

高等学校教材

# 结晶化学

李中和 陈海波 编  
曹连初 叶宏明

浙江大学出版社

高等学校教材

# 结晶化学

李中和 陈海波 编  
曹连初 叶宏明

浙江大学出版社

## 内 容 提 要

本书是为无机非金属材料专业编写的基础理论教材。本书较系统地介绍晶体结构的一般原理，阐述晶体的结合力，介绍晶体结构原理，对于各种无机物的晶体结构均作较详细的介绍。在编写时，注意联系专业实际。

本书可以作为无机非金属材料类专业（包括无机材料科学、无机材料工程和无机材料科学与工程专业）的教学用书，也可以供从事材料科学和工程的有关科技人员阅读和参考。

### 结 晶 化 学

李中和<sup>\*</sup> 陈海波 编  
曹连初 叶宏明

\* \* \*

浙江大学出版社出版  
上海科技大学印刷厂印刷

\* \* \*

787×1092 1/16 印张 15.125 字数 368千

1989年1月第1版 1989年1月第1次印刷

印数 1—3000

ISBN 7-308-00218-7

TQ·002 定价：3.35元

# 前 言

结晶化学是研究晶体物质的组成、结构和性能之间的规律性，并应用这些规律来阐明和解决有关的化学问题。因此是无机非金属材料类专业的一门基础课。根据教学大纲，并考虑专业的需要，在编写时有所取舍，本教材的内容是按 64 学时安排的，其他专业采用本教材时，可以按专业的需要进行取舍。本教材内容可分两部分，第一部分介绍晶体结构的一般原理，着重介绍晶体的结合力；第二部分即介绍晶体的结构原理，并对各种无机物的晶体结构，尤其是硅酸盐的晶体结构作较详细介绍。在编写时，注意联系专业实际，引进与专业有关的结晶化学内容。编写本教材的目的，使学生掌握结晶化学的基础知识，并能从材料结构方面来阐明有关化学问题。

本教材可以作为无机非金属材料专业（包括无机材料科学、无机材料工程和无机材料科学与工程专业）的教学用书，也可供从事材料科学和工程的有关科技人员阅读和参考。

本教材由上海科技大学和湖南陶瓷研究所联合组织编写。全书由李中和和陈海波分别担任正副主编，参加编写的有：上海科技大学曹连初（第二、三、四章），李中和（第八、九章），湖南陶瓷研究所陈海波（第六、七章）和浙江轻工业厅叶宏明（第一、五章）。

本教材编写仅是一个初步尝试，由于我们的水平和时间有限，难免有不足之处存在，殷切期望广大读者不吝指教。

编 者

1988年12月

# 目 录

<b>第一章 绪论</b> .....	1
<b>第二章 原子结构和元素周期系</b> .....	4
第一节 原子结构 .....	4
第二节 原子核外电子的排布和元素周期系 .....	8
<b>第三章 原子间的结合力和若干简单结构</b> .....	16
第一节 原子间的结合力 .....	16
第二节 离子键和离子晶体 .....	17
第三节 共价键和共价晶体 .....	32
第四节 金属键和金属结构 .....	46
第五节 范德华键和分子晶体 .....	51
第六节 氢键 .....	57
第七节 各种键型的结构特征和物理性质 .....	62
<b>第四章 络合物的化学键理论及其应用</b> .....	64
第一节 络合物的一般概念 .....	64
第二节 络合物的价键理论 .....	65
第三节 晶体场理论和配位体场理论 .....	68
<b>第五章 离子晶体概述</b> .....	83
第一节 球体密堆积原理 .....	83
第二节 配位数与配位多面体 .....	87
第三节 离子极化 .....	89
第四节 能量系数 .....	91
第五节 晶体的性能与键型、结构间的关系 .....	94
<b>第六章 若干结构原理</b> .....	101
第一节 离子晶体的晶体结构规则 .....	101
第二节 同质多像 .....	103
第三节 类质同像和固溶体 .....	108
第四节 多型性 .....	113
第五节 有序与无序结构 .....	115
第六节 晶体缺陷 .....	116
第七节 矿物中水的作用 .....	119

<b>第七章 二元化合物</b> .....	122
第一节 AB 型化合物 .....	122
第二节 AB <sub>2</sub> 型化合物 .....	127
第三节 A <sub>2</sub> B <sub>3</sub> 型化合物 .....	134
第四节 氢氧化物 .....	136
<b>第八章 多元化合物</b> .....	139
第一节 有限络离子的结构 .....	139
第二节 可归化为二元型式的多元化合物 .....	140
第三节 ABO <sub>4</sub> 型化合物 .....	142
第四节 硼酸盐 .....	146
第五节 ABO <sub>3</sub> 型化合物 .....	148
第六节 钨青铜族 .....	156
第七节 A <sub>2</sub> BO <sub>4</sub> 型化合物 .....	157
第八节 二元和多元化合物小结及配位数 .....	161
<b>第九章 硅酸盐</b> .....	163
第一节 概述 .....	163
第二节 岛状结构硅酸盐 .....	167
第三节 环状结构硅酸盐 .....	178
第四节 链状结构硅酸盐 .....	184
第五节 层状结构硅酸盐 .....	191
第六节 架状结构硅酸盐 .....	212
附表 1 现代元素周期表 .....	232
<b>参考文献</b> .....	234
附表 2 原子的电负性 .....	235

