



第二章 材料结构的基础知识

主讲人：杨振国

办公室：复旦江湾校区先进材料楼732

电话：31243658

电子信箱：zgyang@fudan.edu.cn

第二章 材料结构的基础知识



2.1 概述

2.2 原子结构

2.3 元素周期表及其特性

2.4 原子结合键

2.5 结合能与材料性能

2.6 原子排列方式

2.7 晶体的显微组织

- 新材料从设计到使用，研究步骤大致如下：

成分(组成)－制备－结构－性能－应用

- 以用途为目的，满足使用所需的力学、物理、化学等性能，从而选择化学成分和制备工艺，获得相应的微结构。**材料的微结构与化学成分、制备工艺密切相关。**

比如，单质碳元素（C）化学成分相同，因制备工艺不同，可以获得四种不同微结构的同素异构体： C_{60} （准零维）、纳米碳管（一维）、石墨烯（单层或多层，二维）、金刚石（三维），其性能与用途有很大的不同。



就聚合物而言，通用聚乙烯(PE) 和超高分子量聚乙烯 (UHMWPE) 的化学成分相同，但**分子量、结晶度、取向度**等微结构的不同，强度差异很大，这是由制备工艺决定的。

因此，成分相同的材料，由于制备工艺不同，可以形成不同的微结构，性能差别很大。这个微结构就金属而言，是指四个层次的微结构：

- (1) 原子结构
- (2) 原子键合
- (3) 原子排列
- (4) 显微组织



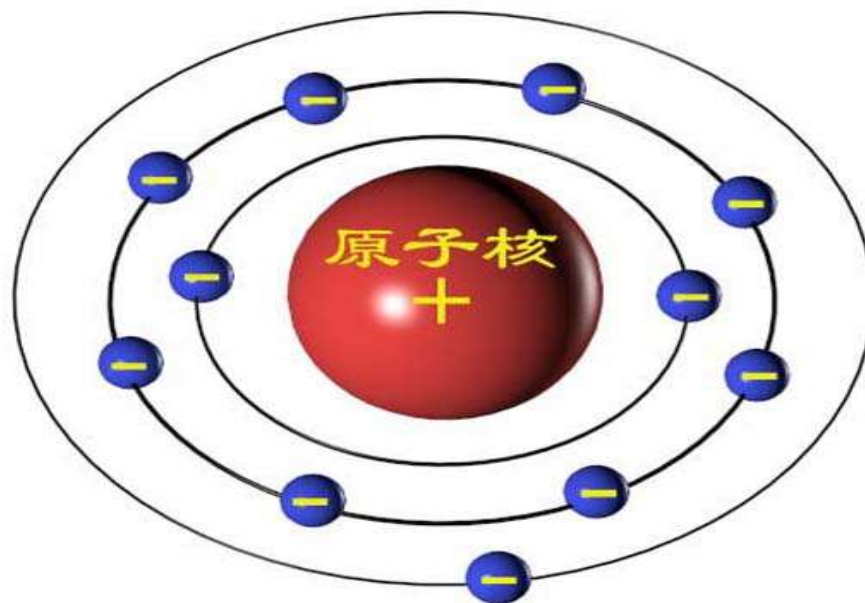
2.2 原子结构

1. 原子结构发现简史

- 400BC 希腊Democritus认为物质是由看不见的原子粒子所组成;
- 1808年 英国J. Dalton提出原子学说,认为元素是由相同原子组成的;
- 1897年 英国J. J. Thomson 发现电子, 提出原子结构的布丁模型;
- 1905年 德国A. Einstein 提出微观粒子的光量子概念;
- 1909年 美国R. Millikan 测量电子的负电荷量, 证明电子是粒子;
- 1911年 新西兰E. Rutherford发现原子核, 提出原子结构新模型;
- 1913年 丹麦 N. Bohr 发现原子的多层电子壳层, 即原子是由原子核和绕核旋转的电子组成, 提出合理的原子结构模型;
- 1913年 英国H. Moselev 分析元素的X射线标识谱, 建立原子序数;
- 1923年 法国L. de Broglie提出微观粒子具有波粒二象性的物质波;
- 1925年 德国W. Heisenberg 提出微观粒子运动的测不准理论;
- 1925年 奥地利W. Pauli 提出电子轨道排布的不相容理论;
- 1926年 奥地利E. Schrodinger 建立微观粒子运动的波动力学方程;
- 1932年 英国J. Chadwick 用 α 粒子轰击Be原子核, 发现了中子。

2. 原子的电子结构

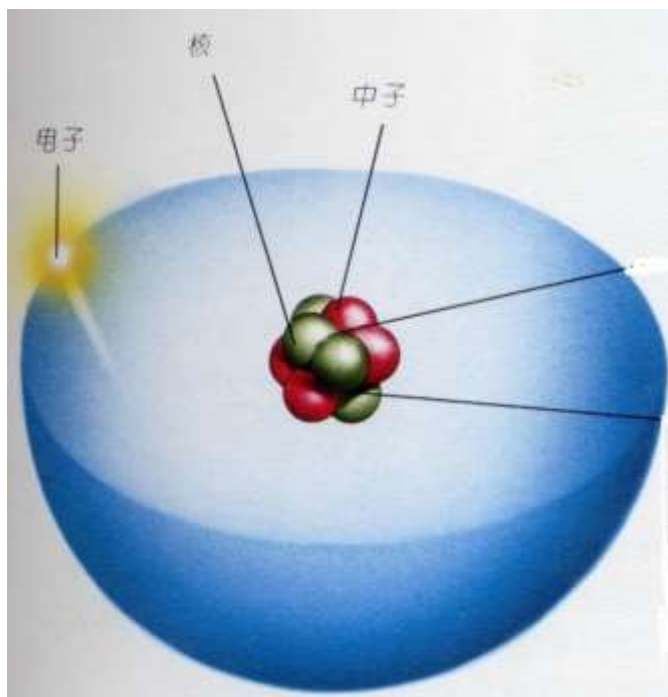
物质由元素组成，**元素**由原子组成。原子的电子结构模型见图2-1。



(a) 原子结构

图2-1 Na原子的电子结构模型

原子由原子核和绕核旋转的电子组成。原子核由质子和中子组成，它与原子半径的关系如图2-2所示。



(a) 原子核及核外电子



(b) 原子半径与原子核

图2-2 原子核与电子的示意图

● 原子核内质子带正电荷，中子不带电荷，原子核外的电子带负电荷。中子数可变，但质子数和电子数相等，故原子呈电中性。

● 质子带的正电荷数叫核电荷数。

原子体积很小，直径约 10^{-10} m (A^0)，原子核直径更小，仅 10^{-14} m，如图2-2(b)所示。

原子核体积虽然极其微小，但集中了原子质量的绝大部分。质子质量约 1.677×10^{-24} g、中子质量 1.675×10^{-24} g、电子质量约 9.11×10^{-28} g，质子和中子质量之和是电子质量的1800倍之多。



3. 电子结构的两个重要原理

量子力学研究发现：电子是一种微观粒子，具有波粒二象性，但绕核旋转的电子运动轨道并不是随意的，它在空间某一位置的出现呈概率分布。

(1) 海森堡测不准原理 (W. Heisenberg)

● 同时精确确定原子中电子的位置及动量，原则上是不可能的。

电子的位置及动量的确切值是不能同时精确测定的，即一个量测量到任何的准确度，必然会降低另一个量测量的精确度。由此，位置 Δx 与动量 Δp 及能量 ΔE 与时间 Δt 的关系都是量子化的。



它们的相互关系是：

$$\Delta x \Delta p \approx \frac{h}{2\pi} = \hbar \quad (2-2)$$

$$\Delta E \Delta t \approx \frac{h}{2\pi} = \hbar \quad (2-3)$$

其中， h 为普朗克常数(Planck)，数值为 $6.624 \times 10^{-34} \text{J}\cdot\text{s}$ 。

● 该原理表明，只能从大量宏观测量中得到微观粒子的概率分布，但不能确定某一物理量的确切值，这与连续经典力学之间有本质的不同。



(2) 薛定谔波动方程 (E.Schrodinger)

电子具有波动性，故只能谈论电子在某时某处出现的概率，采用电子云描述单个电子在空间某处出现的概率。

薛定谔以位置、时间为变量，采用波函数 $\Psi(r, \theta, \phi, t)$ 描述核外电子在空间的运动状态，其函数方程是：

$$\frac{ih}{2\pi} \frac{\partial}{\partial t} \Psi(r, \theta, \phi, t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U \right] \Psi(r, \theta, \phi, t) \quad (2-4)$$

其中， U 是电子势能， m 是粒子质量，

$$\nabla^2 = \frac{\partial}{\partial x^2} + \frac{\partial}{\partial y^2} + \frac{\partial}{\partial z^2} \quad \text{是拉普拉斯算子。}$$



如果 U 与时间无关，波函数方程可简化为：

$$\Psi(r, \theta, \phi, t) = \Psi(r, \theta, \phi) e^{-i\left(\frac{E}{\hbar}\right)t} \quad (2-5)$$

$$\nabla^2 \Psi(r, \theta, \phi) = -\frac{2m}{\hbar^2} (E - U) \Psi(r, \theta, \phi) \quad (2-6)$$

(2-6) 式称为定态薛定谔方程，解析该波函数方程，可以求得电子绕核旋转时在空间不同位置出现的概率，即电子所处的轨道位置。



(3) 电子能级分布

电子在原子中的分布及其运动是高速微观运动，可以用量子力学求解。

虽然电子在原子中的位置不能严格确定，但理论和实验能够精确测定电子在原子核势场作用下所处的特定能量状态，即能级大小。

最简单的情况是氢原子，它由一个带正电荷的质子(原子核)和一个带负电荷的电子组成，其电势能 U 取决于两个电荷相隔的距离 r ，即

$$U = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r^2} \quad (2-7)$$

式中 ϵ_0 为真空介电常数。



当两个电荷相距无限远时，势能为零。

将（2-7）式代入波函数方程（2-6）式，得到电子能量的表达式：

$$E_n = -\frac{m_0 e^4}{8\varepsilon_0^2 h^2} \frac{1}{n^2} = -13.6 \frac{1}{n^2} \quad (2-8)$$

式中， h 为普朗克常数， $h = 6.624 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ ；

e 为电子电荷， $e = 1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$ ；

ε_0 为真空介电常数， $\varepsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ ；

m_0 为电子质量， $m_0 = 9.108 \times 10^{-28} \text{ g}$ ；

n 为主量子数， $n = 1, 2, 3, 4, 5, \dots$

可见，电子在原子核势场作用下处于不连续的能量分立状态，是由主量子数 n 决定，与 n^2 成反比。 $n=1$ ，能量最小， n 越大，能量越大，能级间距也越小； n 无穷大，电子能量趋于零。氢原子能级分布见图2-3。

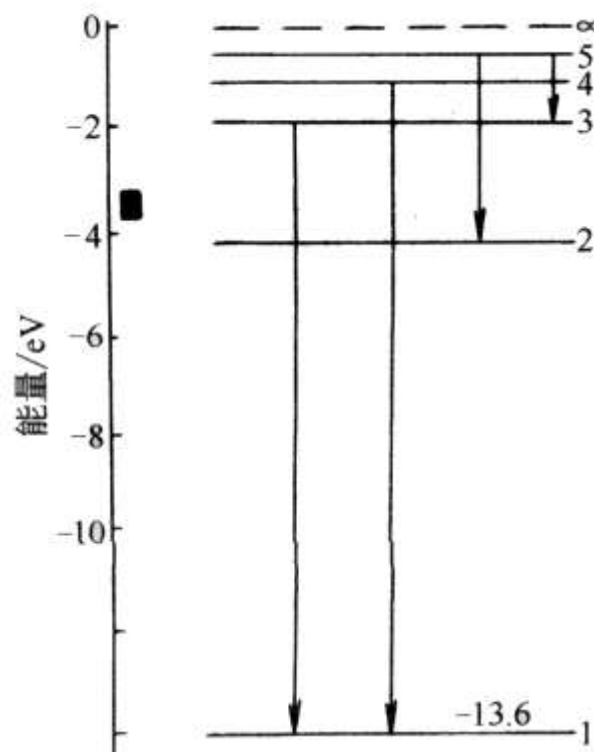


图2-3 氢原子的能级分布图

在多电子组成的原子中，每个电子的能量不是连续的，它们分布在不同的能级上。

- 每个电子的能级及位置采用四个量子数确定：
主量子数、角（次）量子数、磁量子数和自旋量子数。

1) 主量子数 n (principal quantum number)

n 表示电子所处的量子壳层（图2-4），确定电子的离核远近和能级高低，它取正整数 1、2、3、4...

