

高等学校科学素质教育丛书

材料科学导论

An Introduction to Material Science

肖建中 编

中国电力出版社

内 容 提 要

本书系统地介绍了材料科学领域中的基本理论以及材料科学近年来的新进展。全书从基本理论出发,重点阐述了材料的组织与性能的关系、不同材料体系的材料设计方法、改善材料性能的各种新方法与新技术;书中还介绍了材料科学在现代高新技术领域中的应用。

本书可作为综合性大学,特别是理工科大学非材料专业的本科生、研究生的素质教育教材,还可供材料、冶金、机械、电力、电子、航空航天等部门从事理论研究、设计制造、管理开发等工作的技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

材料科学导论/肖建中编. —北京:中国电力出版社, 2001

(高等学校科学素质教育丛书)

ISBN 7-5083-0146-3

I. 材… II. 肖… III. 材料科学—概论 IV. TB3

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2001) 第 04449 号

中国电力出版社出版、发行

(北京三里河路 6 号 100044 <http://www.cepp.com.cn>)

通县大中印刷厂印刷

各地新华书店经售

*

2001 年 6 月第一版 2001 年 6 月北京第一次印刷

850 毫米×1168 毫米 32 开本 8.25 印张 210 千字

印数 0001—3000 册 定价 18.00 元

版 权 专 有 翻 印 必 究

(本书如有印装质量问题,我社发行部负责退换)

前 言

“材料的使用与发展标志着人类进步的里程，材料也是现代文明的重要物质基础”。

从近代科技史我们知道，新材料的使用对社会经济和科技的发展起着重要的推动作用。钢铁材料孕育了产业革命；半导体材料促进了现代信息技术的建立和发展；复合材料及新型超合金材料为空间技术的发展奠定物质基础；光导纤维的出现又为现代数字信息技术及网络技术带来了无限美好前景。可以说人类社会的进步和技术发展过程中的每一个重大突破，都是因为有了先进的新材料而实现的。

20世纪以来，材料、信息和能源是现代社会的三大支柱。进入21世纪以来，信息、新材料、生物技术被视为21世纪新技术的主要标志。最近先进工业国家都对新材料研究与开发给予了充分的重视，如德国在分析世界各国的发展计划后，总结出21世纪初九大重点领域，它们是：先进材料，纳米技术，微电子学，光子学，微系统工程，软件与计算机模拟，分子电子学，细胞生物学以及信息、生产与管理工程。在这九大重点领域中又列出了80个课题，其中属于先进材料的有24项，在其它领域中也包含着不少与材料直接相关的课题，如纳米技术中的纳米材料，微电子学中的信息存储、微电子材料、超导及高温电子学等，共有27项。因此在未来技术80个课题中，有关材料方面的课题占60%以上。这充分说明了新材料在未来技术中的重要地位。因此培养材料科学领域的人才，普及材料科学的基础知识，迎接未来技术挑战，研究与开发新材料都是具有非常重要的意义的。

材料科学是一门学科相互交叉的综合性科学。而且我们身边的材料可以说是包罗万象，大致可分为金属材料、无机材料和有

机材料三大类。这些材料所涉及的领域宽广，有共性亦有个性。在我国过去的专业设置中，我们往往只注重其中某一材料的基础介绍，使得在学习上存在知识面不够宽广，长期以来限制了开发型人才的培养，为了拓宽学生的知识面，这几年来，我们在教学中尝试着将三大材料领域的基础部分综合起来，同时结合介绍新型材料以及在高技术领域中的应用，以期学生在学习过程能够更多地了解不同材料，从而了解当今材料学科发展的前沿，并对整个材料学科有一个较为全面的了解。本书也就是在这种指导思想下来编写的。在编写过程中本着注重基础知识、扩大知识面的原则，同时考虑易懂易学的要求，因此在内容上避免了一些较为繁琐的推导及理论性较强的叙述，力求本书既能够作为教科书，也能够作为扩大专业知识面的参考书。使读者能够比较全面地了解材料科学的基础知识，并能够了解现代材料科学的新发展。