# 第一章 绪 论

## 一、结晶化学的发展概况

从人们对自然界存在的晶体发生兴趣到逐步了解晶体的本质，经过了漫长的历史年代。早在 17 世纪，人们就开始从科学意义上研究晶体的多面体外形。

1669 年斯坦森 (Niels Stensen) 首先提出：石英晶体不管其来源或晶形如何，总是保持面角相等的特征。这一重大发现引起了人们的极大兴趣，并很快将这一观察结果扩展到了其它晶体。1780 年卡伦杰特 (Carangeot) 发明了接触式测角器，为研究晶体外形提供了方便，而在紧随该发明的年份里，测得了大量的结晶学数据。1783 年罗迈·德·利尔 (Romé de L'Isle) 在观察分析了 400 个晶体样品的基础上提出了面角守恒定律，他指出：在同一晶类的所有晶体内，介于同类晶面之间的夹角是相同的。一年以后，在 1784 年郝羽宜 (Haüy) 发表了晶体对称定律，并为后来发现有理指数定律铺平了道路，在 1801 年，通过对矿物的全面综合研究证明了该定律。这样在 18 世纪末叶就产生了几何结晶学，到了 1807 年，几何结晶学的基本定律已告确定。

这期间，接触式测角器的发明为晶体的早期研究提供了数据，而尤为重要 的是罗迈·德·利尔和郝羽宜的研究成果为现代结晶学奠定了基础。

1809 年沃拉斯顿 (Wollaston) 又发明了反射测角器，这种测角器的精度比接触式测角器有了很大的提高，因此在后来的几何结晶学研究中，迅速地积累了大量天然矿物和人工晶体的精确实验数据，正是这些数据为以后发现类质同像和同质多像提供了依据。

在从 1820 年开始差不多一百多年的时期里，几何结晶学的研究主要转向晶体形态和化学组成的关系，从而开始产生了化学结晶学。葛罗兹 (P. Von Groth) 从 1906 年开始，连续出版了五卷不朽著作——化学结晶学，总结了晶体化学的早期研究。在他的著作中，晶体化学萌芽时期中几个最重要的一般法则，可概括为如下几点：

1. 郝羽宜定律：在一般情况下，每种化学组分均一的物质都具有作为表征该种物质的一种晶面组合，因而两种物质的相似性或相异性可以完全借助于晶体形态而被确认（而那些属于等轴晶系的物质除外，因为在这些物质中，晶面的相互位置都完全依对称原则而固定排列）。迄今，这一定律依然是结晶化学的基础，因为它理解到：一种物质的晶体构造是视其化学组分而定的，化学组分的变化一般地都引起晶体构造的变化。但是，郝羽宜定律的应用范围，却由于下面四项更重要的发现而受到了限制。

2. 米秋利赫 (E. Mitscherlich) 在 1819 年发现了“类质同像”，即在化学成分不同，但却具有相似组合的物质中，晶体形态可以显得相似。

3. 米秋利赫在 1822 年又发现了“同质多像”，这一现象指出：在不同的物理条件下，同样的化学物质能形成不同的晶体。

4. 巴斯图 (L. Pasteur) 在 1860 年认识到分子构造的镜像对称同素异性物和在相同的化学组分情况下出现的镜像对称晶形（左右对称形）之间的关系。这种情况最初是在酒石酸的右晶和左晶上发现的。

5. 郝羽宜定律最后由于瑞奈 (F. Rinne) 所叙述晶体在几何学上的特性而更进一步地受到限制。这种特性指出：化学组分极端不同的物质，如 Mg 和 ZnO，可以显示出极为相似的晶体形态。这种现象被称之为“等型构造”，产生这种现象的原因，很晚才被阐明，并将其原因归于晶体的一定轴比在几何学上的特征。但由于后来人们把等型构造的物质理解为具有相同晶格型的物质，因而 Mg 和 ZnO 的关系 (Mg 依六方紧密球体堆积而结晶，ZnO 为纤维锌矿型的六方晶格)，已不再符合等型构造的概念。

在化学结晶学的最初研究过程中，也曾多方面地考虑到阐明晶体内部的原子排列，但进展不大。在 19 世纪中叶，虽然人们已逐渐认识到，晶体规则的外形一定有其内部根源，而内部的原子排布必然反过来决定晶体的其他性质，但对晶体内部构造的研究却没有结果。

1912 年劳厄 (Laue) 提出，若设 X- 射线是和普通光一样的辐射波，则让这些射线通过作为衍射格子的整齐排列的粒子，就应产生衍射效应。结果他的这一想法被守利德列 (Friedrich) 和克尼平 (Knipping) 的实验所证实，因而第一次证明了晶体内部的原子作规则 and 周期性排列这一事实。起初对这些实验的兴趣只是探索 X- 射线的本性，但是很快就清楚这些实验具有更大的重要性，它们不仅可以确定晶体中原子排列的规则性，同时也为严格测定这种排列提供了实验方法。正如后来对 X- 射线衍射研究结果表明，这种内部排列规则性不仅是外形规整的晶体物质的特征，同时也是金属和其他许多外形看来好似无定形物质的特征。实际上，除了极少数例外，所有固体在这个意义上都是晶体，所以由于 X- 射线衍射的发现，使结晶学已经变为研究固态的科学。从这一意义上来说，劳厄、克尼平和守利德列的发现实为整个科学史上的最重大发现之一，因为这一发现已为研究固体物质提供了一种威力空前的有效方法。

