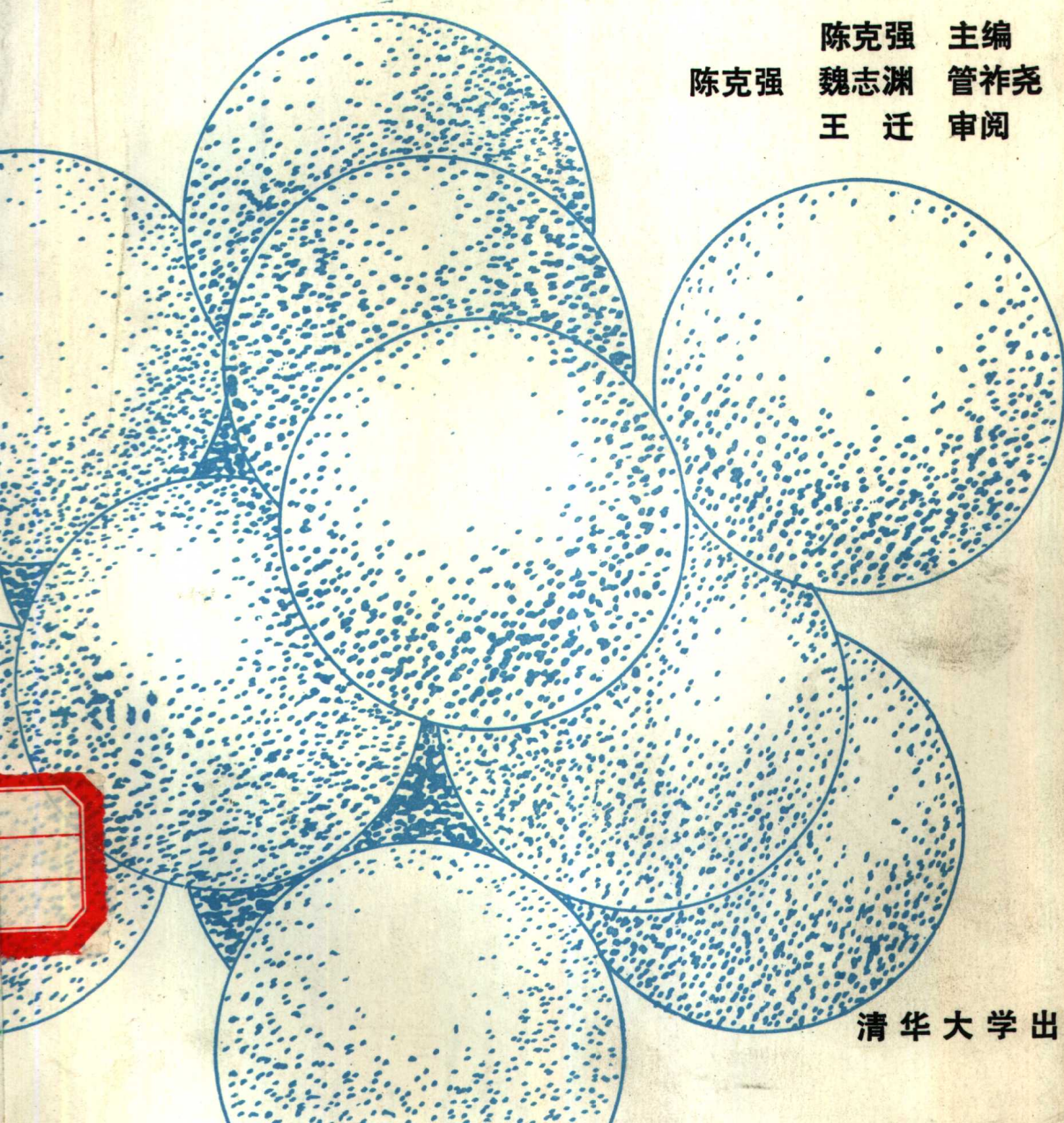


材料科学基础 与电真空材料

陈克强 主编
陈克强 魏志渊 管祚尧 编著
王 迁 审阅



清华大学出版社

材料科学基础与电真空材料

陈克强 主编

陈克强 魏志渊 管祚尧 编著

王 迁 审校

清华大学出版社

内 容 简 介

本书系统地阐述了材料科学的基础知识，包括金属和合金的结构、相图知识、机械性能、热膨胀性能、电磁性能、真空性能、化学性能等的基本理论和变化规律及其和结构、工艺的关系，陶瓷和玻璃的内部结构及其主要性能等。还介绍了电真空技术领域内常用材料的各种性能。全书共分六章。各章均有习题。书末有附录。