本书是在我的恩师崔昆院士的亲切关怀及鼓励下完成的，并且由崔昆院士亲自审查并提出了许多宝贵意见。博士研究生蒲健、甘章华、王敬丰在本书的编写过程中也参与了校对等诸多繁琐工作，值得提出的是我的儿子肖然在本书的编写过程中也给予了很大的帮助，其中有部分图片是他利用计算机制作的，在这里作者一并对他们的支持和帮助表示衷心的感谢。

由于作者水平所限，书中难免有不当和错误之处，敬请读者批评斧正。

编 者

2001年4月22日

第一章 原子结构和原子间的结合键

第一节 原子的结构

原子是组成材料最基本的单位，首先我们简略地回顾一下原子结构方面基本知识。

我们知道原子是由三种基本粒子：中子、质子和电子所组成。一个原子可想象为一个很小的核（直径约为 10^{-14}m ）在其周围有一层由相对较厚的被称为电子云的电子包围着，电子的直径大约为 10^{-10}m 数量级。尽管原子核的尺寸较小，但原子核具有几乎整个原子的质量，并且中子和质子也处在原子核内。一个质子的质量为 $1.673 \times 10^{-24}\text{g}$ ，其电荷为 $+1.602 \times 10^{-19}\text{C}$ （库仑）。中子比质子略重，为 $1.675 \times 10^{-24}\text{g}$ ，但是没有电荷。一个电子的质量相对较小，为 $9.109 \times 10^{-28}\text{g}$ （为质子质量的 $1/1836$ ），其电荷为 $-1.602 \times 10^{-19}\text{C}$ （与质子的电荷大小相等符号相反）。表 1-1 为原子亚结构中子、质子和电子的质量与电荷基本数据。

表 1-1 中子、质子和电子的质量与电荷基本数据

	质量 [g]	电荷 [C]
质子	1.673×10^{-24}	$+1.602 \times 10^{-19}$
中子	1.675×10^{-24}	0
电子	9.109×10^{-28}	-1.602×10^{-19}

从整个原子的体积来看，电子虽然质量很小，只占整个原子很小的部分，但是由电子所形成的电子云几乎占整个原子的大部分体积。而且原子的电学、力学、化学以及热学方面的性能是由原子中的电子，尤其是原子最外层的电子所决定的。因此，学习原子的结构对于学习了解材料的性能是非常重要的。

第二节 原子序数及原子质量

一、原子序数

原子序数 (Z) 是指原子核内所含有的质子数 (正电荷数), 在中性原子中其原子序数也等于该原子电子云中的电子数。每一种元素的原子序数不同, 因此由原子序数就可分辨元素。如原子序数为 1 是氢, 而原子序数为 79 的元素是金等等。

二、原子质量

由于单个原子绝对质量是非常小的, 因此我们通常用一个元素的相对原子质量 (原子量) 来描述原子的质量, 即将 6.023×10^{23} (Avogadro 常数 N_A) 个同种元素的原子以克为单位的的质量和计为原子的质量。元素的相对原子质量大小在元素周期表中每个元素的下方已经给出 (见图 1-1)。如具有 6 个质子和 6 个中子的碳原子的原子量为 12, 这也是参考原子质量。一个原子质量单位 (u) 准确地定义为一个碳原子质量的 1/12, 因此碳原子质量为 12u 。1 mol (一个摩尔) 相对碳 12 的原子质量为 12g 。1g · mol 或 1 mol 的某元素可定义为具有 1 mol 该元素原子的质量, 并以克

