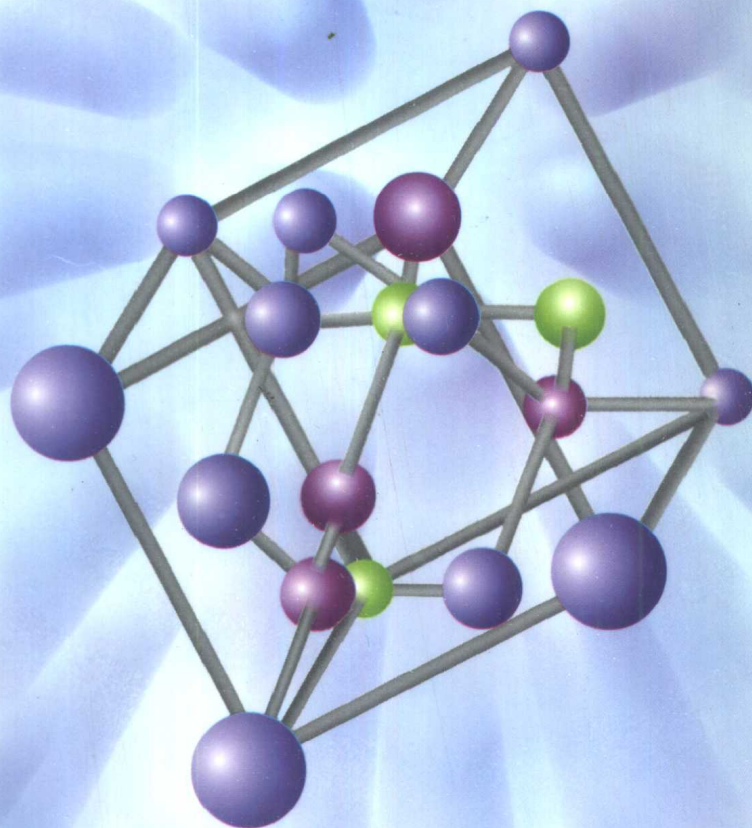


廖立兵 ● 编著

晶体化学 及晶体物理学

JINGTI HUAXUE JI JINGTI WULIXUE



地质出版社



晶体化学及晶体物理学

廖立兵 编著

地质出版社

· 北 京 ·

内 容 简 介

全书共分七章, 主要内容包括: 原子键合(原子结构及各种键型和晶体特点); 配位场理论及其应用; 晶体结构类型及典型晶体结构; 晶体缺陷; 晶体相变及有关现象; 晶体物理性质等。针对矿物材料学、矿物学、岩石学、矿床学、宝石学、地球化学等地质学科的特点, 本书仍以晶体化学为主, 晶体物理部分侧重于基本概念和基本原理的介绍, 略去了很多晶体物理书中的张量推导, 因此有较强的针对性和实用性。本书可作为矿物材料学、矿物学、岩石学、矿床学、宝石学、地球化学等学科专业的教材, 也可作为从事以上专业研究和教学工作者的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

晶体化学及晶体物理学/廖立兵编著.-北京:地质出版社,2000.3
ISBN 7-116-03053-0

I. 晶… II. 廖… III. ①晶体化学②晶体物理学 IV. 07

中国版本图书馆CIP数据核字(2000)第14333号

地质出版社出版发行

(100083 北京海淀区学院路29号)

责任编辑:王章俊 刘淑春 刘春胜

责任校对:王素荣

*

北京印刷学院实习工厂印刷 新华书店总店科技发行所经销

开本:787×1092¹/₁₆ 印张:11.625 字数:270千字

2000年3月北京第一版·2000年3月北京第一次印刷

印数:1—500册 定价:28.00元

ISBN 7-116-03053-0

O·18

(凡购买地质出版社的图书,如有缺页、倒页、脱页者,本社发行处负责调换)

前 言

晶体化学和晶体物理学是晶体学的重要学科分支,是研究晶体的化学组成与晶体结构、晶体结构与晶体的物理性质之间关系的科学。晶体化学和晶体物理学不但与很多学科如固体物理学、固体化学、材料学、矿物岩石矿床学、地球化学、宝石学、结构化学等有密切的联系,对这些学科的发展有重要的影响,而且它还是许多重要新兴学科如自动化技术、激光技术、红外遥感技术、电子计算机及空间技术等的重要基础。因此晶体化学和晶体物理学已被溶入许多领域的研究中,它们的有关知识已得到广泛的应用。

晶体化学的研究历来受到矿物、岩石、矿床、地球化学工作者的重视,并一直被作为《结晶矿物学》的重要研究内容之一。《晶体化学》课很早就作为矿物学、岩石学、宝石学等学科研究生的必修课程。晶体化学理论在矿物学、岩石学、宝石学等学科的很多实际研究中得到成功应用。随着以上各学科的发展,特别是矿物材料学的兴起,晶体化学理论的作用将越加明显,晶体化学的研究将比以往更为重要,《结晶矿物学》中的有关内容将远远满足不了未来发展的需要。晶体物理学是晶体材料学等学科的重要基础,但过去很少受到矿物学、岩石学、矿床学、地球化学等科学工作者的重视。近年来已有越来越多的学者认识到,晶体物理学研究,如矿物晶体的热膨胀、磁学性质、电学性质等的研究,有助于很多地质现象的解释。矿物材料学研究更是离不开晶体物理学研究,因为矿物材料的应用归根到底是对其性质的应用。上述各种原因加上以往对矿物物理性质研究的忽视,使得编写一本系统深入介绍晶体化学的有关知识,同时适当介绍晶体物理的基本原理和重要概念,可供矿物学、岩石学、地球化学、宝石学,特别是矿物材料学等学科教学和研究参考用的著作就显得很有必要。