本书可作为材料科学、真空技术、电子物理、激光等有关专业的材料课程教材，也可供从事上述专业领域工作的科技人员自学或参考。

材 料 科 学 基 础 与 电 真 空 材 料

陈克强 主编

王 迁 审阅

责任编辑 李幼哲

★

清华大学出版社出版

北京 清华园

河北新华印刷一厂印刷

新华书店北京发行所发行

★

开本：787×1092 1/16 印张：18 5/8 8K插页1 字数：480千字

1988年2月第1版 1988年2月第1次印刷

印数：0001—4000

定价：3.20元

ISBN 7-302-00147-2/TN·2(课)

前 言

材料工业是国民经济的基础工业之一。材料科学是我国高技术发展的一项重要内容。材料知识是科学研究人员和工程技术干部必须具备的基础知识。但若只像一般材料手册那样介绍材料的各种性能,这不仅使学习者感到枯燥乏味,知识零碎而不系统,而且也缺乏对材料性能的规律性的认识和较深入的理解,同时也不能适应新材料的迅速发展和扩大专业面的要求。根据我们多年来在清华大学教学的实践,深切感到不管学习那类材料,都必须掌握材料科学的基础知识,学习材料的结构以及结构和性能的关系,在学习材料性能时还应该在基本概念和物理模型方面有比较深入的了解,以便于掌握规律和扩大知识,为此我们编写了这本“材料科学基础与电真空材料”。本书从材料科学的一些基本内容开始,包括金属材料、玻璃材料和陶瓷材料的结构;基本性能及其物理本质;性能和结构、工艺的关系;性能的变化规律等,并结合电真空材料加以阐述。本书中还具体介绍了电真空技术领域内常用的金属、玻璃和陶瓷材料。

本书可以作为物理电子技术专业、真空技术专业以及激光等相关专业的材料课程教材。为了便于检查学习效果,书中还试编了一些习题。本书还可以作为从事上述专业领域工作的科研人员和工程技术人员自学材料基础知识和具体材料性能的参考书。

本书由陈克强、魏志渊、管祚尧编写。由陈克强主编,负责对全书内容和形式进行指导和初审。编写分工为:陈克强第三、四章及部分附录;魏志渊第五、六章;管祚尧第一、二章及部分附录。本书最后由北京电子管厂顾问王迁高级工程师审定。

由于编者水平和经验有限,遗漏、错误和不当之处在所难免,衷心希望读者批评指正。

编 者

一九八六年二月

目 录

第一章 金属的内部结构和结晶	(1)
1-1 金属的原子结构和键合	(1)
一、原子结构.....	(1)
二、结合力和结合能.....	(6)
三、结合键的类型.....	(7)
1-2 金属的晶体结构	(10)
一、晶体学基础.....	(10)
二、典型的金属晶体结构.....	(14)
三、同素异构转变.....	(23)
四、金属晶体的缺陷.....	(24)
1-3 纯金属的结晶	(30)
一、结晶的热力学条件和过冷现象.....	(30)
二、形核规律.....	(31)
三、结晶长大的规律.....	(36)
四、金属结晶理论的应用.....	(38)
第二章 合金和合金相图	(43)
2-1 合金的相结构	(43)
一、固溶体.....	(43)
二、金属间化合物.....	(47)
2-2 合金相图的建立	(49)
一、纯金属相图.....	(50)
二、二元合金相图的建立.....	(51)
三、相律.....	(52)
四、杠杆定律.....	(53)
2-3 二元匀晶相图	(54)
一、匀晶相图.....	(54)
二、固溶体的平衡结晶.....	(55)
三、固溶体的不平衡结晶.....	(56)
四、固溶体的性能与成分的关系.....	(57)
五、固溶体的结晶特点在生产中的应用.....	(58)
2-4 二元共晶相图	(60)
一、共晶相图.....	(60)
二、共晶系合金的平衡结晶.....	(61)
三、共晶系合金的不平衡结晶.....	(65)
四、共晶系合金的性能与成分的关系.....	(66)

