

972136

• 高等学校教学用书 •

TG113.22  
1037E2

冶金  
工业  
出版社

# 金属材料物理性能

(修订版)

GAODENG XUEXIAO JIAOXUE YONGSHU



冶金工业出版社

高 等 学 校 教 学 用 书

# 金属材料物理性能

(修订版)

北京科技大学 王润 主编

冶金工业出版社

(京) 新登字036号

高等学校教学用书  
**金属材料物理性能**  
(修订版)

北京科技大学 王润 主编

\*  
冶金工业出版社出版

(北京北河沿大街嵩祝院北巷39号)

新华书店总店科技发行所发行

冶金工业出版社印刷厂印刷

\*  
787×1092 1/16 印张 13.75 字数 324 千字  
1993年 10 月第一版 1993年 10 月第一次印刷

印数00, 001~ 0, 500册

ISBN 7-5024-1211-5

TG·161(课) 定价 6.55元

## 再 版 说 明

本书自1985年出版以来，经三次印刷，受到有关高校的欢迎，并获得1991年北京科技大学优秀教材一等奖和1991年第二届全国优秀教材优秀奖。为使本书更好地为高校有关专业的教学服务，便于有关科研及生产技术人员参阅，我们征求了有关教师的意见，对内容作了部分修改。这次修改旨在使本书更适合工科有关专业的课程教学要求，着重阐述基本概念，加强内容的系统性和完整性，并在各章增加了思考题。本书仍由杨国斌、周寿增、马德青、夏守余诸同志按原分工修改各章。主编王润同志对全书作了进一步修订并重写了绪论。本书经东北工学院谭延昌、中南工业大学王明朴、武汉钢铁学院宋亦王三位同志审阅。衷心感谢广大读者对本书的支持、鼓励和批评指导。

编 者  
1992年10月

EAC5713

## 前　　言

本书是根据金属材料与热处理专业“金属材料物理性能”课程教学大纲的要求，在北京钢铁学院近年来编写讲义的基础上改编而成的。为使本书适应教学要求，并考虑到可供有关工程技术人员参考，在编写过程中对原讲义的内容作了较大的删减、增补和调整。

金属材料类专业在学习金属学的基础上，还要学习“金属材料力学性能”、“金属材料物理性能”和“金属的腐蚀和保护”三门课程。“金属材料物理性能”是作为功能材料和其他金属材料的基础理论而设立的。由于本专业还单独设有“物理性能试验与研究方法”课程，因此本书不涉及测量方法，而重点讨论材料物理性能的本质与意义以及它与成分、组织之间的关系。

思考题与作业题由讲课教师在讲课过程中根据学时和专业要求，随时向学生提出。

本书第一、二章由杨国斌同志编写，绪言、第三四章由周寿增同志编写，第五章由马德青同志编写，第六章由夏守余同志编写，全书由王润同志担任主编，东北工学院何开元同志审阅。

由于编者水平所限，时间仓促，书中不足与错误之处在所难免，殷切希望同志们批评指正。

编　者  
1984年4月

# 目 录

<b>结论</b> .....	1
<b>第一章 金属电子论概要</b> .....	4
第一节 原子的电子结构.....	4
第二节 经典自由电子论与量子自由电子论.....	11
第三节 能带理论.....	20
<b>第二章 电学性能</b> .....	29
第一节 固体电性概述.....	29
第二节 金属材料的导电性.....	34
第三节 热电性.....	51
<b>第三章 铁磁学基础</b> .....	54
第一节 磁学基本量与单位.....	54
第二节 原子磁性.....	56
第三节 物质的磁性.....	60
第四节 铁磁体的自发磁化.....	65
第五节 铁磁体中的能量.....	73
第六节 瞬变与磁畴结构.....	79
第七节 技术磁化与反磁化.....	84
附 录.....	89
<b>第四章 磁学性能</b> .....	91
第一节 饱和磁化强度与饱和磁感应强度.....	91
第二节 居里温度.....	95
第三节 磁化率与磁导率.....	98
第四节 剩磁.....	101
第五节 矫顽力.....	103
第六节 磁能积.....	110
第七节 铁磁体的损耗.....	111
<b>第五章 热学性能</b> .....	119
第一节 金属的热容.....	119
第二节 材料的热膨胀.....	135
第三节 热膨胀的反常现象.....	151
第四节 金属的导热性.....	162
<b>第六章 弹性及滞弹性</b> .....	172
第一节 虎克定律.....	172

第二节 金属弹性的物理本质	175
第三节 金属的滞弹性	181
第四节 内耗产生的机制与高阻尼合金	192
第五节 弹性模量的反常变化	201
参考文献	210