量子壳层习惯用一个大写字母表示。比如， $n=1$ ，第一壳层命名为K； $n=2$ ，第二壳层命名为L； $n=3$ ，第三壳层命名为M，等等。 n 越大，壳层的电子数越多，每个壳层占据的电子数为 $2n^2$ 。

图2-4为Na原子结构在每个壳层的电子分布状况。

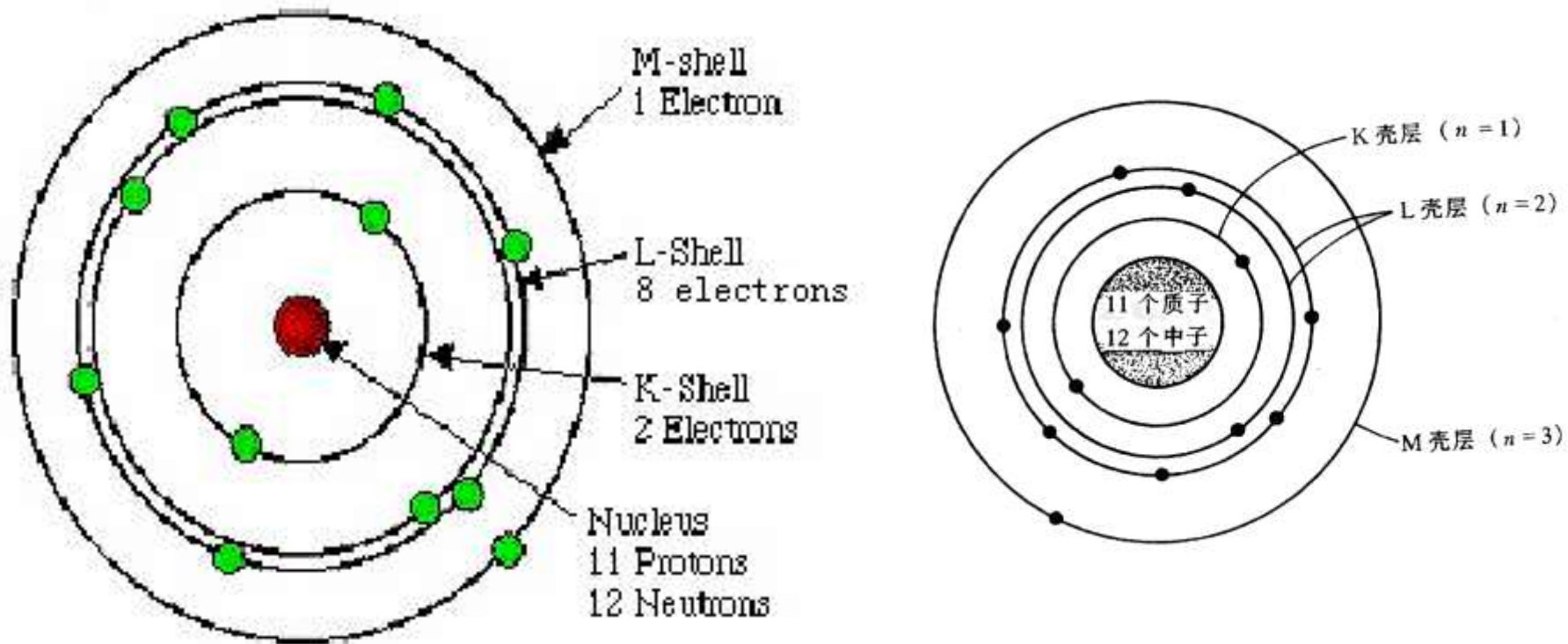


图2-4 Na原子结构中K、L、M量子壳层的电子分布状况



2) 角量子数 l (azimuthal quantum number)

每个壳层内的能级数是由角(次)量子数 l 及磁量子数 m_l 共同决定，确定电子轨道的能级大小及分布方式。

● 原子轨道是原子中某一电子的运动状态 (轨迹) 。

在 n 确定后，同一壳层的电子依据角量子数 l 再分成若干不同能级的亚壳层： $l = 0, 1, 2, 3, 4 \dots$ 。这些亚壳层用小写字母 s, p, d, f 表示； s, p, d, f 是根据四个亚壳层的光谱线特征得到的，即 sharp (敏锐的)、principal (主要的), diffuse (漫散的), fundamental (基本的)。

此外，角量子数 l 还表示电子轨道的形状或电子云，电子在某时某处出现的概率。例如， $l=0$ 表示球形的s电子轨道形状， $l=1$ 表示为亚铃形的p电子轨道， $l=2$ 表示花瓣形的d电子轨道，见图2-5。

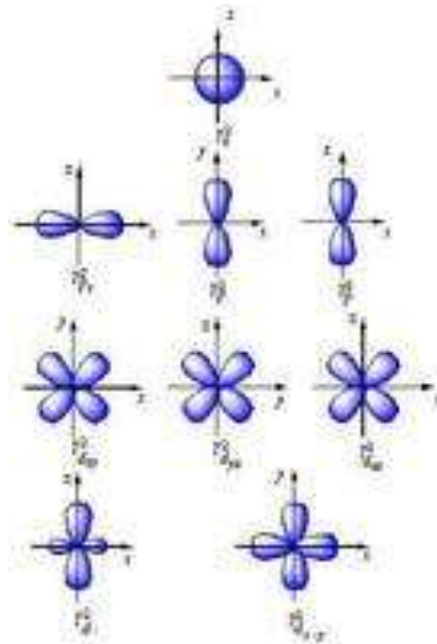


图2-5 s, p, d电子轨道的角度平面图



n相同但内壳层的轨道不同，电子能级大小也不同，能量水平随s、p、d、f依次升高。

例如， $n=1$ ， $l=0$ ，处于这种状态的电子称1s电子。

$n=2$ ， $l=0$ 、 $l=1$ 两种状态，分别称2s、2p电子，依次类推。

l值与电子能级的关系可表述为：

$l=0$ ，s能级； $l=1$ ，p能级；

$l=2$ ，d能级； $l=3$ ，f能级。

3) 磁量子数 m_l (magnetic quantum number)

磁量子数 m_l 决定电子轨道角动量在空间的方位，并给出每个角量子数 l 的可能值。

在磁场作用下，电子绕核旋转既有能量，还有角动量 P_l 。 P_l 不仅在数值上不能任意取值，而且相对于磁场方向的取向也不是任意的且量子化的：

$$P_l = m_l h / 2\pi \quad (2-9)$$

每个 l 下的磁量子数总数，即轨道数有： $m_l = 2(l)+1$ 。它在 $-l$ 和 l 之间取整数： $0, \pm 1, \pm 2, \dots$ 。

例如，对于 $l=2$ ，磁量子数 m_l 为： $2(2) + 1 = 5$ ；

m_l 的可能值是： $-2, -1, 0, +1, +2$ 。



例题1 试计算 $n=2$ 时L壳层中可能有的轨道数。

解： 因为 $n=2$ ，所以 $l=0, 1$ 。

$l=0$ ，磁量子数 m_l ： $2(0) + 1 = 1$ ，

所以， $m_l = 0$ 。

$l=1$ ，磁量子数 m_l ： $2(1) + 1 = 3$ ，

所以， $m_l = -1, 0, +1$ 。

因此，L壳层中的轨道总数为4。



4) 自旋量子数 m_s (spinning quantum number)

自旋量子数 m_s 规定，每个轨道只允许存在二个电子，并且每个电子自旋方向相反且量子化：

$$P_s = m_s h / 2\pi \quad (2-10)$$

其中， m_s 值分别取 $+1/2$ ， $-1/2$ ，称为自旋量子数。

(2-10)式表示在每种状态下可以存在自旋方向相反的两个电子。这种电子只有在磁场下才有略有不同的能量。

例题2 试给出 Mg原子中12个电子的全部量子数。

解：详见图2-6所示。

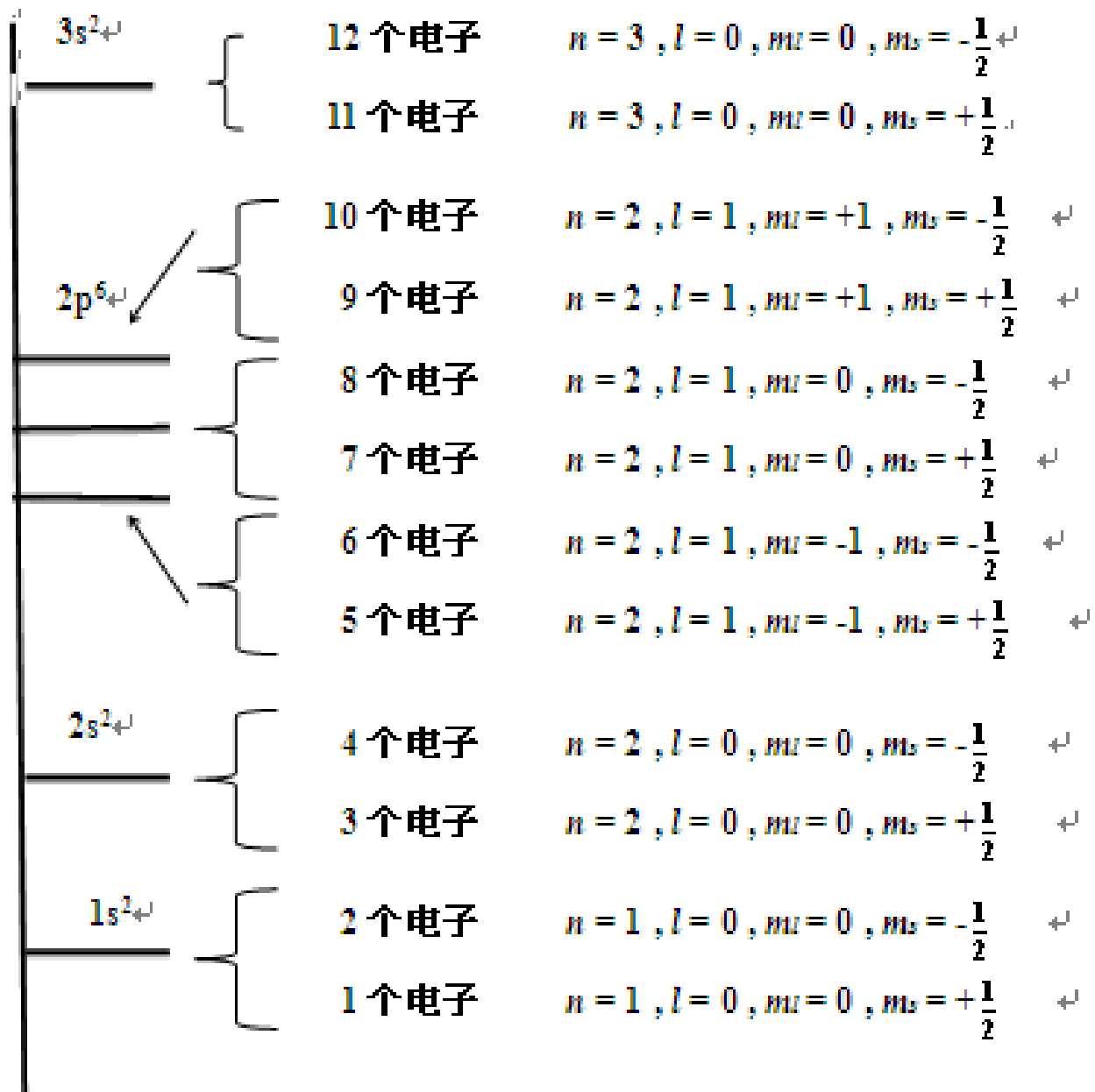


图2-6 Mg 原子中12个电子的每个电子的全部量子数



4. 电子分布规则

原子核外的电子分布及排列方式，除与四个量子数有关外，还要服从三个基本原则：

(1) 泡利不相容原则 (W. Pauli)

- 在同一原子中，不可能同时存在运动状态完全一样的两个电子，即同一原子不会有四个量子数完全相同的两个电子。

根据这个原理，计算得到主量子数为 n 的壳层中最多能容纳的电子数为 $2n^2$ 。

$n=1$ 时，最多2个电子；

$n=2$ 时，最多8个电子。这也说明了元素周期表中的原子结构特点和各壳层的电子数，见表2-1。

表2-1 各电子壳层及亚壳层的电子数

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	各壳层 总电子数
1	1s	1	2	$2(=2 \times 1^2)$
2	2s	1	2	$8(=2 \times 2^2)$
	2p	3	6	
3	3s	1	2	$18(=2 \times 3^2)$
	3p	3	6	
	3d	5	10	
4	4s	1	2	$32(=2 \times 4^2)$
	4p	3	6	
	4d	5	10	
	4f	7	14	



