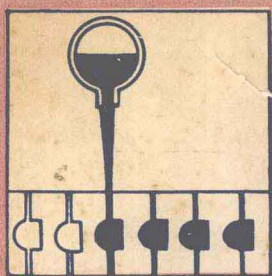
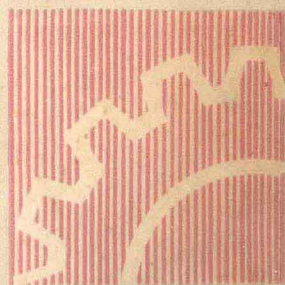
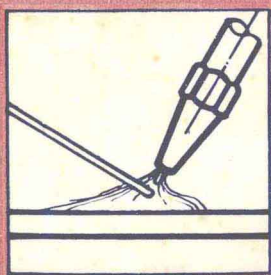
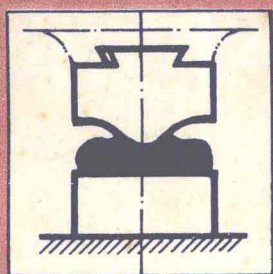
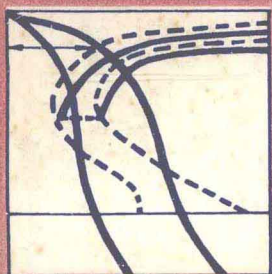


高等学校试用教材



金属物理

清华大学汪复兴 主编



机械工业出版社

高等学校试用教材

金 属 物 理

清华大学汪复兴 主编



机械工业出版社

前 言

本书是根据 1978 年 4 月召开的《高等学校—机部对口专业座谈会纪要》的精神和 1978 年 6 月召开的金属材料和热处理专业教材会议制定的教学大纲编写的。

全书对材料科学的一些基本问题(如金属电子理论、晶体缺陷、扩散及固态相变等)应用近代物理、物理化学、金属学及晶体学的基本知识进行较深入的讨论。书中着重阐述基本概念和物理模型,同时,为了对问题加深理解,进行了适当的数学运算,并且也注意基本理论的实际应用。全书包括金属的电子理论、晶体缺陷、金属的塑性变形、金属及合金中的扩散以及固态相变五部分内容。

本书可作为高等学校金属材料及热处理专业金属物理课程的试用教材,也可作为机械类热加工专业研究生的教学参考书,并可供有关材料科学研究人员及热处理工程技术人员参考。

本书由清华大学汪复兴同志主编,安志义、仝健民、朱允明、梁绵长等同志参加了编写,由哈尔滨工业大学热处理教研室唐之秀同志主审,王德尊、安希嘯、姚忠凯等同志参加了审稿,对本书提出了宝贵的意见。在编写过程中还得到了清华大学金属学教研组及实验室很多同志的帮助,在此表示衷心感谢。

由于水平有限,缺点、错误在所难免,恳切欢迎读者批评指正。

一九八〇年五月

目 录

第一章 金属的电子理论1

一、原子结构1

1. 原子构造1
2. 玻尔理论2
3. 测不准原理3
4. 量子力学的概念4
5. 波动方程5
6. 氢原子7
7. 电子云11
8. 核外电子的排布规律14
9. 周期系中各元素原子的电子层结构15

二、分子结构和结合键18

1. 原子间的作用力18
2. 原子间作用力的由来19
3. 离子键21
4. 共价键22
5. 金属键24
6. 分子键26

三、晶体中的电子状态27

1. 德鲁德-洛伦兹(Drude-Lorents)理论27
2. 自由电子理论27
3. 靠近费米能级的能量28
4. 能带理论29
5. 能带理论的应用35

第二章 晶体缺陷43

一、点缺陷43

1. 点缺陷的分类43
2. 空位的形成及平衡空位浓度44
3. 平衡间隙原子浓度47
4. 热平衡空位对物理性能的影响47
5. 热平衡空位浓度的测定49
6. 非平衡空位浓度的形成50
7. 利用过饱和空位浓度求空位形成能 Q
及空位移动能 Q_M 51
8. 空位引起的硬化现象52
9. 缺位固体中的空位53

二、线缺陷54

1. 位错理论的提出54

2. 位错的基本知识58
3. 位错的应力场和位错的交互作用67
4. 位错的运动及交割79
5. 位错和点缺陷的相互转化关系87
6. 位错与晶体生长88
7. 具体晶体结构与位错91
8. 位错反应99
9. 位错应用举例106
10. 位错的观察109

三、面缺陷118

1. 晶界的位错模型118
2. 晶界能119
3. 晶界能量的测定122
4. 小角度晶界的移动122
5. 大角度晶界的结构123
6. 晶界的内吸附124
7. 孪晶界面124
8. 相界面125