## 绪 论

对金属材料物理性能的研究是在近代工业及科学技术中发展起来的，但人类对电、磁、热、弹性等物理现象的观察研究却有着悠久的历史。我国在西周时代（约公元前1066年～前771年）的青铜器铭文中就出现了“电”字。东汉时哲学家王充在其著作“论衡”中曾讲到“顿牟掇芥，磁石引针，皆以其真似，不假他类。他类肖似，不能掇取者，何也？气性殊异，不能相感动也。”这里描述了琥珀（顿牟）吸引芥子的静电现象和磁石引针的磁学现象，并说明性质（气性）不同则不能相互感应。北宋沈括著“梦溪笔谈”中记述“雷火自窗间出，……其漆器银扣者，银悉熔流在地，漆器曾不焦灼。有一宝刀，极坚固，就刀室中熔为汁，而室亦俨然。”这里所描述的是落雷对地面放电过程中，导电体（金属银扣和宝刀）通过强大电流而熔化，而绝缘体（漆器和刀鞘）因不导电而未被毁坏。关于利用磁性作指南仪的方法在北宋曾公亮等编著的“武经总要”中记载：“以薄铁叶剪裁，长二寸阔五分，首尾锐如鱼形，置炭火中烧之，候通赤，以铁铃铃鱼首出火，以尾正对子位，蘸水盆中，没尾数分则止。”这种方法符合科学原理，即利用淬火和地磁场热处理提高磁性，利用锐长条形减小退磁因数和提高指向精度，作成了指南针。指南针罗盘是我国古代的一个重大发明，对世界文明作出了贡献。意大利人马可·波罗(1254～1324)曾将中国罗盘带回国。人类从对电、磁等物理现象的观察研究到广泛地利用它们，作为材料的性能，经历了漫长的时间。18世纪下半叶到19世纪欧洲科学家们（如富兰克林、库伦、奥斯特、高斯、法拉第、安培、欧姆、伏特、韦伯、赫兹、洛伦兹、居里等）对物理性质作了大量的试验研究，提出了一些假说和定律（如欧姆定律、电磁感应定律等），并逐步探索其应用。到19世纪中叶，利用物理性质作成的电报机、电话、电机等陆续问世。这些重大科技成就强劲地推动了工业发展和社会进步。工业的发展，特别是电器工业的发展要求金属材料必须具备适用的物理性质，这些性质从其所发挥的作用角度讲，称为物理性能。随着现代科学技术的发展，尤其是信息、电子、计算机、能源、航空航天技术的发展，材料物理性能的研究愈来愈广泛深入、系统，形成了一个分支学科。金属材料物理性能是金属材料科学与物理学及物理化学结合而成的一门交叉学科，在我国这门课程始于本世纪50年代，最初使用的是苏联李夫舍茨教授编著的教科书中译本，以后在我们多年教学实践中，结合我国教学及科研的具体情况，在自编讲义的基础上逐步形成了这本教材。

纯金属和以金属元素为基体的合金统称为金属材料。金属材料是材料中的一大类，是人类社会和当代科学技术发展的重要物质基础之一。

“金属材料科学与工程”是一门涉及金属材料的组成、结构、性能、生产与应用的科学。金属材料的使用性能通常包括力学性能（如硬度、强度、塑性、韧性和耐磨性等），物理性能（如磁性、弹性与滞弹性、热学性能和电学性能等）和化学性能（如抗氧化性能和耐腐蚀性能等）。在实际使用时，通常仅侧重应用其某一方面的性能，但有时也要求较高的综合性能，即既要求较高的力学性能，又要求一定的物理性能和化学性能。凡在使用时，侧重使用其力学性能的材料，称为结构材料；侧重使用其特殊物理性能的材料，称为

功能材料。换句话说，凡是具有特殊物理性能的材料均称为功能材料。

功能材料具有能量及信息的转换、存贮和输运的特殊功能。它是能源、信息科学技术的物质基础。在电器工业、仪表工业、计算技术、电子技术、自动化技术、航空与航天技术和生物工程等现代科学技术中得到越来越广泛的应用。

金属材料物理性能课程的主要内容有二：第一是讨论物理性能与电子组态、原子结构之间的关系，以便了解材料的物理性能的本质与意义；第二是讨论材料的物理性能与材料的成分、组织结构、制造工艺及环境之间的关系和它的应用。

研究金属材料的物理性能具有重要意义。首先，它是制造及发展金属功能材料（精密合金）的基础。为了提高金属功能材料的质量或探索具有优良性能的新材料都必须了解掌握金属物理的规律，不断深入对规律的认识才能作出创新的成果。再者，对结构材料的制造和研究来说，了解物理性能的规律也是必不可少的内容。现代工业和科学技术对结构材料不但要求具备优良的力学性能，而且还必须具有合适的物理性能，对性能要求的综合性愈来愈多。物理性能与力学性能以及化学性能之间相互关联，要求我们对性能必须有全面综合的认识，才能发展具有实用价值的金属材料。此外，某些物理性质对金属材料的结构、组织及相变等可以作出灵敏确切的反映，因此，可以通过研究物理性质的变化来探讨金属内部的微观情况，这是材料科学中的一个重要研究方法。