(2) 能量最低原则

● 处于基态的多电子的原子，在不违背泡利不相容原理的前提下，电子总是优先占据能量最低的轨道，然后依次进入能量较高的原子轨道，使原子体系处于能量的最低状态。

在同一壳层中，电子的能级依s, p, d, f 的次序增大，电子总是优先占据能量最低的轨道。

因此，电子从能量的低水平向能量的高水平依次分布在不同的量子状态下，见图2-7，决定电子能量水平的高低是主量子数 n 和角量子数 l 。

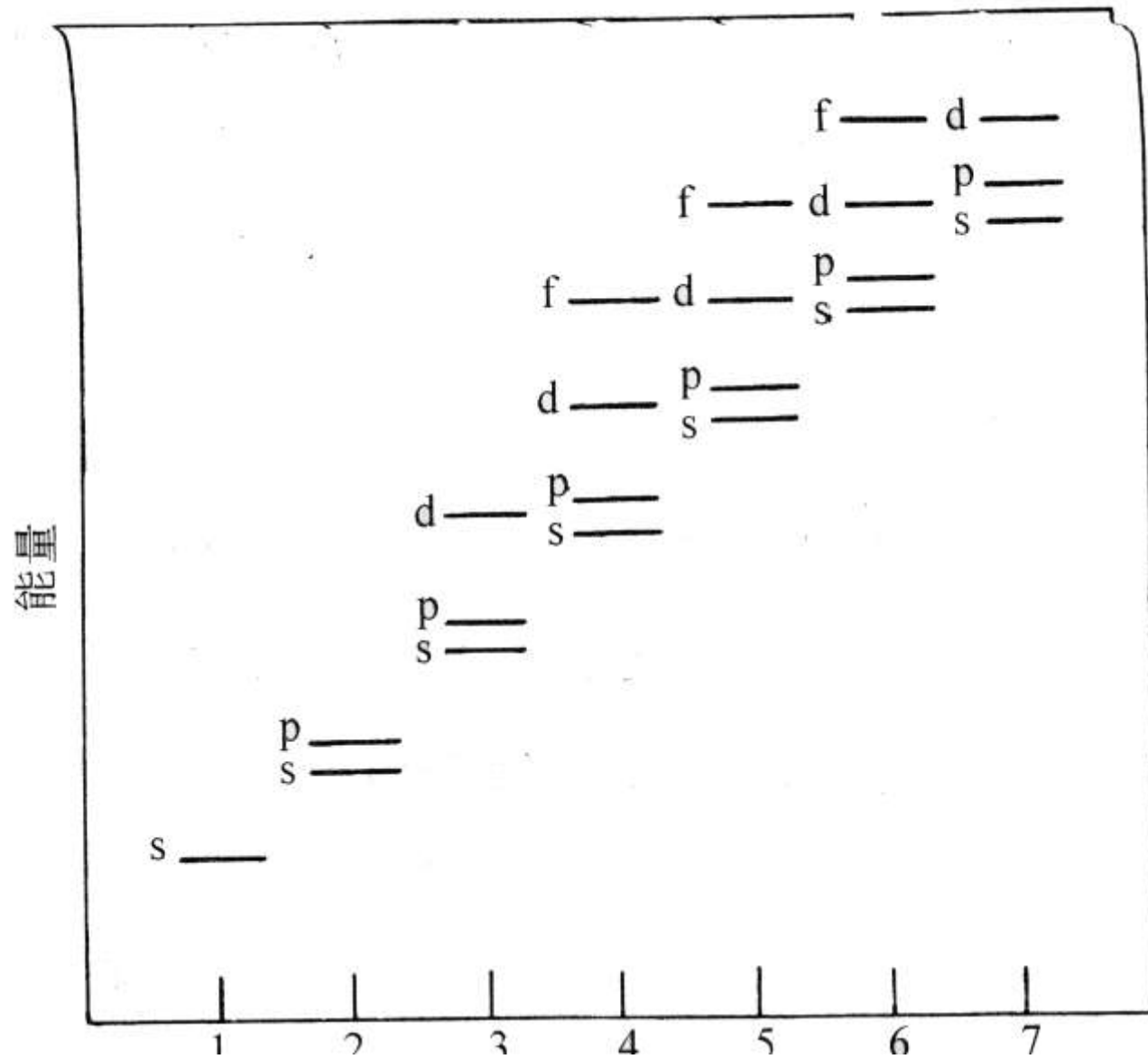


图2-7 电子能级水平与主量子数和角量子数的变化

如图2-7所示那样，在电子填充轨道时，当 $n > 3$ ，将出现内层尚未填满前先进入外壳层的情况，因而相邻壳层的能量范围发生了重叠。

一些常见的过渡金属元素就是如此。

例如，4s电子的能量水平低于3d电子的能量水平；
5s电子的能量水平低于4d、4f电子的能量水平，
5p电子的能量水平也低于4f电子的能量水平；
依次类推，主量子数 n 大于3的元素都是如此。

(3) 洪特规则 (F. Hund)

● 在同一亚壳层能量等价的轨道上，电子总是尽可能地分别占据不同的轨道，而且自旋方向相同，这样的分布可以降低原子体系的能量。



例题3 依据洪特规则确定的电子分布规律，来解释铁元素为何有磁性、铜元素没有磁性的原因。

解：过渡金属元素3d壳层的电子结构分布如下：Cu的每个轨道都被一对大小相等、方向相反的电子所填满，故不具有磁性，而铁有四个轨道没有填满，故有强磁性。

磁矩	元素	电子个数	3d 层的电子结构					4s 电子
1	Sc	21	↑					2
2	Ti	22	↑	↑				2
3	V	23	↑	↑	↑			2
5	Cr	24	↑	↑	↑	↑	↑	1
5	Mn	25	↑	↑	↑	↑	↑	2
4	Fe	26	↑ ↓	↑	↑	↑	↑	2
3	Co	27	↑ ↓	↑ ↓	↑	↑	↑	2
2	Ni	28	↑ ↓	↑ ↓	↑ ↓	↑	↑	2
0	Cu	29	↑ ↓	↑ ↓	↑ ↓	↑ ↓	↑ ↓	1

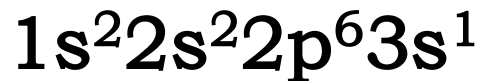


5. 电子排列方式

原子的电子排列方式可用电子结构来表示。电子结构是用主量子数 n 、角量子数 l 、以及每个轨道上角的电子数目的组合来表示。

例如，原子序数为11的钠(Na)原子，共有11个电子，第一壳层只有s态，容纳2个电子，记作 $1s^2$ ，第二壳层有s态和p态，分别容纳2个电子和6个电子，记作 $2s^22p^6$ ，第11个电子便进入第三壳层的s态，记作 $3s^1$ 。

所以，Na原子的电子结构排列方式为：





6. 偏离正常电子结构

电子填充过程有时并不遵循原子序数的顺序依次排列，原子序数大时将出现这种情况。

例如，原子序数为22的Ti原子的电子结构排列方式，因主量子数为4，填充次序发生了变化。

Ti原子有22个电子。当电子填入第三壳层s态、p态后仍有4个剩余电子，由于4s态的电子能量低于3d态，按能量最低原则，这四个剩余电子不按常规方式填入3d态，而是先进入新的外壳层第4壳层4s态上，填满后再进入3d态。

电子的填充过程是： $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^2$

电子结构排列方式是： $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$



另外，按照量子力学的观点，一旦壳层的s态、p态的电子被填满，该壳层的能量便落入十分低的状态，电子将处于十分稳定的状态。

例如，原子序数为18的Ar原子，电子排列方式为：



由于最外层的s态、p态被填满，电子极为稳定，化学性质表现为惰性，故称为惰性元素。

还有，原子序数为2的He元素和原子序数为10的Ne元素等也是如此。



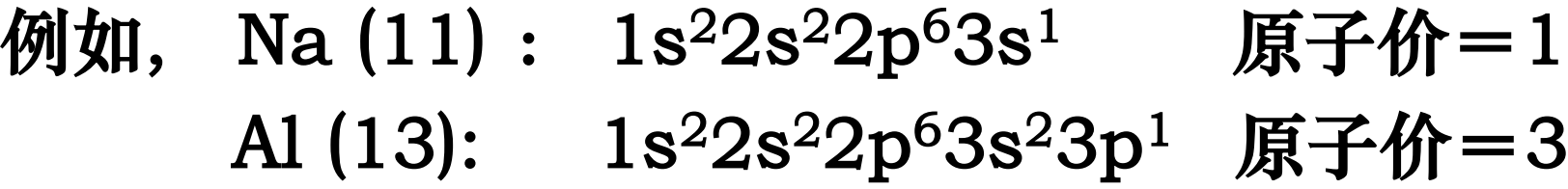
7. 原子价

最外壳层上s态、p态的电子若没有填满，电子能量较高，很活泼，将与其他原子的电子发生反应。

价电子是指原子核的外层电子能与其他原子相互作用形成化学键的电子。 价电子直接参与原子间的结合，对材料的物理、化学等性能有很大的影响。

原子价(valence)是指某个原子和其他原子间化合的能力。 这是由电子排列最外层的s态、p态能级中的电子数所决定。

按照电子的排列方式，可以推知原子价：





8. 电负性

电负性(electronegativity)是衡量原子吸引电子的化学能力。

Cl(17)的电子排列为: $1s^22s^22p^63s^23p^5$ ，该原子最外层几乎被填满，容易接受电子，故具有强的电负性。

Na(11)的电子排列为： $1s^22s^22p^63s^1$ ，该原子的最外层几乎是空的，只有一个电子，容易失去电子，故具有强的正电性。

因而，Cl与Na原子之间的结合方式是离子键合。

- 原子结构是材料的一级结构，决定原子间的结合方式，影响元素的物理性质如原子半径、熔点、热膨胀系数等。**

2.3 元素周期表及其特点



● 元素是由相同核电荷数(质子数)的同类原子的总称。

物质由元素组成。元素的性质按原子序数递增呈现周期性变化的规律。1869年俄罗斯 M. Mendeleev 发现元素变化规律，建立了元素周期表。这一重要规律叫元素周期律。

如表2-2所示，元素周期表有103个元素，有七个横行、十八个纵列。横行称为周期，纵列称为族，故有7个周期，7个主族，7个副族，1个8族，1个0族，合计16族，其中三列合并为8族，故一般意义上称为18族；还有一个镧系和锕系。

● 元素周期表是元素周期律的反映，揭示出元素的原子结构具有的化学、物理性质，反映了元素间相互关系的变化规律。

表 2-2 元素周期表



1 I A												13 III A					14 IV A	15 V A	16 VI A	17 VII A	18 0
1 H 氢 1	2 He 氦 4											3 B 硼 11	4 C 碳 12	5 N 氮 14	6 O 氧 16	7 F 氟 19	8 Ne 氖 20				
3 Li 锂 7	4 Be 铍 9											13 Al 铝 27	14 Si 硅 28	15 P 磷 31	16 S 硫 32	17 Cl 氯 35.5	18 Ar 氩 40				
11 Na 钠 23	12 Mg 镁 24	3 III B	4 IV B	5 V B	6 VI B	7 VII B	8 VIII	9 VIII	10 VIII	11 I B	12 II B	31 Ga 镓 69.7	32 Ge 锗 72.6	33 As 砷 74.9	34 Se 硒 78.9	35 Br 溴 79.9	36 Kr 氪 83.8				
19 K 钾 39	20 Ca 钙 40	21 Sc 钪 45	22 Ti 钛 48	23 V 钒 51	24 Cr 铬 52	25 Mn 锰 55	26 Fe 铁 56	27 Co 钴 59	28 Ni 镍 58.7	29 Cu 铜 63.5	30 Zn 锌 64.9	49 In 铟 114.8	50 Sn 锡 118.7	51 Sb 锑 121.8	52 Te 碲 127.6	53 I 碘 126.9	54 Xe 氙 131.3				
37 Rb 铷 85.5	38 Sr 锶 87.6	39 Y 钇 88.9	40 Zr 锆 91.2	41 Nb 铌 92.9	42 Mo 钼 95.9	43 Tc 锝 98	44 Ru 钌 101.1	45 Rh 铑 102.9	46 Pd 钯 106.4	47 Ag 银 107.9	48 Cd 镉 112.4	81 Tl 铊 204.4	82 Pb 铅 207.2	83 Bi 铋 208.98	84 Po 钋 209	85 At 砹 210	86 Rn 氡 222				
55 Cs 铯 132.9	56 Ba 钡 137.3	57-71 镧系元素	72 Hf 铪 178.5	73 Ta 钽 181	74 W 钨 183.8	75 Re 铼 186.2	76 Os 锇 190.2	77 Ir 铱 192.2	78 Pt 铂 195.1	79 Au 金 197	80 Hg 汞 200.6	105 Db 𨭻 261	106 Sg 𨭪 263	107 Bh 𨭩 264	108 Hs 𨭫 265	109 Uue 𨭬 266					
87 Fr 钫 223	88 Ra 镭 226	89-103 锕系元素	104 Rf 𨭴 261	105 Db 𨭵 262	106 Uub 𨭶 263	107 Uuq 𨭷 264	108 Uuo 𨭸 265	109 Uuq 𨭹 266													
57 La 镧 139	58 Ce 铈 140	59 Pr 镨 141	60 Nd 钕 142	61 Pm 钷 145	62 Sm 钐 152	63 Eu 铕 153	64 Gd 钆 157	65 Tb 铽 159	66 Dy 镝 163	67 Ho 铥 165	68 Er 铒 167	69 Tm 铥 169	70 Yb 镱 173	71 Lu 镥 175							
89 Ac 锕 227	90 Th 钍 232	91 Pa 镤 231	92 U 铀 238	93 Np 镎 237	94 Pu 钚 244	95 Am 镅 243	96 Cm 锔 247	97 Bk 锫 247	98 Cf 锿 251	99 Es 镄 254	100 Fm 镆 257	101 Md 镅 258	102 No 镎 259	103 Lr 铹 260							

