

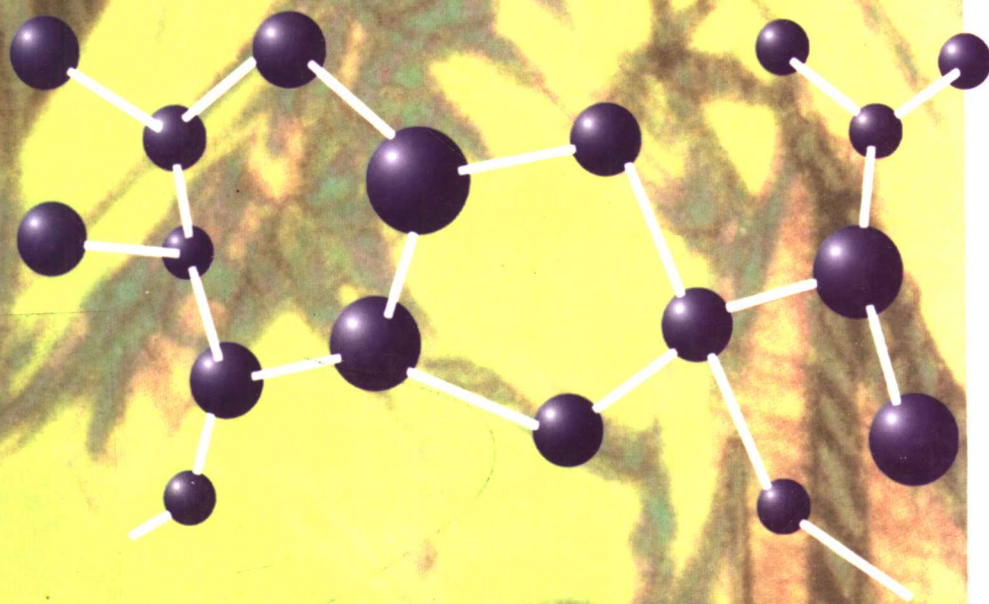
面向21世纪新教材
2003年度国家精品课程教材
新世纪网络课程教材

材料科学基础

(第二版)

FUNDAMENTALS OF MATERIALS SCIENCE

胡庚祥 蔡 珣 戎咏华 编著
上海市教育委员会组编



上海交通大学出版社

内 容 简 介

材料科学是研究材料的成分、组织结构、制备工艺与材料性能和应用之间相互关系的新兴学科,它将金属、陶瓷、高分子等不同材料的微观特性和宏观规律建立在共同的理论基础上,对生产、使用和发展材料具有指导意义。本书是材料科学与工程专业的理论基础教材,属上海市普通高校“九五”重点教材建设项目,列入“2003年度国家精品课程”。其内容包括:材料的微观结构,晶体缺陷,原子及分子的运动,材料的范性形变和再结晶,相平衡及相图,材料的亚稳态,材料的物理特性等,着重于基本概念和基础理论,强调科学性、先进性和实用性,介绍材料科学领域的新发展,注意应用理论于解决实际问题。本书第二版是在教学实践和学科发展的基础上,对第一版内容作了适当的修改和补充,以适应教学之需。

本书既是材料科学与工程或相关专业的教材,也可用作从事材料研究、生产和使用的科研人员和工程技术人员的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

材料科学基础/胡庚祥,蔡珣,戎咏华编著. —2版.
上海:上海交通大学出版社,2006(2007重印)
ISBN 978-7-313-02480-0

I. 材... II. ①胡... ②蔡... ③戎... III. 材料科学—高等学校—教材 IV. TB3

中国版本图书馆CIP数据核字(2006)第007821号

材料科学基础

(第二版)

胡庚祥 蔡珣 戎咏华 编著

上海交通大学出版社出版发行

(上海市番禺路877号 邮政编码:200030)