在发现 X- 射线后的第一年，布拉格父子 (W. H. Bragg 和 W. L. Bragg) 测定了第一个晶体结构——氯化钠晶体结构，并且在一个不长的时期内测定了许多简单的晶体结构。同时导出了三维光栅衍射辐射的理论，推广了改进设备和新实验技术。截至 1926 年，已有大量的晶体结构被测定，在此基础上哥希密德 (Goldschmidt) 提出了有关简单无机化合物晶体结构的普遍规则，他指出，这些结构是有球形原子 (或者，较常见的是离子) 堆聚在一起受几何因素确定的结果，而每种有关元素的离子具有特征的恒定大小。此时，晶体结构的“内幕”已被揭开，不用再单靠化学组成和外部形态去研究晶体了，而能够就有关化学物质的状态，提供出质点 (原子、离子或分子) 的空间排列、质点大小以及晶格内质点之间的联结力 (化学键)，从而在化学结晶学的基础上产生了近代的结晶化学 (晶体化学)。

## 二、结晶化学的任务

随着近十多年材料科学的迅猛发展，陶瓷材料也始终走在前列。具有耐高温、耐腐蚀、硬度高、强度大等优点的高温结构陶瓷和电介质陶瓷、半导体陶瓷、压电铁电陶瓷、磁性陶瓷、核燃料陶瓷和陶瓷超导体等功能陶瓷不断出现，并被迅速应用到能源开发、空间技术、电子技术、激光技术、光电子技术、红外技术和环境科学等各领域，从而有力地促进了工业、农业、国防及科学事业的发展。这些新材料虽然是在传统硅酸盐材料的基础上发展起来的，但和传统硅酸盐相比，在原料选用上，已大大超出了传统硅酸盐常用的硅石、长石、粘土等天然矿物，甚至已发展到了非氧化物范围，而且在应用范围和制造工艺上，也和传统硅酸盐材料有所不同。由于陶瓷制品在工艺上和化学组分上的不断发展，许多旧的观点已逐渐被打破，现在要对“陶瓷”下一个确切的定义，变得愈来愈困难了。因此，现在常用无机非



金属固体材料或直接用无机材料来称呼正在不断发展中的陶瓷材料。

结晶化学是无机非金属材料类专业的一门专业基础课。应该适应迅速发展的形势，打破传统陶瓷的框框。其任务是：以无机非金属固体材料为主要研究对象，重点研究这些晶体物质的化学组成、晶体结构和有关的物理化学性质，摸索它们之间存在的一般规律性，并运用这些规律性来说明和解决有关的化学问题。为了实现这一目标，本教材在内容、取材、深度等方面，在前几轮教材的基础上作了必要修改，特别是对原子、离子（包括分子、络合离子）的结构以及它们之间的作用力（现代化学键理论）在第二、三、四章中作了较大篇幅的讨论，以利于了解它们在结晶时的化学行为，以及和结晶后材料所反映出来的性能之间的联系；在第五至第九章中，则比较系统地介绍了结晶化学的基本原理，并结合讨论各类典型结构的晶体结构特征，说明物质的组成、结构与性能之间的联系；与此同时，作为专业基础课，本教材还向学生提供了相当数量的结构资料，为他们学习专业课打下良好的基础。

## 第二章 原子结构和元素周期系

### 第一节 原子结构

从电子的发现， $\alpha$ 粒子的散射等实验基础上，卢瑟福 (Rutherford) 在 1911 年提出了原子有核模型。但这一模型不能解释从原子光谱获得的大量实验结果。为了解决这一矛盾，波尔 (Bohr) 在 1913 年提出了自己的原子模型。综合卢瑟福和波尔的原子模型理论，它将原子描绘成由一个原子核和某一核外电子所组成。原子核直径约为  $10^{-13}$  cm，与原子整体相比较是非常小的。但尽管原子核很小，它实际上却提供了整个原子的质量。原子核带有正电荷 (以电子所带的电荷作为度量单位)，其数值等于原子序数  $Z$ 。为了保持原子整体的电中性，有一组  $Z$  个电子围绕原子核旋转。在此基础上波尔作了三点假定：

(1) 电子在围绕原子核的圆形轨道中旋转。在一定轨道上运动的电子具有一定的能量，称为一定的稳定状态。在稳定状态的原子并不辐射能量。原子可处于许多稳定状态，其中能量最低的叫做基态，其余叫做激发态。

(2) 电子可由某一稳定状态突然跳到另一稳定态，在此过程中放出或吸收辐射。

(3) 对于原子的各种可能存在的稳定状态有一限制，即电子的轨道运动的角动量必须等于  $h/2\pi$  的整数倍。 $h$  为普朗克 (Planck) 常数，其值等于  $6.626176 \times 10^{-34}$  焦耳·秒。