第三章 金属的塑性变形126

一、滑移变形126

1. 滑移变形的物理现象126
2. 滑移时的晶体学特征127
3. 临界分切应力定律129
4. 滑移过程的一般叙述130

二、孪生变形134

1. 孪生变形的物理现象134
2. 孪生变形的结晶学关系135
3. 孪生变形的一些特点137
4. 孪生形成机制141

三、多晶体的塑性变形141

1. 多晶体与单晶体的比较141
2. 多晶体变形的不均匀性142
3. 晶体结构对多晶体塑性的影响142
4. 内应力及其影响143
5. 晶界的作用143

四、形变织构144

1. 形变织构的意义及其表示方法	144
2. 织构形成理论	145
第四章 金属和合金中的扩散	147
一、菲克定律及其应用	147
1. 扩散现象	147
2. 菲克(Fick)第一定律	148
3. 原子的无规跳动与扩散距离	149
4. 菲克第二定律	150
5. 应用举例(菲克方程的解)	151
二、克根达耳(Kirkendall) 效应	155
三、扩散机制及扩散激活能	158
1. 扩散机制	158
2. 扩散激活能	159
四、扩散现象的一些实验规律	162
1. 晶体结构及原子尺寸对扩散的影响	162
2. 扩散系数和温度的关系	163
3. 扩散系数和浓度的关系	164
4. 稀固溶体的扩散	165
5. 扩散系数的各向异性	165
6. “短路”扩散	165
7. 上坡扩散	167
五、反应扩散	167
1. 新相长大的动力学	168
2. 新相出现的规律	169
3. 反应扩散举例	169
六、扩散的热力学理论	170
第五章 固态相变	173
一、相变的分类	173
1. 一级相变及二级相变	173
2. 扩散相变及无扩散相变	174
二、相变热力学	174
1. 固态相变时体系自由能变化和生核 能量条件	174
2. 化学自由能(体积自由能)-相变的 驱动力	175
3. 界面自由能	181
4. 应变能	182
5. 晶体缺陷的作用	183
三、相变动力学	184
1. 生核速率	184
2. 新相长大速度	185
3. 新相形成的体积速度	188
四、马氏体相变	188
1. 概述	188
2. 马氏体相变的热力学	189
3. 马氏体的生核理论	189
4. 马氏体形成的晶体学理论	191
5. 马氏体相变的晶体学表象理论	196
6. 马氏体形成的动力学	199
五、过饱和固溶体分解	201
1. 概述	201
2. 基本过程和形成结构	201
3. 析出的热力学分析	203
4. 析出的动力学问题	206
5. 析出硬化(强化)	207
六、有序-无序转变	209
1. 有序化与超结构	209
2. 长程有序及短程有序	210
3. 有序合金举例	211
4. 有序化理论	212
5. 有序化理论与实验结果比较	214
6. 达到有序平衡的速度	215
主要参考书	215

第一章 金属的电子理论

一、原子结构

1. 原子构造

现代科学技术广泛应用具有各种不同性质的金属材料。研究金属,不仅要了解它所表现的各种性质,而且要知道决定金属性质的内在原因。因此,不但要研究金属中原子的组合状态,如晶体结构及缺陷等,也要研究构成金属的原子结构。

1912年卢瑟福(Rutherford)在 α 粒子散射实验的基础上提出了原子模型,即认为原子是由带正电荷的原子核及围绕原子核在封闭轨道上旋转的一定数量的核外电子所组成的,原子保持电中性。

以后的实验又证明,原子核的大小为 10^{-12}cm 的数量级,与一般分子或晶体中的原子间距(约为 10^{-8}cm 数量级)相比是很小的;与原子的核外电子所占的范围(约为 $10^{-7}\sim 10^{-8}\text{cm}$ 数量级)相比也是很小的。

原子核中又包含有质子及中子,质子与中子具有几乎相同的质量,即相当于氢原子的质量,或相当于电子质量($9.1085\times 10^{-28}\text{g}$)的1840倍。因此原子核虽小,但却几乎集中了原子全部的质量。质子具有正电荷,每个质子所带电荷其数值与一个电子所带电荷的数值相等,但符号相反。一个电子的电荷为 $-e=-1.60\times 10^{-19}\text{C}$ (库),而一个质子的电荷为 $+e=1.60\times 10^{-19}\text{C}$ 。

一个原子中的质子数往往是与核外电子数相等的,这就使原子保持为中性。如果原子中质子数多于电子数,则为正离子,反之,则为负离子。

中子不带电荷,因此,它只和原子的质量有关,而对原子的电性没有影响。原子核中质子数和中子数的和叫质量数。常用质量数和核电荷数表示原子核的组成,即在元素符号的右上角标出它的质量数,左下角标出它的核电荷数(即质子数)。例如 ${}^6_{12}\text{C}$ 表示碳原子的核电荷数是6,质量数是12。原子核中所带的核电荷数为元素的原子序数(Z)。每种元素都有自己的原子序数,原子序数决定了元素的化学特性。