2-5	二元包晶相图	(67)
	一、包晶相图	(67)
	二、包晶系合金的平衡结晶	(68)
	三、包晶系合金的不平衡结晶	(70)
2-6	其它类型的二元相图	(71)
	一、熔晶、偏晶和合晶相图	(71)
	二、形成化合物的二元相图	(72)
	三、具有固态相变的二元相图	(73)
2-7	复杂二元相图的分析方法和实例	(74)
	一、二元相图的规律和分析方法	(74)
	二、铁-碳相图	(76)
2-8	三元合金相图简介	(80)
	一、三元相图的表示方法	(80)
	二、三元匀晶相图	(81)
	三、固态完全不溶的三元共晶相图	(85)
	四、铁-镍-钴三元相图	(87)
第三章	金属材料性能	(93)
3-1	机械性能	(93)
	一、应力-应变曲线	(93)
	二、弹性	(95)
	三、塑性和滑移	(98)
	四、脆性断裂和延脆转变温度	(103)
	五、硬度	(104)
	六、疲劳和蠕变	(106)
	七、冷作硬化和再结晶	(107)
3-2	磁性能	(110)
	一、物质磁性的源泉-原子磁性	(110)
	二、抗磁性和顺磁性	(111)
	三、铁磁性	(114)
	四、影响金属和合金铁磁性的因素	(116)
	五、反铁磁性和亚铁磁性	(118)
3-3	导电性能	(118)
	一、金属导电的物理本质	(118)
	二、影响金属导电性能的因素	(121)
	三、合金的导电性能	(123)
	四、超导电性	(124)
3-4	热性能	(128)
	一、导热性	(128)
	二、蒸汽压	(128)
	三、热膨胀性能	(129)

3-5	化学性能	(133)
	一、氧化物的生成和分解	(133)
	二、金属氧化物与氢气的氧化还原反应	(136)
	三、金属氧化物与酸碱的作用	(137)
	四、金属与酸的作用	(138)
第四章	常用电真空金属材料	(143)
4-1	难熔金属及其合金	(143)
	一、钨和钨合金	(143)
	二、钼和钼合金	(146)
	三、钽和铌	(148)
	四、铍	(149)
4-2	非难熔金属及其合金	(149)
	一、镍和铁	(149)
	二、镍、铁的合金	(151)
	三、铜及其合金	(155)
	四、铝及其合金	(159)
4-3	膨胀合金	(159)
	一、低膨胀合金	(159)
	二、定膨胀合金	(160)
	三、非铁磁性膨胀合金	(162)
4-4	磁性材料	(162)
	一、软磁材料	(163)
	二、硬磁材料	(164)
	三、热磁补偿材料	(166)
	四、非磁性材料	(167)
4-5	其它金属材料	(168)
	一、钛和锆	(168)
	二、贵金属材料	(169)
	三、汞	(171)
	四、石墨和金刚石	(171)
第五章	电真空陶瓷	(175)
5-1	离子化合物晶体结构的一般特点	(175)
5-2	陶瓷化合物的晶体结构	(178)
	一、AX型化合物简介	(178)
	二、 A_2X_3 型化合物简介	(179)
	三、硅酸盐晶体结构的一般特点	(179)
	四、几种硅酸盐陶瓷结构简介	(180)
5-3	陶瓷材料的主要性能	(182)
	一、陶瓷材料的机械性能	(182)
	二、陶瓷材料的电性能	(186)

三、陶瓷材料的热性能简介	(195)
5-4 常用电真空陶瓷材料	(197)
一、硅酸盐瓷	(202)
二、氧化物瓷	(205)
三、氮化物瓷	(213)
5-5 其它电子陶瓷简介	(215)
一、衰减陶瓷	(215)
二、压电陶瓷	(216)
三、云母	(220)
第六章 电真空玻璃	(223)
6-1 玻璃的组成和分类	(223)
一、玻璃的组成	(223)
二、玻璃的分类	(223)
6-2 玻璃材料的内部结构及其通性	(225)
一、玻璃的结构特点	(225)
二、关于玻璃内部结构的理论	(225)
三、玻璃材料的通性	(226)
6-3 玻璃的主要性能	(227)
一、机械性能	(227)
二、热性能	(228)
三、电性能	(231)
四、化学性能	(232)
五、光学性能	(232)
六、真空性能	(233)
6-4 玻璃制品的热应力	(234)
一、玻璃制品中的热应力	(234)
二、玻璃制品中应力消除方法	(236)
三、玻璃内应力的检验	(236)
6-5 电真空常用玻璃	(240)
一、电子管玻璃	(240)
二、显像管玻璃	(243)
三、石英玻璃	(249)
6-6 电真空用特殊玻璃	(252)
一、微晶玻璃	(252)
二、焊料玻璃	(256)
附录一 部分合金相图	(262)
附录二 普通元素的蒸汽压曲线	(277)
附录三 常用金属材料的主要物理性质	(278)
附录四 常用金属材料的主要化学性能	(280)