根据以上假定，波尔计算了氢原子的各个稳定状态的轨道半径和能量，并且圆满地解释了通过光谱实验所得的结果。

但波尔模型也存在许多缺点，它虽然解释了氢原子光谱和类氢离子的光谱，却无法解释多电子原子或分子的光谱，更不能解释化学键的形成。直到最新的量子力学理论建立起来，才能满意地解释大部分已知的实验事实。

波尔原子模型是建立在牛顿的经典力学基础上的，而微观粒子 (光子、电子、质子、中子及原子等) 的运动却并不遵守经典力学的定律，其原因主要是微观粒子的运动不仅具有微粒性，而且还具有波动性。微观粒子的波、粒二象性，先有德布罗依 (Louis de Broglie) 在 1924 年提出，后来电子运动的波动性被戴维逊 (Davisson) 和汤姆逊 (Thomson) 的电子衍射实验所证实。正是由于微观粒子的这种性质，因此他们的运动状态不能像宏观物体那样用经典力学来描述。对于宏观物体来说，应用经典力学能同时准确地测量出他们运动时的位置和速度，因此可以确定宏观物体的运动轨道；但是对于具有波、粒二象性的微观粒子的运动来说，如果要用经典力学的二个物理量 (位置和速度) 来描述的话，就不能同时准确地测定一个微观粒子运动的位置和速度，这就是海森堡 (Heisenberg) 在 1927 年叙述的所谓测不准原理。

测不准原理说明了波尔原子模型中关于电子在原子核外有确定运动轨道的说法是不真实的。根据测不准原理，我们不可能知道核外电子某时某刻它将会在哪处出现。但是通过对大量电子或者同一电子亿万次重复性研究表明，电子在核外空间某些区域出现的几率较大，另

一些区域出现的几率较小，这就是说核外电子运动具有几率分布的规律。电子在核外某处单位体积内出现的几率，称为几率密度。

在 1926 年，薛定谔 (Schrödinger) 根据波、粒二象性的概念提出了一个描述微观粒子运动的基本方程——薛定谔波动方程，它的形式如下：

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

式中， $\psi$  为波函数； $E$  为体系能量； $V$  为体系势能； $h$  为普朗克常数； $m$  为微粒的质量， $x$ 、 $y$  和  $z$  为微粒的空间坐标。利用薛定谔方程可解出电子每一种可能的运动状态所对应的波函数  $\psi$  和能量  $E$ 。在量子力学中是用波函数和与其对应的能量来描述微观粒子运动状态的。

为了求解方便，通常把直角坐标  $(x, y, z)$  变换为极坐标  $(r, \theta, \phi)$ ，见图 2-1。并令

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r) \cdot \Theta(\theta) \cdot \Phi(\phi)$$

即把含有三个变量的偏微分方程化为三个分别只含一个变量的常微分方程来求解。

上式中，波函数  $\psi(r, \theta, \phi)$  是三个独立函数  $R(r)$ 、 $\Theta(\theta)$  和  $\Phi(\phi)$  的乘积，其中  $R(r)$  与离核的远近有关， $\Theta(\theta)$  和  $\Phi(\phi)$  分别与角度  $\theta$  和  $\phi$  有关，如果把与角度有关的两个函数以  $Y(\theta, \phi)$  表示，则波函数表达式又可改写成：

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r) \cdot Y(\theta, \phi)$$

其中  $R(r)$  称为波函数中的径向分布部分； $Y(\theta, \phi)$  称为波函数  $\psi$  的角度分布部分。

波函数  $\psi$  是描述电子运动状态的数学表达式，而又是空间坐标  $r$ 、 $\theta$ 、 $\phi$  的函数，因此，如果我们绘制  $\psi$  的空间图像的话，这个空间图像就是所谓的原子轨道。

如果将波函数  $\psi$  的角度分布部分  $Y$  随  $\theta$ 、 $\phi$  变化作图，所得的图像就称为原子轨道的角度分布图。 $s$ 、 $p$ 、 $d$  原子轨道的角度分布剖面图见图 2-2。

$|\psi|^2$  值表示电子的几率密度。 $|\psi|^2$  的空间图像称为电子云。将  $|\psi|^2$  的角度分布部分  $Y^2$  随  $\theta$ 、 $\phi$  变化所作出的图像称为电子云的角度分布图。 $s$ 、 $p$ 、 $d$  电子云的角度分布的剖面图见图 2-3。

电子云和原子轨道的角度分布图基本相似，但是，原子轨道角度分布图带有正、负号，这里表示的是  $Y$  值的正负，并非表示正、负电荷，而电子云角度分布图是按  $Y^2$  作图的，因此都为正值，但通常不需在图中表明。电子云的角度分布图比原子轨道的角度分布图要“瘦”些，这是因为  $Y$  值小于 1，则  $Y^2$  值就更小些。

综上所述，原子轨道和电子云的空间图像是根据量子力学计算得到的数据绘制出来的。但是，若要知道电子云或原子轨道离原子核的距离、形状、方位和电子自旋方向等，即若要描述原子中各个电子的运动状态的话，还需要主量子数、副量子数、磁量子数和自旋量子数这四个量子数来确定。这四个量子数原先是为了说明光谱现象提出来的，后来应用量子力学原