组成原子的基本单位——中子、质子及电子为基本粒子,目前已经发现了几百种基本粒子。除电子、质子及中子以外,还有几种不同类型的介子(带正电荷及负电荷的 μ 介子和 π 介子,以及中性的 π 介子)、正电子和反中子等等的基本粒子,这些基本粒子都处在永恒的运动和变化中。

在普通化学反应中,一般都认为原子核是不可分的,但是放射性元素的原子核却能够通过放射 α 射线、 β 射线及 γ 射线而自发进行蜕变。其中 α 射线亦称 α 粒子。 α 粒子为带有两个正电荷的氦离子(He^{++}),即由两个质子及两个中子组成; β 射线是带电荷为 $-e$ 的电子; γ 射线为既无质量又无电荷的波长很短的X射线。如果从原子核中放射出 α 射线,那么就是说放射出一个 He^{++} 离子,相当于从原子核中失去两个质子及两个中子,因此原子序数在周期表上

向前提两位;如果原子核中放射出 β 射线,则原子核中失去一个带 $-e$ 电荷的电子,即相当于原子核中的一个中子释放出一个电子而成为一个质子,因此使原子序数增加一位;至于放射 γ 射线,因为不影响电荷,所以不改变原子序数。

除了放射性元素的原子核可通过放射 α 射线及 β 射线而发生改变外,其他元素的原子核也可通过放射性元素的 α 射线的轰击而被打破,即进行人工裂变。也可用人工的办法制成超铀元素。

原子序数相同而原子量不同的同一种元素称为同位素。这类原子的质子数和电子数相同,而中子数不同。这些原子仍属于同一类原子,它们的基本化学性质相同。所有的元素都是由同位素混合而成的。一种元素的原子量是该元素的同位素原子量的平均值。

从元素周期表中可发现,原子序数较小的元素的原子量(W)约为原子序数(Z)的两倍 $W \approx 2Z$,而原子序数较大的元素的原子量要比 $2Z$ 大一些。这是因为随着原子序数的增加,原子核中的中子数将大于质子数。由于质子互相之间存在斥力,所以较多的中子可以缓和这种斥力,使原子核保持稳定。

总之,原子是由带正电荷的原子核和绕原子核运动的带负电荷的电子所构成的。在通常情况下,并不涉及原子核的变化,只是核外电子的运动状态和分布发生变化。核外电子的运动状态与物质性质有着密切的关系,这是下面要着重讨论的问题。

最初确定的原子模型,是电子在原子核外按一定轨道绕核旋转,好象行星绕太阳运行一样。但是经典力学理论对原子运动的这种设想,不能解释原子具有稳定性和原子具有不连续谱线这样一些实验事实。按照经典力学理论,原子是不稳定的,它由于绕核运动的电子不断发射电磁辐射而失去动能,最后电子应沿螺旋线降落到原子核上。但是实际上电子运动的范围是不能缩小到 10^{-8}cm 以下的。关于谱线问题,根据经典力学的理论,电子可以有一系列连续的运动状态,当电子改变自己的运动状态时,所发射或吸收的能量 ΔE 也将是一个连续谱线。然而,实际所观察到的并不是连续的谱线。这说明在电子运动中,只有某些运动状态是允许的,而且是稳定的,不随时间变化的。因此,从研究宏观现象确立的经典理论不能应用于原子的微观过程。

2. 玻尔理论

为了解决经典理论与实验结果之间的矛盾,玻尔(Bohr)结合原子光谱的规律性,发展了普朗克(Planck)的量子概念,1913年他对原子过程提出两点基本量子化假设:

(1) 原子只能存在一些不连续的稳定状态,这些稳定状态各有一定的能量 E_1 、 E_2 、 E_3 、 $\dots$ 。在这些稳定状态下运动的电子,没有能量辐射。只有在发射或吸收辐射时,能量才会发生改变,而且也只能从一个稳定状态过渡到另一个稳定状态,不可能过渡到其他中间状态,即不能连续地变化。

(2) 如果电子从能量为 E_1 的轨道过渡到能量为 E_2 的轨道,原子将发射或吸收一个频率为 ν 的辐射量子,如爱因斯坦关系式所示:

$$E_1 - E_2 = h\nu \quad (1-1)$$

h 是普朗克常数,为 $6.625 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{S}$ (焦·秒)。 $E_1 > E_2$,发射辐射; $E_1 < E_2$,吸收辐射。