1A		2A										3A										4A										5A										6A										7A										8A			
1	H																																																													He			
1.00797																																																														4.002			
2	Li	Be																																																													Ne		
6.941		9.01218																																																														20.179	
3	Na	Mg																																																													Ar		
22.98977		24.3050																																																														39.948	
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr	41 Rb	42 Sr	43 Y	44 Zr	45 Nb	46 Mo	47 Tc	48 Ru	49 Rh	50 Pd	51 Ag	52 Cd	53 In	54 Sn	55 Sb	56 Te	57 I	58 Xe																													
39.0983		40.078		44.9559		47.88		50.9415		51.9961		54.9380		58.9332		58.9332		63.546		65.39		69.723		72.61		74.921		78.96		79.904		83.80		85.4																															
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe	55 Cs	56 Ba	57-71 La-Lu	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn																													
85.467		87.62		88.905		91.224		92.906		93.94		(97.99)		101.07		102.905		106.42		107.868		112.411		114.82		118.710		121.75		127.60		126.904		131.29																															
6	55 Cs	56 Ba	57-71 La-Lu	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn	87 Fr	88 Ra	89-103 Ac-Lr	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Uue	113 Uub	114 Uuq	115 Uuq	116 Uuq	117 Uuq	118 Uuq																													
132.905		137.327		138.905		178.49		180.9479		183.85		186.207		190.2		192.22		195.08		196.966		200.59		204.383		207.2		208.980		(209)		(210)		(222)																															
7	87 Fr	88 Ra	89-103 Ac-Lr	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Uue	113 Uub	114 Uuq	115 Uuq	116 Uuq	117 Uuq	118 Uuq	119 Uuu	120 Uuq	121 Uuq	122 Uuq	123 Uuq	124 Uuq	125 Uuq	126 Uuq	127 Uuq	128 Uuq	129 Uuq	130 Uuq	131 Uuq	132 Uuq	133 Uuq	134 Uuq	135 Uuq	136 Uuq																													
(223)		226.025		227.027		232.038		231.036		238.029		237.048		(244)		(243)		(247)		262		(251)		(252)		(257)		(258)		(259)																																			
镧系		57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb																																																		
镧系		89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No																																																		

(原子质量以 ^{12}C 为 120000 为标准, 括号中的数字为稳定同位数的值)

图 1-1 元素周期表

为单位，如， $1\text{g} \cdot \text{mol}$ 的铝的质量为 26.98g ，其含有 6.023×10^{23} 个原子。

例如一个铜原子的质量是多少？

铜原子的质量为 63.54g/mol ，由于 63.54g 铜中有 6.023×10^{23} 个原子，因此 1g 铜中原子数为

$$\frac{6.023 \times 10^{23} \text{ (个原子/mol)}}{63.54 \text{ (g/mol)}} = 9.48 \times 10^{21}$$

一个铜原子的质量为

$$\frac{63.54 \text{ (g/mol Cu)}}{6.023 \times 10^{23} \text{ (个原子/mol)}} = x \text{ (g Cu / 1 个原子)}$$

$$x = \frac{63.54 \text{ (g/mol)}}{6.023 \times 10^{23} \text{ (个原子/mol)}} = 1.05 \times 10^{-22} \text{ g}$$

第三节 原子的电子结构

上面我们谈到，原子的性能与其核外电子的结构密切相关，因此了解原子核外的电子结构对理解材料的性能是非常有帮助的。下面从最简单的原子氢入手来分析原子的外层电子结构。

一、氢原子的结构

氢原子是最简单的原子，核内只有一个质子，而原子核外也只有一个电子围绕其旋转运动。根据量子力学能级理论，原子核外电子在各自的运动轨道中运动，而非任意旋转，因此，虽然核外只有一个电子，氢原子的这个电子是按照一定的轨道运动的，即核外电子只能按确定的运动轨道运动而非任意旋转。也就是说，如果氢原子核外电子由一个运动轨道被激发到另一高能态的轨道上运动时，必须给电子提供能量，而且电子所吸收的能量是非连续的（即量子式地）[图 1-2 (a)]；同样地，如果核外电子由高能态的运动轨道跃迁到低能态的运动轨道，电子将释放能量，而且也是以非连续方式地发射能量 [图 1-2 (b)]。

