方向相反的两个电子。

2. 能量最低原则

要解决原子核外电子如何分布的问题, 只知道每个轨道可能容纳的电子数还不够, 还得解决电子先分布在什么轨道, 后分布在什么轨道的问题。自然界有一条普遍的规律: 体系能量越低的状态相对越稳定。这一规律也适用于原子结构。电子优先占据能级较低的原子轨道, 使整个原子体系能量处于最低, 这就叫做能量最低原则。当然, 前提是不违背泡里不相容原则。

有了能量最低原则和前面介绍的原子轨道近似能级图, 电子在原子轨道中的填充顺序就可以确定为: 首先是填充 $1s$ 轨道, 然后依次填充 $2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s, 4f, 5d, 6p, 7s, 5f, 6d$ 等轨道。利用图 1-5 将更容易掌握这一填充顺序。

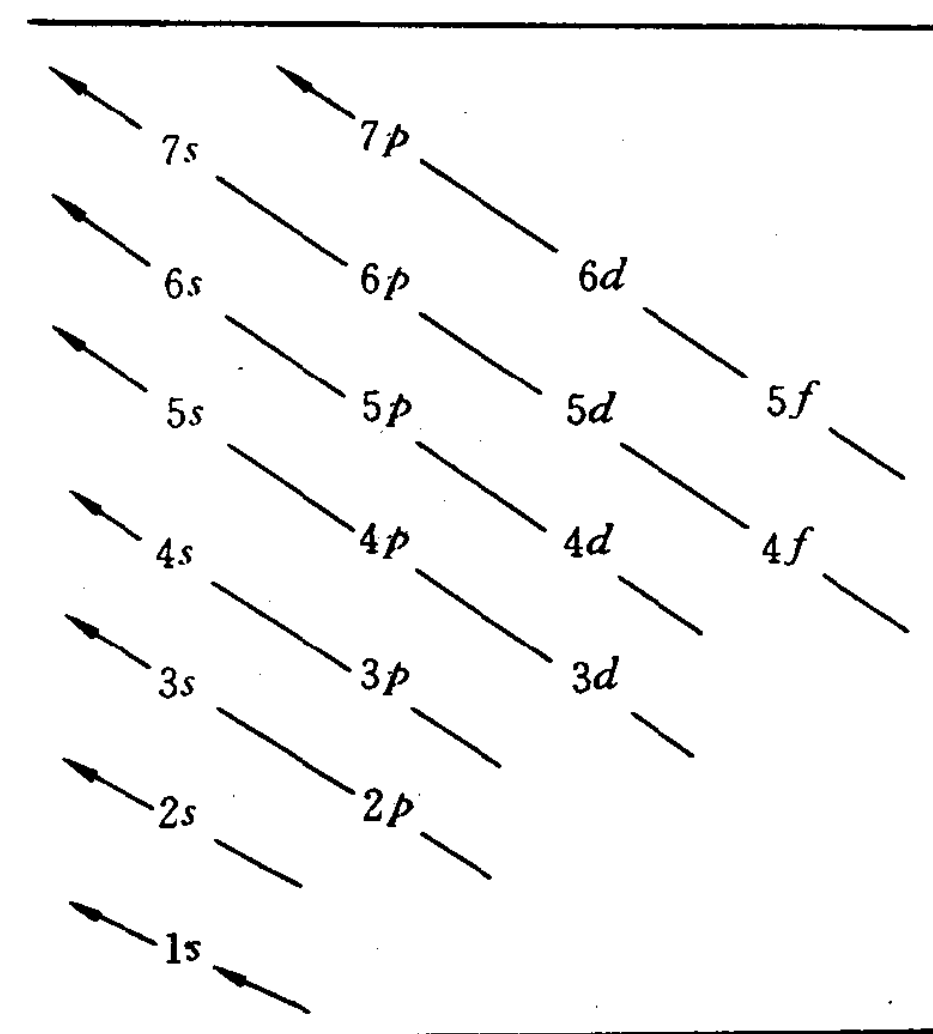


图 1-5 核外电子填充顺序图

3. 洪特规则

能量最低原则解决了电子在能级不同的各轨道中的分布问题。 n 和 l 都相同的三个 p 轨道, 其能级是相同的。这种能级相同的一组轨道称为等价轨道或简并轨道。在等价轨道中电子又是如何分布的呢? 洪特根据光谱数据总结出了电子在等价轨道中的分布规律, 即洪特规则: 电子在等价轨道中分布时, 应尽可能分占不同的轨道, 而且自旋方向相同(或者说自旋平行)。例如, 若 np 轨道上有两个电子, 那么这两个电子的分布应为 $\uparrow\uparrow\circ$ 而不是 $\uparrow\downarrow\circ$ ($\circ$ 表示原子轨道; $\uparrow\downarrow$ 表示两个电子自旋方向相反; $\uparrow\uparrow$ 表示两个电子自旋方向平行)。

此外, 作为洪特规则的补充, 当等价轨道处于半充满、全充满状态时体系相对较稳定, 也是电子分布的一条规律。

有了上述原则和填充顺序, 大多数原子基态时的电子分布式(也称电子组态)就可以正确简便地写出来。例如, $Z=10$ 的 Ne 原子, 核外有 10 个电子, 首先在 $1s$ 轨道上填充两个电子, 然后在 $2s$ 轨道上填充两个电子, 最后在 $2p$ 轨道上填充剩下的 6 个电子。所以 Ne 原子的电子组态应为: $1s^2 2s^2 2p^6$ 。轨道符号右上角的数值表示轨道中的电子数。 $Z=26$ 的 Fe 原子, 其电子的填充情况应为: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$ 。而其电子组态则要重新改写, 把主量子数相同的原子轨道写在一起。因此 Fe 原子的电子组态应为: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$ 。有些原子因考虑全充满、半充满的要求, 在最外层常出现一个电子转移到另一个轨道。如 $Z=24$ 的 Cr 原子和 $Z=29$ 的 Cu 原子, 若按一般情况, 其电子填充情况应分别为 Cr: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^4$ 、Cu: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^9$ 。但为满足全充满、半充满的要求, Cr 的 1 个 $4s$ 电子转移