根据玻尔假设可以推导出,当电子绕原子核运动时,只有动量矩等于 $\frac{h}{2\pi}$ 的整数倍的那些运动状态才是稳定的。即

$$mvr = n \left(\frac{h}{2\pi} \right) \quad (1-2)$$

式中 m 是电子质量, 为 $9.108 \times 10^{-31} \text{ kg}$ 。 v 表示电子的运动速度, 单位是 m/s 。 r 为电子运动轨道半径, 单位是 m 。 mvr 是电子运动的动量矩。 n 是轨道的量子数, 其值可等于 $1, 2, 3 \dots$ 等整数。所以电子的状态和量子数有关, 不同的量子数代表不同的能量状态。

根据玻尔理论, 可以定量地计算氢原子的能级。玻尔理论设想电子在半径为 r 的圆周轨道上以 v 的速度运动, 它的动能 K 为 $\frac{1}{2}mv^2$, 它和原子核之间的势能 V 为 $-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$ (ϵ_0 为真空中介电常数, $\epsilon_0 \approx 8.85 \times 10^{-12} \text{ C}^2/\text{N} \cdot \text{m}^2$, e 为电子的电荷)。

根据牛顿定律, 原子核电场对电子的吸引力和电子的向心加速度有如下关系:

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} = m \frac{v^2}{r} \quad (1-3)$$

由式(1-2)、(1-3)可求出氢原子稳定的圆周轨道半径, 为

$$r = \frac{\epsilon_0 n^2 h^2}{\pi m e^2} \quad (1-4)$$

因此, 氢原子的总能量为

$$E = K + V = \frac{1}{2}mv^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r} = -\frac{me^4}{8\epsilon_0 n^2 h^2} \quad (1-5)$$

这是从玻尔理论导出的氢原子能级公式。电子能级以负值表示, 其数值与 n^2 成正比。当 $n \rightarrow \infty$ 时, $E_\infty = 0$ 。

当原子从能级 E_i 过渡到 E_n 时, 放出单色光的频率, 为

$$\nu = \frac{E_n}{h} - \frac{E_i}{h} = \frac{me^4}{8\epsilon_0 h^3} \left(\frac{1}{i^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (i < n) \quad (1-6)$$

式中 ν 为放射光的频率。

根据玻尔理论, 对氢原子光谱的产生可作如下的解释: 原子在正常状态时, 它的能量最低, 是最稳定的状态, 称为基态。当原子受到辐射的照射或高能粒子的碰撞等外界因素的激发时, 它就吸收一定的能量而过渡到某一个能级较高的受激状态, 就是它的电子过渡到量子数较大的轨道上运动。处于受激状态的原子是不稳定的, 它能够自发地过渡到能级较低的受激状态或正常状态, 从而发出谱线。

玻尔理论虽然对原子稳定性及原子谱线等问题作出了解释, 但是它仍不能完全解决问题, 和有的实验事实也不符合。它在逻辑上也存在矛盾, 因为它只是在经典力学上面加上一些人为的量子化条件, 电子在轨道上的运动还是服从古典力学定律的。这反映了玻尔理论的妥协性和不彻底性。

进一步发展的现代原子理论是以量子力学作为基础的。

3. 测不准原理

根据经典力学的理论, 我们似乎可以确定物体在任何瞬时的位置、速度、动量...等各种物理量。但是, 这个假设是不正确的。严格分析证明, 同时确定位置和动量, 原则上是不可能的。我们可以把其中的一个量测量到任何的准确程度, 但这时对另一个量的测量准确度就会相应降低。这就是海森堡(Heisenberg)测不准原理。在宏观物体的观察中, 这种测不准的情况完全可以忽略, 但是在处理如电子等微观粒子的问题时, 测不准原理起了很重要的作用。测不准

原理的数学表达式可以采用不同的运动变量。如果运动变量为位置 x 和动量 p , 则最小测不准量 Δx 和 Δp 具有以下的关系

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{h}{2\pi} \quad (1-7)$$

式中 h 为普朗克常数。从这关系式可以看到, 用经典力学的物理量来描述微观粒子, 只能达到一定的近似程度。若决定粒子位置的坐标 x 愈准确 (即 Δx 愈小), 则动量测定的准确度愈小 (Δp 愈大)。

如果测量的是能量 E 和时间 t , 则相应的关系式为

$$\Delta E \Delta t \geq \frac{h}{2\pi} \quad (1-8)$$

测不准原理这一表达式对说明电子在同一定态中可以永恒运动的这一事实是很重要的。因为此时 Δt 很大, 所以 ΔE 就能够非常小, 也就是说, 在定态中的电子具有确定的能量值。如果只是在有限的时间内, 则电子的能量就不是一个确定的量, 而有一个微小的测不准量。