电话:64071208 出版人:韩建民

昆山市亭林印刷有限责任公司印刷 全国新华书店经销

开本:787mm×1092mm 1/16 印张:28.25 插页:4 字数:691千字
2000年11月第1版 2006年7月第2版 2007年9月第10次印刷

印数:27 401-32 450

ISBN 978-7-313-02480-0/TB·054 定价:48.00元

版权所有 侵权必究

序

“材料科学基础”是材料科学与工程专业的的主要理论基础课程。这个专业建立已逾40年,但国际上还没有很合适的材料科学基础教材。编写这类教材的困难之处在于,既要横向地融合金属材料、陶瓷材料和高分子材料的基础理论于一炉,又要纵向地充分运用本专业学生已学过的基础知识(包括材料热力学、材料动力学、固体物理、量子力学和统计物理等),并能连接继后有关材料测试、加工和应用等课程。本人在担任“材料科学基础”教席数年经验的基础上和其他同事们共同编写了《材料科学导论》(上海科学技术出版社,1986),权作为这门课程的教材,并经几所大学(武汉大学等)试用。此书虽名为导论,实际执笔者较多,篇幅较大,上述两个困难并未很好给以解决。十余年来国内大学材料系中多数似仍以金属学(台湾称物理冶金学)作为基础课程。面向扩大专业内容的教学改革,“材料科学基础”的确已属共识,相应的教材就显得十分需要。上海市人民政府高瞻远瞩,着重专业教材建设。上海市教委于1998年决定以《材料科学基础》为“九五”重点教材并资助出版。上海交通大学胡赓祥教授、蔡珣教授、戎咏华教授和华东理工大学黄恽副教授都具有丰富的教学经验并热心教学改革,勇于担任本书的编著任务,无疑是一项艰巨和珍贵的尝试。本书的出版标志着我国材料专业建设迈入新的征程,承前启后,作用匪浅。

教材建设需经千锤百炼。随着我国经济的持续发展,科教兴国战略的深入贯彻,新型的、较有宽广材料基础、并有志教育人才的茁长,材料专业的教学改革和教材建设事业必将更加灿烂夺目。在草草阅读本书样稿后,谨记述个人的感触情怀,聊以为序。

徐祖耀
2000年9月

第二版说明

这本教材自 2000 年底出版以来已印刷了 7 次,共计 17 000 余册,这表明它在我国高校有关教学中已得到广泛的采用和认同。5 年来,经过教学实践,师生们对教材提出了不少宝贵的意见和建议。因此,这次再版时,我们据此又进行了修订。

本书在首批国家精品课程评选中被列入“2003 年度国家精品课程”教材。

材料科学作为一门新兴学科,这几年中又有许多新的发展,在修订教材时应如何考虑之?按照本书前言中所明确的编写原则:“从教学要求出发,着重于材料科学的基本概念和基础理论,适当地掌握内容的深度和广度,要求科学性、先进性和实用性,并引导学生应用理论于解决材料工程的实际问题。”经过认真的审定,我们认为,虽然近年来材料科学在不断地发展中,但仍建立在原先的基本概念和基础理论上,原教材的内容依然是掌握本学科所必需的和适用的。据此,在修订中只作了一些必要的修改和补充,以保持其科学性、先进性和实用性。

本书这次修订的主要内容有以下几点:

(1) 适当地充实有关高分子及陶瓷方面的内容,如第 1 章中添加了高分子链构象统计;第 5 章中补充了陶瓷材料变形的特点;第 7 章中增加了高分子聚合方法及三类用途的高分子基本知识。

(2) 对有关基本理论方面作了补充:第 2 章中添加了倒易点阵知识;第 4 章加强了对扩散第二定律的不同解法和关联;第 5 章中介绍了热变形时的动态回复和再结晶;第 6 章中增加了气-固相变和薄膜生长,以及凝固理论的应用举例,以充实新材料制备技术所需的理论知识。

(3) 对当前材料科学领域的发展动态,难以列入作为专业基础教材的内容中,但为了启发学生对新事物的兴趣和探讨,在第 9 章中,提到了当前科学界和工程界均极为关注的纳米碳管,将其作为典型介绍一下,以能起到引导作用。

(4) 鉴于功能材料在当前新材料领域中占有极重要的地位,而原教材中对功能材料所需的基础知识显然不足。为此增添了第 10 章,主要对材料的电、磁、热和光学特性的表述、起源和对它们的影响因素等内容进行介绍,为以后涉及这方面的材料提供了必要的基础知识。