在本书出版前的几年中,为适应学科发展的需要,作者在给有关专业研究生讲授《晶体化学》课时已在过去只讲授晶体化学内容的基础上增加了晶体物理学的部分内容。经过几年的教学实践,形成了《晶体化学与晶体物理学》课程的基本体系并编写了相应的讲义。本书即是在此讲义基础上修改补充而成的。全书共分七章,主要内容包括:原子键合(原子结构及各种键型和晶体特点);配位场理论及其应用;晶体结构类型及典型晶体结构;晶体缺陷;晶体相变及有关现象;晶体物理性质等。针对矿物材料学、矿物学、岩石学、矿床学、宝石学、地球化学等地学学科的特点,本书仍以晶体化学为主,晶体物理部分侧重于基本概念和基本原理的介绍,略去了很多晶体物理书中的张量推导,因此有较强的针对性和实用性。

在本书出版之际,作者感谢伍万力同志,是他帮助完成了全书图件的计算机绘制工作;同时感谢中国地质大学“211”工程“岩矿新材料设计、制备与表征”子项目对本书出版的部分经费资助。

作 者

1999.9 于北京

目 录

前 言

第一章 绪论	(1)
1.1 晶体化学和晶体物理学的概念	(1)
1.2 晶体化学和晶体物理学的形成与发展	(2)
1.3 晶体化学和晶体物理学的研究意义	(4)
第二章 原子键合	(6)
2.1 原子结构	(6)
2.2 离子键和离子晶体	(12)
2.3 共价键和共价晶体	(26)
2.4 金属键和金属晶体	(33)
2.5 分子键和分子晶体	(37)
2.6 氢键	(38)
2.7 氦键	(39)
2.8 中间型键	(39)
第三章 配位场理论及其应用	(40)
3.1 晶体场理论	(40)
3.2 晶体场理论的某些应用	(45)
3.3 配位场理论	(51)
第四章 晶体结构	(53)
4.1 晶体结构的类型	(53)
4.2 元素单质的晶体结构	(53)
4.3 无机化合物的晶体结构	(57)
4.4 硅酸盐的晶体结构	(75)
第五章 晶体的相变及有关现象	(98)
5.1 固溶体和类质同象替换	(98)
5.2 晶体结构的无序与有序	(99)
5.3 晶体的相变—同质多象和多形性	(107)
5.4 多型及多体构型	(110)
第六章 晶体缺陷	(113)
6.1 晶体的点缺陷	(113)
6.2 晶体中的线缺陷——位错	(117)
6.3 晶体中的面缺陷	(119)
6.4 其他一些宏观和亚微观缺陷	(122)
第七章 晶体的物理性质	(123)
7.1 张量基础知识	(123)

7.2	晶体对称性对晶体物理性质的影响	(127)
7.3	晶体的力学性质	(131)
7.4	晶体的热膨胀	(134)
7.5	晶体的介电性质	(135)
7.6	晶体的压电性质	(138)
7.7	晶体的热释电性质	(139)
7.8	晶体的铁电性质	(139)
7.9	晶体的磁性	(141)
7.10	晶体的声学性质	(145)
7.11	晶体的光学性质	(146)
主要参考文献		(158)
附录 1 晶格类型及其键性、结构和物理性质特点		(159)
附录 2 元素的电子亲和能		(160)
附录 3 元素的电离能		(161)
附录 4 元素的电子构型和离子半径		(162)
附录 5 原子的共价半径和分子半径		(177)
关键词索引		(178)

第一章 绪 论

1.1 晶体化学和晶体物理学的概念

晶体化学和晶体物理学的研究对象是晶体，因此在了解晶体化学和晶体物理学的概念之前，应先对晶体有所了解。晶体是固体物质的主要存在形式，晶体与非晶体的主要区别在于它们是否具有点阵结构。换句话说，晶体与非晶体之间的本质区别是晶体物质结构中的质点在三维空间作有规律的重复。晶体的各种性质，包括物理性质、化学性质和几何性质等都与其周期性的内部结构相关。

在人类了解晶体的内部结构之前，人们将具有规则几何外形的天然矿物均称为晶体。实际上这种认识是不全面的，因为物体的外形是其内部结构及其生长环境的综合反映。一般说来，在适宜的条件下，具有规则内部结构的晶体自由生长，最终都可以形成具有规则几何外形的晶体，在这种情况下，人们最初给晶体下的定义是正确的。但当生长条件不能充分满足晶体自由生长的需要时，晶体最终的外形将是不规则的，此时就不能简单地依据外形来定义。非晶体由于不具有规则的内部结构（严格地说应为长程有序结构），不能自发地生长成规则的几何外形，因此非晶质也称为无定形体。随着科学的发展，人们已认识到，晶体与非晶体或定形体与无定形体之间的界限已越来越无法严格划分。性质介于晶体与非晶体之间的物态不断被发现，比如液态晶体（简称液晶），其结构基元的排列具有一维或二维近似长程有序。比如准晶，它具有特定的对称性和原子排列规律，含有一般晶体所不可能含有的5次、8次、10次、12次等对称轴，而且介于准晶与晶态之间的物质，如一维准晶、二维准晶等也陆续被合成出来。即使对于我们所说的晶体，其结构基元的排列也并非理想的、完整的长程有序，而是或多或少地存在不同类型的结构缺陷，使长程有序结构在不同程度上被破坏，也使实际晶体的各种性质一定程度地偏离了理想晶体。但结构缺陷不会从根本上破坏长程有序的特点，晶体的各种性质也不会发生根本的改变。