附录五	常用膨胀合金的牌号、成分、热膨胀系数等性能·····	(282)
附录六	一些物理常数·····	(284)
附录七	国际单位制和转换因子·····	(284)
附录八	元素周期表	

第一章 金属的内部结构与结晶

凡由金属元素或以金属元素为主制成的、并具有金属特性的材料,统称为金属材料.电真空器件的零件大部分是用金属材料制造的。为了使器件获得预期的性能,这些零件除了要求做成特定的形状之外,还必须选用满足不同性能要求的材料来制造。为此,就必须了解各种金属材料的物理性能、化学性能、机械性能以及电性能等等,而金属材料的这些性能是与它们的内部组织结构密切相关的。所以,首先研究金属材料的微观组织结构是十分必要的。

1-1 金属的原子结构与键合

金属是一种不透明的结晶材料,通常具有高的强度、优良的导电性、导热性、延展性以及光的反射性(有金属光泽),并且随着温度的升高,金属的导电性降低,电阻率增大,即金属具有正的电阻温度系数。金属的这些特性,是由金属原子的内部结构和金属的结晶状态所决定的。

一、原子结构

到目前为止,人类已经知道的化学元素共有109种,其中15种是用人工合成的方法制造的。在这109种化学元素中,有87种是金属元素,占总数的80%(见元素周期表)。

按照卢瑟福(Rutherford)的原子结构模型,自由原子是由带正电荷的原子核和包围它的带负电荷的电子云所组成,元素的原子序数 Z 等于原子中的电子数。

电子带负电荷,一个电子的电荷量为 e ,即 $-1.6 \times 10^{-19} \text{C}$ (库仑),质量为 $9.1085 \times 10^{-31} \text{kg}$,原子序数为 Z 的元素的原子,所带负电荷的总量为 Ze 。原子核由多种基本粒子组成,它带正电荷。在一个原子序数为 Z 的元素的原子中,原子核所带正电荷的总量正好和负电荷的总量相等,但符号相反,所以孤立的原子是电中性的。原子核的直径很小,大约只有 10^{-15}m ,和原子的直径(10^{-10}m 数量级)相比是很小的,但它却集中了几乎整个原子的质量。原子核的正电荷由 Z 个质子携带,每个质子所带的电荷量为 $+1.6 \times 10^{-19} \text{C}$,质子的质量是电子质量的1836倍。除了氢以外,其他元素的原子核还包含有不带电的中子,它的质量是电子质量的1839倍,和质子几乎相同。原子核中还可以有几百种其他粒子,如 $\pm\mu$ 介子、 $\pm\pi$ 介子、中性 π 介子、正电子、反中子等等,但它们对原子核的质量和元素的化学性质没有什么影响,所以在这里不予讨论。原子核中质子数与中子数的和称为质量数。目前国际上规定以质量数为12的碳原子量的十二分之一作为度量原子质量的标准,记作amu或u($1 \text{u} \approx 1.6605655 \times 10^{-27} \text{kg}$)。同一种元素的原子核包含有相同数量的质子,但可以包含有不同数量的中子,因而原子的质量不同,这种在周期表中位置(由原子序数即质子数决定)相同、但原子量不同的原子称为同位素。同位素的表示方法是在元素符号的左下角标出它的原子序数,在右上角标出它的质量数,例如, ${}_{92}\text{U}^{235}$ 和 ${}_{92}\text{U}^{238}$ 表明铀的两种同位素,它们都有92个质子,因而原子序数为92,但它们分别有143个和146个中子。周期表中所标的元素原子量,是自然界中存在的该元素同位素的原子量的加权平均值。