在有些情况下, 一个原子可以经历一系列的变化, 通过 E_1 、 E_2 、 $E_3 \cdots$ 等许多能态。因为每一个能态只存在很短时间, 根据测不准原理, 能量就有一个微小的测不准量, 这就引起了谱线的扩展。

4. 量子力学的概念

上述测不准原理说明, 用经典力学的概念要同时准确地确定电子在原子中运动的动量和位置是不可能的。于是, 逐步建立了描述电子运动的量子力学。量子力学不是把电子想象成沿轨道运动, 也不是用电子的位置、动量等数值来描述电子的运动情况, 而是用电子在空间体积单元中可能出现的几率来描述电子在原子中的运动情况。量子力学对现象的描述具有统计性质。以几率为基础的量子力学所得出的推论是和实验事实符合的, 也更准确地反映了微

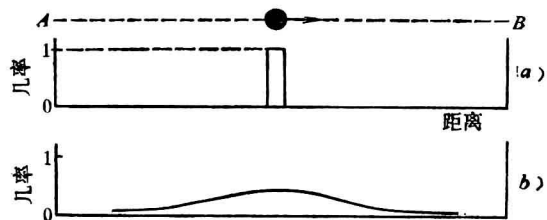


图 1-1 电子按经典力学

a) 和按量子力学 b) 运动的位置

观粒子的运动规律。

这两种不同的概念可由图 1-1 来说明。电子以有限的速度沿 AB 线方向运动。我们用几率来表示电子的位置, 如果电子确定在该位置, 则几率为 1; 如电子确定不在该位置, 则几率为 0; 若几率的数值在 0 与 1 之间, 则表示电子在该位置的大小不等的各种可能性。在图 1-1 中, 上面一条曲线是经典

力学所表示的结果, 它准确地确定了电子的位置。下面一条曲线是量子力学所表示的结果, 它表明电子在经典力学所指出的位置出现的几率最大, 但在其他地方也有出现的可能。也就是设想电子是绵延分布在空间的云状物质——“电子云”。如果对电子的位置作多次测量, 其测量结果必然落在这条几率分布曲线上。使电子束通过一个固定的装置, 并在荧光屏上观察各个电子出现的位置, 也可证实这个结果。

这就说明, 可以把电子看作和光子一样, 具有微粒性和波动性的双重性质, 它在某些情况下表现为波动性, 而在另一些情况下表现为粒子性。在表征波动性的物理量 (ν 和 λ) 与表征微粒性的物理量 (E 和 p) 之间有和光类似的关系

$$E = h\nu \quad (1-9)$$

$$p = h/\lambda \quad (1-10)$$

上面两式显示了波动性和微粒性的物理量之间的联系。等式左面表示微粒的性质,即电子的能量 E 和动量 p ; 等式右边表示波动的性质,即波动的频率 ν 和波长 λ , 这两种性质通过普朗克常数定量地联系了起来。把式(1-10)写成

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (1-11)$$

即为德布罗意(de Broglie)公式。

自从量子力学建立以后,曾有汤姆逊(Thomson)等人进行了电子束的衍射实验。实验结果表明,电子也能被晶体衍射。这些实验有力地证明了用量子力学解释物质粒子运动规律的正确性。但必须注意,在描述微观粒子运动的规律时,为了数学上的方便起见,往往不是直接求出几率分布函数,而是从建立波动方程着手,然后再由波动方程求出几率分布情况。这是量子力学描述微观粒子运动的基本方法,因此有时也称其为波动力学。微观粒子的运动,可以与光波运动作类比。把电子的运动按波动来处理,并不意味着实际上存在这样的物理波,只是因为数学上有着完全相应的关系。

5. 波动方程

如果单色光波沿 x 方向作直线传播,其频率和波长分别为 ν 和 λ , 则其波动方程为

$$u = A \cos 2\pi \left(\nu t - \frac{x}{\lambda} \right) \quad (1-12)$$

或写成复数形式而取其实部,则为

$$u = A \exp \left[i 2\pi \left(\nu t - \frac{x}{\lambda} \right) \right] \quad (1-13)$$

式中 u 为垂直于 x 方向的电场强度或磁场强度。

从波动的观点看,振幅平方代表光的强度,从粒子的观点看,光的强度与单位时间内通过给定面的光子数目成正比。如果假设来到某一部分空间内的光子数目与该部分空间内的光波的振幅平方成正比,则这两种观点就统一起来了。也就是光子密度或在给定空间找到光子的几率是和光波的振幅平方成正比的。

把上述方法应用于电子等微观粒子的运动,可以用所谓波函数 $\Psi(x, y, z, t)$ 来表示。当这些粒子处在稳定状态(能量为 E)时,波函数可写作

$$\Psi(x, y, z, t) = \psi(x, y, z) \exp \left[2\pi i \left(\nu t - \frac{x}{\lambda} \right) \right] \quad (1-14)$$