由于结构上具有长程有序的特点，使得晶体具有如下的共同特性：

- (1) 均匀性 即晶体不同部位的宏观性质相同；
- (2) 各向异性 即晶体中不同方向上具有不同的物理性质；
- (3) 自限性 即晶体具有自发地形成规则的几何外形的特点；
- (4) 对称性 即晶体在某几个特定方向上所表现出的物理化学性质完全相同以及具有固定熔点等。

晶体与非晶体在一定条件下可以相互转化。退玻璃化就是玻璃内部结构基元的排列向长程有序发展演变的晶化过程。与之相反，玻璃化就是晶体内部结构长程有序遭到破坏而向非晶体转变的过程。含放射性的某些晶质矿物就经常由于放射性蜕变时所发出的 α 射线的作用而转化为非晶质矿物。

具有均匀、连续周期结构的晶体称为单晶。两个或两个以上的同种单晶体彼此间按一定的对称关系相互结合在一起的晶体称为孪晶(或双晶)。多晶则指许多取向不同的小单晶的集合体。多晶体也具有 X 射线衍射效应,也有固定的熔点,但不具有单晶体的各向异性。多晶体的物理性质不仅取决于所包含的晶粒的性质,还与晶粒大小以及相互间的取向有关。

当单晶体晶粒小到相当于几个至几十个晶胞大小时,晶体向非晶体过渡,此时已很难观察到它的 X 射线衍射效应。

液晶是一种特殊的物质,是具有特定分子结构的有机化合物凝聚体,液晶相变时不是由晶态直接转变为液态,而是要经过一个过渡态。液晶之所以称为液晶,首先因为它是液态的,具有液体的流动性;其次因为它具有晶体的有序性。液晶的力学性质如同流体,但它的电、光、热等物理性质却如同晶体,具有显著的各向异性等。

不仅地球上的大部分物质是晶体(包括有机、无机),而且其他天体也存在大量的晶体物质。晶体不仅广泛存在于无生命世界中,在生命世界中也有举足轻重的位置,如蛋白质晶体,蛋白质是生命的存在形式。

晶体化学和晶体物理学都是晶体学的重要分支,晶体化学是研究晶体的化学组成与晶体结构之间的关系的一门学科,晶体物理学则是研究晶体结构与晶体物理性质间的关系的一门学科。具体而言,晶体化学研究各种元素在晶体中的含量和赋存状态(如类质同象、机械混入物等);研究各种质点(原子、离子或分子)在晶体内部的排布、相互结合和作用(如晶体空间群、晶胞参数、质点排布与配位、离子价态、化学键类型及键长、键角等);研究晶体的不完整性(如各种晶体缺陷和晶体有序—无序、调幅结构等结构现象);研究晶体成分、晶体结构与晶体形成条件的关系等。晶体物理学研究晶体的各种物理性质以及晶体结构、对称、晶体形成条件对晶体物理性质的影响等。可见晶体化学与晶体物理学都以晶体为研究对象,只是侧重点有所不同。它们的研究内容有许多相同之处,比如晶体结构、晶体结构的不完整性等。实际上,晶体化学与晶体物理学紧密相联,因为晶体的化学成分与晶体的物理性质密切相关。

1.2 晶体化学和晶体物理学的形成与发展

晶体化学和晶体物理学的形成与发展离不开整个晶体学的形成与发展。

晶体学的诞生与矿物学分不开,因为晶体学最早的研究对象是自然产出的矿物晶体,因此,最初晶体学只是矿物学的一个分支。当晶体学的研究对象超出了矿物学的范畴,研究内容不断增多以后,晶体学开始脱离矿物学而成为一门独立的学科。对晶体学的建立有重要贡献的首先是丹麦学者斯泰诺(N. Steno),他 1669 年通过对石英等晶体的研究发现了晶面守恒定律,这一定律使人们能从晶体千变万化的复杂外形中找到反映晶体结构的内在规律,奠定了晶体几何学的基础。其后,法国晶体学家阿维(R. -J. Haüy)基于对方解石(CaCO_3)晶体沿解理面破裂现象的观察,提出了有理指数定律,较圆满地解释了晶体外形与其内部结构之间的联系,推动了晶体结构理论的发展。18 世纪末,晶体测角仪出现使晶体测角工作得以开展,1809 年反射测角仪的问世(W. H. Wollaston)更使测角精度大为提高。在大量的矿物晶体测角的实际资料基础上,1805 年至 1809 年,德国学者韦斯(C. S. Weiss)总结出了晶体对称定律。1815 年,韦斯提出了结晶轴的概念和结晶轴与三维空间中

对称轴的关系，并确定了晶体学中的重要定律之一——晶带定律，阐明了晶面与晶棱间的关系。1825年，莫斯（F. Mohs）则证明了单斜和三斜晶系的存在，从而为晶体的科学分类奠定了基础。1818年至1839年间，韦斯和英国学者米勒（W. H. Miller）先后创立了用以表示晶面空间方位的晶面符号。1830年，德国学者赫塞尔（L. F. Ch. Hessel）推导出描述晶体外形对称性的32种点群，并认为只有二、三、四、六次旋转对称轴才与平移相容。1848年，布拉维（A. Bravais）独立推出了32个晶类和14种空间格子类型，并发现14种空间格子具有7种不同的点阵对称，对应于以前所认识到的7个晶系。1879年，L. Sohncke发现了螺旋轴和滑移面。在此基础上，俄国学者费德罗夫（E. S. Fedrov）于1881年推导出了230个空间群，随后德国学者熊夫利斯（A. M. Schonflies）和英国人巴洛（W. Barlow）也相继从不同的途径推导出所有的空间群。因此到19世纪末期，晶体结构的点阵理论已基本成熟，为以后的晶体学发展奠定了理论基础。