人们已经知道，氢原子核外电子由高能级轨道跃迁到低能级

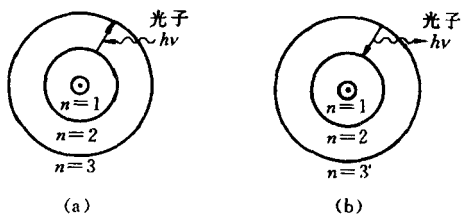


图 1-2 氢原子的电子

- (a) 电子吸收光子后被激发到高能轨道上；
 (b) 电子由高能轨道落入低能轨道时发射光子

轨道过程中，电子将以电磁辐射的形式非连续地（即以量子形式）发射能量即发射光子，其变化过程中，从一个能级到另一个能级的能量变化与光子的频率 ν 有关，根据 Planck 方程

$$\Delta E = h\nu$$

这里， h 为 Planck 常数 = $6.63 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}$ （焦耳·秒）。由于对于电磁辐射有 $c = \lambda\nu$ ， c 是光的传播速度为 $3.00 \times 10^8 \text{m/s}$ ， λ 是波长。因此光子的能量可由下式表示

$$\Delta E = \frac{hc}{\lambda}$$

人们已经通过分析电子跃迁过程中发射谱线的波长及强度的实验，证实了电子由低能级跃迁至较高能级是非连续的。利用氢的光谱数据，Niels Bohr（1885 ~ 1962 年，丹麦物理学家，现代物理学的奠基人，1922 年因其氢原子理论而获得诺贝尔物理学奖）1913 年建立了氢原子模型，他假设氢原子外的一个电子在质子外的运动轨道为固定的半径（图 1-3），因而得到了一个非常好的近似结果，即波尔（Bohr）方程

$$E = -\frac{2\pi^2 m e^4}{n^2 h^2} = -\frac{13.6}{n^2} \text{eV} \quad (n = 1, 2, 3, 4, 5, \dots) \quad (1-1)$$

式中 m —— 电子的质量；
 e —— 电子电荷；

n ——主量子数（整数）。

在现代原子理论中，波尔方程中的主量子数 n 代表原子中电子的主能级。由波尔方程式 (1-1) 可知，氢原子核外电子的基态能级为 -13.6eV 。当氢原子的电子跃迁至高能级

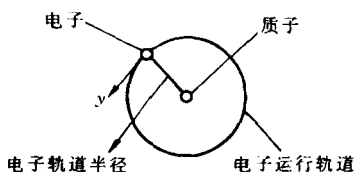


图 1-3 Bohr 氢原子模型

时，其能量提高，但其能量的数字是减小的。例如：氢原子的电子由基态能级跃迁至第二主能级时，其能量为 -3.4eV ；当氢原子的电子跃迁成为自由态，即 $n = \infty$ 时，其能量值为 0。因此，将氢原子中的电子完全从氢原子中移出所需的能量为 13.6eV ，这就是氢电子的离子化能。

其实，电子在原子中的运动是非常复杂的，远不像波尔模型所描述的那样简单。电子运动的轨迹也并不是一个圆形的轨道，而可能是椭圆的。根据德国物理学家海森堡（Werner Karl Heisenberg 1901 ~ 1976 年，德国物理学家，现代量子理论的奠基人之一，1932 年获诺贝尔物理学奖）的测不准原理，即微小粒子如电子的位置和动量（质量 \times 速度）不能同时确定，由于电子是微

小粒子，所以说电子某一时刻的准确位置是无法确定的。即使是最简单的氢原子的电子位置也不能够精确地确定，因此通常使用电子云密度分布来描述氢原子的核外电子的位置（图 1-4）。氢原子的最高电子云密度处在半径约为 0.05nm （纳米）

