

 材料科学与工程专业
本科系列规划教材

现代功能材料

Xiandai Gongneng Cailiao

陈玉安 王必本 廖其龙 编



重庆大学出版社

<http://www.cqup.com.cn>

内容简介

现代功能材料

陈玉安 王必本 廖其龙 编

本书在编写过程中，参考了国内外有关功能材料方面的最新文献，力求做到概念清晰、重点突出、由浅入深、循序渐进。全书共分五章，第一章介绍功能材料的定义、分类、特点及发展概况；第二章介绍功能材料的基本原理；第三章介绍功能材料的主要类型；第四章介绍功能材料的应用；第五章介绍功能材料的制备。本书可作为高等院校材料科学与工程类专业及相关专业的教材，也可供从事功能材料工作的工程技术人员参考。

本书在编写过程中，参考了国内外有关功能材料方面的最新文献，力求做到概念清晰、重点突出、由浅入深、循序渐进。全书共分五章，第一章介绍功能材料的定义、分类、特点及发展概况；第二章介绍功能材料的基本原理；第三章介绍功能材料的主要类型；第四章介绍功能材料的应用；第五章介绍功能材料的制备。本书可作为高等院校材料科学与工程类专业及相关专业的教材，也可供从事功能材料工作的工程技术人员参考。

重庆大学出版社

本书由陈玉安、王必本、廖其龙共同编写。其

内 容 简 介

全书共分10章,从材料的功能体系出发,集中阐述了功能材料的共性物理基础——材料的电子结构与物理性能;全面系统地介绍了具有电、磁、光、热、声等物理功能及转换功能的常用功能材料(电性材料、磁性材料、光学材料、功能转换材料)和在能源、智能、航天航空、生物医学等领域发展迅速的特种功能材料(能源材料、智能材料、梯度功能材料、生物医学材料、功能薄膜材料)的组成、结构、性能、制备和应用;强调功能材料与元(器)件的紧密结合,突出体现了材料—元(器)件的一体化。本书选材新颖、广泛,内容前瞻性强,论述前后呼应,讨论深入浅出,理论联系实际,具有较强的实用性。

本书可作为高等院校材料学科各专业本科生功能材料课程的教学用书,也可作为上述专业研究生的参考书以及供从事材料学科教学、科研、生产和管理的教师和科技人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

现代功能材料/陈玉安,王必本,廖其龙编.—2
版.—重庆:重庆大学出版社,2012.5
材料科学与工程本科专业系列教材
ISBN 978-7-5624-4398-8

I. ①现… II. ①陈… ②王… ③廖… III. ①功能材
料—高等学校—教材 IV. ①TB34

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 095455 号

现代功能材料

陈玉安 王必本 廖其龙 编

责任编辑:曾显跃 版式设计:曾显跃

责任校对:夏宇 责任印制:赵晟

*

重庆大学出版社出版发行

出版人:邓晓益

社址:重庆市沙坪坝区大学城西路21号

邮编:401331

电话:(023) 88617183 88617185(中小学)

传真:(023) 88617186 88617166

网址:<http://www.cqup.com.cn>

邮箱:fxk@cqup.com.cn (营销中心)

全国新华书店经销

重庆双百印务有限公司印刷

*

开本:787×1092 1/16 印张:23.5 字数:587千

2012年6月第2版 2012年6月第3次印刷

印数:5 001—7 000

ISBN 978-7-5624-4398-8 定价:42.00元

本书如有印刷、装订等质量问题,本社负责调换
版权所有,请勿擅自翻印和用本书
制作各类出版物及配套用书,违者必究

前言

材料按其性能特征和用途可分为两大类:结构材料和功能材料。功能材料是指具有优良的物理(电、磁、光、热、声)、化学、生物学功能及其相互转化的功能,被用于非结构目的的高新技术材料。随着科学技术尤其是信息、能源和生物等现代高新技术的快速发展,功能材料越来越显示出它的重要性,并逐渐成为材料学科中最活跃的前沿学科之一。我国“863计划”中将新型材料规划为高新技术7个主要研究领域之一,“973计划”将进一步将功能材料作为重点的研究项目,使我国在20年来的功能材料研究和开发领域取得了辉煌的成就,并对科学技术的进步和国民经济的发展以及综合国力的提高起到了极其重要的作用。