以上修订工作均由各章的原编写人进行,增添的第 10 章“材料的功能特性”由戎咏华编写。

虽然我们在修订中作了努力,但错误和不当之处仍然难免,请读者们继续提出宝贵意见。

编著者

2006 年 1 月

前 言

材料科学是研究材料的成分、组织结构、制备工艺与材料性能和应用之间相互关系的科学,它对生产、使用和发展材料具有指导意义。材料对人类历史的进展起着重要的作用,人类使用材料已有悠久的历史,随着人类文明和生产的发展,对材料的要求不断增加和提高,于是由采用天然材料进而为加工制作,再发展为研制合成。在近代科学技术的推动下,材料的品种日益增多,不同效能的新材料不断涌现,原有材料的性能也更为改善与提高,力求满足各种使用要求,故材料科学又成为科学技术发展的基础、工业生产的支柱。在材料科学发展过程中,为了改善材料的质量,提高其性能,扩大品种,研究开发新型材料,人们必须加深对材料的认识,从理论上阐明其本质,掌握其规律,以此能指导实践。通过从其他学科如物理、化学、力学、工程学等领域吸取有关的理论基础,进行彼此间的交叉渗透,并应用各种实验手段从宏观现象到微观结构作测试分析,结合生产和应用实践,予以分析归纳、总结深化,取得了材料理论的迅速进展。但原先由于所用原料及制备过程的不同,通常把材料归类为金属材料、陶瓷材料、高分子材料等类型,故材料理论的发展也分别有金属学、陶瓷学、高分子物理学等范畴。随着认识的提高和深入,人们发现不同类型的材料虽各有其特点,却有许多共性和相通之处,它们的微观特性和宏观规律能以统一的理论来概括,于是就逐渐形成材料科学这门新兴学科。

学科的发展必然带来教学体系的相应变化,自 20 世纪 60 年代起,美国高校开始出现以“材料科学与工程”系取代原先冶金系的变革,将专业范围由金属扩大到陶瓷,并进一步包含高分子材料。这些年来,这一变革逐渐为国际同行所认同,纷纷相继成立这方面的系或专业,我国也于 20 世纪 80 年代初经国家教委决定试办材料科学专业,以此与国际接轨。近年教育部已将材料科学与工程定为一级学科,这是材料学科发展的必然方向,是适应 21 世纪对材料领域专门人才需求的必要措施。针对上述情况,作为专业基础理论的课程“材料科学基础”迫切需要适用的教材以解决教学之需。本书是根据上海市普通高校“九五”重点教材建设计划所提出的任务而编写的。其意图是改革传统的按材料分类的专业理论基础,拓宽专业面,将原先限于各自范畴的内容在共同的基础上融合为一体。其编写原则是从教学要求出发,着重于基本概念和基础理论,适当地掌握内容的深度和广度,要求科学性、先进性和实用性,并能引导学生应用理论于解决材料工程的实际问题。

本书的内容安排如下:材料内部的微观结构,包括原子态到聚合态(第 1 章),从理想的完整结构(第 2 章)到存在各种缺陷的不完整晶体结构(第 3 章),原子和

分子在固体中的运动(第4章),以及材料在受力变形时组织结构的变化和恢复过程(第5章);在上述基础上,进一步介绍材料组织结构的转变规律,包括单元系转变(第6章),二组元间的相互作用及转变(第7章)和三元系的相互作用规律(第8章),通过这些内容来了解材料的形成规律和存在状态;鉴于上述内容主要是对材料处于平衡状态(稳定态)而言,而实际材料(特别是金属材料)却往往在非平衡的亚稳态使用。因为材料处于亚稳态时其某些性能往往远高于平衡态时的性能,为此编写了有关材料亚稳态的内容列于第9章中,其中还介绍了近年来在亚稳态研究中的一些新成就,如纳米晶、准晶态及非晶态材料等,让学生了解材料科学发展的一些动态。

本书的编写者为上海交通大学蔡珣教授(第1,2,3,5,8章),上海交通大学戎咏华教授(第4,6,7章),上海交通大学胡赓祥教授(第9章),华东理工大学黄悱副教授(各章中有关高分子材料部分),全书由胡赓祥教授、蔡珣教授主编。上海市教委、上海交通大学对本书的编写和出版给予大力支持和提供经济资助,中科院院士、上海交通大学徐祖耀教授对本书的编写十分关心和支持,在此一并表示衷心的感谢。

本书的编写是新的尝试过程,由于水平有限,经验不多,必然存在不少缺点和错误,恳切希望读者提出宝贵意见。

编著者

2000年7月

目 录

第 1 章 原子结构与键合	1
1.1 原子结构	1
1.1.1 物质的组成.....	1
1.1.2 原子的结构.....	1
1.1.3 原子的电子结构.....	2
1.1.4 元素周期表.....	3
1.2 原子间的键合	4
1.2.1 金属键.....	4
1.2.2 离子键.....	5
1.2.3 共价键.....	5
1.2.4 范德瓦耳斯力.....	6
1.2.5 氢键.....	7
1.3 高分子链	8
1.3.1 高分子链的近程结构.....	8
1.3.2 高分子链的远程结构	14
第 2 章 固体结构	19
2.1 晶体学基础.....	19
2.1.1 空间点阵和晶胞	19
2.1.2 晶向指数和晶面指数	23
2.1.3 晶体的对称性	28
2.1.4 极射投影	31
2.1.5 倒易点阵	34
2.2 金属的晶体结构.....	35
2.2.1 三种典型的金属晶体结构	35
2.2.2 晶体的原子堆垛方式和间隙	39
2.2.3 多晶型性	41
2.3 合金相结构.....	41
2.3.1 固溶体	42
2.3.2 中间相	47
2.4 离子晶体结构.....	56
2.4.1 离子晶体的结构规则	57
2.4.2 典型的离子晶体结构	59