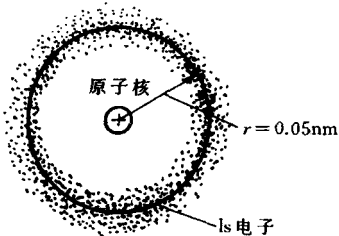


图 1-4 氢原子核外电子云示意图

的轨道上，这正好是波尔模型中氢原子的半径。

二、原子核外电子的量子数

现代原子理论指出，原子核外电子围绕其核运动时，其能量不能仅仅由一个主量子数来描述，而应该由四个量子数来确定：

主量子数 n 、角量子数 l 、磁量子数 m_l 和电子自旋量子数 m_s 。

1. 主量子数 n

主量子数与波尔方程式 (1-1) 中的 n 是一致的。它所代表的是电子的主能量级别，可想象为在原子核外的一个壳层，在这个壳层中找到具有能级 n 的电子的几率很高。 n 为一个正整数，数值为 $1 \sim 7$ ，其数值越大，则表示壳层距原子核越远。因此，一个电子的主量子数越大，则说明这个电子距原子核越远，当然这里指的是平均距离。由前面介绍我们可知，电子的主量子数越大，其能量也越高。

2. 角量子数 l

第二个量子数是角量子数 l 。它所代表的是在主能级中的次能级，同时也说明在这样一个次能级中找到电子的几率高。 l 值允许的范围， $l = 0, 1, 2, 3, \dots, (n - 1)$ 。 l 一般用字母 s, p, d 及 f 表示次能级，即

$$l = s, p, d \text{ 及 } f$$

一个电子的次能级如 s, p, d 及 f 也称其为轨道，例如，可称 s 或 p 次能级。轨道一词也可对应地描述原子中的次壳层，即在又一次壳层中某一电子或电子对的电子云的密度高。因此我们可以说某一原子的 s 或 p 次壳层。

3. 磁量子数 m_l

第三个量子数是磁量子数。它所描述的是某一电子云轨道在空间中伸展的方向，对电子的能量影响较小。它的值取决于角量子数 l 的值。 m_l 的取值范围由 $-l \sim +l$ 之间，其中包括 0。当 $l = 0$ 时， m_l 只有一个允许值，即 $m_l = 0$ 。当 $l = 1$ 时， m_l 有三个允许值，即 $m_l = 1, 0, -1$ 。一般地，磁量子数 m_l 有 $2l + 1$ 个允许值。

4. 电子自旋量子数 m_s

第四个量子数，即电子自旋量子数 m_s 。它所描述的是一个电子围绕其自身的轴线而旋转的两个不同的方向，即顺时针方向与逆时针方向旋转的两个方向，其值用 $+\frac{1}{2}$ 和 $-\frac{1}{2}$ 表示。自旋量

子数对一个电子的能量的影响是很小的。在一个轨道中可能同时有两个电子，但是它们的自旋方向必须相反。

在表 1-2 中列出了电子的 4 个量子数允许值（取值范围），根据包利（Pauli Wolf）不相容原理，任何电子不能同时具有 4 个相同的量子数。

表 1-2 电子的 4 个量子数允许值

n	主量子数	$n = 1, 2, 3, 4, \dots$	所有的正整数
l	角量子数	$l = 0, 1, 2, 3, \dots (n-1)$	
m_l	磁量子数	由 $-l \sim +l$ 包括 0	$2l + 1$
m_s	自旋量子数	$+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$	2

三、多电子原子的电子结构

上面我们以最简单的氢原子为例介绍了几个基本概念，而大多数元素比氢的结构要复杂，下面我们简略地介绍具有多个电子的原子的电子结构。

1. 主量子壳层的最大电子数

根据量子力学理论，多电子原子每一个主量子层所能容纳的电子数是有限的，每一主量子壳层中有一个最大的容纳电子数目，其值为 $2n^2$ ， n 为主量子数。例如，第一主量子壳层中最多只能有 2 个电子，第二层最多为 8 个电子，第三层为 18 个电子，第四层为 32 个电子等等。表 1-3 为每一主量子层能容纳的最大电子数。