功能材料学科是一门新兴的综合学科,涉及的领域很广,是多学科、多种新技术和新工艺交叉融合的产物。近年来,功能材料迅速发展,已有几十大类,10万多品种,且每年都有大量新品种问世。有关新材料特别是新功能材料的书籍也不断涌现,进一步丰富和拓宽了材料科学与工程学科的内容。许多高校设置了功能材料的研究方向,并将功能材料作为材料及其相关专业的一门重要的专业基础课程。本书是编写者在多年讲授该课程的基础上,结合编者的教学和科研进一步编写的。

本书在编写过程中,注意了以下几方面的特色:

①将功能材料的物理基础集中在第1章中论述,让读者在接触各种功能材料之前全面认识其共性问题;

②按照材料的电、磁、光、热、声等物理功能及转换功能的体系,在第2章至第5章中全面系统地介绍当今国内外常用功能材料的组成、结构、性能、制备和应用,突出材料的结构、制备与加工和性能之间的关系;

③根据功能材料发展的最新动态,在第6章至第10章中重点介绍近年来在能源、智能、航天航空和生物医学等领域发展迅速的特种功能材料的组成、结构、性能、制备和应用;

④强调功能材料与元(器)件的紧密结合,从功能材料以产品形式作为其评价标准的特点出发,突出体现材料—元(器)件的一体化。

全书共分10章,由陈玉安、王必本和廖其龙共同编写。其

中,绪论、第1章至第5章、第6章的6.1节、第7章、第8章由陈玉安执笔,第6章的6.2节至6.5节、第10章由王必本执笔,第9章由廖其龙执笔,全书由陈玉安统稿。

本书可作为高等院校材料学科各专业本科生功能材料课程的教学用书,计划教学时数为60学时。使用时,各高校可根据课程学时数的实际情况加以取舍。本书也可作为上述专业研究生的参考书,以及供从事材料学科教学、科研、生产和管理的教师和科技人员参考。

本书在编写过程中参考了大量文献、教材和专著,书后列出了主要的参考书籍名录,谨此表示深深的谢意,如有疏漏,敬请包涵。由于编者水平有限,书中不足之处在所难免,恳请读者批评指正。

编者
2008年3月

目 录

绪论	1
0.1 功能材料的发展概况	1
0.2 功能材料的特点	2
0.3 功能材料的分类	2
0.4 功能材料学科的内容和相关学科	3
0.5 功能材料的现状和展望	4
第1章 材料的电子结构与物理性能	6
1.1 原子的电子排列	6
1.2 固体的能带理论与导电性	10
1.3 半导体	15
1.4 材料的超导电性	19
1.5 材料的介电性	25
1.6 材料的磁性	32
1.7 材料的光学性质	39
第2章 电性材料	46
2.1 导电材料	46
2.2 半导体材料	55
2.3 超导材料	71
第3章 磁性材料	83
3.1 软磁材料	83
3.2 硬磁材料	94
3.3 磁记录材料	102
第4章 光学材料	114
4.1 激光材料	114