晶体学的另一部分内容是晶体的发生与成长。早期，斯泰诺曾经从溶液中培育出盐类晶体。英国学者玻意耳（R. Boyle）研究过熔体过冷对晶体生长的影响。1866年，布拉维首先从晶体的面网密度出发，提出晶体生长的最终外形应为面网密度大的晶面包围。法国著名科学家居里（P. Curie）提出了晶体生长的最小表面能原理，讨论了晶体生长过程中，晶体与周围介质的平衡条件。我国古代学者对晶体的结晶习性及其形成规律也作过研究，并有记载，例如宋朝程大昌著《演繁露》一书中载有“盐已成卤水，暴烈日中，即成方印，洁白可爱，初小渐大或数十印累累相连。”等论述。

晶体学还包括对晶体物理性质的研究。早在17世纪，就开始了晶体光学性质的研究，到19世纪已达到相当成熟的程度。1857年，英国学者索比（H. C. Sorby）首先利用天然方解石晶体制成的偏光显微镜来研究晶体的光学性质。对晶体的磁学、电学、力学等性质的研究也开始得相当早。早在战国时期，我国的古代发明家就利用磁铁矿晶体的铁磁性制造了指南车，利用天然石榴子石、金刚石等硬质晶体作钻磨、雕琢等工具。随后又发现了天然晶体的压电、热释电等性质。

晶体学发展过程中的一个大飞跃发生于1912年。德国科学家劳厄（Max Von Laue）发现的晶体X射线衍射现象，证实了晶体结构点阵理论的正确性，确定了X射线是一种电磁波的性质。更重要的是这一开创性的成果翻开了结晶学新的一页，因为它使人们有了认识晶体微观结构的手段，并由此产生了一门新的学科——X射线晶体学。1913年，英国晶体学家布拉格父子（W. H. Bragg, W. L. Bragg）和俄国晶体学家吴里夫（Г. В. Вульф）分别独立地推导出X射线衍射的最基本公式——布拉格-吴里夫公式，开始了晶体结构分析的工作。20世纪20年代，完成了收集X射线衍射图谱和推引空间群方法等工作，40年代着重应用了X射线衍射强度数据，将数学上的帕特逊（Patterson）函数和傅里叶（Fourier）级数应用到结构分析上来。在这个时期中，各类有代表性的无机物和不太复杂的有机物的晶体结构大多数已得到了测定，并总结出原子间的键长、键角和分子构型等重要科学资料。60年代，人们已成功地测定了蛋白质大分子的晶体结构，它标志着X射线晶体结构分析工作已达到了相当高的水平。近二三十年来采用了电子学和计算数学的新技术与新成就，使晶体结构分析测定的精度、速度和广度得到了更进一步的提高。

X射线的发现不仅对晶体学的发展产生了极大的影响，而且对晶体化学和晶体物理学的形成与发展起着决定性的作用。从晶体学的发展过程可以看出，1809年渥拉斯顿（W. H.

Wollaston) 发明反射测角仪后, 积累了大量天然矿物和化学上重要的人工晶体的精确的结晶学实验数据, 使得米切利希 (M. Mitscherlich) 于 1819 年和 1822 年分别发现了类质同象和同质多象现象, 并使人们的注意力开始转向晶体形态和习性的化学意义上。但在此后的差不多 100 年里, 晶体学研究也仅限于晶体形态与化学组成的关系。在发现 X 射线衍射方法之前, 固体状态曾是物质各种状态中最不易处理的状态, 固体的内部结构只能从物质在液态或气态时的物理性质或化学性质来推测。X 射线衍射方法和理论的出现, 使人们能通过实验直接了解晶体的内部结构, 并且在大约 10 年里就有大量的晶体结构被测定。1926 年, 已知的晶体结构数目之多, 已使戈尔德施密特能为有关简单无机化合物晶体的结构型式提出普遍性规则, 他指出, 晶体结构是球形原子 (或离子) 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, 从而验证了巴洛和 Pope 在 20 年前所作的推测。1927 年戈尔德施密特提出了“戈尔德施密特”晶体化学定律。1928 年鲍林提出了晶体结构的 5 条法则。他们共同奠定了晶体化学的基础, 使晶体化学开始成为一门独立的学科分支。在晶体化学形成发展的同时, 晶体物理学也迅速发展并走向成熟。因为 X 射线晶体学的建立, 使人们能从本质上认识晶体的物理性质, 能研究晶体内部结构与晶体物理性质间的关系。从此晶体的固体物理学起了主导作用, 晶体物理学研究跃上了新的台阶, 形成了现代晶体物理学。晶体管的发明、单晶硅的合成、水晶和各种高性能人工晶体的生长、人工金刚石和红宝石的合成及利用等, 使晶体生长成为一门新兴学科, 并大大推动了晶体物理学的发展。

20 世纪中叶以来, 由于新型测试方法的不断出现和应用, 使晶体化学、晶体物理学研究得以在前所未有的高精度水平上进行, 大量新的晶体化学和晶体物理学现象被发现, 更多的晶体化学、晶体物理学规律得到总结。而作为晶体化学、晶体物理学理论基础的化学、物理学、结构化学、数学等学科的发展则不断地使晶体化学、晶体物理学由定性走向定量。人们对新型晶体材料的需求以及有关学科的发展也是晶体化学、晶体物理学发展的推动力。