表 2-3 不同元素分布的s、p、d、f 区

表XVIII-5 化学元素按基态电子构型分类

s 区		d 区										p 区							
1 1A H	2 2A He											13 3A B	14 4A C	15 5A N	16 6A O	17 7A F	18 8A Ne		
3 Li	4 Be	3 3B Sc	4 4B Ti	5 5B V	6 6B Cr	7 7B Mn	8 8B Fe	9 8B Co	10 8B Ni	11 1B Cu	12 2B Zn	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar		
11 Na	12 Mg	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe		
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn		
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Unq	105 Unp	106 Unh	107 Uns	108 Uno	109 Une	110 Uun	111 Uuu	112 Uub		114 Unq		116 Uuh		118 Uuo		
		f 区																	
		58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu				
		90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr				

● 元素周期表的主要特点

1. 同族元素外壳层的电子数相同

元素周期表两侧的主族 1A、2A、3A…，对应于外壳层价电子数为1、2、3…的情况，属于主族元素。

同一族元素的化学性质相似。例如，左侧1A族的Li、Na、K等外壳层只有一个价电子，故容易失去电子成为1价的正离子，化学性质活泼，能与右侧主族元素7A族的F、Cl反应生成化合物。

最右侧的第十八列VIIIA族称为O族。O族元素s态、p态电子全部填满，电子能量很低，不能形成离子，化学性质稳定，不参与化学反应，故是不活泼元素，是一种惰性气体。



2. 同一周期元素的外壳层电子数随族而增大

元素周期表中间部分有1B-8B族元素，其外壳层电子数随族而增大。第3B-7B等副族元素因内层未填满，故称过渡族元素。但由于外壳层电子状态未改变，只有1-2个价电子，故具有典型的金属性质。每一周期开始时对应于电子进入新壳层（主量子数），每一周期的结束对应于主量子数s态、p态已被填满。

1B、2B副族元素，如Cu、Zn，其外壳层电子数分别为1、2，与1A、2A族相似，但由于内壳层已填满，在化学反应性的表现不如1A、2A族元素那样的活泼。

3. 元素性质呈规律性变化

元素周期表主要揭示了原子的化学、物理性质与元素之间的变化规律。

原子量从左向右递增，质子和电子之间的吸引力增大，原子的体积从左向右逐渐变小。

同一周期中，电负性从左至右逐渐增大；但同一族中，电负性自上而下逐渐减少，见表2-3。最左侧元素的原子外壳层只有1个电子，向右依次递增，失去电子能力减弱，得到电子能力增加。

● 总之，原子结构、元素性质及元素在元素周期表中的相对位置，三者之间存在着密切的关系。



表2-4 元素的电负性

元素	H																
电负性	2.10																
元素	Li	Be											B	C	N	O	F
电负性	0.98	1.57											2.04	2.55	3.04	3.44	3.98
元素	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl
电负性	0.93	1.31											1.61	1.90	2.19	2.58	3.16
元素	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
电负性	0.82	1.00	1.36	1.54	1.63	1.66	1.55	1.83	1.88	1.91	1.90	1.65	1.81	2.01	2.18	2.55	2.96
元素	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I
电负性	0.82	0.95	1.22	1.33		2.16			2.28	2.20	1.93	1.69	1.78	1.96	2.05		2.66
元素	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At
电负性	0.79	0.89	1.10			2.36			2.20	2.28	2.54	2.00	2.04	2.33	2.02		



2.4 原子结合键

● 材料由物质组成，物质由原子结合而成。这是原子核与电子之间静电引力作用的结果。

材料按状态主要有三态：气态、液态和固态。

液态和固态称为凝聚态。在凝聚态下，原子间距离很短，产生相互作用力，原子间便结合在一起，形成一种结合键。

● 原子结合键是材料的二级结构。材料性能很大程度上取决于原子间的结合力。

结合键共有离子键、共价键、金属键、分子键和氢键等5种，可简单分成两大类：

- (1) **结合力强的结合键叫化学键，称为一次键：**
离子键、共价键、金属键。
- (2) **结合力弱的结合键叫物理键，称为二次键：**
范德华键和氢键，称为分子键。

1. 化学键

化学键是通过原子间的电子得失、电子共有和电子公有化而形成。

(1) 离子键(ionic bond)

离子键是原子释放外壳层电子后变成带正电荷的正离子与接受电子的原子变成带负电荷的负离子间的吸引作用所产生的结合力(库伦引力)。

周期表中1A、2A族金属元素外壳层仅有1-2个价电子，很容易逸出成为正离子如Na、Mg；6A、7A族的非金属原子外壳层为多电子如S、Cl，很容易接受电子成为负离子，成为稳定的电子结构，降低体系能量。这种正负离子的结合属于离子键。

NaCl是典型的离子键结合，如图2-8所示， Na^+ 和 Cl^- 相互吸引，稳定地结合在一起，普通的氧化物陶瓷主要是以离子键方式结合的。

由于离子的电荷分布呈球形对称，任何方向上可以吸引电荷相反的离子，故没有方向性和饱和性。这些相反电荷的离子强烈地相互吸引，彼此难分离。

● **离子键的键能强，结合力大，材料性能上表现出硬度大、熔点高、热膨胀系数小。但由于每个离子被带有相反的电荷所包围，滑动时会引起库伦斥力，变形很困难，故材料呈脆性。**

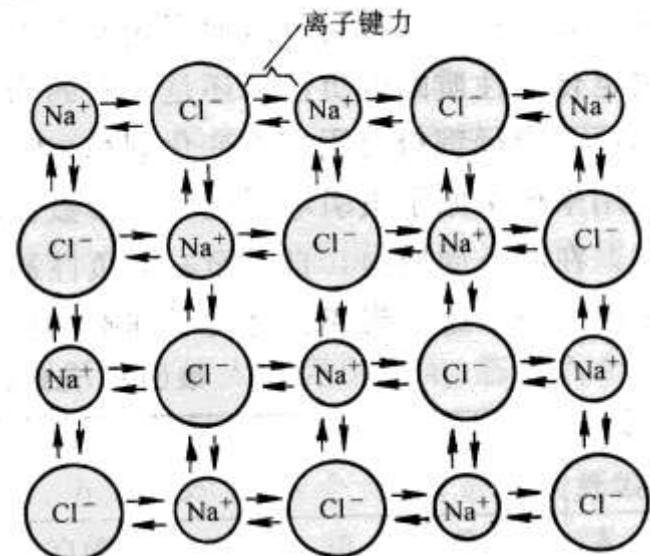
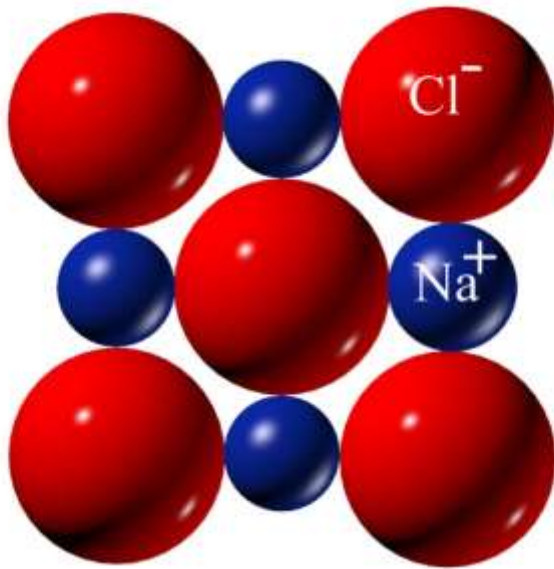


图2-8 NaCl的离子键结合



(2) 共价键(covalent bond)

共价键是相邻原子之间共用外壳层电子对，形成稳定的电子满壳层结构所产生的结合力。

周期表中价电子为4个或5个的4A、5A族元素如Si、P等，离子化相当困难，只能利用电子对共享，在s态、p态角量子壳层达到稳定的8个电子结构。

例如，Si原子有4个价电子，每个原子可以以4个共价键方式与邻近的4个原子如O原子结合，从而各键之间有确定的方向，如图2-9所示的SiO₂水晶。

金刚石、单晶硅等都是共价键结合；先进陶瓷和单质分子大多是共价键结合，线性高分子材料整个大分子长链是共价键结合。

- 共价键有明显的方向性，不允许原子间相对位置的改变，故结合力大，材料性能上表现为硬度高、熔点高、强度大、沸点高、挥发性低，但导电性差、塑性变形差（脆性）。

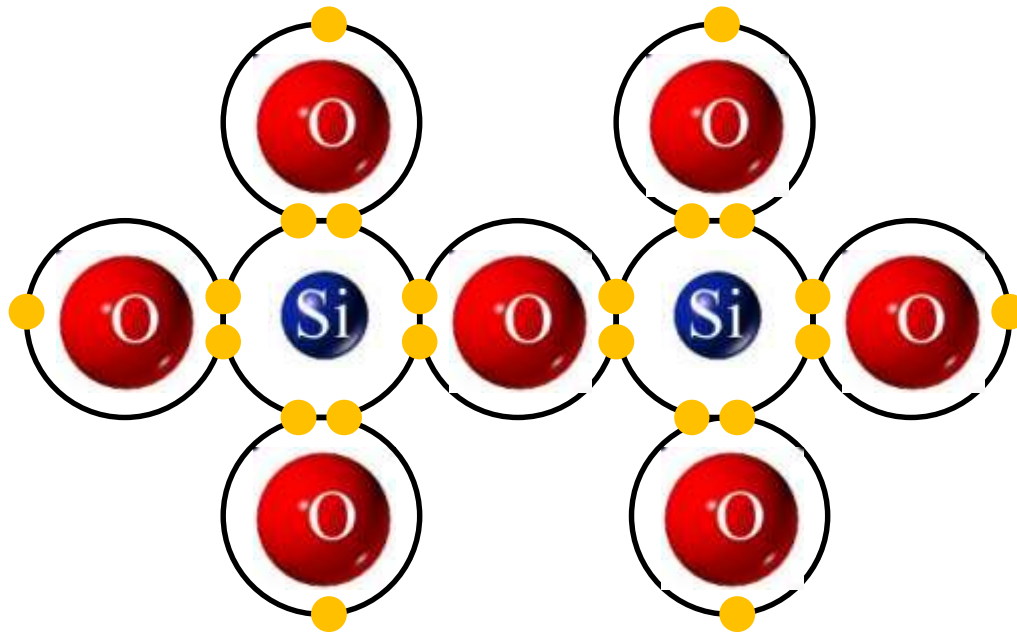


图2-9 SiO₂水晶的共价键结合



(3) 金属键(metallic bond)

金属键是金属中的正离子和许多自由电子间相互吸引而产生的结合力。

金属原子的外壳层电子数少（小于4个）如Fe、Cu、Al等，晶体结构的配位数却很高（大于6个），金属原子易失去外壳层电子成为带正电荷的阳离子。

许多金属原子结合时，这些阳离子在空间整齐排列，远离核的电子则在各阳离子之间自由游荡，在阳离子组成的晶格中形成“电子云”或“电子气”（图2-10）。金属原子是依靠阳离子和自由电子间相互吸引而结合在一起。