4.2	光纤材料	121
4.3	发光材料	130
4.4	红外材料	141
4.5	液晶材料	146
4.6	光存储材料	158
第5章	功能转换材料	166
5.1	压电材料	166
5.2	热释电材料	172
5.3	光电材料	177
5.4	电光材料	180
5.5	磁光材料	184
5.6	热电材料	189
5.7	声光材料	194
第6章	能源材料	198
6.1	储氢材料	198
6.2	金属氢化物镍电池材料	225
6.3	锂离子电池材料	230
6.4	燃料电池材料	235
6.5	太阳能电池材料	244
第7章	智能材料	254
7.1	智能材料的定义与内涵	254
7.2	智能材料的分类与智能材料系统	255
7.3	金属系智能材料与形状记忆合金	257
7.4	无机非金属系智能材料	278
7.5	高分子系智能材料	287
第8章	梯度功能材料	296
8.1	梯度功能材料的分类及其特点	296
8.2	梯度光折射率材料	297
8.3	热防护梯度功能材料	303
8.4	梯度功能材料的应用	309
第9章	生物医学材料	312
9.1	生物医学材料的性能要求	313
9.2	生物金属材料	316

9.3	生物陶瓷材料	321
9.4	生物高分子材料	336
第 10 章	功能薄膜材料	340
10.1	成膜技术	340
10.2	导电薄膜	354
10.3	光学薄膜	357
10.4	磁性薄膜	360
	参考文献	364

绪 论

材料是人类赖以生存和发展的物质基础,是人类社会进步的里程碑。为了生存和发展,人类一方面从大自然中选择天然物质进行加工、改造,获得适用的材料;另一方面研制合金、玻璃、合成高分子材料来满足生产和生活的需要。20世纪70年代人们将信息、材料和能源誉为当代文明的三大支柱。80年代以高技术群为代表的新技术革命,又将新材料、信息技术和生物技术并列为新技术革命的重要标志。这主要是因为材料与国民经济建设、国防建设和人民生活密切相关。

材料除了具有重要性和普遍性外,还具有多样性。由于多种多样,分类方法也就没有一个统一标准。一种常见的分类方法是按照性能特征和用途将材料分为结构材料(structural materials)和功能材料(functional materials)两大类。结构材料是具有较高力学性能,并主要用来制造机械产品结构件的材料,功能材料则主要是具有特殊的物理、化学或其他性能,并主要用来制造具有特定功能元、器件和产品的材料。功能材料是正在发展中的具有优异性能和特殊功能,对科学技术尤其是对高技术的发展及新产业的形成具有决定意义的新材料。

0.1 功能材料的发展概况

功能材料的发展历史与结构材料一样悠久,它也是在工业技术和人类历史的发展过程中不断发展起来的。特别是近30多年以来,由于电子技术、激光技术、能源技术、信息技术以及空间技术等现代高技术的高速发展,强烈刺激现代材料向功能材料方向发展,使得新型功能材料异军突起,促进了各种高技术的发展和应用的实现,而功能材料本身也在各种高技术发展的同时得到了快速的发展。从20世纪50年代开始,随着微电子技术和应用,半导体材料迅速发展;60年代出现激光技术,光学材料面貌为之一新;70年代光电子材料,80年代形状记忆合金等智能材料得到迅速发展。随后,包括原子反应堆材料、太阳能材料、高效电池等能源材料和生物医用材料等迅速崛起,形成了现今较为完善的功能材料体系。

由此可见,功能材料已经成为材料大家族中非常重要的成员,特别是自20世纪70年代开始,人们更是有意识地开发具有各种“特殊功能”的功能材料,并将以前对材料“量”的追求,即大量生产高质量结构材料,转变为对材料“质”的追求,即大力发展功能材料。换句话说,研究

和开发材料的重点已从结构材料转向功能材料。可以说,在今天,功能材料虽然在量上尚远不及结构材料,但它与结构材料一样重要,而且今后将互相促进,并驾齐驱发展。

0.2 功能材料的特点

0.2.1 功能材料的定义

人们有意识地将材料按其性能特征和用途分为结构材料和功能材料还是近 40 年的事。功能材料的概念最初是由美国贝尔研究所的莫尔通(J. A. Morton)博士于 1965 年提出的,后来经日本各研究所、大学和材料学会的讨论和提倡,才逐渐受到各国材料界的重视。