2.4.3	硅酸盐的晶体结构	64
2.5	共价晶体结构	68
2.6	聚合物的晶态结构	70
2.6.1	聚合物的晶体形态	70
2.6.2	聚合物晶态结构的模型	72
2.6.3	聚合物晶体的晶胞结构	73
2.7	非晶态结构	76
第3章	晶体缺陷	80
3.1	点缺陷	80
3.1.1	点缺陷的形成	80
3.1.2	点缺陷的平衡浓度	82
3.1.3	点缺陷的运动	83
3.2	位错	84
3.2.1	位错的基本类型和特征	84
3.2.2	伯氏矢量	87
3.2.3	位错的运动	91
3.2.4	位错的弹性性质	96
3.2.5	位错的生成和增殖	104
3.2.6	实际晶体结构中的位错	106
3.3	表面及界面	118
3.3.1	外表面	118
3.3.2	晶界和亚晶界	119
3.3.3	孪晶界	125
3.3.4	相界	125
第4章	固体中原子及分子的运动	128
4.1	表象理论	128
4.1.1	菲克第一定律	128
4.1.2	菲克第二定律	129
4.1.3	扩散方程的解	130
4.1.4	置换型固溶体中的扩散	137
4.1.5	扩散系数 D 与浓度相关时的求解	139
4.2	扩散的热力学分析	141
4.3	扩散的原子理论	143
4.3.1	扩散机制	143
4.3.2	原子跳跃和扩散系数	145
4.4	扩散激活能	148
4.5	无规则行走与扩散距离	149

4.6	影响扩散的因素	150
4.7	反应扩散	153
4.8	离子晶体中的扩散	154
4.9	高分子的分子运动	157
4.9.1	分子链运动的起因及其柔顺性	157
4.9.2	分子的运动方式及其结构影响因素	158
4.9.3	高分子不同力学状态的分子运动解说	160
第5章	材料的形变和再结晶	164
5.1	弹性和黏弹性	164
5.1.1	弹性变形的本质	164
5.1.2	弹性变形的特征和弹性模量	165
5.1.3	弹性的不完整性	167
5.1.4	黏弹性	168
5.2	晶体的塑性变形	169
5.2.1	单晶体的塑性变形	169
5.2.2	多晶体的塑性变形	180
5.2.3	合金的塑性变形	182
5.2.4	塑性变形对材料组织与性能的影响	188
5.3	回复和再结晶	193
5.3.1	冷变形金属在加热时的组织与性能变化	193
5.3.2	回复	195
5.3.3	再结晶	197
5.3.4	晶粒长大	204
5.3.5	再结晶退火后的组织	207
5.4	热变形与动态回复、再结晶	210
5.4.1	动态回复与动态再结晶	211
5.4.2	热加工对组织性能的影响	213
5.4.3	蠕变	214
5.4.4	超塑性	216
5.5	陶瓷材料变形的特点	218
5.6	高聚物的变形特点	220
第6章	单组元相图及纯晶体的凝固	223
6.1	单元系相变的热力学及相平衡	223
6.1.1	相平衡条件和相律	223
6.1.2	单元系相图	223
6.2	纯晶体的凝固	226
6.2.1	液态结构	226

6.2.2	晶体凝固的热力学条件	226
6.2.3	形核	227
6.2.4	晶体长大	233
6.2.5	结晶动力学及凝固组织	237
6.2.6	凝固理论的应用举例	240
6.3	气-固相变与薄膜生长	243
6.3.1	蒸气压	243
6.3.2	蒸发和凝聚的热力学条件	245
6.3.3	气体分子的平均自由程	245
6.3.4	形核	246
6.3.5	薄膜的生长方式	247
6.3.6	应用举例(巨磁电阻多层膜和颗粒膜)	247
6.4	高分子的结晶特征	248
第7章	二元系相图及其合金的凝固	253
7.1	相图的表示和测定方法	253
7.2	相图热力学的基本要点	255
7.2.1	固溶体的自由能-成分曲线	255
7.2.2	多相平衡的公切线原理	256
7.2.3	混合物的自由能和杠杆法则	257
7.2.4	从自由能-成分曲线推测相图	257
7.2.5	二元相图的几何规律	259
7.3	二元相图分析	260
7.3.1	匀晶相图和固溶体凝固	260
7.3.2	共晶相图及其合金凝固	264
7.3.3	包晶相图及其合金凝固	269
7.3.4	溶混间隙相图与调幅分解	272
7.3.5	其他类型的二元相图	273
7.3.6	复杂二元相图的分析方法	279
7.3.7	根据相图推测合金的性能	280
7.3.8	二元相图实例分析	281
7.4	二元合金的凝固理论	290
7.4.1	固溶体的凝固理论	290
7.4.2	共晶凝固理论	301
7.4.3	合金铸锭(件)的组织与缺陷	310
7.5	高分子合金概述	314
7.5.1	高分子合金的相容性	315
7.5.2	高分子体系的相图及测定方法	316
7.5.3	高分子合金的制备方法	317