- 金属键不具有方向性和饱和性。金属由于自由电子的存在，具有良好的导电、导热性，塑性变形好，强度高。但是材料不透光。

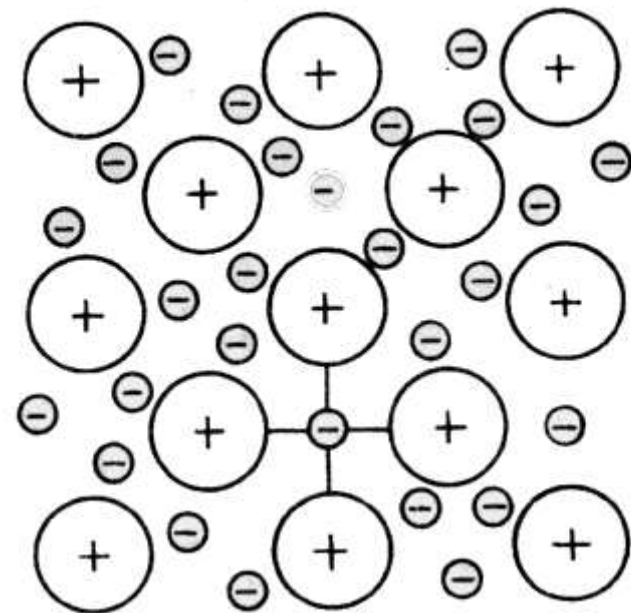
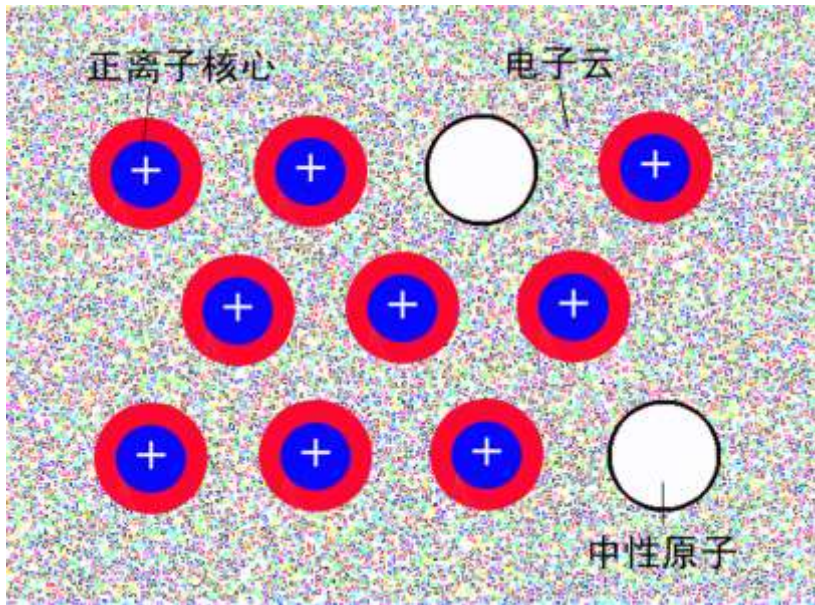


图2-10 金属键的结合



2. 物理键（二次键/分子键/次价键）(secondary bond)

● 物理键是由分子间静电引力产生的结合力，故称为分子键。

在物理键的形成过程中，它们没有发生电子得失、电子共有和电子公有化，而是由分子中电子分布不均匀引起的分子间引力的结合。

一般情况下，分子本身已经是稳定的电子结构，如 CO_2 、 H_2O 和 H_2 等，分子内靠共价键结合，具有很强的内聚力，电子结构十分稳定。众多的分子能结合在一起凝聚成液体和固体，是原子或分子间偶极吸引力结合而成，故是分子键合。

(1) 范德华键 (Van der Waals)

- 范德华键是分子间偶极距产生的静电吸力将两个分子结合在一起的力。

范德华力是分子间力，由三种力组成：取向力 (dipole force)、诱导力 (induction force) 和色散力 (dispersion force)。如图2-11所示，原子的正电荷中心（原子核）和负电荷中心（电子）并不重叠，这种分布便产生了一个偶极矩。一些极性分子正、负电性位置不一致时就产生偶极矩。

- 取向力是极性分子间固有的偶极距作用力，大小与分子的极性和温度有关。其作用能大小为 $12 \sim 32$ kJ/mol。

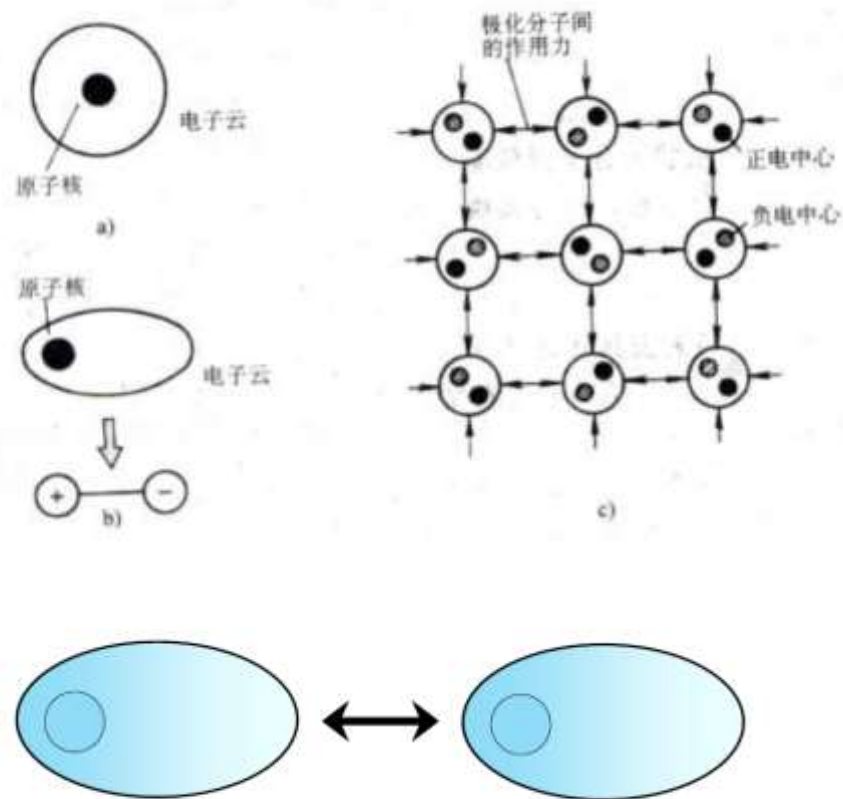


图2-11 范德华键示意图

- 诱导力是分子间固有偶极与诱导偶极间的作用力，大小与分子的极性及变形有关。其作用能大约为 $6 \sim 12 \text{ kJ/mol}$ 。
- 色散力是分子间瞬时偶极产生的作用力，大小与分子变形（电子云形状）及分子量有关。分子量愈大，分子内含有的电子数愈多，色散力和分子变形亦愈大。其作用力大小约 $0.8 \sim 8.4 \text{ kJ/mol}$ 。

显然，三种静电吸力中，取向力最大、诱导力次之、色散力最小。

- 范德华键的特点是由分子间偶极吸引力形成的物理键，其键力远小于化学键，故键合力弱，熔点低，硬度低，材料稳定性差，易变形。

(2) 氢键力

- 氢键力是一种由氢原子特有的分子间相互作用力。

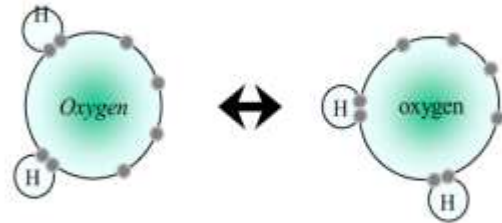
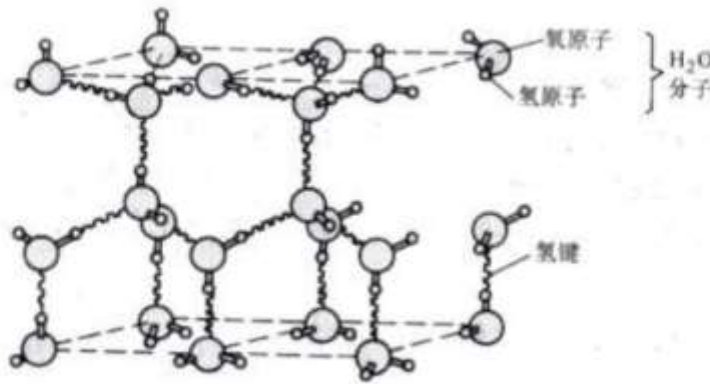
它是由氢原子同时与两个电负性很大、原子半径较小的原子（O、F、N）之间的结合形成的物理键，其氢键力表述为：



其中，X—H之间的原子结合是共价键，H: Y之间的原子结合是氢键力。

氢键力中的氢原子起关键作用，如图2-12所示的H₂O分子。

● 氢键力本质上与范德华键一样，是依靠分子间的偶极吸引力结合，性质相似，但结合力比范德华力大，且有饱和性和方向性。



(a) 水分子间的氢键力

(b) 二个水分子间的氢键力

图2-12 水分子 (H₂O) 的氢键力示意图

线性高分子材料有不同的侧基基团如 $-H$ 、 $-OH$ 、 $-COOH$ 、 $-NH$ 等存在明显的氢键力，主要依靠氢键力将线性大分子链间凝聚在一起，如图2-13。

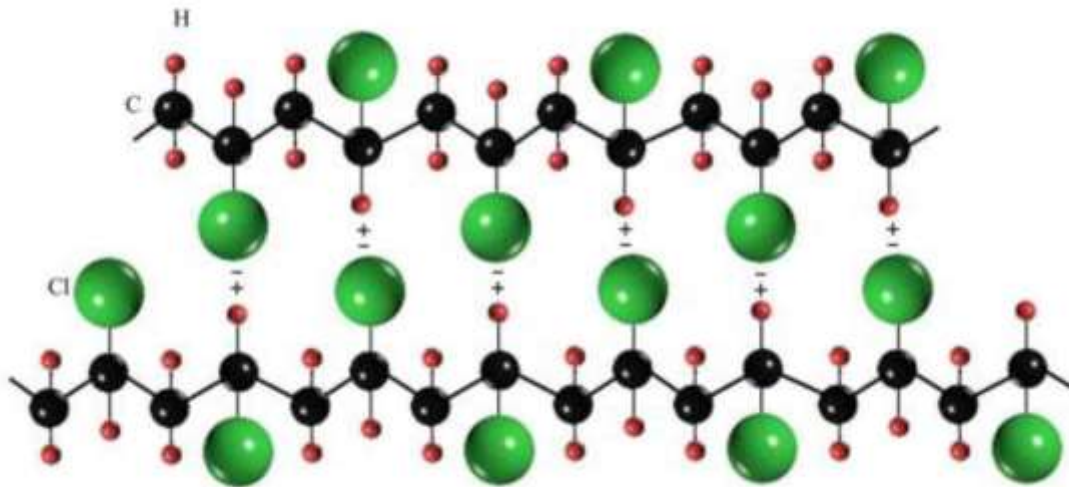


图2-13 聚氯乙烯 (PVC) 大分子链之间的氢键力

3. 混合键

实际材料中原子间的结合，靠单一键力结合在一起的情况极少，原子间的结合常常是混合键，即化学键中有多种键合形式，有时还含有物理键。

- W、Ta、Pb 等一些金属原子凝聚成固体时，其键合是金属键和共价键的混合方式。
- 氧化物陶瓷材料除离子键外，也含有相当数量的共价键。



例如，在氧化物陶瓷中，离子键和共价键的混合情况很常见。

鲍林根据离子化合物AB中的电负性的大小，计算出离子键在化合物中的比例：

$$\text{离子结合比例 (\%)} = \left[1 - e^{-\frac{1}{4}(X_A - X_B)^2} \right] \times 100\% \quad (2-12)$$

式中 X_A 、 X_B 分别为化合物组成元素A、B的电负性值。

例如，MgO从教科书中表1-2中查得

$X_{\text{Mg}} = 1.31$ ， $X_{\text{O}} = 3.44$ ，代入(2-12)式，求得化合物中离子键比例为68%。

再比如，一些气体分子总是以共价键方式结合，但分子间凝聚则是范德华键的结合。

- 线性高分子材料的大分子链是共价键结合，大分子链间是范德华键或氢键力的结合。
- 现代复合材料是由二种或二种以上不同的材料经特殊的加工复合而成，其结合键是典型的混合键。