以上诸因素使晶体化学、晶体物理学以空前的速度向纵深发展, 使它们成为重要的应用基础学科。

1.3 晶体化学和晶体物理学的研究意义

晶体化学和晶体物理学研究, 首先有利于人们从本质上认识各种晶体的成分、结构及其物理性质、形成条件等之间的关系, 有利于对晶体进行科学的分类。晶体化学和晶体物理学也是很多新兴学科的基础, 比如任何一个固体物理学的研究课题, 不论它是晶态还是非晶态, 都离不开晶体化学和晶体物理学的基础知识以及有关的资料、设备等。固体化学主要研究固体物质的结构、点缺陷与其物理性质间的关系, 因此固体化学的核心问题仍是晶体化学和晶体物理学。材料科学也在较大程度上得益于晶体结构理论所提出的观点和知识。各种材料, 不管是金属、合金材料、陶瓷材料、高聚物材料, 还是单晶材料等, 它们的物理、化学性质与晶体的成分、结构缺陷等现象有关, 晶体结构缺陷的基础是点阵结构, 晶体结构缺陷的发生、变化等是以其所在的基质晶体结构为基础的。对晶体材料的合成、改性, 也离不开对其晶体结构、组成及其物理化学性质之间的联系和晶体结构的变异规律、晶体生长等的研究。而这些研究内容正是属于晶体化学、晶体物理学的研究范畴。所

以晶体材料研究，从某种意义上来说就是晶体材料的晶体化学和晶体物理学研究。因此，材料科学的基础就是晶体化学和晶体物理学。此外，近代的一些尖端科学技术，如自动化技术、激光技术、红外遥感技术、电子计算机以及空间技术等，都需要各种特殊的晶体材料，晶体材料的质量直接影响着这些技术的水平，对这些高新技术的要求又促进了晶体化学和晶体物理学的迅速发展。晶体生长中的工艺技术、物理化学、晶体结构缺陷以及与其性能间的联系的研究使近代晶体学内容更加丰富和充实。

晶体化学、晶体物理学还对其他学科的某些概念产生根本性的影响，例如过去的化学理论认为物质由一个一个孤立的小分子构成，当物质进入水中后才形成离子。而晶体化学研究证明，在离子晶体中，离子是实际存在的实体，整个晶体是一个大分子，并不存在一个一个孤立的小分子等等。

总之，晶体化学、晶体物理学与很多学科都有密切的关系，它不仅对一些学科有重要的影响，而且还是许多重要新兴学科的基础。晶体化学和晶体物理学所包括的内容及研究范围甚广，它不仅仅以天然晶体为研究对象，而更重要的是人工晶体的研究——研究晶体组成、结构与物理性能间的联系、晶体的各种物理效应和晶体的完整性与物理性能间的关系等。可以预料，晶体化学和晶体物理学理论在今后的矿物学、材料科学发展中将愈来愈显示出它们的重要作用。

第二章 原子键合

晶体结构是结构基元在三维空间作有规律的分布。结构基元之间存在着相互作用力,称为键力。不同晶体,其基元间的键力性质和大小不同,键力直接影响着结构基元的结合方式,从而对晶体的物理、化学性质都有重要影响。

结构基元间的键力与原子结构有关,因此必须首先了解原子结构。

2.1 原子结构

原子由原子核和核外电子组成。原子核由带正电的质子和不带电的中子组成。虽然原子核直径只有 $10^{-12} \sim 10^{-13}$ cm (原子直径约为 10^{-8} cm),但原子的质量几乎都集中在原子核。原子核的正电荷(质子数)等于其核外电子的负电荷,等于原子的原子序数 Z 。核外电子围绕着原子核作圆周运动。原子的核外电子对原子的键合起着重要的作用。

2.1.1 原子核外电子的运动状态

原子核外电子的运动服从什么样的规律?从经典力学角度,电子运动只能属于波动性或粒子性中的一种。波尔(Bohr)从经典力学的角度首先提出了原子结构的行星模型(即波尔行星模型),其要点为:

(1) 氢原子中电子以圆形轨道绕核运动,其特定轨道上的电子在运动时不辐射能量,这种状态称为稳定态。

(2) 电子辐射或吸收能量,表示稳定态的轨道间跃迁。

(3) 稳定态电子的运动服从牛顿运动定律。

(4) 在能量最低的稳定轨道上运动的电子,其角动量 $L = \frac{h}{2\pi}$,任何其他能量较高的稳定轨道上的电子之角动量是它的整数倍,即 $\frac{nh}{2\pi}$,或 $n\eta$, $\eta = \frac{h}{2\pi}$, n 为整数 ($h = 6.625 \times 10^{20}$ J·s)。

根据 Bohr 模型,电子的能量为:

$$E = h\nu = \eta 2\pi\nu = \eta\omega = \frac{-13.6}{n^2}$$

(n 为只能取整的量子数, ω 为角频率)

电子与原子核的距离 r 为:

$$r = n^2 a_0 \quad a_0 \text{ 为 Bohr 半径(基态半径)}$$

可见原子核外电子在与原子核距离不等的轨道中运动,轨道能量称为能级,为不连续的值,与原子核越远(即 n 越大)的轨道能量越大。能量最低的轨道称为基态,电子从基态跃迁到较高能级上,称为激发态。跃迁所需能量称为激发能。