7.5.4	高分子合金的形态结构	321
7.5.5	高分子合金性能与组元的一般关系	323
7.5.6	高分子及其合金的主要类型	324
第8章	三元相图	326
8.1	三元相图的基础	326
8.1.1	三元相图成分表示方法	326
8.1.2	三元相图的空间模型	328
8.1.3	三元相图的截面图和投影图	329
8.1.4	三元相图中的杠杆定律及重心定律	331
8.2	固态互不溶解的三元共晶相图	332
8.3	固态有限互溶的三元共晶相图	336
8.4	两个共晶型二元系和一个匀晶型二元系构成的三元相图	341
8.5	包共晶型三元系相图	342
8.6	具有四相平衡包晶转变的三元系相图	344
8.7	形成稳定化合物的三元系相图	346
8.8	三元相图举例	347
8.9	三元相图小结	354
第9章	材料的亚稳态	359
9.1	纳米晶材料	360
9.1.1	纳米晶材料的结构	360
9.1.2	纳米晶材料的性能	362
9.1.3	纳米晶材料的形成	364
9.1.4	纳米碳管简介	364
9.2	准晶态	365
9.2.1	准晶的结构	365
9.2.2	准晶的形成	367
9.2.3	准晶的性能	368
9.3	非晶态材料	368
9.3.1	非晶态的形成	369
9.3.2	非晶态的结构	372
9.3.3	非晶合金的性能	374
9.3.4	高分子的玻璃化转变	376
9.4	固态相变形成的亚稳相	378
9.4.1	固溶体脱溶分解产物	378
9.4.2	马氏体转变	388
9.4.3	贝氏体转变	396

第 10 章 材料的功能特性	403
10.1 功能材料的物理基础概述	403
10.1.1 能带	403
10.1.2 费米能	404
10.2 电性能	404
10.2.1 电性能的表达	404
10.2.2 基于能带理论的传导	405
10.2.3 电子迁移率	406
10.2.4 金属的电阻率	406
10.2.5 本征和非本征半导体的电导率	407
10.2.6 绝缘体的电导率和介电性	411
10.3 热性能	413
10.3.1 热容	414
10.3.2 热膨胀	415
10.3.3 热传导	416
10.3.4 热应力	417
10.4 磁性能	418
10.4.1 磁性能的表象描述	418
10.4.2 磁矩的起源	420
10.4.3 磁性的分类	420
10.4.4 畴和磁滞	423
10.4.5 软磁和硬磁材料	425
10.5 光学性能	426
10.5.1 电磁辐射	426
10.5.2 光与固体的交互作用	427
10.5.3 原子和电子的交互作用	427
10.5.4 折射	429
10.5.5 反射	429
10.5.6 吸收	430
10.5.7 透射	432
10.5.8 颜色	433
10.5.9 受激发射和光放大	434
参考文献	436

第 1 章 原子结构与键合

材料是国民经济的物质基础。工农业生产的发展、科学技术的进步和人民生活水平的提高,均离不开品种繁多且性能各异的金属材料、陶瓷材料和高分子材料,以满足不同的需求。长期以来,人们在使用材料的同时,一直在不断地研究、了解影响材料性能的各种因素和掌握提高其性能的途径。通过实践和研究表明:决定材料性能的最根本的因素是组成材料的各元素的原子结构,原子间的相互作用、相互结合,原子或分子在空间的排列分布和运动规律,以及原子集合体的形貌特征等。为此,首先需要了解材料的微观构造,即其内部结构和组织状态,以便从其内部的矛盾性找出改善和发展材料的途径。

物质是由原子组成的,而原子是由位于原子中心的带正电的原子核和核外带负电的电子构成的。在材料科学中,一般人们所最关心的是原子结构中的电子结构。

原子的电子结构决定了原子键合的本身。故掌握原子的电子结构既有助于对材料进行分类,也有助于从根本了解材料的物理、化学和力学等特性。

1.1 原子结构

1.1.1 物质的组成

众所周知,一切物质是由无数微粒按一定的方式聚集而成的。这些微粒可能是分子、原子或离子。

分子是能单独存在、且保持物质化学特性的一种微粒。分子的体积很小,如 H_2O 分子的直径约为 0.2nm ;而分子的质量则有大有小: H_2 分子是分子世界中最小的,它的相对分子质量只有 2,而天然的高分子化合物——蛋白质的分子就很大,其平均相对分子质量可高达几百万。