金属材料物理性能，无论电、磁、热、弹等各种性能，归根结底都是组成材料的原子及其电子运动的表现。例如，电学性能从根本上说是原子集合体中外层电子在运动中呈现出的一种现象；磁性主要是电子循轨运动及自旋运动的表现；热学性质及弹性基本上是原子间相互作用及热运动的表现等等。因此，研究物理性能需要了解原子及电子运动的一般规律。一般规律在不同的具体材料和外界条件下常有不同的表现。各种金属材料的物理性能千差万别，使用条件各式各样，因此在研究物理性能时，必须结合具体的材料和条件运用一般规律才能得出正确的理解。我们应当掌握好一般与个别之间的辩证关系。

在金属材料中，原子之间、原子核与电子之间、众多电子之间以及各种物理性能在外界条件作用下的变化过程中，存在着相互制约的矛盾因素。例如，原子之间既有引力也有斥力，电子的运动受到离子场的制约，铁磁体中存在着交换能、退磁场能、各向异性能、磁弾性能等既相互联系又相互矛盾的因素。存在于统一体中的这些矛盾作用决定着物理性能及其变化过程。各种物理性能各由其特有的矛盾运动所决定，而性能变化方向由矛盾的主要方面所决定。当矛盾的两方面发生转化时，物理性能就相应发生转折性变化。具体例子将在以后各章中经常见到，我们应注意运用好矛盾分析的方法。

金属材料的物理性能决定于材料的成分及组织，按照它们之间的关系，可将物理性能分为两大类：非组织敏感性能与组织敏感性能。非组织敏感性能又称内禀特性，如居里点、饱和磁化强度、热膨胀系数、弹性模量等。这类性能主要决定于材料的成分，在成分一定的情况下，一般不会因组织的改变而变化，但如果组织的变化引起了材料内部（如各相）成分的变化，则这类性能也将变化。组织敏感性能指那些不但决定于成分，而且显著地依组织状态而变化的性能，如电阻率、磁导率、矫顽力、热导率、内耗等。这类性能在成分不变的情况下，会随着材料组织结构的改变而发生明显的变化。但是，材料可能出现的组织状态还是以成分为依据的（内因），成分决定可能出现的组织及其变化。因此，不能认为组织敏感的性能与成分无关，不能绝对化。组织敏感性能与非组织敏感性能既有区别

又密切关联，如属于组织敏感性能的矫顽力、磁导率与属于非组织敏感性能的磁化强度密切相关。区分这两类性能有助于结合具体情况分析影响某种性能的主要因素，以便采取措施加以调控，这对设计材料成分及制定生产工艺、改善性能和探索新材料均有重要意义。

材料的物理性能总是随着实验与使用环境条件而变化的。这些环境条件包括温度、外力、磁场、电场、辐射和化学介质等。在研究材料物理性能时，应研究在给定环境条件下的变化过程，如导电过程，磁化过程，施外力的变化过程和加温的变化过程等等。材料的物理性能正是在与外界相互作用中，在运动过程中表现出来的。没有运动就没有性能。各种外部条件是运动和变化的外因，而由金属材料的成分和组织结构所确定的内在矛盾是内因，是变化的根据，外因通过内因起作用。如外加电场使电子运动得到定向加速，外加磁场使原子磁矩改变方向，加热使原子热运动加剧等等。不同的材料各有不同的内部结构，不同的内在因素。在同样的外因下，如果内因不同，则运动过程不同，所表现出的性能也不同。例如，在同样的电场下，导体、半导体与绝缘体各有不同的表现；在同样的磁场下，铁磁体、顺磁体与抗磁体各有不同的表现等，显示出不同的材料具有不同的性能。因此，我们应持运动的观点、变化的观点，理解内因和外因的作用，掌握性能与外部环境之间的相互关系，即用辩证的观点来研究材料的物理性能。

研究金属材料物理性能的基本途径是科学实验。通过科学实验得出各种物理性能在选定的各种成分、结构、组织状态以及外界环境下的数据。然后，综合分析实验数据找出它们之间的联系及规律，进而运用基本原理探讨其机理及本质。这正是从实践到理论的认识过程。实验是基础，因此设计好实验方案十分重要。设计方案要运用已有知识采取有效的实验方法及步骤，避免盲目性，以得到最需要的可靠数据。实验数据准确可靠，才有可能得出合乎实际的规律和深入的认识。实验数据中常常会有误差，而且表现的是现象还不是本质，简单地罗列实验数据，尚不能得出对物理性能的系统深入的认识，还必须经过思维加工，去粗取精，去伪存真，找出规律，才能取得比较完整的认识。随着对物理性能本质及其变化规律的深入了解，大量实验数据的积累和电子计算技术的发展，性能设计的技术正在兴起。可以根据材料的成分、制备工艺及使用环境预测性能；也可以依照性能要求对成分、工艺作出设计，它是材料科学与工程中正在形成的先进技术。然而，性能设计的基础仍然是实验工作，况且理论设计是否正确仍要靠实验加以证实。我们应以实事求是的科学态度来学习本课程。