功能材料可以定义为:具有优良的电学、磁学、光学、热学、声学、力学、化学和生物学功能及其相互转化的功能,被用于非结构目的高技术材料。在这一定义中,包含了像弹性材料那样的属于力学性能范畴的非结构材料,排除了一般结构材料和高温合金、结构陶瓷等高级结构材料(因为它们主要用于结构的目的),也排除了像普通玻璃、通用塑料、耐火砖之类的一般非力学性能的材料,或一般工艺辅助材料。因此,功能材料是现代材料中比较高级的材料,并不是包括除结构材料以外的所有材料。

0.2.2 功能材料的特点

功能材料为高技术密集型材料,在研究开发和生产功能材料时具有三个显著的特点,即①综合运用现代先进的科学技术成就,多学科交叉,知识密集;②品种较多,生产规模一般比较小,更新换代快,技术保密性强;③需要投入大量的资金和时间,存在相当大的风险,但一旦研究开发成功,则成为高技术、高性能、高产值和高效益的产业。

与结构材料相比较,功能材料最大的特点是两者性能上的差异和用途不同。而在评价标准上,两者也有很大的区别。结构材料常以材料形式为最终产品,并以材料本身进行性能评价,而功能材料通常以元(器)件形式对其物理性能进行评价,或者说是材料—元(器)件一体化。由此可见,功能材料的性能对最终产品、系统的功能特性起着举足轻重的作用。正因为如此,功能材料与结构材料相比,虽然它在 GDP 中所占的比重很小,但是,它的存在对国民经济其他部门的影响是非常大的。用功能材料制成的元、器件对于保证像飞机、航天器、电子设备、汽车、武器等庞大而复杂的系统,运转正常是至关重要的。

0.3 功能材料的分类

功能材料种类繁多,涉及面广,迄今还没有一个公认的分类方法。目前主要是根据材料的物质性或功能性、应用性进行分类。

0.3.1 基于材料的物质性的分类

按材料的化学键、化学成分分类,功能材料有:

- ①金属功能材料；
- ②无机非金属功能材料；
- ③有机功能材料；
- ④复合功能材料。

有时按照化学成分、晶体结构、显微组织的不同还可以进一步细分小类和品种。例如，无机非金属材料可以分为玻璃、陶瓷和其他品种。

0.3.2 基于材料的功能性的分类

按材料的物理性质、功能来分类。例如，按材料的主要使用性能大致可分为九大类型：

- ①电学功能材料；
- ②磁学功能材料；
- ③光学功能材料；
- ④热学功能材料；
- ⑤声学 and 振动相关功能材料；
- ⑥力学功能材料；
- ⑦化学功能材料及分离功能材料；
- ⑧放射性相关功能材料；
- ⑨生物技术和生物医学工程材料。

0.3.3 基于材料的应用性的分类

按功能材料应用的技术领域进行分类，主要可分为信息材料、电子材料、电工材料、电讯材料、计算机材料、传感材料、仪器仪表材料、能源材料、航空航天材料、生物医用材料等。根据应用领域的层次和效能还可以进一步细分。例如，信息材料可分为：信息检测和传感（获取）材料、信息传输材料、信息存储材料、信息运算和处理材料等。

0.4 功能材料学科的内容和相关学科

功能材料学科的内容包括以下三个方面。

(1) 功能材料学

研究功能材料的成分、结构、性能、应用及其相互关系，在此基础上，研究功能材料的设计和发展途径。

(2) 功能材料工程学

研究功能材料的合成、制备、提纯、改性、储存及使用的技术和工艺。

(3) 功能材料的表征和测试技术

研究一般通用的理化测试技术在功能材料上的应用及各类特征功能的测试技术和表征。

功能材料学科是一门与多学科交叉的学科，与其相关的学科很多，比较紧密相关的有：固体物理、结构化学、无机化学、有机高分子化学、生物和医学等基础学科，材料类学科，冶金、化