进一步分析表明,分子又是由一些更小的微粒——原子所组成的。在化学变化中,分子可以再分成原子,而原子却不能再分,故原子是化学变化中的最小微粒。但从量子力学中得知,原子并不是物质的最小微粒。它具有复杂的结构。原子结构直接影响原子间的结合方式。

1.1.2 原子的结构

近代科学实验证明:原子是由质子和中子组成的原子核,以及核外的电子所构成的。原子核内的中子呈电中性,质子带有正电荷。一个质子的正电荷量正好与一个电子的负电荷量相等,它等于 $-e$ ($e=1.6022\times 10^{-19}\text{C}$)。通过静电吸引,带负电荷的电子被牢牢地束缚在原子核周围。因为在中性原子中,电子和质子数目相等,所以原子作为一个整体,呈电中性。

原子的体积很小,原子直径约为 10^{-10}m 数量级,而其原子核直径更小,仅为 10^{-15}m 数量级。然而,原子的质量主要集中在原子核内。每个质子和中子的质量大致为 $1.67\times 10^{-24}\text{g}$,而电子的质量约为 $9.11\times 10^{-28}\text{g}$,仅为质子的 $1/1836$ 。

1.1.3 原子的电子结构

电子在原子核外空间作高速旋转运动,就好像带负电荷的云雾笼罩在原子核周围,故形象地称它为电子云。电子既具有粒子性又具有波动性,即具有波粒二象性。电子运动没有固定的轨道,但可根据电子的能量高低,用统计方法判断其在核外空间某一区域内出现的几率的大小。能量低的,通常在离核近的区域(壳层)运动;能量高的,通常在离核远的区域运动。在量子力学中,反映微观粒子运动的基本方程为薛定谔(Schrödinger E.)方程,它的解称为波函数。电子的状态和在某处的出现几率可用波函数来描述,即原子中一个电子的空间位置和能量可用四个量子数来确定:

(1) 主量子数 n ——决定原子中电子能量以及与核的平均距离,即表示电子所处的量子壳层(见图 1.1),它只限于正整数 1,2,3,4,⋯量子壳层可用一个大写英文字母表示。例如, $n=1$ 意味着最低能级量子壳层,相当于旧量子论中讲的最靠近核的轨道,命名为 K 壳层;相继的高能级用 $n=2,3,4$ 等表示,依次命名为 L,M,N 壳层等。

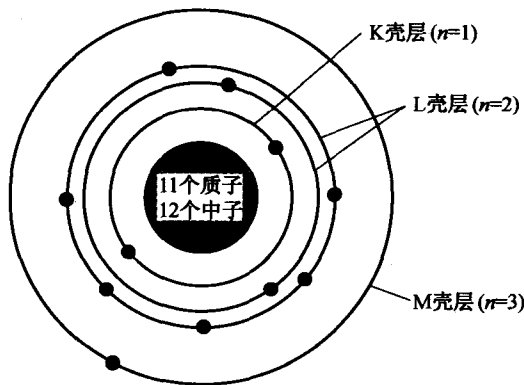


图 1.1 钠(原子序数为 11)原子结构中
K,L 和 M 量子壳层的电子分布状况

(2) 轨道角动量量子数 l_i ——给出电子在同一量子壳层内所处的能级(电子亚层),与电子运动的角动量有关,取值为 0,1,2,⋯, $n-1$ 。例如 $n=2$,就有两个轨道角动量量子数 $l_2=0$ 和 $l_2=1$,即 L 壳层中,根据电子能量差别,还包含有两个电子亚层。为方便起见,常用小写的英文字母来标注对应于轨道角动量量子数 l_i 的电子能级(亚层):

$$l_i : 0 \quad 1 \quad 2 \quad 3 \quad 4$$

$$\text{能级: } s \quad p \quad d \quad f \quad g$$

在同一量子壳层里,亚层电子的能量是按 s,p,d,f,g 的次序递增的。不同电子亚层的电子云形状不同,如 s 亚层的电子云是以原子核为中心的球状,p 亚层的电子云是纺锤形……。

(3) 磁量子数 m_i ——给出每个轨道角动量量子数的能级数或轨道数。每个 l_i 下的磁量子数的总数为 $2l_i + 1$ 。对于 $l_i=2$ 的情况,磁量子数为 $2 \times 2 + 1 = 5$,其值为 $-2, -1, 0, +1, +2$ 。