根据近代量子理论,原子核外的电子围绕着原子核高速旋转,它们可以运行到离核较远,

的地方，但在多数时间内，能够在一系列确定的“轨道”上找到它们。电子的空间位置和能量状态可以用四个量子数来描述。首先，这些“轨道”分为若干主壳层，按离核的远近顺序，分别用主量子数 $n=1, 2, 3, \dots, 7$ 或字母 K, L, M, \dots, Q 来表示。原子拥有主壳层的数目与该元素所处的周期相一致。主壳层内又可分为 s, p, d 和 f 支壳层，支壳层的类型与电子的第二个量子数 l 相联系， l 是电子“轨道”角动量的度量，可取由 0 到 $(n-1)$ 中的任一整数， $l=0, 1, 2, 3$ 分别与字母 s, p, d, f 相对应，因而 K 主壳层只能有 s 型支壳层， L 主壳层只能有 s 和 p 型支壳层，以此类推。电子的第三个量子数 m_l 是角动量在某一方向（通常是所加弱磁场的方向）分量的度量，所以又称为磁量子数， m_l 可以取由 $-l$ 到 $+l$ （包括 0 ）中的任一整数，因而决定了 s, p, d, f 支壳层中的“轨道”数目分别为 $1, 3, 5, 7$ 个。第四个量子数 m_s 和电子自旋方向有关，故称为自旋量子数，它可以取 $\pm \frac{1}{2}$ ，因而每一“轨道”可以容纳自旋方向相反的两个电子，它们由 $m_s = +\frac{1}{2}$ 和 $m_s = -\frac{1}{2}$ 表示。

原子核外的电子在这些状态中的分配遵循下面三条原则：

(1) 泡利(Pauli)不相容原则 在一个原子中不可能有运动状态完全相同（即 n, l, m_l, m_s 四个量子数完全一样）的二个电子。根据这一原则，每个主壳层中最多可容纳的电子数为

$$Z_n = \sum_{l=0}^{n-1} [2(2l+1)] = 2 \sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = 2n^2 \quad (1.1)$$

(2) 能量最低原则 位于不同“轨道”上的电子，具有不同的能量，即各个轨道的能级不同。离原子核越近的“轨道”，其能级越低，位于其上的电子能量越小，电子将优先排列在这些“轨道”上，以便使整个原子的能量最低，状态最稳定。因此，电子将依次填充 $1s, 2s, 2p, 3s, \dots$ “轨道”。但由于内层电子在原子核与外层电子之间起了部分屏蔽作用，使电子“轨道”的能级发生交错，有可能使 $4s$ 比 $3d$ 的能级还低，因而填充的次序也会发生变化。

(3) 洪德(Hund)规则 同一支壳层的电子将尽可能地分占不同的轨道，而且自旋方向相同，这样的电子分布可使能量最低。例如碳原子的电子排列为 $1s^2 2s^2 2p^2$ ， $2p$ 支壳层有三个“轨道”，这两个 $2p$ 电子将各占一个“轨道”，且自旋方向相同，即 $\begin{array}{|c|c|c|} \hline \uparrow & \uparrow & \\ \hline \end{array}$ ，而不是



根据这些原则，可把元素的电子结构总结在表 1.1 中。

表 1.1 元素的电子结构

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
1	1	H	1																
	2	He	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		
2	3	Li	2	1																		
	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																	
	10	Ne	2	2	6																	
	3	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															
18		Ar	2	2	6	2	6															
4	19	K	2	2	6	2	6		1													
	20	Ca	2	2	6	2	6		2													
	21	Sc	2	2	6	2	6	1	2													
	22	Ti	2	2	6	2	6	2	2													
	23	V	2	2	6	2	6	3	2													
	24	Cr	2	2	6	2	6	5	1													
	25	Mn	2	2	6	2	6	5	2													
	26	Fe	2	2	6	2	6	6	2													
	27	Co	2	2	6	2	6	7	2													
	28	Ni	2	2	6	2	6	8	2													
	29	Cu	2	2	6	2	6	10	1													
	30	Zn	2	2	6	2	6	10	2													
	31	Ga	2	2	6	2	6	10	2	1												
	32	Ge	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												
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										

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	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	Gd	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	Ho	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	
	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	