# 第一章 金属电子论概要

金属电子论亦称金属态理论，它从单个原子结构出发研究金属原子集合体中电子的能量状态，并用它来解释金属及合金的结构与性质，包括金属材料的电、磁、热、弹等物理性能。早期电子论主要涉及金属的导电性及导热性，后来发展成为解释金属态及一切固体许多重要特性的理论基础。电子理论的发展经历了三个阶段，即经典自由电子论、量子自由电子论和能带论。经典自由电子论认为金属中的价电子是完全自由的，并服从经典力学规律。量子自由电子论也认为金属中价电子完全自由，但服从量子力学规律。能带论则考虑到点阵周期场的作用，并用量子力学观点处理问题。本章概要介绍金属电子论的一些基本物理概念及有关情况，以便为以后各章提供必要的理论基础。

## 第一节 原子的电子结构

按卢瑟福（Rutherford）模型，自由原子是由带正电荷的原子核和围绕它的电子云所构成。各种元素原子的电子数等于周期表中元素的原子序数。电子带负电荷（ $-e$ ），电子基本电荷为 $1.6 \times 10^{-19}$ C（库仑），电子质量为 $9.11 \times 10^{-31}$ kg。原子核由多种基本粒子组成，带正电荷。在一个原子序数为Z的原子中，原子核的正电荷等于 $+Ze$ ，正好和Z个电子电荷电量 $-Ze$ 绝对值相等，但符号相反，所以孤立的原子是电中性的。原子核的质量比电子大得多，但原子核的直径（约 $10^{-15}$ m）与包括电子云在内的整个原子的直径（约 $10^{-10}$ m）相比是很小的。原子核外的所有电子都在不停地运动着，下面介绍电子的运动规律及其在原子核外的分布概况。

### 一、量子数的概念

电子永远处于运动之中，没有绝对静止的电子。电子在运动中既表现出粒子性，又有波动性。电子在原子核外很小的空间（ $10^{-10}$ m）内作高速（近于光速）运动，不可能同时准确地测出一个电子的动量和位置（海森堡测不准原理），用统计学方法可以认识电子在原子中某处出现的几率。每个电子具有一定的运动状态和能量，各个电子的运动状态各不相同。电子的运动状态不同则能量不同，但能量的差别不是连续的，而是量子化的。电子在原子核周围运动按其能量不同分成不同能级，分布在不同的轨道层次中。电子运行的能级层次可用四个量子数表示出来，即主量子数n、角量子数l、磁量子数m<sub>l</sub>及自旋量子数m<sub>s</sub>，分述如下。

1. 主量子数n n是电子能级的一个编号，n值愈大表示电子能量愈大，电子距核的平均距离也愈大。一般说主量子数n表示电子在空间运动所占的有效体积。n的值都是正整数，可以由1到∞。n=1表示离核最近能量最低的主能级层；n=2表示第二个主能级层，是能量次低并离核次近的主能级层；n=3,4……等等依次类推。主量子数常用拉丁字母K、L、M、N……表示，即n=1的主层称为K层，n=2的称L层，n=3的称M层……等等。

2. 角量子数l 每个主能级层n可有一个或几个分层，每个分层用角量子数l来标志，

亦称副量子数。量子数 $l$ 是电子角动量的量度，它代表电子运行轨道的形状。角量子数的值可以是由0、1、2一直到 $n-1$ 的正整数。例如，当 $n=1$ 时， $l$ 的允许最大值是 $l=n-1=0$ ，于是 $K$ 层（第一主层）只有 $l=0$ 的一个分层。当 $n=2$ 时， $l$ 可以有两个值，即 $l=0$ 和 $l=1$ ，即 $L$ 层（第二主层）有两个分层。 $n=3$ 时为 $M$ 层（第三主层），其 $l$ 值有3个，即0、1、2； $n=4$ 时 $l$ 值有4个……余类推，由此可见分层的数目就等于 $n$ 的值。将 $l=0、1、2、3$ 的状态分别称为 $s$ 、 $p$ 、 $d$ 、 $f$ 状态。这样第一主层（ $K$ ）只能有一个分层 $s$ 态；第二主层（ $L$ ）有两个分层，即 $s$ 态和 $p$ 态；第三主层（ $M$ ）有三个分层，即 $s$ 态、 $p$ 态和 $d$ 态……余类推。用 $n$ 和 $l$ 两个量子数可以标出电子运行轨道在第几主层中的第几分层，例如 $n=3$ ， $l=1$ 可写成 $3p$ ，表示第三主层中的第二分层，等等。