正是复合材料的结合方式是混合键，键合比例又随材料的组成和种类而变化，故复合材料的性能变得丰富而多样。

4. 结合键本质

组成固体材料的原子间是依靠结合键聚集在一起。不论是何种结合键，原子间总是有二种力：

- (1) 吸引力：异类电荷间静电吸引；
- (2) 排斥力：同类电荷间相互排斥。

按照库仑定律，吸引力和排斥力是随原子间距 r 的增大而减少，排斥力是短程力的性质。当原子间相距较远时，排斥力变小；当原子间接近电子轨道互相重叠时，排斥力增大，超过吸引力，如图2-14 (a) 所示。

● 原子间距 r_0 是原子间平衡距离，是斥力和引力相等的平衡结果。

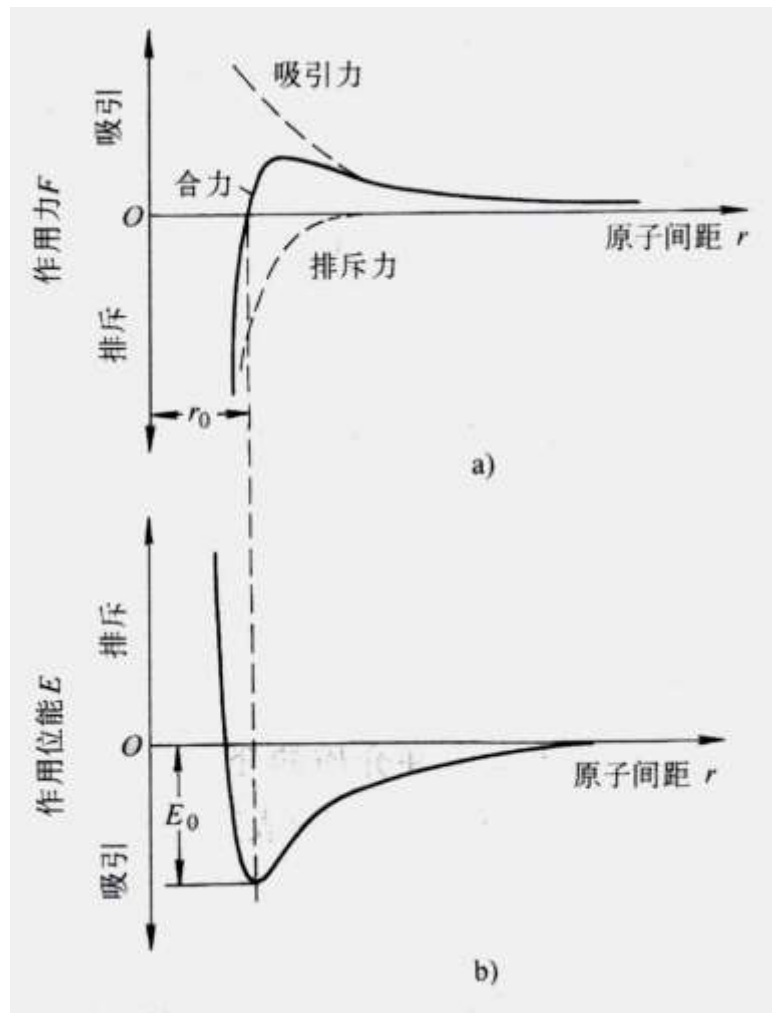


图2-14 原子间吸引力、排斥力、合力及势能的相互关系

按照作用力F与能量E的相互关系：

$$F = -\frac{dE}{dx} \quad (2-13)$$

$$E = -\int_0^{\infty} Fdx$$

两原子间作用的能量是随距离而变化，如图2-14(b)所示。在合力为零的平衡距离下，能量最低，体系处于稳定状态。

因此，结合键的本质是原子间的结合能等同于把两个原子完全分开所作功的大小。结合能越大，原子间结合愈稳定，其大小通过测定固体的蒸发热而得到，见表2-5。



表2-5 不同材料的键能和熔点

物质	键合类型	键能		熔点/°C
		kJ/mol	eV/原子、离子、分子	
Hg	金属键	68	0.7	-39
Al		324	3.4	660
Fe		406	4.2	1538
W		849	8.8	3410
NaCl	离子键	640	3.3	801
MgO		1000	5.2	2800
Si	共价键	450	4.7	1410
C(金刚石)		713	7.4	>3550
Ar	范德华力	7.7	0.08	-189
Cl ₂		31	0.32	-101
NH ₃	氢键	35	0.36	-78
H ₂ O		51	0.52	0

从表中看出，原子间结合方式不同，键能差别很大。



2.5 结合能与材料性能

1. 结合能

表2-6 给出了四种键的结合能大小。

表2-6 不同结合能的大小

键型	结合能 (kcal/mol)
共价键	15 ~ 275
离子键	150 ~ 250
金属键	25 ~ 80
范氏键	< 10

共价键和离子键的键能大，金属键的键能次之。范德华键的键能小，且远小于三种化学键的结合能。

2. 物理性能

(1) 熔点

熔点与键能有较好的对应关系。共价键结合的化合物熔点高，其中纯共价键的金刚石具有最高的熔点(3550°C)；有些金属如W、Ta等也有相当部分的共价键，故熔点高。普通金属的熔点相对较低些。

而离子键的结合能也较大，因而陶瓷比金属具有更高的热稳定性和耐高温性。

● 物理键结合的材料熔点小，比如线性高分子材料，因有存在大量的物理键，熔点低，耐热性低。



(2) 密度

材料的密度与结合键类型关系密切。

金属材料如Pb、Ag、Cu等元素密度大。这是因为：**一是金属原子质量大；二是金属键结合无方向性，故原子趋于紧密排列，排列形态规整。**

共价键结合的原子，相邻原子的个数受到共价键数目的限制，**而离子键结合还要满足正、负离子间电荷的平衡，原子不可能紧密堆积，存在空洞缺陷，从而陶瓷材料密度较小。**

高分子材料主要以C、H元素为主，质量小，分子链间是物理键结合，堆积不紧密，故密度更小。

(3) 导电、导热性

金属键有大量的自由电子运动和离子振动，使金属材料具有良好的导电性和导热性。

陶瓷材料和高分子材料几乎没有自由电子，故固态下基本不导电，是一种绝缘材料。

(4) 透明性

金属中的自由电子能吸收光能并随后辐射出大部分照射到表面的光能，故金属材料不透明但呈光泽性；陶瓷材料一般不能吸收可见光，故典型的离子晶体是透明的。



3. 力学性能

弹性模量 E 或称杨氏模量 (Young's Modulus)是材料拉伸曲线上弹性变形段的斜率, 相当于发生单位弹性变形所需的应力大小。

依据虎克定律 (Hooke's law), 弹性模量定义为:

$$E = \sigma / \varepsilon \quad (2-14)$$

其中, σ 、 ε 分别是弹性应力和弹性应变。

从微观角度看, 晶体材料受外力作用后, 弹性变形对应于原子间距的变化, 拉伸时从平衡距离拉开, 压缩时缩短。一旦外力卸除, 原子在吸引力与排斥力作用下回到平衡距离 r_0 , 变形行为类似于弹簧。



材料的结合能与弹性模量 E 有很好的对应关系，结合能越大， E 也越大。

金刚石弹性模量最高： $E = 1000\text{GPa}$ ；

陶瓷材料： $E = 250 \sim 600\text{GPa}$ ；

金属材料： $E = 40 \sim 350\text{GPa}$ ；

高分子材料： $E = 0.7 \sim 3.5\text{GPa}$ 。

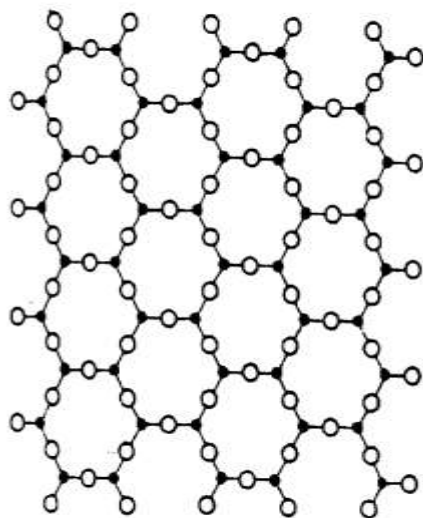
因此，材料的变形与键合方式密切相关。

金属键赋予金属材料良好的弹塑性变形和可加工性；离子键和共价键组成的材料变形比较困难，而陶瓷材料的变形更加困难。

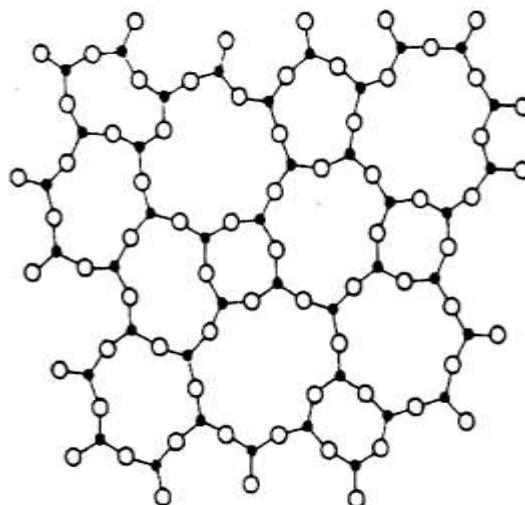
2.6 原子排列方式

1. 晶态与非晶态

固体材料按原子（原子团或分子）的排列分为两大类：晶态和非晶态。图2-15显示的是 SiO_2 材料的晶态结构和非晶态结构。



(a) 晶态



(b) 非晶态

图2-15 SiO_2 材料的形态

● **晶态材料是材料内部的原子沿三维空间呈周期性对称重复的排列。**

非晶态材料是内部原子排列呈无序状态，尽管微观尺度上存在短程有序排列。

金属材料是晶体结构，但是多晶体结构，见图2-16。高分子材料有晶态和非晶态，见图2-17，而大多数高分子材料是非晶态结构。陶瓷材料有晶态和非晶态结构(图2-15)。