式中 λ 为粒子束的波长。

根据方程(1-9)、(1-10) (即 $E = h\nu$ 、 $\lambda = \frac{h}{p}$), 可以得出稳定状态的波函数为

$$\Psi(x, y, z, t) = \psi(x, y, z) \exp \left[2\pi i \left(\frac{E}{h} t - \frac{xp}{h} \right) \right] \quad (1-15)$$

式中 $\psi(x, y, z)$ 称为振幅函数。

光的强度正比于光的振幅平方,与此相似,物质波的强度也应与波函数的平方成正比。电子波强度较大的地方,也就是电子分布较多的地方。电子在空间某处分布数目的多少,与单个电子在该处出现的几率成正比。因此,在某一时刻,在空间某一地点粒子出现的几率正比于该时刻、该体积单元处的波函数的平方。

一般情况下,波函数是一个复数,而几率必须是实正数,所以波函数的平方应等于波函数与其共轭复数的乘积:

$$|\Psi|^2 = \Psi^* \Psi$$

对稳定状态,有

$$|\Psi|^2 = \Psi^* \Psi = \psi^* \psi$$

因为在空间某体积单元附近找到粒子的几率是与这区域的大小有关的。所以粒子在该区域内出现的几率正比于体积单元 dV , 为

$$|\Psi|^2 dV = \Psi^* \Psi dV = \psi^* \psi dV \quad (1-16)$$

这说明,在体积单元 dV 中发现一个粒子的几率是和该体积单元计算出来的 $\psi^* \psi dV$ 量成正比的,这就表示量子力学的描述具有统计的性质。在某一段时间内,来到某一空间范围内的粒子的数目与它们来到这个范围内的几率成正比,所以 $\psi \psi^* dV$ 与几率成正比的原理,事实上包括了 $\psi \psi^* dV$ 与粒子数成正比的原理。

当电子的运动和波动联系起来以后,就能够说明电子在任何给定情况下,都有一波动和它相联系。这波动在空间某处的振幅平方和电子在该处被发现的几率成正比。

上述讨论也可推广到速度不恒定和不自由的粒子,即也可用一个波函数来描述在任意力场中运动着的粒子。

但是,如何确定在已知力作用下运动粒子的波函数呢?薛定谔(Schrödinger)1926年在研究量子论的过程中,找到一个微分方程,任何问题中的波函数都满足这个方程,方程得出的结果与大量的实验事实是符合的。

在一维空间内,驻波最简单的形式为 $\psi = A \sin\left(\frac{2\pi x}{\lambda}\right)$,波函数 ψ 等于零的各点不随时间改变。将这波函数对 x 二次微分,得

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{4\pi^2}{\lambda^2} \psi \quad (1-17)$$

将方程 (1-10) $\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2mE}}$ 代入

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2 m E}{h^2} \psi = 0 \quad (1-18)$$

式中 E 是假设势能为 0 时的总能量,故 $E = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{p^2}{2m}$ 。方程 (1-18) 虽然尚不足以普遍地描述原子结构,但它表示出了量子力学的主要特征。

假设一个电子被限止在不能穿透的二个界面 $x=0$ 和 $x=L$ 之间,使它只能在长度为 L 的区域内来回运动,当它遇到界面时,会象镜面一样折回。这样方程(1-18)的解 $\psi = A \sin\left(\frac{2\pi x}{\lambda}\right)$ 必须满足边界条件。根据定义,超过界面,出现电子的几率必须为零,所以当 $x=0$ 和 $x=L$ 时,应该有 $\psi=0$; 当 $x=0$ 时, $\sin 0^\circ = 0$, $\therefore \psi=0$ 。但是,当 $x=L$ 时,只有在 $\frac{2\pi L}{\lambda} = n\pi$ 时,才可满足 $\psi=0$ 的条件。即 $\lambda = \frac{2L}{n}$ ($n=1, 2, 3, \dots$) 时,电子才能处于定态。