Bohr 原子结构能解释很多实验现象,因此有坚实的实验基础。

从量子力学的角度, Bohr 模型必须进行修正。因为电子的运动实际上具有波粒二象性。电子的质量相当于氢原子质量的 $1/1838$, 即 9.107×10^{-28} g。电子的运动速度 $v \approx \sqrt{5} \times 10^8$ cm · s⁻¹。因此电子的动能 $E_k = mv^2$ 。这一公式反映出电子的粒子性。电子的波动性可通过电子衍射实验证实, 而且 $E_k = \frac{h^2}{2m\lambda^2}$, h 为普朗克常数, λ 为电子波波长。电子的粒子性和波动性可由下式相联系:

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{\sqrt{2mE_k}}$$

波尔将原子中的电子描写成在简单的轨道上运动, 即在任一瞬时, 电子都有确定的坐标位置和确定的动量。根据测不准原理, 这种情况实际上是不存在的。电子的运动状态必须用量子力学中的波函数 $\Psi(x, y, z, t)$ 来描述。对于能量一定的恒稳体系, 电子出现的几率不随时间变化, 其运动状态可用 $\Psi(x, y, z)$ 来表示 (不含 t 项)。电子在空间的分布几率密度与 $|\Psi(x, y, z, t)|^2$ 成正比, 因此, 电子的空间分布几率为:

$$dE_k(x, y, z) = |\Psi(x, y, z)|^2 dr$$

$\Psi(x, y, z)$ 可通过解体系的薛定谔 (Schrodinger) 方程求得:

$$\nabla^2 \Psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \Psi = 0$$

式中 ∇^2 为拉普拉斯算符, E 为体系的总能量, V 为电子的位能。解薛定谔方程可求得一系列的波函数 $\Psi(x, y, z)$ 和相应的能量 E 。就一个电子而言, 它每种运动状态都有一个 Ψ_i 及相应的能量 E_i 与之对应。对薛定谔方程无需进行复杂的具体求解, 但有必要了解用来确定该方程求解波函数 Ψ 的一套参数, 即量子数。

2.1.2 量子数与轨道

对于氢原子或类氢原子, 解薛定谔方程可得到电子的运动状态 $\Psi_{n,l,m}$ 。 $\Psi_{n,l,m}$ 由 3 个量子数 n, l, m 决定, 它们之间的关系如下:

$$n = 1, 2, 3, \dots$$

$$n \geq l + 1, l = 0, 1, 2, 3, \dots (n - 1)$$

$$l \geq |m|, m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$$

n 称为主量子数, 它决定体系的能量, 同时也表示电子在空间运动时所占有的有效体积和周期表中的周期位置; l 称为角量子数, 它决定体系的角动量, 同时也标志着轨道的分层 (亚层轨道) 数; m 称为磁量子数, 它决定体系的角动量在磁场方向的分量, 同时也表示原子轨道在空间的伸展方向 (即每种类型轨道的取向和数目)。

可见每一套量子数 n, l, m 表示一个电子的运动状态或电子绕原子核运动的一个轨道。习惯上, 主量子数 n 常用大写字母 K, L, M, N 等主层符号来代表, 角量子数 l 常用小写字母 s, p, d, f, \dots 分层符号代表。 n, l, m 所表征的电子运动轨道列在表 2.1 中。

每一主层中轨道的个数等于 n^2 。每个特定的原子轨道都可用一套 n, l, m 量子数描述, 如某一原子轨道的 $n=2, l=1, m=0$, 可描述成 $2p$ 。

泡利 (Pauli) 不相容原理规定, 每个轨道最多只能占据着两个自旋方向相反的电子, 因此第 n 层中最多只能容纳 $2n^2$ 个电子, 如 $n=4$ 的 N 层中最多只能容纳 32 个电子。

原子中的电子除绕核外运动外, 还作自旋运动, 自旋运动的角动量 P_s 为:

表 2.1 3 个量子数 (n, l, m) 所表征的原子轨道

n	l	分层符号	m	分层中的轨道数	主层中的轨道数
1-K	0	1s	0	1	1
2-L	0	2s	0	1	4
	1	2p	-1, 0, +1	3	
3-M	0	3s	0	1	9
	1	3p	-1, 0, +1	3	
	2	3d	-2, -1, 0, +1, +2	5	
4-N	0	4s	0	1	16
	1	4p	-1, 0, +1	3	
	2	4d	-2, -1, 0, +1, +2	5	
	3	4f	-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3	7	
...

(引自张丛, 1987)

$$P_s = \frac{m_s h}{2\pi}$$

h 为普朗克常数, m_s 称为自旋量子数, 等于 $\pm \frac{1}{2}$ 。表示两个电子自旋方向相反 (这一结果非薛定谔方程导出, 但已被实验所证实)。

综上所述, 决定电子运动状态的有 n, l, m, m_s 4 个量子数。量子力学已经证明, 在同一个原子中, 不可能有 4 个量子数完全相同的电子或其运动状态。

2.1.3 电子云及其分布

电子是具有波性的粒子, 因而它服从测不准原理, 即不能同时有确定的坐标和动量, 它的某个坐标被确定得愈准确, 则相应的动量就愈不准确, 反之亦然。测不准原理只说明波动状粒子不服从经典力学, 但不等于没有规律, 相反, 说明微观体系的运动有更深刻的规律在起作用, 这就是量子力学。比如电子在空间某点 (x, y, z) 的出现就可以用几率密度来表示, 它与 $|\Psi(x, y, z)|^2$ 的数值大小成正比。即 $\Psi(x, y, z)$ 值越大, 电子所出现的几率越大。电子的这种分布特征形象地称为电子云。电子云的密度与电子出现的几率成正比。 $\Psi(x, y, z)$ 是坐标 x, y, z 的函数。因此电子云密度在空间的分布在不同点是不等的。图 2.1、2.2 分别为 s, p, d 基态电子云的角度分布和径向分布情况。 p, d, f 的轨道数分别为 3、5、7, 对应着它们 m 值的个数。