● **原子排列是材料的三级结构，决定材料的形态，影响材料的物理与力学性能。**

材料是否为晶态，除与元素的性质和键合类型有关外，**还与加工工艺密切相关。**

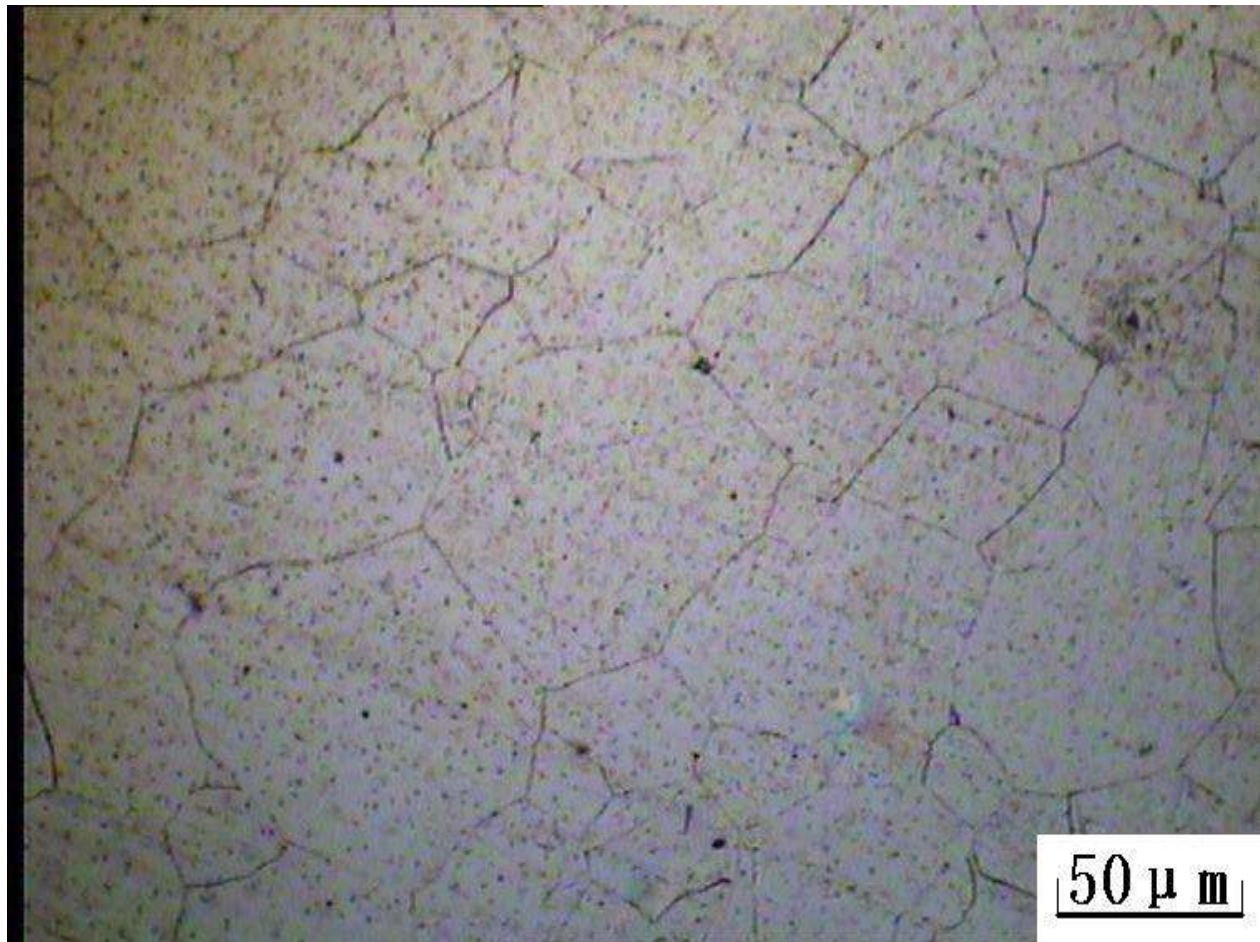
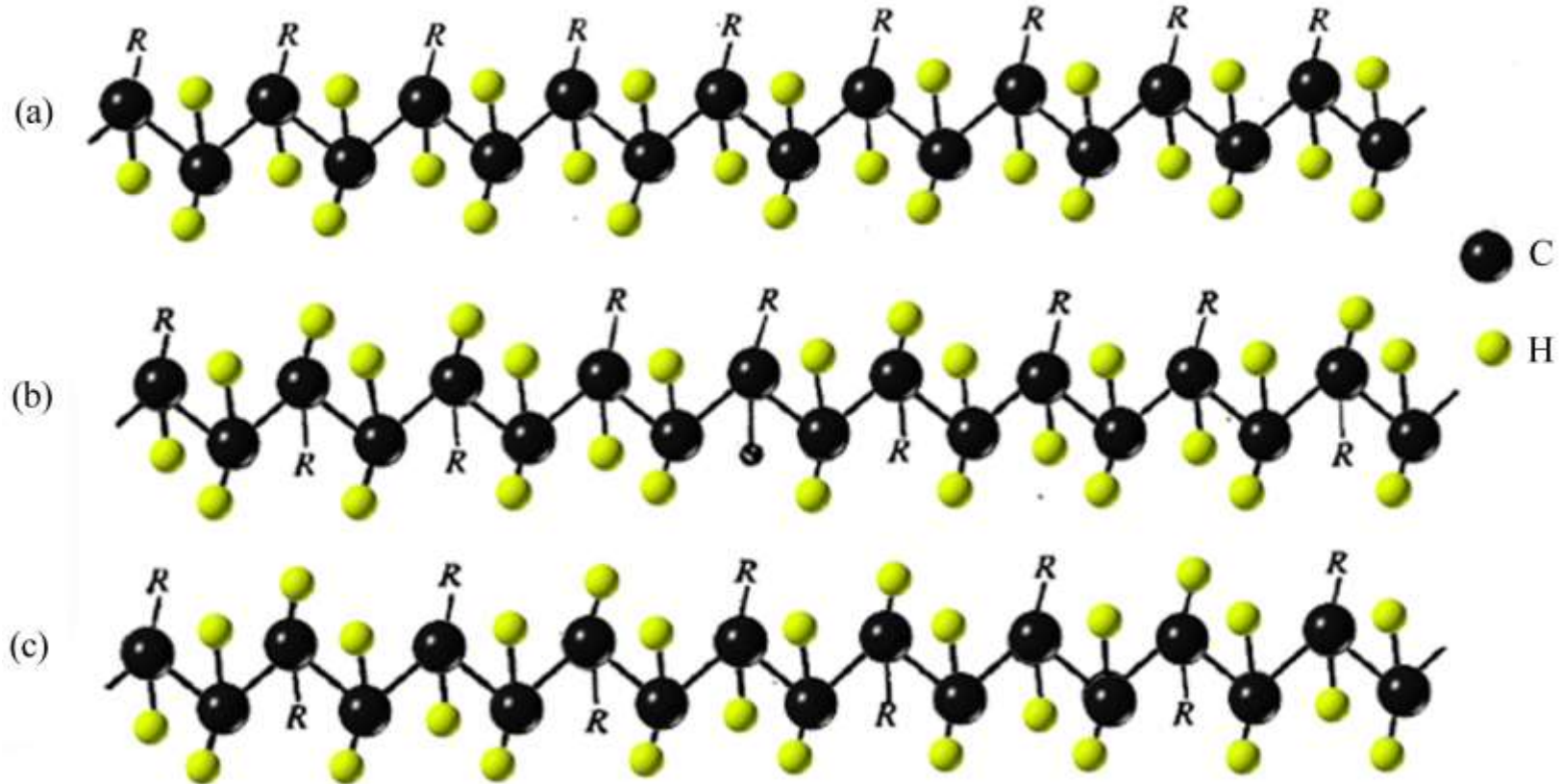


图2-16 金属材料多晶体结构 (316L不锈钢)



(a) 等规PP (b) 无规PP (c) 间规PP

图2-17 聚丙烯 (PP) 的材料形态

2. 材料性质差别

(1) 性能表现不同

晶态材料的强度、模量、变形、导电率、透光率、热导率等均有方向性，呈各向异性，而非晶态材料呈各向同性。

(2) 相变行为不同

晶态材料从液态凝固成固态时，熔点确定，体积突变；非晶态材料熔点不确定，体积无明显变化，如图2-18所示。

物相转变时，晶态材料的原子排列从无序到有序，排列结构发生转变。非晶态材料的原子排列基本保持不变，固液态原子的排列在结构形态上无明显变化。

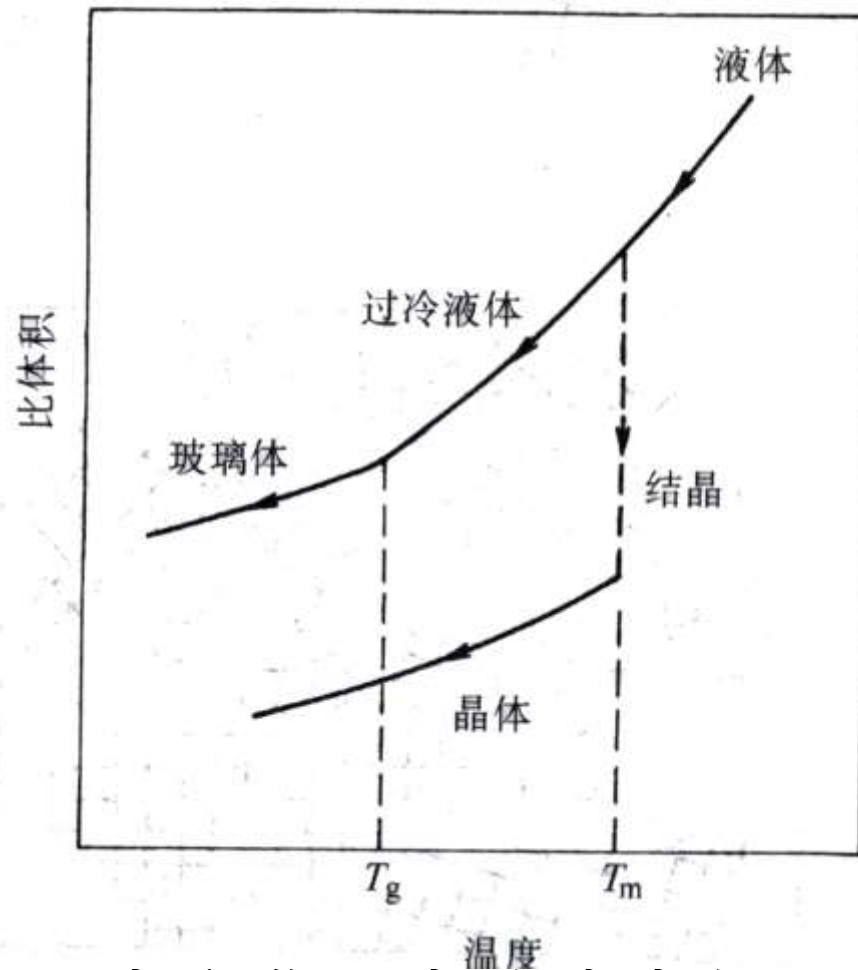


图2-18晶态和非晶态从液态凝固成固态时的物性变化

2.7 晶体的显微组织

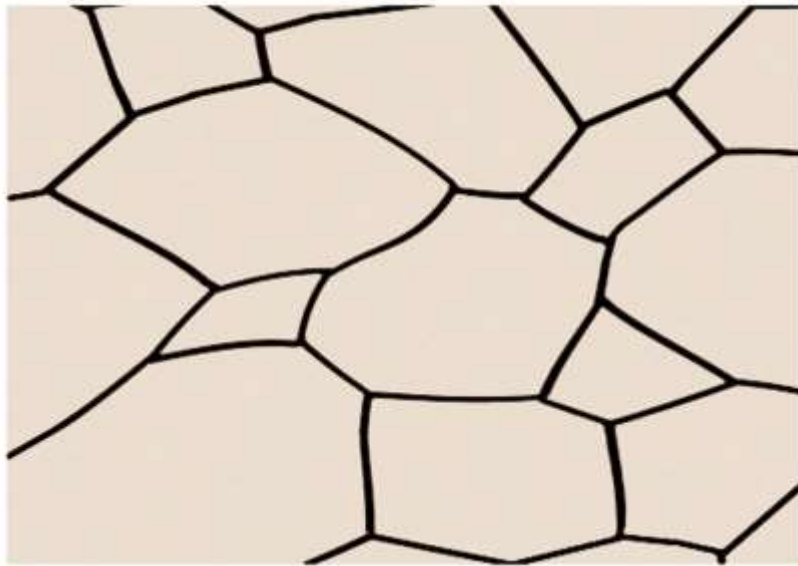
- **金属是多晶体材料，并由多晶粒组成。**

金属材料的显微组织是指晶粒的组成特征，即晶粒的成分、大小、形状、分布、相对量及夹杂物含量等，图2-19所示的是多晶体金属材料的显微组织。

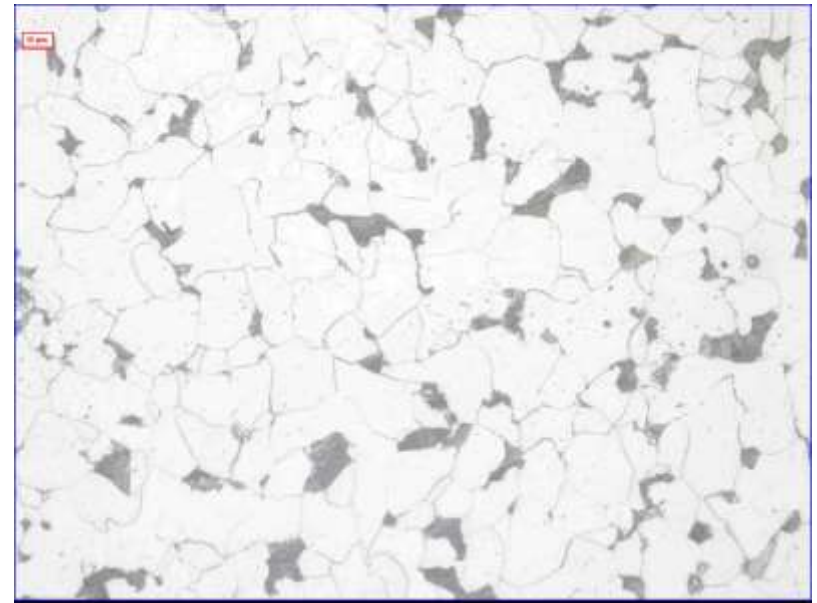
- **显微组织是材料的四级结构，是随化学成分、加工工艺而变化，影响材料的力学性能如强度、韧性、变形等。**