续表

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	80	Hg	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			
	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			
7	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	2	
	90	Th	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	6	2	2	
	91	Pa	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	6	1	2	
	92	U	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	3	2	6	1	2
	93	Np	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	4	2	6	1	2
	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	2
	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	8	10	14	2	6		2
	103	Lr	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6	1	2
104	Unq	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6	2	2	
105	Unp	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6	3	2	
106	Unh	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6	4	2	
107	Uns	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6	5	2	

由此可见，孤立原子的电子只能处在一系列稳定状态中，每一稳定状态和一定的能量（即能级）对应，因此，各个电子的能量不是连续变化的，而是取分立的值。在稳定状态中的电子其能量不发生变化，只有当电子从一个状态过渡到另一种状态时才吸收或辐射能量。电子吸收了能量（如用加速电子轰击原子或由于光的照射等），会由低能级跃迁到高能级。处于高能级的电子也可以过渡到低能级，同时辐射出能量 ΔE 。 ΔE 是两个能级之间的能量差，其变化也是不连续的。

能量辐射的形式是发射出频率为 ν 的光子：

$$h\nu = \Delta E \quad (1.2)$$

式中 h 为普朗克 (Planck) 常数， $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}$ (焦耳·秒)。这样一次电子跃迁就辐射出一个光子。由于 ΔE 是不连续变化的，所以 ν 也是不连续的。因此，原子的辐射光谱是

一根根分立的谱线，而不是连续的谱线。

二、结合力和结合能

元素的原子怎样相互结合成分子或晶体呢？原子相互结合时，原子核并不发生变化，只是原子的外层电子重新进行排布。在结合过程中，是静电吸引力和排斥力起着主要作用。以

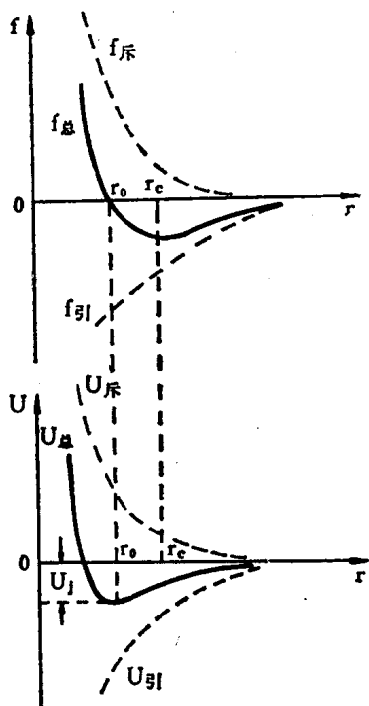


图 1.1 原子间的相互作用

同类元素的双原子模型为例，吸引力来源于带正电的原子核与另一个原子的核外电子云之间的库仑引力，这个力使两个原子彼此接近。引力具有长程力的性质，也就是说，在两个原子距离较远时它就起作用，而且随着原子的接近而增强（见图 1.1）。

斥力的来源有两个方面，一是同性电荷之间的库仑斥力，二是泡利排斥作用。前者是势能项，后者是动能项。根据泡利不相容原理，当两个原子互相接近时，核外电子云互相重叠，它们就互相排斥，就是说，当电子云交叠时，不能再象孤立原子那样使电子处于可能的最低能量状态，有些电子将增加动能，而为了降低总能量，它们就必须占据更大的空间。排斥力是短程力，即只有两个原子的距离比较接近时才起作用，而且随着原子之间距离的缩小而增长，其增长的速度大于引力增长的速度。

当两个原子间的引力和斥力相等时，总的合力为零，原子处于平衡状态，这时两个原子间的距离即为平衡距离 r_0 。

原子相互作用时，要引起能量发生变化。一般假定两个原子相距很远、相互没有作用时的总势能为零，当结合成分子或晶体时，必须把它们从远处移到一起，如果此时的双原子集团要比原来分开的原子更稳定，则整个系统的势能必须小于零，否则它们就不能牢固地结合在一起。由于原子是在引力作用下自动移近的，系统对外界做功，故引力的势能为负值，它是原子间距离的函数：