3. 磁量子数 $m_l$  在以角量子数 $l$ 标示的分层中，还包含着一个或几个不同的电子运行轨道，用磁量子数 $m_l$ 来标志（磁量子数的本来含义是指原子光谱某一条谱线在磁场中分裂出新的谱线的系数）。磁量子数表示电子运行轨道在空间的伸展方向。一个分层中有几个允许的磁量子数，这个分层里就有几个不同方向的电子运行轨道数。磁量子数的值是从 $l$ 到 $-l$ 的所有整数值（包括0）。例如当 $l=0$ 时，只允许有一个 $m_l$ 值，即 $m_l=0$ ，也就是说， $s$ 分层只有一个电子运行轨道。 $l=1$ 时（即 $p$ 分层），其 $m_l$ 值有 $+1, 0, -1$ ，即 $p$ 分层中有三个电子运行轨道。如此类推，在 $l=2$ 的 $d$ 分层中有五个轨道（ $m_l=+2, +1, 0, -1, -2$ ）；在 $l=3$ 的 $f$ 分层中有七个轨道（ $m_l=+3, +2, +1, 0, -1, -2, -3$ ）等等。用 $n$ 、 $l$ 、 $m_l$ 三个量子数可以标出一个特定的电子运行轨道，例如当 $n=3$ ， $l=1$ ，和 $m_l=0$ 时代表 $M$ 层（第三主层）的 $p$ 分层（第二分层）里的3个电子运行轨道之中 $m_l=0$ 的那一条运行轨道。

4. 自旋量子数 $m_s$  电子除以极高速度围绕原子核的运动外，还有自旋运动。电子有两种不同方向的自旋，即顺时针方向和逆时针方向的自旋。因此自旋量子数有两个值，即 $+\frac{1}{2}$ 和 $-\frac{1}{2}$ 。每个电子运行轨道可以有正自旋和负自旋两种状态。通常用向上和向下的箭头来表示，即↑代表正方向自旋，↓代表负方向自旋。

上述四个量子数 $n$ 、 $l$ 、 $m_l$ 和 $m_s$ 可以确定电子是在哪条轨道上运行及其自旋方向。如 $n=1$ ， $l=0$ ， $m_l=0$ ， $m_s=+\frac{1}{2}$ 表示在第一主层（ $1s$ ）中正自旋的那个电子运动状态。

而 $n=1$ ， $l=0$ ， $m_l=0$ ， $m_s=-\frac{1}{2}$ 表示在第一主层中负自旋的那个电子运动状态。又如， $n=2$ ， $l=1$ ， $m_l=-1$ ， $m_s=+\frac{1}{2}$ 表示在第二主层的第二分层中磁量子数 $m_l$ 为 $-1$ 的那条运行轨道中正自旋的电子运动状态。按照泡利（Pauli）不相容原理，在一个原子中不可能有运动状态完全相同的两个电子。也就是说，在任何一个原子中不允许两个电子具有同一套（4个）量子数。在任一电子运行轨道中可以容纳两个电子，但这两个电子的自旋方向必须是相反的。这样，我们可以推算出每一主层中可容纳的最多电子数。例如，主量子数 $n=1$ 时（ $K$ 层）， $l$ 只能是 $n-1=0$ ，因此 $K$ 层轨道总数为1，每个轨道可容纳正负自旋两个电子，故其可容纳的最多电子数为2。当 $n=2$ 时（ $L$ 层）， $l$ 量子数可以等于0和1，即有两个分层，第一分层的 $m_l$ 量子数只能是0，第二分层的 $m_l$ 量子数可以是 $1, 0, -1$ ，加在

一起共有四个轨道，每个轨道容纳正负自旋的二个电子，故总数为8个电子。余类推，可以得出主层轨道总数为 $n^2$ ，而可容纳的最多电子总数是 $2n^2$ 。

## 二、原子中电子的排布与元素周期表

前面用四个量子数描述了原子中各种可能的电子状态，下面介绍在各元素的原子中，核外电子是怎样排布的。它们的排布遵守下列原则。

第一是能量最低原则。原子核外的电子是按能级高低而分层分布的，在同一电子主层中，电子的能级依 $s$ 、 $p$ 、 $d$ 、 $f$ 的次序增大。在稳定态时，电子总是按能量最低的状态分布。原子中电子的排布，将从能量最低的 $1s$ 轨道开始，然后是 $2s$ 、 $2p$ ……，按照每个轨道中只能容纳自旋方向相反的两个电子的原则，依次排布到能级逐步增高的轨道中，如表1-1所示。