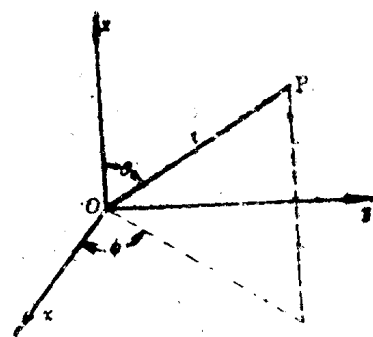


图 2-1 直角坐标和极坐标的关系

理从理论上也可以导出。

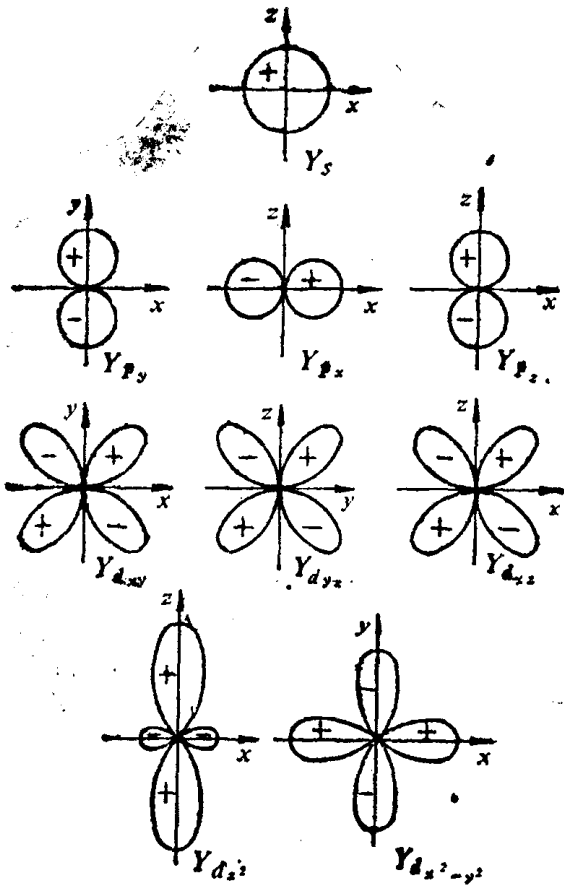


图2-2 s、p、d 原子轨道角度分布剖面图

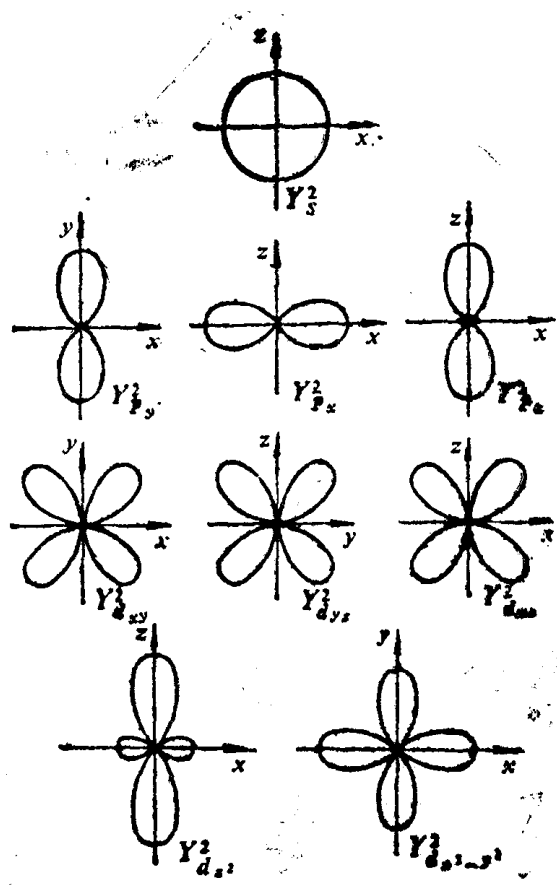


图2-3 s、p、d 电子云角度分布剖面图

### 1. 主量子数 ( $n$ )

主量子数是描述电子层能量高低次序和离原子核远近的参数。而电子层是用统计方法按电子出现几率较大的区域离原子核的远近来划分的。主量子数可为除零以外的正整数，例如  $n=1, 2, 3, 4\dots$ 。若  $n=1$ ，则表示能量最低，离原子核最近的第一层电子层；若  $n=2$ ，表示能量次低、离原子核次近的第二层电子层；其余类推。在光谱学上是用一组拉丁字母表示电子层的，它们的对应关系为：

主量子数 ( $n$ )	1	2	3	4	5	6...
电子层	K	L	M	N	O	P...