工、硅酸盐与陶瓷和制药等工艺类学科,光、电、磁、声、热等现代技术类学科和分析测试类学科。

0.5 功能材料的现状和展望

功能材料对科学技术尤其是高技术的发展及新产业的形成具有决定性的作用。美国《高技术》杂志在评价高技术在21世纪的作用时指出:超导将产生巨大的经济效益,光电子技术变革信息社会,人体科学向未来提出挑战。而新型材料的出现和发展往往使科学技术的进步,乃至整个社会和经济的发展产生重大的影响,将人类支配自然的能力提高到一个新的水平。

当前,功能材料发展迅速,其研究和开发的热点集中在光电子信息材料、功能陶瓷材料、能源材料、生物医用材料、超导材料、功能高分子材料、功能复合材料、智能材料等领域。

现已开发的以物理功能材料最多,主要有:

(1) 单功能材料

单功能材料如导电材料、介电材料、铁电材料、磁性材料、磁信息材料、发热材料、储热材料、隔热材料、热控材料、隔声材料、发声材料、光学材料、发光材料、激光材料、红外材料、光信息材料等。

(2) 功能转换材料

功能转换材料如压电材料、光电材料、热电材料、磁光材料、声光材料、电光材料、电(磁)流变材料、磁致伸缩材料等。

(3) 多功能材料

多功能材料如降噪材料、三防(防热、防激光和防核)材料、耐热密封材料、电磁材料等。

(4) 复合和综合功能材料

复合和综合功能材料如形状记忆材料、传感材料、智能材料、显示材料、分离功能材料等。

(5) 新形态和新概念功能材料

新形态和新概念功能材料如液晶材料、非晶态材料、梯度材料、纳米材料、非平衡材料等。

目前,化学和生物功能材料的种类虽较少,但发展速度很快,功能也更多样化。其中的储氢材料、锂离子电池材料、太阳电池材料、燃料电池材料和生物医学工程材料已在一些领域得到了应用。同时,功能材料的应用范围也迅速扩大,虽然在产量和产值上还不如结构材料,但其应用范围实际上已超过了结构材料,对各行业的发展产生了很大的影响。

高新技术的迅猛发展对功能材料的需求日益迫切,也对功能材料的发展产生了极大的推动作用。目前从国内外功能材料的研究动态看,功能材料的发展趋势可归纳为如下几个方面:

①开发高技术所需的新型功能材料,特别是尖端领域(如航空航天、分子电子学、高速信息、新能源、海洋技术和生命科学等)所需和在极端条件(如超高压、超高温、超低温、高烧蚀、高热冲击、强腐蚀、高真空、强激光、高辐射、粒子云、原子氧和核爆炸等)下工作的高性能功能材料。

②功能材料的功能由单功能向多功能和复合或综合功能发展,从低级功能(如单一的物理功能)向高级功能(如人工智能、生物功能和生命功能等)发展。

③功能材料和器件的一体化、高集成化、超微型化、高密积化和超分子化。

④功能材料和结构材料兼容,即功能材料结构化,结构材料功能化。

⑤进一步研究和发展功能材料的新概念、新设计和新工艺。已提出的新概念有梯度化、低维化、智能化、非平衡态、分子组装、杂化、超分子化和生物分子化等;已提出的新设计有化学模式识别设计、分子设计、非平衡态设计、量子化学和统计力学计算法等,这些新设计方法都要采用计算机辅助设计(CAD),这就要求建立数据库和计算机专家系统;已提出的新工艺有激光加工、离子注入、等离子技术、分子束外延、电子和离子束沉积、固相外延、精细刻蚀、生物技术及在特定条件下(如高温、高压、低温、高真空、微重力、强电磁场、强辐射、急冷和超净等)的工艺技术。