表 1-1 第1、2、3周期元素的电子层结构

	1s		
H	↑		$1s^1$
He	↑↓	$2s$	$1s^2$
Li	↑↓	↑	$1s^2$ $2s^1$
Be	↑↓	↑↓	$1s^2$ $2s^2$
B	↑↓	↑↓	$1s^2$ $2s^2$ $2p^1$
C	↑↓	↑↓	$1s^2$ $2s^2$ $2p^2$
N	↑↓	↑↓	$1s^2$ $2s^2$ $2p^3$
O	↑↓	↑↓	$1s^2$ $2s^2$ $2p^4$
F	↑↓	↑↓	$1s^2$ $2s^2$ $2p^5$
Ne	↑↓	↑↓	$1s^2$ $2s^2$ $2p^6$
Na	↑↓	↑↓	$1s^2$ $2s^2$ $2p^6$ $3s^1$
Mg	↑↓	↑↓	$1s^2$ $2s^2$ $2p^6$ $3s^2$
Al	↑↓	↑↓	$1s^2$ $2s^2$ $2p^6$ $3s^2$ $3p^1$
Si	↑↓	↑↓	$1s^2$ $2s^2$ $2p^6$ $3s^2$ $3p^2$
P	↑↓	↑↓	$1s^2$ $2s^2$ $2p^6$ $3s^2$ $3p^3$
S	↑↓	↑↓	$1s^2$ $2s^2$ $2p^6$ $3s^2$ $3p^4$
Cl	↑↓	↑↓	$1s^2$ $2s^2$ $2p^6$ $3s^2$ $3p^5$
Ar	↑↓	↑↓	$1s^2$ $2s^2$ $2p^6$ $3s^2$ $3p^6$

第二是最外轨道原则〔洪特(Hund)规则〕。在主量子数和角量子数确定的几个电子运行轨道(如三个 $p$ 轨道，五个 $d$ 轨道，七个 $f$ 轨道，称为等价轨道)中，电子先分占不同的轨道，而且自旋方向相同，然后才能排入自旋方向相反的电子。参照表1-1，如碳(C)原子共有6个电子，电子式为 $1s^2 2s^2 2p^2$ ，表示在 $1s$ 轨道中有2个电子(自旋方向相反)，在 $2s$ 中有2个电子(自旋方向相反)，余下的2个电子占据在 $2p$ 的三个可能的轨道中的二个中，自旋方向相同。氮(N)原子共有7个电子，电子式为 $1s^2 2s^2 3p^3$ ，表示 $1s$ 有2个电子， $2s$ 也有2个，余下3个电子分布在 $2p$ 的三个轨道中，自旋方向相同。氧(O)原子有8个电子，则在 $2p$ 层的三个轨道中有4个电子，其中二个轨道中各有一个电子，另一个轨道中有两个自旋方向相反而成对的电子。量子力学从理论上证明了这样的排布方式可以使原子的能量保持最低。因为当一个轨道中已有一个电子时，另一个电子要继续填入并和前一个电子成对，就必须克服它们之间的相互排斥作用，所需要的能最称为电子成对能。因

此电子成单地分别填入等价轨道有利于体系的能量降低。作为洪特规则的特例，对于角量子数相同的轨道，当电子层结构为全充满、半充满或全空的状态是比较稳定的。全充满的情况有 $p^6$ （即在 $p$ 次层充满六个电子）， $d^{10}$ 、 $f^{14}$ ；半充满的情况有 $p^3$ 、 $d^5$ 、 $f^7$ ；全空的情况是 $p^0$ 、 $d^0$ 、 $f^0$ 。

影响电子排布情况的还有屏蔽效应和穿透效应。在多电子原子中，不但有原子核对电子的吸引作用，而且还有电子与电子之间的相互排斥。内层电子对外层电子的排斥，相当于核电荷对外层电子引力的减弱，这种现象称为内层电子对外层电子的屏蔽作用。由于这种屏蔽作用，使同一主层中不同分层的能量大小顺序为 $ns < np < nd < nf$ 。与屏蔽作用具有类似含义的另一种作用称为穿透作用。例如各主层中的 $s$ 电子对同层其他能态电子有较大的屏蔽作用，表明它靠原子核近，或有穿透到内部空间而更靠近核的情况，称为穿透。例如 $4s$ 电子由于穿透作用，使它的能量不仅低于 $4p$ ，而且还略低于 $3d$ ，造成所谓“能级交错”现象，即 $4s < 3d < 4p$ ，同样原因造成 $5s < 4d < 5p$ ， $6s < 4f < 5d < 6p$ 。