$$U_{引} = -\frac{\alpha}{r^n} \quad (1.3)$$

式中 α 为正的比例常数。

相反，排斥的势能是正值，因为要把互相排斥的原子聚在一起，外界必须对它们做功。 $U_{斥}$ 也是 r 的函数：

$$U_{斥} = \frac{\beta}{r^m} \quad (1.4)$$

式中 β 也是正的比例常数。随着 r 的减小， $U_{斥}$ 比 $U_{引}$ 增加的速度快，所以 $m > n$ (见图 1.1)。总的势能为：

$$U_{总} = U_{引} + U_{斥} = -\frac{\alpha}{r^n} + \frac{\beta}{r^m} \quad (1.5)$$

原子间的作用力定义为势能随距离的变化率的负值，即

$$f_{\text{总}} = - \frac{dU}{dr} = - \frac{na}{r^{n+1}} + \frac{m\beta}{r^{m+1}} \quad (1.6)$$

图 1.1 的曲线表明，在距离很远时，原子间相互没有作用，所以 $U_{\text{总}} = 0$ ， $f_{\text{总}} = 0$ 。当原子由于吸引力的作用互相接近时，系统的势能降低。当原子间距离减小到 1-2 个原子直径时，排斥力开始起作用，而且趋向于使系统的势能增加，对原子间距离的进一步减小起阻碍作用。当达到平衡间距 r_0 时，吸引力和排斥力平衡，这时系统的势能具有最低值。当距离进一步减小到小于 r_0 时，排斥力将大于吸引力，并且急剧增大，使得系统势能迅速增加，阻止原子进一步接近。总之，由图中可以看出，只要原子偏离平衡位置 r_0 ，不论偏向哪个方向，都会引起系统势能的增加，变得不稳定，同时原子会立刻受到一个力的作用，促使它回到平衡位置。换句话说，对于处在平衡位置的双原子系统，无论是将它们拉开或压缩，都需要做功。把双原子系统完全拆散所需要做的功，就是原子间的结合能，它在数值上等于原子处于平衡位置时的势能，即为图 1.1 中的 U_0 。

从图 1.1 还可以看到，如果用外力将处于平衡位置的原子拉开，原子间总的作用力将表现为吸引力，而且是不断增强的。当原子被拉开到 r_0 位置时，吸引力达到最大值，这一点对应着势能曲线的拐点。过 r_0 点以后，吸引力越来越小，故分离两个原子所需的力就越来越小，直至为零。由此可见，原子间的最大结合力不是出现在平衡位置，而是在 r_0 位置上。这个最大结合力就对应着材料的理论抗拉强度。

三、结合键的类型

上面讨论的同类元素双原子之间的结合，可以推广到多原子系统和异类元素原子之间的结合。由于各类元素原子的电子结构、特别是外层电子结构不同，不同原子之间的结合可以有四种常见的类型，即离子键合、共价键合、金属键合和范德瓦耳键合。

1. 离子键

活泼的金属原子其最外层只有 1 个或 2 个电子，原子核对它们的吸引力较弱，所以很容易失去这 1 个或 2 个电子，变成带正电的阳离子；活泼的非金属原子其最外层仅差 1 个或 2 个电子就能填满 p 支壳层，因而容易夺取 1 个或 2 个电子变成带负电的阴离子。当这两种原子碰到一起，通过得失电子变成离子后，阳离子和阴离子之间将由于静电引力而互相吸引，但当它们接近到一定距离时，就会由于离子的电子云重叠而产生泡利斥力，与引力平衡，从而形成稳定的结合，这种键合型式称为离子键。例如，钠原子有一个 $3s^1$ 价电子处于稳定的 8 个电子所组成的壳层之外，而氯原子的最外层有 7 个价电子 ($3s^2 3p^5$)，需要一个电子以组成 8 个电子的稳定壳层，因此当钠原子和氯原子在一定条件下互相接触时，钠原子将失去价电子而成为钠离子 Na^+ ，氯原子将夺得 1 个电子而成为带负电的氯离子 Cl^- ， Na^+ 和 Cl^- 由于静电引力而形成离子化合物。

离子键的特点是没有方向性和饱和性。因为离子的电荷分布是球对称的，它在各个方向都可吸引带有相反电荷的离子，所以离子键没有方向性。在 $NaCl$ 中，1 个钠离子同时和 6 个氯离子相结合，1 个氯离子也同时和 6 个钠离子相结合，如此向四面八方扩展、延伸，就形成了一个大的离子晶体(见图 1.2)。在 $NaCl$ 晶体中并不存在单个的氯化钠分子，