量子数 n , 确定了电子只能具有某些分立的量子状态。所以电子的能量为

$$E = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{h^2}{2m\lambda^2}$$

把 $\lambda = \frac{2L}{n}$ 代入, 则

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8mL^2} \quad (1-19)$$

所以电子的能量被限制在某些能级, 这就是分立的原子谱线的基础。

图 1-2 表示波长较长的波函数 ψ 的图形。

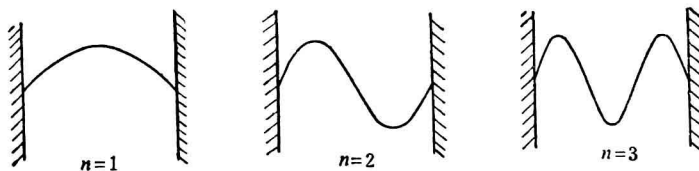


图 1-2 界面内电子波函数的图形

当 $n=1$, 波长 $\lambda=2L$ 时, 电子具有最低的能量, 除边界以外没有波节, 即为基态; 当 $n=2$, $\lambda=L$ 时, 除边界外有一个波节; 当 $n=3$, $\lambda=\frac{2}{3}L$ 时, 除边界外有两个波节。其他的量子状态都有波节。通过波节, ψ 改变符号。波节是驻波图形的一个特征。在二维波形中, 波节是条线, 在三维波形中, 波节是个面。在电子的 ψ 图形中, 波节愈多, 电子的动能愈大。因为在一定长度内, 来回经过波节, ψ 曲线变陡, 波长也就愈短, 相应的动能就愈大。同样, 如果把图 1-2 中的界面移近, 则包括基态在内的每个电子状态的能量都将增加。

现在, 把方程(1-18)普遍化, 当外界有一个力场作用于电子时, 总能量中除动能以外应该把势能考虑进去。用 $(E-V)$ 代替(1-18)中的 E , 得到一维空间的薛定谔方程

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2m}{h^2} (E-V)\psi = 0 \quad (1-20)$$

在三维空间里, 用对 x 、 y 、 z 轴取的偏导数代替 $\frac{d^2\psi}{dx^2}$, 可得到薛定谔方程更普遍的形式

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2m}{h^2} (E-V)\psi = \nabla^2\psi + \frac{8\pi^2m}{h^2} (E-V)\psi = 0 \quad (1-21)$$

式中 ∇^2 为拉普拉斯算符, $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ 。

薛定谔方程不仅在给定的条件下可以算出和实验结果符合的粒子分布, 而且在解波动方程时, 能自然地获得 E_1 、 E_2 、 E_3 ... 等分立的能值, 不需要象玻尔理论那样, 人为地加上量子化条件。

6. 氢原子

运用量子力学研究原子结构时, 要写出具体的薛定谔方程。关键首先在于要写出具体的势能函数 $V(x, y, z)$, 然后代入薛定谔方程去求解, 找出波函数 ψ 和对应某个确定状态的能量 E 。现以氢原子为例进行分析。氢原子的核外只有一个电子, 如果把原子核看成是不动的, 绕核运动的电子离质量中心的距离为 r , 则原子核静电场的势能(V)为 $\frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$, 代入方程(1-21), 得

$$\nabla^2\psi + \frac{8\pi^2m}{h^2} \left(E + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \psi = 0 \quad (1-22)$$

式(1-22)即为氢原子的薛定谔方程。 $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$ 在离原子核的各个方向都是相等的, 即是球形对

称的,所以至少方程(1-22)的一些解也必须是球形对称的。我们只考虑 $\psi = \psi(r)$ 的那些解,则

$\frac{\partial \psi}{\partial x} = \left(\frac{\partial \psi}{\partial r}\right) \times \left(\frac{\partial r}{\partial x}\right)$ 。根据 $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$ 、 $\frac{\partial r}{\partial x} = \frac{x}{r}$ 、 $\partial(uv) = u\partial v + v\partial u$ 等公式,很容易证明

$\nabla^2 \psi = \frac{d^2 \psi}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\psi}{dr}$, 故方程(1-22)可化成

$$\frac{d^2 \psi}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\psi}{dr} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left(E + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \psi = 0 \quad (1-23)$$

这个方程最简单的解是

$$\psi(r) = e^{-\frac{r}{a}} \quad (1-24)$$

式中 a 是一个待定常数。

将式(1-24)代入式(1-23)后,得

$$\frac{1}{a^2} e^{-\frac{r}{a}} - \frac{2}{ra} e^{-\frac{r}{a}} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left(E + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) e^{-\frac{r}{a}} = 0 \quad (1-25)$$

消去 $e^{-\frac{r}{a}}$, 整理成

$$\frac{1}{a^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} E = \frac{2}{ra} - \frac{2\pi m e^2}{\epsilon_0 r h^2} \quad (1-26)$$

只有当式(1-26)的两边都等于零时,式(1-26)对任何 r 值才能都成立。(1-26)式右边等于 0, 则

$$\frac{1}{a} = \frac{\pi m e^2}{\epsilon_0 h^2} \quad (1-27)$$

(1-26)式左边等于 0, 则

$$E = -\frac{h^2}{a^2 8\pi^2 m} = -\frac{m e^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \quad (1-28)$$