上述原则与实验归纳结果一致，各电子运行轨道的能级高低情况示意于图1-1，图中每一圆圈代表一个轨道，由下而上各轨道的能级依次增高。电子填入轨道的顺序示意如图1-2。

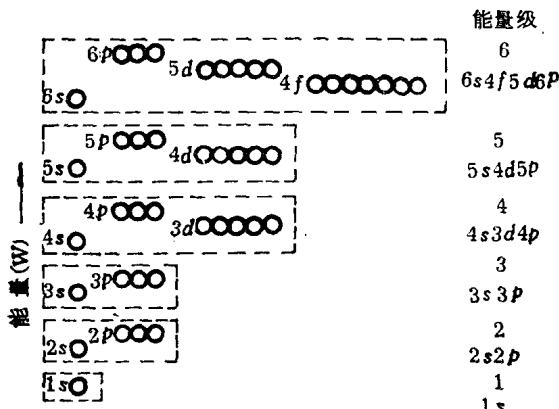


图 1-1 核外电子近似能级示意图

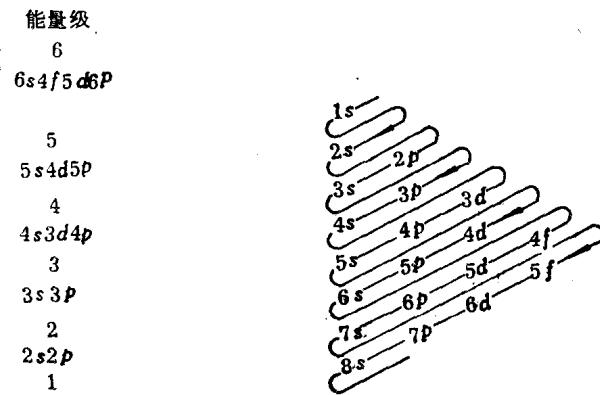


图 1-2 电子填入量子轨道的顺序

各种元素原子所具有的电子总数不同，这些电子按上述原则由低能级向高能级逐个分布，形成不同的电子层结构。各种元素的电子层结构与元素在周期表中的位置密切相关，元素性质的周期性正是由于原子的电子层结构存在周期性的缘故。表1-2列出了周期表中各元素原子的电子层结构。表中第一周期只有氢和氦两个元素。H原子只有一个电子，分布在能级最低最稳定的 $1s$ 轨道。 $\text{He}$ 原子有两个电子分布在 $1s$ 轨道，这两个电子的自旋方向相反，电子层结构为 $1s^2$ ，这样 $K$ 主层( $n=1$ )已填满了电子，故 $\text{He}$ 是惰性气体。第二周期有8个元素。开始的元素锂(Li)有3个电子，其中两个分布在 $K$ 层，第三个电子开始填入 $n=2$ 的 $L$ 层。由Li到Ne电子依次填入 $2s$ 、 $2p$ 轨道，到Ne处 $L$ 层已填满8个电子，而且每个轨道中电子正负自旋已配对，成为稳定的电子排布，故Ne是惰性气体，其电子层结构为 $1s^2 2s^2 2p^6$ 。在第三周期从Na到Ar，其 $K$ 、 $L$ 两层已填满，电子依次填入 $n=3$ 的 $M$ 层中的 $3s$ 、 $3p$ 轨道，最后一个元素Ar也是惰性气体。第四周期中各元素的原子有四个电子层，电子按 $4s$ 、 $3d$ 、 $4p$ 的次序填入。第四周期中的第一个元素K的第一个电子不是填在 $3d$ 轨

表 1-2 原子的电子层结构

周 期	原 子 序 数	元 素 符 号	电 子 层															
			K		L		M			N			O			P		
			1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p
1	1	H	1															
2	2	He	2	1														
	3	Li	2	2														
	4	Be	2	2														
	5	B	2	2	1													
	6	C	2	2	2													
	7	N	2	2	3													
	8	O	2	2	4													
	9	F	2	2	5													
3	10	Ne	2	2	6													
	11	Na	2	2	6	1												
	12	Mg	2	2	6	2												
	13	Al	2	2	6	2	1											
	14	Si	2	2	6	2	2											
	15	P	2	2	6	2	3											
	16	S	2	2	6	2	4											
	17	Cl	2	2	6	2	5											
4	18	Ar	2	2	6	2	6											
	19	K	2	2	6	2	6	1										
	20	Ca	2	2	6	2	6	2										
	21	Sc	2	2	6	2	6	1										
	22	Ti	2	2	6	2	6	2										
	23	V	2	2	6	2	6	3										
	24	Cr	2	2	6	2	6	5										
	25	Mn	2	2	6	2	6	5										
	26	Fe	2	2	6	2	6	6										
	27	Co	2	2	6	2	6	7										
	28	Ni	2	2	6	2	6	8										
	29	Cu	2	2	6	2	6	10										
	30	Zn	2	2	6	2	6	10										
	31	Ca	2	2	6	2	6	10	2	1								
	32	Ce	2	2	6	2	6	10	2	2								
	33	As	2	2	6	2	6	10	2	3								
	34	Se	2	2	6	2	6	10	2	4								
	35	Br	2	2	6	2	6	10	2	5								
	36	Kr	2	2	6	2	6	10	2	6								