一般来说， $n$  值越大，电子云离原子核的平均距离越远，电子层的能级越高。

### 2. 副量子数 (角量子数, $l$ )

用主量子数  $n$  表示的电子层我们可以把它称为主层。但是，在某一主层内电子的运动状态和所具有的能量还不是等同的。亦就是说，在某一电子层内还存在着能量差别很小的若干个亚层 (或副层)。因此，除了主量子数外，还要用一个参数来描述核外电子的运动状态和能量，这个量子数称为副量子数或角量子数。

副量子数可为零到  $(n-1)$  的正整数，例如  $l=0, 1, 2, \dots, (n-1)$  等。当  $n=1$  时， $l$  只有一个数值 0；当  $n=2$  时， $l$  有两个数值 0, 1；其余类推。 $l$  的每个数值表示一个亚层，还可以表示一种形状的电子云。例如  $l=0$ ，表示圆形的  $s$  电子云； $l=1$ ，表示哑铃形的  $p$  电

子云等。 $l$  值与光谱学中的亚层符号之间的对应关系为：

副量子数 ( $l$ )	0	1	2	3	4	5...
亚层符号	$s$	$p$	$d$	$f$	$g$	$h...$

对于用主量子数和副量子数规定的电子，其状态常用一个代表  $n$  的数目字再加上一个代表  $l$  的字母来标记。例如  $1s$ ，表示  $n=1, l=0$  的电子在  $K$  层； $3d$  表示  $n=3, l=2$  的电子在  $M$  层等。若需要指出某一具体副层中的电子数，那么可以在表示副层的字母上写上一角标来表示。例如， $1s^2$  代表有两个电子在  $K$  层的  $s$  副层；而  $3d^5$  代表有 5 个电子在  $M$  层的  $d$  副层等。

同一副层中电子的能量差不多相等，但是在同一主层中的不同副层的电子，比如  $3p$  和  $3d$  电子，它们的能量则明显不同，而且电子的几率分布也是不同的，因此电子云的形状就各不相同。

### 3. 磁量子数 ( $m$ )

磁量子数是决定角动量沿磁场方向的分量，是用来描述原子轨道或电子云在空间的伸展方向的。每一副层中的电子都分布在原子轨道里，原子轨道的数目由磁量子数  $m$  确定。对于每一给定的  $l$  值，磁量子数可采用  $(2l+1)$  个可能值： $0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$ 。所以与每一副层相关的原子轨道数目如下：

副层	$s$	$p$	$d$	$f$
$l$	0	1	2	3
原子轨道数目	1	3	5	7

$l=0$  的轨道都称为  $s$  轨道， $s$  轨道只有一个，其中按  $n=1, 2, 3, 4\dots$ ，依次称为  $1s, 2s, 3s, 4s, \dots$  轨道。

$l=1, 2, 3$  的轨道依次分别称为  $p, d, f$  轨道，相应的轨道数目为 3、5、7。 $p, d, f$  轨道按  $n$  值分别称为  $np, nd, nf$  轨道。

在  $s, p, d, f$  轨道内的电子依次分别称为  $s$  电子、 $p$  电子、 $d$  电子和  $f$  电子。

### 4. 自旋量子数 ( $m_s$ )

自旋量子数是描述原子轨道中电子自旋方向的。根据量子力学的计算， $m_s$  值只可能是  $-\frac{1}{2}$  和  $+\frac{1}{2}$ ，其中每一个数值表示电子的一种自旋方向，即逆时针和顺时针方向。

综上所述，要描述原子中每个电子的运动状态，要用四个量子数才能完全表达清楚。因为主量子数  $n$ ，只能确定该电子所在的主层，在这主层的哪一个亚层上要靠副量子数  $l$  来确定，而在这一亚层的哪一个轨道上又要靠磁量子数  $m$  来确定，最后该电子在轨道上的自旋方向还要靠自旋量子数  $m_s$  来确定。因此，在同一原子中，各个电子的四个量子数不可能完全相同，也就是说在同一原子中不可能有运动状态完全相同的电子存在。按此推理，每一个轨道只能容纳两个自旋方向相反的电子。

从本节的讨论中我们可以知道，量子力学的原子模型能够反映原子的核外电子层结构、电子运动的状态和规律；从以后的讨论中可以知道，它还能较好地解释化学键的形成。因

此，量子力学原子模型，克服了卢瑟福和波尔原子模型的缺陷，能够解释多电子的原子光谱。

## 第二节 原子核外电子的排布和元素周期系

### 一、核外电子的排布原理

上节讨论了原子中电子各种可能的运动状态，那末，原子的核外电子是怎样分配到由四个量子数所确定的各种可能的运动状态中去的呢？这个问题就是核外电子的排布问题。根据对门捷列夫周期系和原子光谱的实验结果以及对其他许多现象的分析和归纳，总结出了核外电子排布规律的三条原则，即保里 (Pauli) 原理、能量最低原理和洪特规则。

#### 1. 保里原理

根据保里原理，在同一原子中不可能有四个量子数  $n$ 、 $l$ 、 $m$  和  $m_s$  完全相同的电子，亦就是说每一个由四个量子数所确定的状态只能容纳一个电子。每一个轨道内最多只能容纳两个自旋方向相反的电子。因此，根据保里原理和各个量子数的取值，可以算出原子中主量子数  $n$  相同的电子壳层所能容纳的最多电子数为  $2n^2$ 。这是因为对于每一个副量子数  $l$ ，磁量子数  $m$  可以取  $2l+1$  个数值，这  $2l+1$  个数值都可以和自旋量子数  $m_s$  的两个数值配套，因此就有  $2(2l+1)$  个取值的组合，但副量子数  $l$  本身又可以取  $0, 1, 2, \dots, (n-1)$  中的任何一个数值，所以对于给定的主量子数  $n$ ，可以容纳的最多电子数为：

$$\sum_{l=0}^{n-1} 2(2l+1) = \frac{2 + 2(2n-1)}{2} \times n = 2n^2$$

若令  $n=1, 2, 3, \dots$ ，则由上式算得  $2, 8, 18, \dots$ 。这就是核外电子层  $K, L, M, \dots$ ，可容纳的最多电子数。