磁量子数决定了电子云的空间取向。如果把在一定的量子壳层上具有一定的形状和伸展方向的电子云所占据的空间称为一个轨道,那么 s,p,d,f 四个亚层就分别有 1,3,5,7 个轨道。

(4) 自旋角动量量子数 s_i ——反映电子不同的自旋方向。 s_i 规定为 $+\frac{1}{2}$ 和 $-\frac{1}{2}$,反映电

子顺时针和逆时针两种自旋方向,通常用“↑”和“↓”表示。

至于在多电子的原子中,核外电子的排布规律则遵循以下三个原则:

(1) 能量最低原理:电子的排布总是尽可能使体系的能量最低。也就是说,电子总是先占据能量最低的壳层,只有当这些壳层布满后,电子才依次进入能量较高的壳层,即核外电子排满了K层才排L层,排满了L层才排M层……由内往外依次类推;而在同一电子层中,电子则依次按s,p,d,f的次序排列。

(2) 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,即不可能有上述四个量子数都相同的两个电子。因此,主量子数为 n 的壳层,最多容纳 $2n^2$ 个电子。

(3) 洪德(Hund)定则:在同一亚层中的各个能级中,电子的排布尽可能分占不同的能级,而且自旋方向相同。当电子排布为全充满、半充满或全空时,是比较稳定的,整个原子的能量最低。例如,碳、氮和氧三元素原子的电子层排布应如图1.2所示。

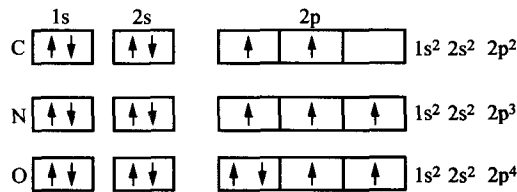
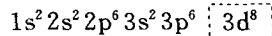
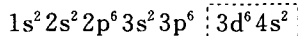


图 1.2 碳、氮、氧原子的电子层排布

但是,必须注意:电子排列并不总是按上述规则依次排列的,特别在原子序数比较大,d和f能级开始被填充的情况下,相邻壳层的能级有重叠现象。例如,4s的能量水平反而低于3d;5s的能量也低于4d,4f。这样,电子填充时有可能出现内层尚未填满前就先进入下一壳层的情况。以原子序数为26的铁原子为例,理论上,其电子结构似乎应为:



然而,实际上铁原子的电子结构却为:



它偏离了理论电子结构,未填满的3d能级使铁产生磁性行为。

1.1.4 元素周期表

元素是具有相同核电荷数的同一类原子的总称。

元素的外层电子结构随着原子序数(核中带正电荷的质子数)的递增而呈周期性的变化规律,称为元素周期律。

元素周期表(见本书末页图1.3)是元素周期律的具体表现形式,它反映了元素之间相互联系的规律,元素在周期表中的位置反映了那个元素的原子结构和一定的性质。在同一周期中,各元素的原子核外电子层数虽然相同,但从左到右,核电荷数依次增多,原子半径逐渐减小,电离能趋于增大,失电子能力逐渐减弱,得电子能力逐渐增强,因此,金属性逐渐减弱,非金属性逐渐增强;而在同一主族的元素中,由于从上到下电子层数增多,原子半径增大,电离能一般趋于减小,失电子能力逐渐增强,得电子能力逐渐减弱,所以,元素的金属性逐渐增强,非金属性逐渐减弱。同样道理,由于同一元素的同位素在周期表中占据同一位置,尽管其质量不同,但它们的化学性质完全相同。

从元素周期表中还可方便地了解一种原子与其他元素化合的能力。元素的化合价跟原子的电子结构,特别是与其最外层电子的数目(价电子数)密切相关,而价电子数可根据它在周期表中的位置加以确定。例如,氩原子的最外层(3sp)是由8个电子完全填满的,价电子数为零,故它无电子可参与化学反应,化学性质很稳定,属惰性类元素;而钾原子的最外层(4s)仅有1个电子,价电子数为1,它极易失去,从而使4s能级完全空缺,属化学性质非常活泼的碱金属元素;至于过渡族元素则较复杂。这里,参加键的形成不仅有s电子,同时d电子甚至f电子也可参加键的形成,因此,过渡族元素一般有多种化合价。

总之,元素性质、原子结构和该元素在周期表中的位置三者有着密切的关系。故可根据元素在周期表中的位置,推断它的原子结构和一定的性质;反之亦然。

1.2 原子间的键合

当两个或多个原子形成分子或固体时,它们是依靠什么样的结合力聚集在一起的,这就是原子间的键合问题。原子通过结合键可构成分子,原子之间或分子之间也靠结合键聚结成固体状态。