表 1-3 每一主量子层能容纳的最大电子数

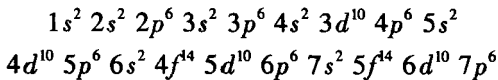
壳层数 n	最大电子数 $2n^2$	每一轨道中的最大电子数
1	$2 (1^2) = 2$	s^2
2	$2 (2^2) = 8$	$s^2 p^6$
3	$2 (3^2) = 18$	$s^2 p^6 d^{10}$
4	$2 (4^2) = 32$	$s^2 p^6 d^{10} f^{14}$
5	$2 (5^2) = 50$	$s^2 p^6 d^{10} f^{14} \dots$
6	$2 (6^2) = 72$	$s^2 p^6 \dots$
7	$2 (7^2) = 98$	$s^2 \dots$

2. 原子尺寸

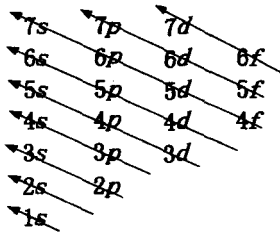
每个原子都可以看成一个近似的球，但其半径不是一个常数，它决定于其周围的环境。一般地，随着原子的主量子数增加，即核外电子壳层增加，原子的半径也增加，当然也有少数原子不服从这一规律。如在周期表中 1A 族元素，随壳层增加，其原子半径是增加的，Li ($n=2$) 的半径为 0.157nm，C ($n=6$) 的半径为 0.270nm。在元素周期表中，由 1A 碱元素到 8A 惰性气体元素，其原子半径一般是减小的。当然其中也有部分元素不服从这一规律。原子半径的大小是影响金属及合金中原子扩散的非常重要的因素。

3. 原子的电子结构

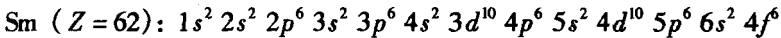
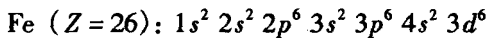
原子的电子结构主要是描述原子中电子在各运动轨道中的分布，按照传统的描述方法，首先是主量子数，其次是角量子数（即 s 、 p 、 d 、 f 轨道），同时在角量子数的右上角表明该轨道中的电子数。按照这样的规则，电子的填充轨道的顺序为：



为了简便记忆，可将电子填充顺序表示如下：



例如，铁原子 ($Z=26$) 的电子结构可写为：



注意，铁原子的 3d 壳层中电子是未填满的，正是由于 Fe 原子具有这一电子结构，才使其具有铁磁性。而对于稀土元素由于其 4f 壳层的电子未填满（即次外层电子轨道），导致稀土元素的

化学性质很相似。

并不是所有元素的电子都是按照上述规则排列的，其中有一些元素的电子分布与上述的规律是不完全相同的。例如铜 ($Z = 29$)，其外层电子的分布为 $3d^{10}4s^1$ 。如果按照前面所述的电子填充顺序，其外层电子的分布应为 $3d^94s^2$ ，而实际上为 $3d^{10}4s^1$ 。这种非规律的现象的原因，目前还不完全清楚。

实验证实，具有同一角量子数的电子，它们一般是尽可能地平行地“排列”。如在 d 轨道中有 5 个电子，则在每一个 d 轨道中将只排列一个电子，而且所有的电子自旋方向将相互平行，如图 1-5 电子在轨道中的排列形式所示。

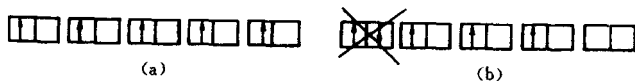


图 1-5 电子在轨道中的排列形式

(a) 正确排列；(b) 错误排列

4. 电子结构与化学活性

(1) 惰性气体

原子的化学性质主要决定于其最外层电子的活性。在所有原子中最稳定、活性最小的元素是惰性气体元素。如 He (外层电子分布为 $1s^2$) 以及其他惰性气体元素 (Ne, Ar, Kr, Xe 及 Rn)，它们的最外层电子轨道分布为： $s^2 p^6$ 是一种化学稳定性很高的电子结构，因为其外层电子壳层完全被电子充满。这一类元素就显示出相对高的惰性，即不易与其他原子发生化学反应。