#### 2. 能量最低原理

电子排布在不违反保里原理的前提下，总是优先占有能量最低的轨道，尽可能使体系的能量最低。这就是能量最低原理。

#### 3. 洪特 (Hund) 规则

这一规则是指在副量子数  $l$  相同的轨道上排布的电子，应尽可能分占不同的轨道，而且自旋平行。

### 二、原子的电子能级

原子中每一个电子可被允许的能级可用下式作近似计算：

$$E = -13.6 \frac{(Z - \sigma)^2}{n^2} \text{ (eV)}$$

式中， $Z$  为原子序数； $\sigma$  为“屏蔽常数”； $n$  为主量子数。由于  $\sigma$  与  $l$  有关，因此电子能级除与原子序数  $Z$  和主量子数  $n$  有关外，还和副量子数  $l$  有关。一般来说，若  $n$  相同，则  $l$  愈大，能量就愈高；如  $l$  相同，则  $n$  愈大，就能量愈高。例如

$$E(3d) > E(3p) > E(3s); E(4s) > E(3s)$$

那末如果  $n$  和  $l$  同时变化，能量的高低应如何来判别呢？除了从理论上去推算外，原子中各原

子轨道的能级高低只要根据原子光谱中的谱线就可以确定。1939年，鲍林对周期系中各元素原子的原子轨道能级进行分析研究，总结出了多电子原子中原子轨道能级图，如图2-4所示。从图中可以看出，除了上面提到的一般规律以外，同一原子内，在不同类型的亚层之间存在能级交错现象。例如

$$E(4s) < E(3d) < E(4p); E(5s) < E(4d) < E(5p); E(6s) < E(4f) < E(5d) < E(6p)$$

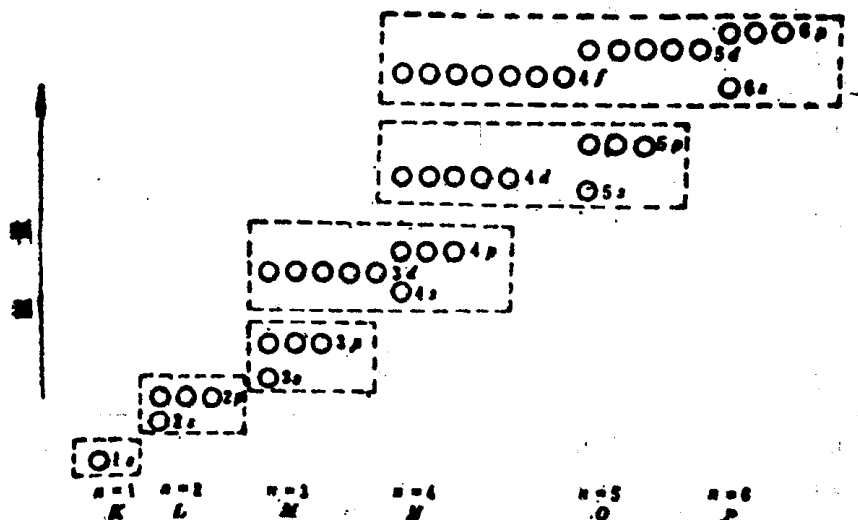


图2-4 鲍林近似能级图

鲍林近似能级图由于能反映核外电子排布的一般顺序和能较好地说明周期系与电子层结构的关系，故至今仍被大家所采用。我国徐光宪教授在1956年从光谱数据归纳得到下列近似规律：

- (1) 对于原子的外层电子来说， $(n + 0.7l)$  值愈大则能量愈高。
- (2) 对于离子的外层电子来说， $(n + 0.4l)$  值愈大则能量愈高。
- (3) 对于原子或离子的较深内层电子来说，能级高低基本上决定于  $n$ 。

而且建议把  $(n + 0.7l)$  的第一位数字相同的各能级合为一组，称为“能级组”，并按照第一位数字，称为第某能级组。例如： $4s$ 、 $3d$  和  $4p$  的  $(n + 0.7l)$  依次第于 4.0、4.4 和 4.7，它们的第一位数字都是 4，因此可以合并为一组，称为第 4 能级组，在此组内各能级高低的次序是：

$$E(4s) < E(3d) < E(4p)$$

表 2-1 列出了各原子轨道中电子状态的  $(n + 0.7l)$  值和它们的分组及组内的状态。根据表中数据，绘制出的电子能级示意图与鲍林近似能级图相似。但徐光宪教授的  $(n + 0.7l)$  规则用起来十分方便。

### 三、核外电子排布和元素周期系

根据  $(n + 0.7l)$  规则（或鲍林近似能级图），从表 2-1 中可以看到，原子轨道能量按下列次序增高：

表2-1 电子能级分组表

电子状态	$n+0.7l$	能级组	组内状态数
1s	1.0	I	1
2s	2.0	II	4
2p	2.7		
3s	3.0	III	4
3p	3.7		
4s	4.0	IV	9
3d	4.4		
4p	4.7		
5s	5.0	V	9
4d	5.4		
5p	5.7		
6s	6.0	VI	16
4f	6.1		
5d	6.4		
6p	6.7		
7s	7.0	VII	未完
5f	7.1		
6d	7.4		