结合键可分为化学键和物理键两大类。化学键即主价键,它包括金属键、离子键和共价键;物理键即次价键,也称范德瓦耳斯(van der Waals)力。此外,还有一种称为氢键的,其性质介于化学键和范德瓦耳斯力之间。下面将作一一介绍。

1.2.1 金属键

典型金属原子结构的特点是其最外层电子数很少,且原属于各个原子的价电子极易挣脱原子核的束缚而成为自由电子,并在整个晶体内运动,即弥漫于金属正离子组成的晶格之中而形成电子云。这种由金属中的自由电子与金属正离子相互作用所构成的键合称为金属键,如图1.4所示。绝大多数金属均以金属键方式结合,它的基本特点是电子的共有化。

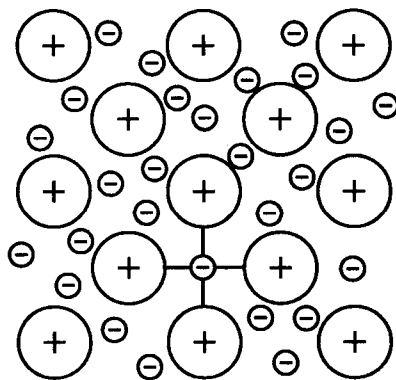


图 1.4 金属键示意图

由于金属键既无饱和性又无方向性,因而每个原子有可能同更多的原子相结合,并趋于形成低能量的密堆结构。当金属受力变形而改变原子之间的相互位置时不至于破坏金属键,这就使金属具有良好的延展性,并且,由于自由电子的存在,金属一般都具有良好的导电和导热性能。

1.2.2 离子键

大多数盐类、碱类和金属氧化物主要以离子键的方式结合。这种结合的实质是金属原子将自己最外层的价电子给予非金属原子,使自己成为带正电的正离子,而非金属原子得到价电子后使自己成为带负电的负离子,这样,正负离子依靠它们之间的静电引力结合在一起。故这种结合的基本特点是以离子而不是以原子为结合单元。离子键要求正负离子作相间排列,并使异号离子之间吸引力达到最大,而同号离子间的斥力为最小(见图 1.5),故离子键无方向性和饱和性。因此,决定离子晶体结构的因素就是正负离子的电荷及几何因素。离子晶体中的离子一般都有较高的配位数。

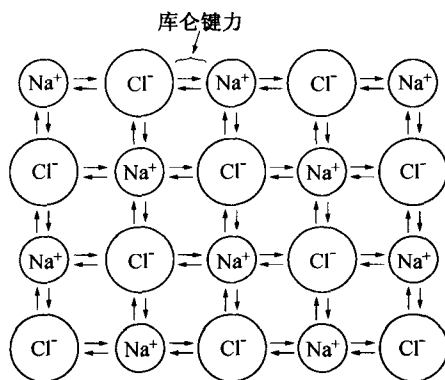


图 1.5 NaCl 离子键的示意图

一般离子晶体中正负离子静电引力较强,结合牢固。因此,其熔点和硬度均较高。另外,在离子晶体中很难产生自由运动的电子,因此,它们都是良好的电绝缘体。但当处在高温熔融状态时,正负离子在外电场作用下可以自由运动,此时即呈现离子导电性。

1.2.3 共价键

共价键是由两个或多个电负性相差不大的原子间通过共用电子对而形成的化学键。根据共用电子对在两成键原子之间是否偏离或偏近某一个原子,共价键又分成非极性键和极性键两种。

氢分子中两个氢原子的结合是最典型的共价键(非极性键)。共价键在亚金属(碳、硅、锡、锑等)、聚合物和无机非金属材料中均占有重要地位。图 1.6 为 SiO_2 中硅和氧原子间的共价键示意图。

原子结构理论表明,除 s 亚层的电子云呈球形对称外,其他亚层如 p, d 等的电子云都有一定的方向性。在形成共价键时,为使电子云达到最大限度的重叠,共价键就有方向性,键的分布严格服从键的方向性;当一个电子和另一个电子配对以后,就不再和第三个电子配对了,成键的共用电子对数目是一定的,这就是共价键的饱和性。

另外,共价键晶体中各个键之间都有确定的方位,配位数比较小,共价键的结合极为牢固,故共价晶体具有结构稳定、熔点高、质硬脆等特点。由于束缚在相邻原子间的“共用电子对”不能自由地运动,共价结合形成的材料一般是绝缘体,其导电能力较差。