(2) 元素的电正性与电负性

电正性是指原子释放电子而成为正离子或阳离子的性质。金属元素通常由于外层电子易于离开原子而形成正离子，因而具有电正性。原子所释放的电子数目多少就代表该原子的电正氧化数。某些元素具有多种氧化数。大多数氧化 (电正性) 元素处在元素周期表中的 1A 和 2A 族。

元素的电负性指在化学反应中获得电子而形成负离子或阴离子的能力。它所获得的电子数目的多少由负氧化数表示。大多数负电性元素处在元素周期表的 6A 和 7A 族。

在周期表中 4A 到 7A 族中的元素既可表现出电正性，也可表现出电负性。如碳、硅、锗、砷、锑及磷。这些元素在一些化学反应中具有正氧化数，此时表现出电正性；而在另一些化学反应中具有负氧化数，此时表现出电负性。

第四节 原子及分子键的类型

前面所讨论的都是单个原子的情况，而在自然界中，特别是固体材料都是多原子体系，它们之间将会产生相互作用，即原子与原子之间产生相互作用，形成所谓的化学键。原子间化学键的产生是由原子间的作用力所形成的，可分为三种。

(1) 离子键：一个原子的电子转给另一个原子形成离子，而由这种原子力所形成的键称为离子键。这种结合力即为库仑力（正负离子相互吸引），这种键的结合力相对较大且无方向性。

(2) 共价键：由共同具有共用电子对而将原子结合在一起的键称为共价键，由于是两原子共有电子，使得该类键具有一定的方向性。

(3) 金属键：原子间由共同享有电子而产生的力所形成的键称为金属键。这里两原子共同享有的电子是无方向性的。

另外，还有由于原子和分子的极化而产生的键。

(1) 永久极化键：由分子间的极性不同而形成的分子键称为永久极化键。这种极化是由于分子中电子云密度的不对称而产生的。

(2) 不稳定极化键：由于原子核外电子的不对称分布形成较弱的电极化而产生原子间较弱的结合力，这种结合力称为不稳定极化键。由于电子密度是随时间不断变化的，所以称其为不稳定极化键。

一、离子键

1. 离子键的产生

离子键一般是在具有高电正性的元素（金属的）与具有高电负性元素（非金属的）间产生。在离子化过程中，电子由电正性的金属原子转移到电负性的非金属原子中，而形成带正电荷的阳离子以及带负电荷的阴离子。以这种方式结合的原子键称为离子键。离子键的作用力是由带相反电荷的离子间静电或库仑力相吸引而产生的，因为这种结合可以降低离子的势能。

NaCl 是一个具有较高离子键的例子。在其形成 Na^+ 、 Cl^- 离子对的离子化过程中，钠原子贡献出其外层 $3s^1$ 的电子给氯原子的半填充的 $3p$ 轨道，从而形成一对 Na^+ 和 Cl^- 离子。图 1-6 所示为离子对的形成过程示意图。

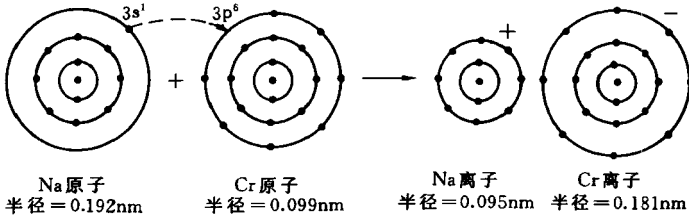


图 1-6 离子对的形成过程示意图

钠原子的原始半径为 0.192nm，离子化后钠离子的原始半径 0.095nm；氯原子的原始半径 0.099nm，离子化后成为阴离子的过程中其尺寸膨胀为 0.181nm。

在离子化过程中，由于钠原子外层电子减少而降低了其电子与质子的比例，使其尺寸减小。具有高正电荷的钠原子核将核外电子向核内吸引，从而导致钠原子在离子化过程中尺寸减小。相反，在离子化过程中氯原子由于得到钠原子提供的电子，使其电子/质子比增大，从而使其尺寸膨胀。