⑥完善和发展功能材料检测和评价的方法。

⑦加强功能材料的应用研究,扩展功能材料的应用领域,特别是尖端领域和民用高技术领域,并将成熟的研究成果迅速推广,以形成生产力。

第 1 章

材料的电子结构与物理性能

不同固体材料在物理、化学性质上的区别是与其原子的电子结构和电子在原子间运动的自由程度有关。例如,金属对电子的束缚很弱,因而由自由电子的运动而呈现出良好的导电性和导热性,这种传导性的产生是由于将非局域电子激发至传导能级只需要很少的能量的缘故。相反,绝缘体中的电子必须越过很宽的禁带。而半导体的禁带较窄,因而具有有效数量的电子可以导电。因此,研究材料的电子结构有助于加深对材料的导电和导热性能、材料的磁性能、材料的发光性能以及材料的光电效应等的理解,为将材料的这些特殊物理性能应用于功能元器件提供理论依据,指导生产实际。

1.1 原子的电子排列

作为已被普遍接受的观点,物质是由分子组成的,分子是由原子组成的。原子可以看成由原子核及分布在核周围的电子所组成。原子核内有中子和质子,核的体积很小,却集中了原子的绝大部分质量。电子绕着原子核在一定的轨道上旋转,它们的质量虽可忽略,但其分布却是原子结构中最重要的问题,它不仅决定了单个原子的行为,也对物质内部原子的结合以及某些性能起着决定性的作用。

1.1.1 原子的微观结构

量子力学的研究发现,电子旋转的轨道不是任意的,它的确切途径也是测不准的。1925年欧文·薛定谔提出了描述电子波动的方程——薛定谔方程。薛定谔方程成功地解决了电子在核外运动状态的变化规律,方程中引入了波函数的概念,以取代经典物理中圆形的固定轨道,解得的波函数(习惯上又称原子轨道)描述了电子在核外空间各处出现的几率,相当于给出了电子运动的“轨道”。这一轨道是由四个量子数所确定的,它们分别是主量子数、次量子数、磁量子数以及自旋量子数。

(1) 主量子数 $n(n=1,2,3,4,\dots)$

主量子数是四个量子数中最重要的一个量子数,它是确定电子离原子核远近和能级高低的主要参数。主量子数 n 代表电子处于原子核周围的第几壳层,例如, $n=1$ 表示电子处于紧

邻原子核的第一壳层上,而 $n=2,3,4$ 则分别代表电子处于第二、三、四壳层,随 n 的增加,电子的能量依次增加。习惯上,将 $n=1,2,3,4,\dots$ 用 $K,L,M,N\dots$ 符号表示, $n=1$ 表示 K 层, $n=2$ 表示 L 层,余下类推。

(2) 次量子数 l ($l=0,1,2,3,\dots$)

在由主量子数 n 确定的同一壳层上的电子,依据次量子数 l 又可分成若干个能量水平不同的亚壳层,即 $l=0,1,2,3,\dots$,这些亚壳层习惯上以 s,p,d,f 表示,这些字母是根据其光谱线特征而得的,例如: s ,代表 sharp(敏锐的); p ,代表 principal(主要的); d ,代表 diffuse(漫散的); f ,代表 fundamental(基本的)。次量子数 l 反映的是电子轨道的形状,即 s,p,d,f 各轨道在原子核周围的角度分布不同,因而又将 l 称为角量子数或轨道量子数(全名为轨道角动量量子数)。次量子数 l 也影响着轨道的能级,当 n 相同时, l 不同的轨道,它们的能级也不同,其能量水平依 s,p,d,f 的顺序增大。各壳层上的亚壳层的数目随主量子数 n 而异,第一壳层($n=1$)上只有一个亚壳层 $1s$,第二壳层($n=2$)上有两个亚壳层 $2s,2p$,第三壳层($n=3$)则有三个亚壳层 $3s,3p,3d$,第四壳层($n=4$)可以有四个亚壳层 $4s,4p,4d,4f$ 。

(3) 磁量子数 m ($m=0,\pm 1,\pm 2,\pm 3,\dots$)