续表 1-2

周 期	原 子 序 数	元 素 符 号	电 子 层																		
			K		L		M			N				O			P	Q			
			1s	2s	2p		3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	7s
5	37	Rb	2	2	6		2	6	10	2	6			1							
	38	Sr	2	2	6		2	6	10	2	6			2							
	39	Y	2	2	6		2	6	10	2	6	1		2							
	40	Zr	2	2	6		2	6	10	2	6	2		2							
	41	Nb	2	2	6		2	6	10	2	6	4		1							
	42	Mo	2	2	6		2	6	10	2	6	5		1							
	43	Tc	2	2	6		2	6	10	2	6	5		2							
	44	Ru	2	2	6		2	6	10	2	6	7		1							
	45	Rh	2	2	6		2	6	10	2	6	8		1							
	46	Pd	2	2	6		2	6	10	2	6	10									
	47	Ag	2	2	6		2	6	10	2	6	10		1							
	48	Cd	2	2	6		2	6	10	2	6	10		2							
	49	In	2	2	6		2	6	10	2	6	10		2	1						
	50	Sn	2	2	6		2	6	10	2	6	10		2	2						
	51	Sb	2	2	6		2	6	10	2	6	10		2	3						
	52	Te	2	2	6		2	6	10	2	6	10		2	4						
	53	I	2	2	6		2	6	10	2	6	10		2	5						
	54	Xe	2	2	6		2	6	10	2	6	10		2	6						
6	55	Cs	2	2	6		2	6	10	2	6	10		2	6		1				
	56	Ba	2	2	6		2	6	10	2	6	10		2	6		2				
	57	La	2	2	6		2	6	10	2	6	10		2	6	1	2				
	58	Ce	2	2	6		2	6	10	2	6	10	2	2	6		2				
	59	Pr	2	2	6		2	6	10	2	6	10	3	2	6		2				
	60	Nd	2	2	6		2	6	10	2	6	10	4	2	6		2				
	61	Pm	2	2	6		2	6	10	2	6	10	5	2	6		2				
	62	Sm	2	2	6		2	6	10	2	6	10	6	2	6		2				
	63	Eu	2	2	6		2	6	10	2	6	10	7	2	6		2				
	64	Ca	2	2	6		2	6	10	2	6	10	7	2	6	1	2				
	65	Tb	2	2	6		2	6	10	2	6	10	9	2	6		2				
	66	Dy	2	2	6		2	6	10	2	6	10	10	2	6		2				
	67	Hc	2	2	6		2	6	10	2	6	10	11	2	6		2				
	68	Er	2	2	6		2	6	10	2	6	10	12	2	6		2				
	69	Tm	2	2	6		2	6	10	2	6	10	13	2	6		2				
	70	Yb	2	2	6		2	6	10	2	6	10	14	2	6		2				
	71	Lu	2	2	6		2	6	10	2	6	10	14	2	6	1	2				

续表 1-2

周 期	原 子 序 数	元 素 符 号	电 子 层																	
			K		L		M			N				O			P	Q		
			1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	7s
6	72	Hf	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	2		2			
	73	Ta	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	3		2			
	74	W	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	4		2			
	75	Re	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	5		2			
	76	Os	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	6		2			
	77	Ir	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	7		2			
	78	Pt	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	9		1			
	79	Au	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		1			
	80	He	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2			
	81	Tl	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	1		
	82	Pb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	2		
	83	Bi	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	3		
	84	Po	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	4		
7	85	At	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	5		
	86	Rn	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6		
	87	Fr	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6	1	
	88	Ra	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6	2	
	89	Ac	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6	1	
	90	Th	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6	2	
	91	Pa	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	2	6	1	
	92	U	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	3	2	6	1	
	93	Np	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	4	2	6	1	
	94	Pu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	6	2	6	2	
	95	Am	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	7	2	6	2	
	96	Cm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	7	2	6	1	
	97	Bk	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	9	2	6	2	
	98	Cf	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	10	2	6	2	
	99	Es	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	11	2	6	2	
	100	Fm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	12	2	6	2	
	101	Md	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	13	2	6	2	
	102	No	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6	2	
	103	Lr	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6	1	
	104		2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6	2	
	105		2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6	3	

注：表中单框中的元素是过渡族元素，双框中的元素是镧系或锕系元素。