$1s \rightarrow 2s \rightarrow 2p \rightarrow 3s \rightarrow 3p \rightarrow 4s \rightarrow 3d \rightarrow 4p \rightarrow 5s \rightarrow 4d \rightarrow 5p \rightarrow 6s \rightarrow 4f \rightarrow 5d \rightarrow 6p \rightarrow 7s \rightarrow 5f \rightarrow 6d \dots$

有了轨道能级的高低次序，再根据保里不相容原理、洪特规则和能量最低原理，就可以方便地写出88种元素的电子排布方式来。表 2-2 列出了第一、第二周期原子的电子排布。电子总是从能量最低的1s 轨道开始排布。到了碳原子有二个电子在 2p 轨道上，氮原子有三个电子在 2p 轨道上。

从表 2-2 中可知，这些电子是排布在不同的 2p 轨道上，而且自旋平行。这是由洪特规则决定的，在等价轨道（3 个 p 轨道或 5 个 d 轨道或 7 个 f 轨道）上配布的电子将尽可能分占不同的轨道，且自旋平行。第三周期元素的电子层结构和第二周期相似。由于在第四、五两个周期中的能级次序出现了

$$E(4s) < E(3d) < E(4p); E(5s) < E(4d) < E(5p)$$

所以这两个周期为长周期，其中出现了前几个周期所没有的过渡元素。第六、七周期出现了可容纳 14 个电子的 4f、5f 轨道。这就出现了镧系和锕系元素。

在元素周期系中，有 19 种元素原子的外电子层电子排布情况稍有例外，它们是



表2-2 第一、第二周期原子的电子排布

元素	Z	K 1s	K				
			2s	2p <sub>x</sub> 2p <sub>y</sub> 2p <sub>z</sub>			
H	1	↑					1s <sup>1</sup>
He	2	↑↓					1s <sup>2</sup>
Li	3	↑↓	↑				1s <sup>2</sup> , 2s <sup>1</sup>
Be	4	↑↓	↑↓				1s <sup>2</sup> , 2s <sup>2</sup>
B	5	↑↓	↑↓	↑			1s <sup>2</sup> , 2s <sup>2</sup> 2p <sup>1</sup>
C	6	↑↓	↑↓	↑	↑		1s <sup>2</sup> , 2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup>
N	7	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	1s <sup>2</sup> , 2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup>
O	8	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	1s <sup>2</sup> , 2s <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup>
F	9	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	1s <sup>2</sup> , 2s <sup>2</sup> 2p <sup>5</sup>
Ne	10	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	1s <sup>2</sup> , 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup>

Cr, Cu, Nb, Mo, Ru, Rh, Pb, Ag, La, Ce, Gd,  
Pt, Au, Ac, Th, Pa, U, Np, Cm

例如在第四周期中, Cr 的外层电子排布不是  $4s^2 3d^4$  而是  $4s^1 3d^5$ , Cu 不是  $4s^2 3d^9$  而是  $4s^1 3d^{10}$ 。在第五周期中这种例外则更多, 共有 6 个:

Nb 不是  $5s^2 4d^3$  而是  $5s^1 4d^4$ , Mo 不是  $5s^2 4d^4$  而是  $5s^1 4d^5$ ,

Ru 不是  $5s^2 4d^6$  而是  $5s^1 4d^7$ , Rh 不是  $5s^2 4d^7$  而是  $5s^1 4d^8$ ,

Pd 不是  $5s^2 4d^8$  而是  $5s^0 4d^{10}$ , Ag 不是  $5s^2 4d^9$  而是  $5s^1 4d^{10}$ 。

这些例子对于洪特规则是一种例外, 根据其中某些原子的电子排布情况, 又可以归纳一条特殊规律, 即等价轨道全充满、半充满或全空的状态是比较稳定的, 也就是说具有下列电子层结构的原子是比较稳定的:

全充满:  $p^6$  或  $d^{10}$  或  $f^{14}$

半充满:  $p^3$  或  $d^5$  或  $f^7$

全空:  $p^0$  或  $d^0$  或  $f^0$

另一方面, 因为  $5s$  和  $4d$  轨道的能量差要比  $4s$  和  $3d$  轨道的能量差来得小, 因此  $5s$  轨道上的电子很易激发到  $4d$  轨道上去。激发后自旋平行的电子数目就增加了两个, 例如在  $s^2 d^3$  状态自旋平行的电子数是 3 个, 但在  $s^1 d^4$  状态自旋平行的电子数就有 5 个。按照洪特规则和量子力学的证明, 自旋平行的电子数增多, 可使能量降低。对于 Nb 原子来说, 这一降低的能量大于电子从  $5s$  状态到  $4d$  状态的激发能, 所以 Nb 原子的结构是  $5s^1 4d^4$  而不是  $5s^2 4d^3$ 。对于第四周期的 V 来说, 由自旋平行的电子数的增加而降低的能量小于电子从  $4s$  到  $3d$  的