磁量子数 m 是表示电子云在空间伸展方向的量子数,或者说它基本上确定了轨道的空间取向。对于每一种允许的取向,相应于一种运动状态。磁量子数 m 是从 $+l$ 到 $-l$ 间的整数(包括零),可以有 $(2l+1)$ 个不同的 m :

$$l=0 \quad m=0$$

$$l=1 \quad m=0,\pm 1$$

$$l=2 \quad m=0,\pm 1,\pm 2$$

$$l=3 \quad m=0,\pm 1,\pm 2,\pm 3$$

即 s,p,d,f 各轨道依次有 1、3、5、7 种空间取向。在没有外加磁场的情况下,处于同一亚壳层而空间取向不同的电子具有相同的能量,但是,在外加磁场下,不同空间取向轨道的电子能量会略有差别。

(4) 自旋量子数 m_s ($m_s = +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$)

第四个量子数称为自旋量子数(全名为自旋角动量量子数)。原子中的电子一方面可以看作是绕原子核旋转,另一方面是绕电子自己的轴而自旋。根据实验测得电子自旋的角动量为 $\pm \frac{1}{2} \frac{h}{2\pi}$,因此,自旋量子数 m_s 取 $+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$ 两个值,即电子自旋的方向只有顺时针和逆时针两个方向。自旋量子数 m_s 表示在每个状态下可以存在自旋方向相反的两个电子,这两个电子也只是在磁场下才有略有不同的能量。于是,在 s,p,d,f 的各个亚壳层中,可以容纳的最大电子数分别为 2、6、10、14。

由四个量子数所确定的各壳层及亚壳层中的电子状态见表 1.1。由表中可以看出,各壳层能容纳的电子总数分别为 2、8、18、32,也就是相当于 $2n^2$ 。

表 1.1 各电子壳层及亚壳层的电子状态

主量子数 壳层序号	次量子数 亚壳层状态	磁量子数规定 的状态数目	考虑自旋量子数后 的状态数目	壳层总电子数
1	1s	1	2	2(=2 ×1 ²)
2	2s	1	2	8(=2 ×2 ²)
	2p	3	6	
3	3s	1	2	18(=2 ×3 ²)
	3p	3	6	
	3d	5	10	
4	4s	1	2	32(=2 ×4 ²)
	4p	3	6	
	4d	5	10	
	4f	7	14	

1.1.2 原子核外电子的分布

对于原子核外的每一个电子,都可以用量子数表示其微观状态。原子核外的电子是怎样填充这些能量状态的?或者说,原子核外电子是怎样分布的?是首先占据能量低的状态,还是占据能量高的状态?是集中在一个或少数几个状态中,还是均匀地、任意地分布在各种可能的状态中?根据量子力学,原子核外电子的分布与4个量子数有关,且服从下述三个基本原理。

(1) 泡利不相容原理

在一个原子中不可能存在四个量子数完全相同(即运动状态完全相同)的两个电子,或者说,在同一个原子中,最多只能有两个电子处在同样能量状态的轨道中,而且这两个电子的自旋方向必定相反。

由泡利不相容原理计算得出一个原子中具有相同主量子数 n 的电子数目不超过 $2n^2$ 个,这正是表 1.1 中所看到的结果。

(2) 最低能量原理

如前所述,原子核外的电子是按能级高低而分层分布的,核外电子在稳定态时,电子总是优先占据能量低的轨道,使系统处于最低的能量状态。

(3) 最多轨道规则(洪特规则)

相同能量的轨道(也称等价轨道,如3个 p 轨道,5个 d 轨道,7个 f 轨道)上分布的电子将尽可能分占不同的轨道,而且自旋方向相同。

根据计算表明,电子这样的排列可使能量最低。如碳原子在 $2p$ 轨道上有2个电子,但 $2p$ 轨道有3个,根据洪特规则,这2个 $2p$ 电子的排列应是 $\uparrow \uparrow \square$,而不是 $\uparrow \downarrow \square$ 。同样原因,氮原子中的3个 p 电子也是分布在3个 p 轨道上,并具有相同的自旋方向,即 $\uparrow \uparrow \uparrow$ 。