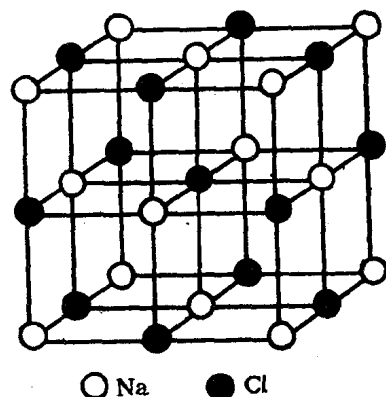


图 1.2 $NaCl$ 晶体结构

化学式 NaCl 只代表氯化钠中 Na^+ 与 Cl^- 的数目比,所以离子键没有饱和性。

离子键的结合力很强,破坏它需要较高的能量,所以离子键晶体的熔点、强度和硬度都较高,而热膨胀系数较低。又由于所有电子都束缚在各个原子的电子轨道上,不能对导电性有所贡献,因而离子键晶体是绝缘体。但是在熔化状态,则可以借助离子迁移导电。

2. 共价键

原子之间也可以通过共享它们的价电子来形成稳定的 $ns + np$ 支壳层。例如,氯原子只需要一个额外的电子即可填满 $3s + 3p$ 支壳层,形成稳定的氩的电子组态,因而,2个氯原子可以共享它们之间的2个电子,形成如图 1.3 所示的氯分子 Cl_2 。这种由共用电子对所结成的化学键称作共价键。 H_2 、 N_2 、 O_2 等单质分子和 HCl 、 H_2O 、 NH_3 等化合物分子都是由共价键结合的。

组成共用电子对的两个电子必须自旋反平行,每一对共用电子联结一对相邻原子。ⅣA 至 ⅦA 族元素形成晶体时遵循 $(8-N)$ 规律(其中 N 是族序),即任一原子能够用共价键结合的近邻原子数是 $(8-N)$ 个。氯的族序是 7,故最近邻的原子数为 1; C、Si、Ge 的族序是 4,故最近邻的原子数为 4,可以形成如图 1.4 所示的金刚石结构。这就是共价键的饱和性。

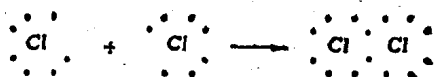


图 1.3 氯原子的共价键结合

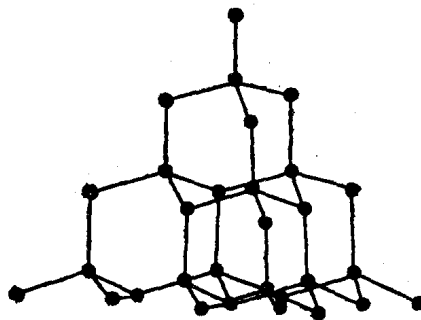


图 1.4 金刚石晶体结构

此外,共价键还有方向性。当二个原子形成共价键时,电子“轨道”要相互重叠才能成键。电子“轨道”重叠的程度越大,也就是二个原子核间的电子云密度越大,就使得二个核之间的排斥力减小,而使得二个核对成键电子的引力增大,所形成的共价键就越稳定。因此,在可能的范围内,共价键的形成一定取电子云密度最大的方向进行重叠,这就是共价键的方向性。

共价键的结合力也很强,完全由共价键结合的晶体(如金刚石)具有高的熔点、强度和硬度。与离子晶体相似,由于其全部外层电子均用于结合键,因而也是绝缘体,所不同的是它在液态时也不能导电。

3. 范德瓦耳(Van Der Waals) 键

自由原子状态已经形成稳定电子壳层的惰性气体 He、Ne、Ar 等和分子状态的 H_2 、 N_2 、 O_2 等在低温时都能结合成液态或固态。在它们结合成液态或固态的过程中,原子并不给出或接受电子,它们是靠范德瓦耳键(或称分子键)结合在一起的。范德瓦耳力是一种长程力。在某一瞬时原子(或分子)一侧的电子多于另一侧,正负电中心不重合,于是产生电偶极矩,从而使原子(或分子)间产生引力,彼此结合在一起。这个引力也被电子云交叠时的斥力所平衡。