1. 显微组织

用眼睛可看清材料粗大的组织，称为宏观组织（一般40倍以下），如宏观断口形貌（图2-20）。

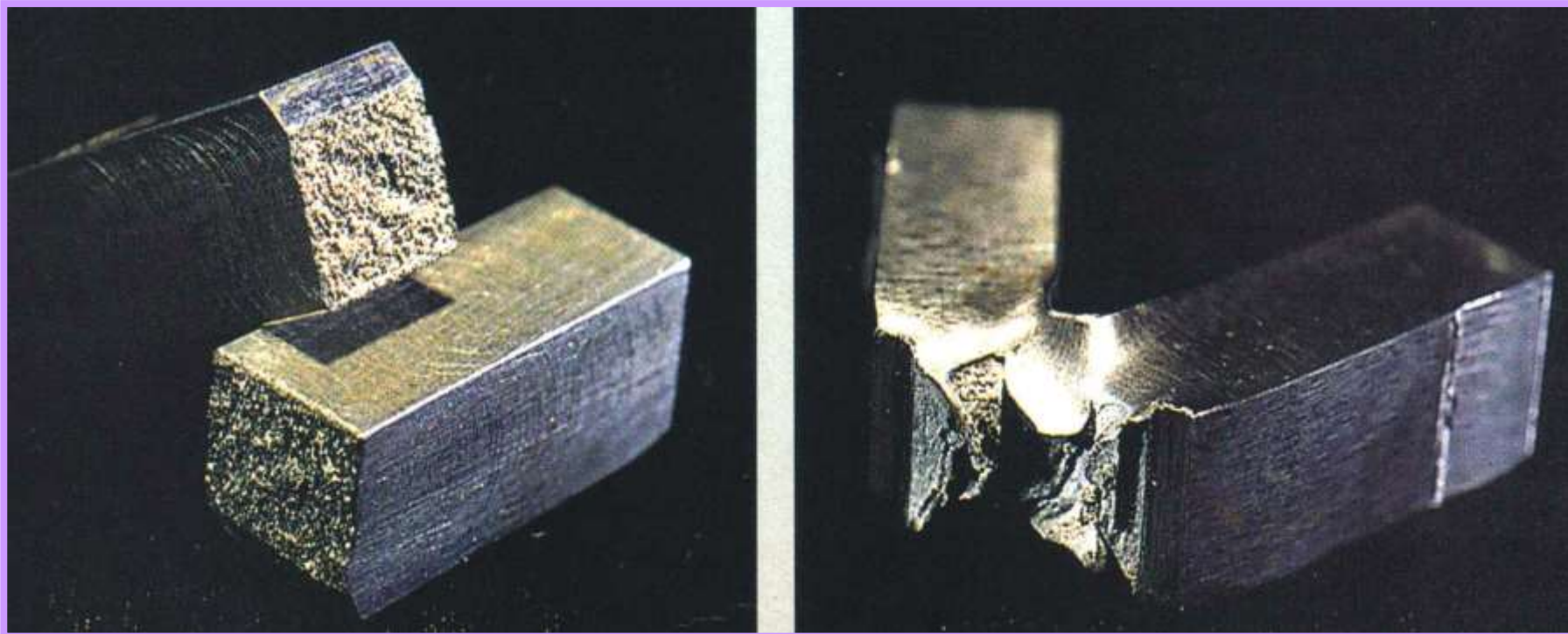


(a) 单相多晶体形貌



(b) 多相多晶体形貌 500×

图2-19 低碳钢材料的显微组织



(a) Titanic船板

(b) 现代船板

图2-20 Titanic船板与现代船板的冲击断口形貌

采用光学显微镜 (OM) 或扫描电子显微镜 (SEM) 等才能观测晶粒的形态, 称为显微组织。

显微组织的观察, 一般需要对试样进行切割、打磨、磨光、抛光、化学浸蚀后才能实现, 图2-21显示的是超低碳不锈钢 (316L) 的奥氏体组织。

2. 单相组织

单相组织是由单相材料组成的, 特征是所有晶粒的化学成分和晶体结构完全相同, 原子排列不同, 比如多晶体纯Fe、Al 等, 图2-19 (a) 所示的是单相多晶体。

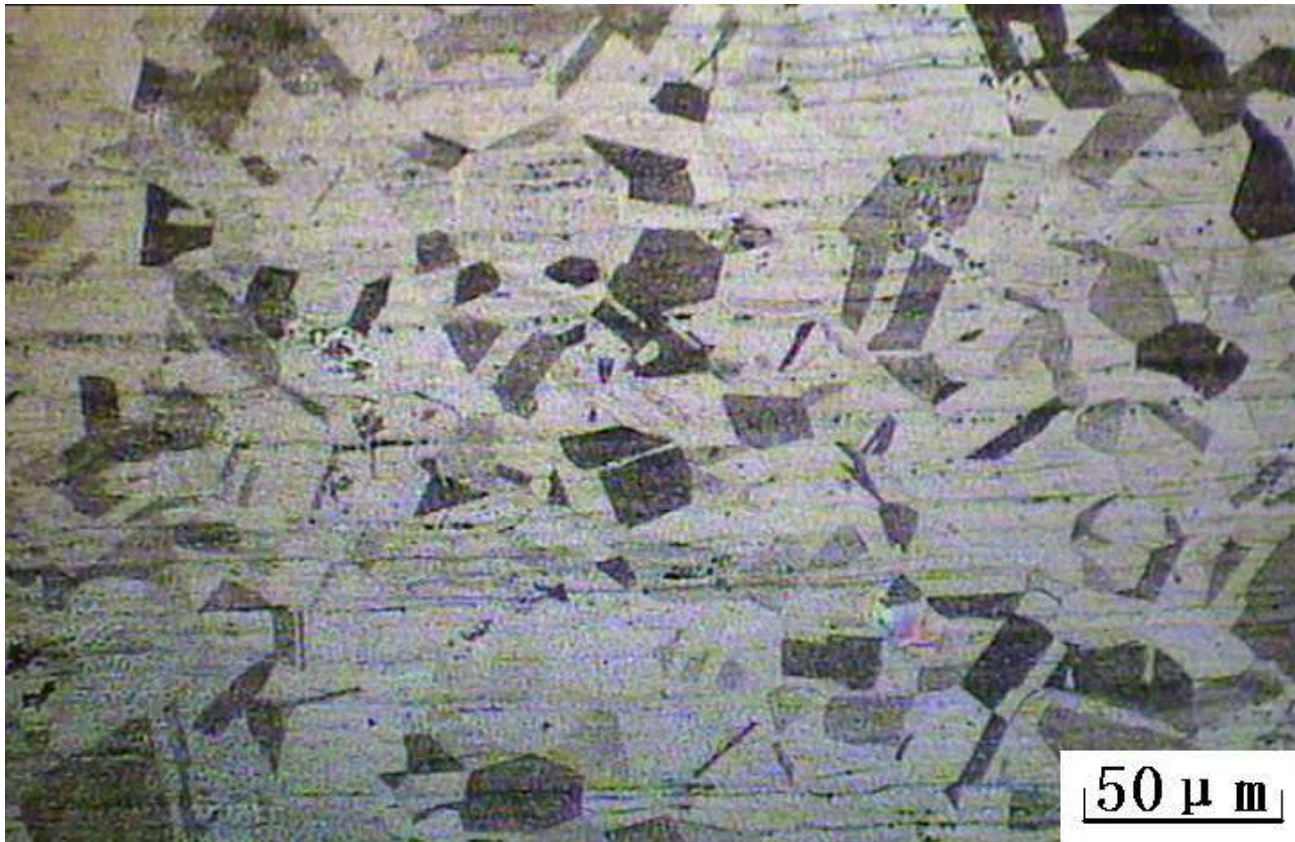


图2-21 316L不锈钢的奥氏体组织 200×

2. 多相组织

单相多晶体材料的强度比较低。因此，通过合金化，可以制备两相及两相以上组成的显微组织，两相材料的成分及组成与单晶的晶体结构是不相同的。

图2-22(a)是一种典型的两相合金的显微组织。

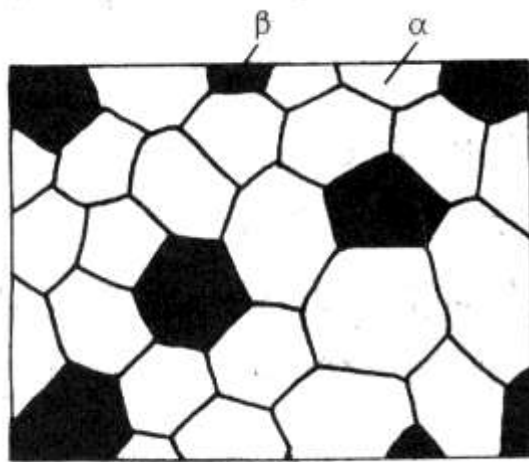
合金的力学性能取决于两相或两相组成物的相对量及其各自的性能。

以材料强度为例，其应力表达式为：

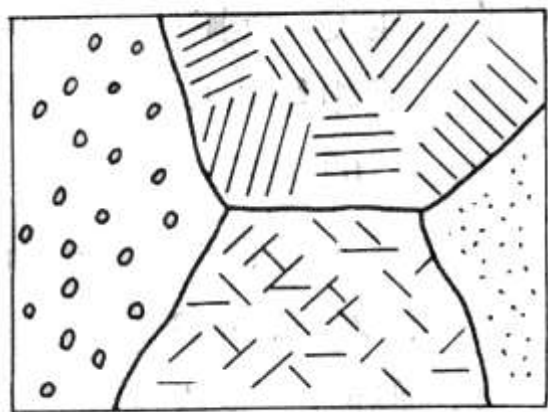
$$\sigma = \sigma_1\varphi_1 + \sigma_2\varphi_2 \quad (2-15)$$

其中， σ_1 、 σ_2 为两个相的强度值；

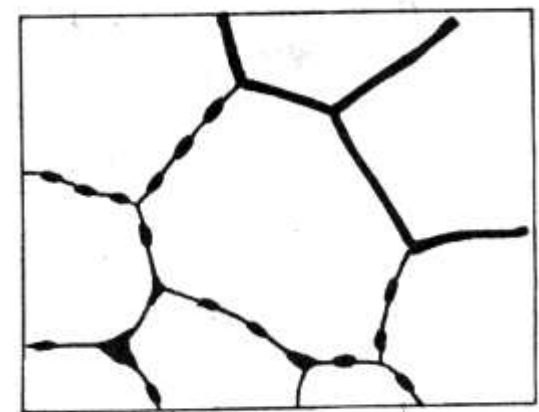
φ_1 、 φ_2 为两个相的体积分数。



a)



b)



c)

(a) 两相组织

(b) 晶内弥散

(c) 晶界弥散

图2-22 两相组织的基本组织形态

一般情况下，显微组织中两相晶粒尺寸相差较大，尺寸较小的点状、针状、球状、片状等弥散分布于另一相的晶体内（图2-22 (b)）或晶界上（图2-22(c)）。

如果弥散相强度高（图2-22(b)），将显著提高材料的整体强度，但塑性、韧性会下降。细化弥散相的晶粒尺寸，可以大幅提高材料的强度。例如，可以通过对材料进行热处理、表面处理、合金化等加工工艺来实现。

但是，若第二相弥散分布于另一相的晶界上（图2-22(c)），则将显著影响材料的性能；若呈网状形态，材料则会脆化。

- 显微组织对材料的力学性能和强度影响很大。

总之，材料有四个层次的微观结构，主要特点是：

- 原子结构（一级结构）决定原子间结合方式，决定材料的化学、物理性质。
- 原子键合（二级结构）决定结合力大小，影响材料的物理、力学等性能。
- 原子排列（三级结构）决定材料的形态，影响材料的物理、力学等性能，与化学成分和加工工艺密切相关。
- 显微组织（四级结构）影响材料力学性能如强度、塑性、变形等，由加工工艺来决定。
- 因此，理解材料的结构与性能的相互关系，需要透彻把握材料的四种基本结构。

第二章 习题

1. 原子序数为12的Mg有三种同位素：78.70%的Mg原子有12个中子，10.13%的Mg原子有13个中子，11.17%的Mg原子有14个中子，试计算Mg的原子量。
2. 试计算原子N壳层内的最大电子数。若K、L、M和N壳层中所有能级都被填满，试确定该原子的原子数。
3. 试写出Al原子13个电子的每个电子的全部量子数。
4. 简述范德华力的组成及其特性。
5. 试说明原子的四种结合力，比较它们之间的大小。
6. 材料的四个结构是什么？它们影响材料的哪些性能？
7. 材料的三级和四级结构一般通过加工工艺改变，那么材料的二级结构可以改变吗？为什么？