作为洪特规则的特例,对于角量子数相同的轨道,电子层结构为全充满、半充满或全空的状态是比较稳定的,即

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

依据上述原理,电子从低的能量水平至高的能量水平,依次排列在不同的量子状态下,决定电子水平的主要因素是主量子数和次量子数。各个主壳层及亚壳层的能量水平如图 1.1 所示。由图可见,电子能量随主量子数 n 的增加而升高,同一壳层内各亚壳层的能量是按 s 、 p 、 d 、 f 次序依次升高的。值得注意的是,相邻壳层的能量范围有重叠现象,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外壳层的情况。

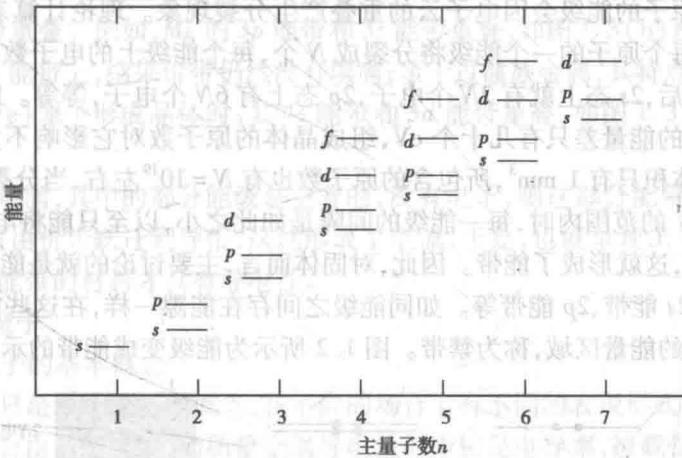


图 1.1 电子能量水平随主量子数和次量子数的变化情况

例如,原子序数为 20 的钙(Ca),有 20 个电子,电子首先进入能量最低的第一壳层(即 K 层),它只有 s 态一个亚壳层,可容纳 2 个电子,记为 $1s^2$;然后电子去填充能量稍高的第二壳层(即 L 层),它有 $2s$ 、 $2p$ 两个亚壳层,分别容纳 2 个电子和 6 个电子,记为 $2s^2 2p^6$;当电子填入第三壳层(即 M 层) s 态(容纳 2 个电子)和 p 态(容纳 6 个电子)后,还剩下 2 个电子,根据图 1.1,由于 $4s$ 态能量低于 $3d$ 态,所以这 2 个剩余的电子不是填入 $3d$,而是进入新的壳层(即 N 层)上的 $4s$ 态,因此,钙原子的电子排列记为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$ 。

根据量子力学,各个壳层的 s 态和 p 态中电子的充满程度对该壳层的能量水平起着重要的作用,一旦壳层的 s 态和 p 态被填满,该壳层的能量便落入十分低的值,使电子处于极为稳定的状态。如原子序数为 2 的氦(He),其 2 个电子将第一壳层的 s 态充满;原子序数为 10 的氖(Ne),其电子排列为 $1s^2 2s^2 2p^6$,外壳层的 s 态、 p 态均被充满;还有原子序数为 18 的氩(Ar),电子排列为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$,最外壳层的 s 态和 p 态也被充满。这些元素的电子极为稳定,化学性质表现为惰性,故称惰性元素。另一方面,如果最外壳层上的 s 态、 p 态电子没有充满。这些电子能量较高,与原子核的结合较弱,很活泼,这些电子称为价电子。例如,原子序数为 11 的钠(Na),其 $2s$ 、 $2p$ 态被填满,而 $3s$ 层只有 1 个电子,即有 1 个价电子,极易失去,属于化学性质很活泼的碱金属。原子的价电子极为重要,它们直接参与原子间的结合,对材料的物理