2. 离子对之间的作用力

考虑一对具有相反电荷的离子（例如 Na^+ 和 Cl^- 离子对），

它们由很远的距离 a 开始互相靠近，当离子靠在一起时，它们将由于库仑力相互吸引，即其中一个离子的核吸引另一离子的电子云，其作用相反。当离子更加靠近时，最终两离子的电子云将互相作用同时产生排斥力。只有当这吸引力与排斥力相等时，两离子之间的净力为零时，它们就保持一个平衡的分离距离，即离子间距 a_0 。图 1-7 示意地说明了具有相反电荷的两离子间的作用力与离子间距离的关系。

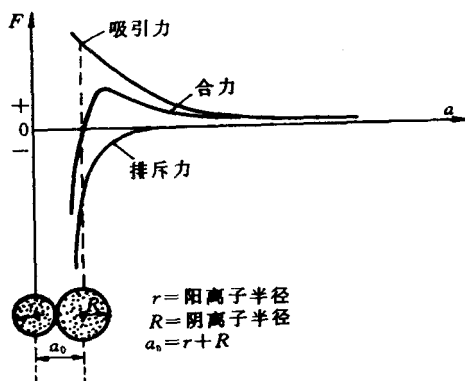


图 1-7 具有相反电荷的两离子间的作用力 F 与离子间距离 a 的关系

具有相反电荷的离子对间的净力等于它们间的吸引力与排斥力之和，即

$$F_{\text{净}} = F_{\text{吸引}} + F_{\text{排斥}} \quad (1-2)$$

离子间的吸引力为库仑力，如果假设离子为点电荷，则根据库仑定律有

$$F_{\text{吸引}} = -\frac{(Z_1 e)(Z_2 e)}{4 \pi \epsilon_0 a^2} = -\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4 \pi \epsilon_0 a^2} \quad (1-3)$$

式中 Z_1, Z_2 ——形成离子时被移走和加入的电子数；

e ——电子电荷；

a ——离子间距；

ϵ_0 ——真空中的介电常数, $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} \text{ C}^2/(\text{N} \cdot \text{m}^2)$ 。

由实验我们知道, 一个离子对间的排斥力与其离子间距 a 成反比, 其结果如下

$$F_{\text{排斥}} = -\frac{nb}{a^{n+1}} \quad (1-4)$$

式中 a 为离子间距; b 及 n 为常数; n 的值通常为 $7 \sim 9$, NaCl 取 9。将式 (1-3) 和式 (1-4) 代入式 (1-2) 可得出两离子间的净力

$$F_{\text{净}} = -\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4 \pi \epsilon_0 a^2} - \frac{nb}{a^{n+1}} \quad (1-5)$$

3. 离子对的能量

具有相反电荷的两个离子间 (如 $\text{Na}^+ \text{Cl}^-$) 的净势能 E , 等于吸引力和排斥力相关的能量的和

$$E_{\text{净}} = -\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4 \pi \epsilon_0 a} - \frac{nb}{a^n} \quad (1-6)$$

吸引能 排斥能

在式 (1-6) 中吸引能这一项, 代表当离子相互靠近时所释放的能量, 其值为负是因为 $(+Z_1)$ 、 $(-Z_2)$ 的结果。式 (1-6) 中排斥能一项, 代表离子靠近时所吸收的能量, 其值为正。吸引能与排斥能的和即为净能量和, 该能量值当离子处于平衡位置时最小。图 1-8 给出了离子对间的三种能量 E 与离子离子间距离 a 的关系示意图, 从图中可看出, 当能量最小时, 离子间的合力为零。

4. 离子固体中离子的分布

到目前为止, 我们介绍了离子对间的离子键。那么当离子在空间堆积在一起形成离子固体时, 其离子的结合情况如何呢? 下面我们简单地介绍离子固体在三维空间的离子结合情况。由于单个离子的电荷分布可近似地认为是球形对称的, 即具有其特征半径。正如前面讲过, 阳离子的半径小于其原子的半径而阴离子的