常用几率密度的界面来表达电子云图像, 在界面内大致含 90%~99% 的电子出现几率, 习惯上将这一界面所包含的整个空间称为电子轨道, 界面的形状和大小当作轨道的形状和大小。这样便与前述的波尔模型相衔接。但不同的是, 波尔模型中轨道均为球形, 量子力学中电子几率轨道只有 s 轨道为球形, 其余 p, d, f 等轨道均不为球状。由径向分布函数可算出电子几率分布的最大值, 即电子轨道半径。

2.1.4 原子的电子排布

前面介绍了原子核外电子轨道数目及轨道形状, 下面讨论原子核外电子在这些轨道中的排布。

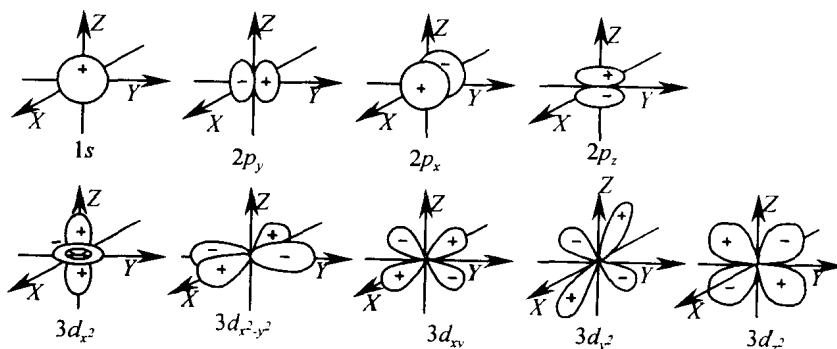


图 2.1 原子的 s , p , d 基态电子云的角度分布示意图

(引自谢有畅, 1991)

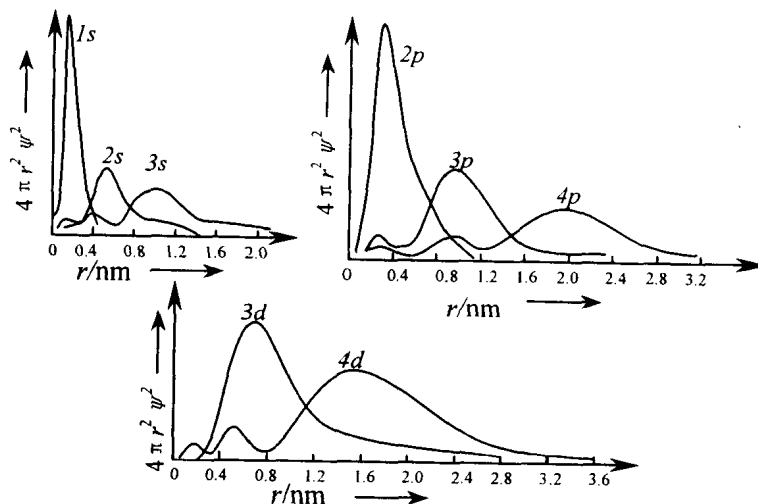


图 2.2 原子的 s , p , d 基态电子云的径向分布示意图

(引自张克丛, 1987)

多电子原子的核外电子数等于其原子序数 Z , Z 个核外电子的排布遵循以下 3 条原则:

1. 能量最低原理

在不违反泡利 (Pauli) 不相容原理的条件下, 电子的排布尽可能使体系的能量最低, 因此能量最低的轨道首先为电子所占据。

2. 泡利不相容原理

同一原子的同一轨道上最多只能为两个自旋方向相反的或成对电子所占据。

3. 洪德 (Hund) 规则

在 p 、 d ……等能量相等的简并轨道中, 电子将尽可能占据不同的轨道, 而且自旋相互平行。但当简并轨道中的等价轨道为全充满、半充满或全空时的状态是比较稳定的。

电子所处的能级可用下式表示:

$$E = -r(Z - \delta)^2/n^2 = -13.6(Z - \delta)^2/n^2 \quad (\text{电子伏特})$$

r 为电子与核的距离 (轨道半径), Z 为原子序数, n 是主量子数, δ 为屏蔽常数 (表示其他电子对原子核有效正电核的影响), 与 l 有关。一般说, n 相同, l 越大, E 越大; l 相同, n 越大, E 越大。如 $E(3d) > E(3p) > E(3s)$, $E(4s) > E(3s)$ 。如果 n 和 l 都不同, 如何判别 E 的大小呢? 如 $E(4s)$ 与 $E(3d)$ 哪个大? 此时可根据如下原则:

- (1) 对于原子的外层电子来说, $(n+0.7l)$ 越大, 则能量越高。
- (2) 对于离子的外层电子来说, $(n+0.4l)$ 越大, 则能量越高。
- (3) 对于原子或离子较深层的电子来说, 能级的高低基本上取决于主量子数 n 。

根据以上原则, 电子填充原子轨道的顺序是: $1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s, 4f, 5d, 6p, 7s, 5f, 6d, \dots$ 等, 如表 2.2 所示。

例如: Zn ($Z=30$): $1s(\uparrow\downarrow) 2s(\uparrow\downarrow) 2p(\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow) 3s(\uparrow\downarrow) 3p(\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow) 3d(\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow) 4s(\uparrow\downarrow)$

表 2.2 原子中的电子排布顺序

轨道	s	p	d	f	总电子数目
轨道中电子的最大数目	2	6	10	14	
1	1				2
2	2	3			8
3	4	5	7		18
4	6	8	10	13	32
5	9	11	14	17	32
6	12	15	18	:	:
7	16	19	:	:	:
8	:	:	:	:	:

引自张克丛, 1987。

元素周期系的理论基础是元素的基态核外电子排布的周期性。从元素周期表中元素的电子排布可以看出, 惰性气体元素除 He 外, 最外层电子排布都是 s^2p^6 , 符合洪德规则全充满的要求, 最为稳定; 电子数比此数多的金属原子易于失去最外层电子; 电子数比此数少的非金属原子则易于与其他原子共用电子以满足这种形式的电子排布。周期表中, 主族元素与副族元素的性质差别也可从它们的电子排布特点反映出来。主族元素的次外层电子排布为 s^2p^6 , 电子云较密集于核的附近, 对最外层电子有较大的屏蔽作用, 致使核电荷对核外最外层电子的吸引力较小, 易于失去最外层电子。而副族元素的次外层电子排布为 $s^2p^6d^{1-10}$, 由于 d 电子云伸展较远, 对最外层电子的屏蔽作用较小, 核电荷对外层电子有较大的吸引能, 不易于失去外层电子。过渡元素含不同数目的 d 电子, 最外层电子为 1~2 个, $3d$ 与 $4s$ 能级相近, $4d$ 与 $5s$ 能级相近, d 电子与 s 电子与核电荷的吸引力相近, 因此可失去 s 电子和不同数目的 d 电子而成为不同价态的离子 (同一原子可有不同价态)。

2.1.5 原子的电离能、电子亲和能及电负性

1. 原子的电离能

电离能指气态原子失去电子变为气态之离子所需要的能量。失去一个电子形成一价正离子所需能量称为第一电离能 I_1 , 即 $A(g) + I_1 \rightarrow A^+(g) + e$, g 表示气态。依此类推可

有第二电离能 I_2 , 第三电离能 I_3 ……等。单位为电子伏特 (eV) 或每克原子若干千卡。第一电离能与原子的原子序数 Z 有关。惰性气体的第一电离能最大, 碱金属原子的第一电离能最小。对于同一原子, 电离能的大小顺序总是 $I_1 < I_2 < I_3 \dots < I_n$ 。

2. 原子的电子亲和能

气态原子获得一个电子成为一价负离子时, 所放出的能量称为电子亲和能 E (eV), 即 $A(g) + e \rightarrow A^-(g) + E$ 。

电子亲和能一般随原子半径减小而增加, 因为半径减小, 核电荷对电子的吸引力增加。同族元素的电子亲和能一般按照由上到下的方向减小, 如: $H (0.75) \rightarrow Li (0.62) \rightarrow Na (0.55) \rightarrow K (0.50) \rightarrow Rb (0.49) \rightarrow Cs (0.47)$ 等 (也符合半径变小, 亲和能变大的规律), 电子亲和能实测困难, 数据不准。

3. 原子的电负性

原子的电负性 (Pauling 提出) 指分子中一个原子将电子吸向自己的能力。在 AB 双原子分子中电负性大的原子成为负离子, 电负性小的原子成为正离子。

原子的电负性 X 可用原子的第一电离能 I_1 和电子亲和能 E 之和来衡量:

$$X = (I_1 + E)$$

习惯上, 将 Li 的电负性定为 1, X 单位取 eV 时:

$$X = 0.18(I_1 + E)$$

也可用公式 $X = 0.359Z^* / r^2 + 0.744$ 计算, Z^* 为作用在价电子上的有效核电荷, r 为原子的共价半径。

某些原子的电负性值见表 2.3

表 2.3 原子的电负性

H 2.1																
Li 1.0	Be 1.5	B 2.0											C 2.5	N 3.0	O 3.5	F 4.0
Na 0.9	Mg 1.2	Al 1.5											Si 1.8	P 2.1	S 2.5	Cl 3.0
K 0.8	Ca 1.0	Sc 1.3	Ti 1.5	V 1.6	Cr 1.6	Mn 1.5	Fe 1.8	Co 1.8	Ni 1.8	Cu 1.9	Zn 1.6	Ga 1.6	Ge 1.8	As 2.0	Se 2.4	Br 2.8
Rb 0.8	Sr 1.0	Y 1.2	Zr 1.4	Nb 1.6	Mo 1.8	Tc 1.9	Ru 2.2	Rh 2.2	Pd 2.2	Ag 1.9	Cd 1.7	In 1.7	Sn 1.8	Sb 1.9	Te 2.1	I 2.5
Cs 0.7	Ba 0.9	La-Lu 1.1~1.2	Hf 1.3	Ta 1.5	W 1.7	Re 1.9	Os 2.2	Ir 2.2	Pt 2.2	Au 2.4	Hg 1.9	Tl 1.8	Pb 1.8	Bi 1.9	Po 2.0	At 2.2
Fr 0.7	Ra 0.9	Ac 1.1	Th 1.3	Pa 1.5	U 1.7	Np-Ne 1.3										

(引自张克丛, 1987)

原子的电负性概念对判断键的性质和键型以及键的极性十分有用。

晶体中结构基元之间的相互作用力, 称为键力, 是由原子的核外电子相互作用而引起的。根据晶体不同的键合方式可划分为不同的键型, 如离子键、共价键、金属键、范德华键和氢键等。具有不同键型的晶体, 有不同的物理化学性质, 下面分别阐述。