如果 E 和 $\frac{1}{a}$ 分别取以上的值,则 $\psi(r) = e^{-\frac{r}{a}}$ 是式(1-25)的一个解,式(1-28)是氢原子的最低能级,即表示氢原子的基态。由式(1-28)计算得 $E = -2.18 \times 10^{-18} \text{ J } (-13.6 \text{ eV})$, 与氢原子基态离子化能量是相符的。

为了确定相应于这个波函数的轨道,必须计算在单位体积 dV 中找到电子的几率 $\psi^2 dV$ 。因为 $\psi(r)$ 是球形对称的,如用极坐标表示,则 $\psi^2 4\pi r^2 dr$ 表示电子在球壳 $r \sim r + dr$ 中被发现的几率。所以找到电子的几率正比于 $\psi^2 r^2$, 即

$$\psi^2 r^2 = r^2 e^{-\frac{2r}{a}} \quad (1-29)$$

要求几率的极大值,可使其微商等于零

$$\begin{aligned} \frac{dr^2 e^{-\frac{2r}{a}}}{dr} &= 2r e^{-\frac{2r}{a}} - \frac{2}{a} r^2 e^{-\frac{2r}{a}} = 0 \\ \therefore r = a &= \frac{h^2}{4\pi^2 m e^2} = 0.53 \text{ \AA} \end{aligned} \quad (1-30)$$

因此,当 $r = a = 0.53 \text{ \AA}$ 时,几率为极大值,这是出现电子几率最大处与原子核之间的距离,恰好与玻尔氢原子理论中的第一个稳定轨道半径相符。

对式(1-22)氢原子的薛定谔方程可以求出一般解,即将波函数 $\psi(x, y, z)$ 转化为用球极坐标表示,即 $\psi(r, \theta, \phi)$, 然后采用分离变量法,使波函数分为三个独立变量的函数,则

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi) \quad (1-31)$$

式中 $R(r)$ 为径向函数, $\Theta(\theta)\Phi(\phi) = Y(\theta, \phi)$ 为角度函数。满足薛定谔方程的波函数是由一系列不同数值的量子数 n, l, m_l 组合来确定的, 如再考虑电子的自旋因素, 则氢原子中电子的运动状态由 n, l, m_l 及 m_s 四个量子数来确定。不同量子数的 ψ 波函数图形, 表示电子在原子中不同的稳定运动状态。知道了波函数图形, 就获得了相应的电子运动状态的重要参数, 如电子的能量、角动量和磁矩等。

波函数的图形往往是复杂的, 不同地方的电子密度是不一样的。这些 ψ 图形(如图 1-2)的一个突出的特点就是有 $\psi=0$ 的地方, 即所谓节点, 在这些地方将找不到任何电子。这些节点和一根振动弦的节点一样, 是一切波动所特有的。对三维空间的原子来说, 对应这些节点的位置是在原子内的某些面上, 这些面叫做节面。如果把无穷远处($\psi=0$)也认为是一个节面的话, 那么属于某一运动状态的节面总数可用 n 来表示($n=1, 2, 3\cdots$)。 n 被称为该状态的主量子数。主量子数 n 标志电子的总能量, 即

$$E_n = -\frac{me^4}{8\epsilon_0^2 n^2 h^2} \quad (1-32)$$

某一运动状态的 n 愈高, 节面愈多, 而处于该状态的电子的能量愈高。 $n=1$ 时, 是能量最低的基态。这个状态在原子内没有节面, 只有在无穷远处波函数才等于零。这个状态的波函数是球形对称的, 原子核外沿任何方向的波函数都是一样的, 并且随着与中心距离的增加, 波函数呈指数关系地减小。

当电子由某一运动状态转到另一运动状态时, 节面的数目必须改变一个整数。因此, 电子的能量只能由一个能级过渡到另一个能级, 每一个能级相应于一定的运动状态。

相应于主量子数 $n=1, 2, 3, 4\cdots$ 的壳层, 分别称为 $K, L, M, N\cdots$ 壳层。

能量比基态高的状态, 在原子内存在的节面有两种不同的类型: 一种是以原子核为中心的球节面; 另一种是通过原子核的平面。通过原子核的平节面数目, 用第二个量子数——角量子数 l 来表示。角量子数标志电子绕原子核运动的角动量

$$p = \frac{h}{2\pi} \sqrt{l(l+1)} \quad (1-33)$$

如果确定了主量子数 n , 则 l 可取 $0, 1, 2, \cdots, (n-1)$ 数列中的任一数值。

一个波的图形或量子状态可以用 ns, np, nd, nf 等符号来表示, n 表示主量子数, s, p, d, f 分别表示通过原子核的平节面数目(即角量子数 l) $0, 1, 2, 3, \cdots$ 。没有平节面的状态称为 s 态(见图 1-3)。 s 态是球形对称的, 因为它的节面只有球节面。具有平节面的状态不是球形对称的, 因此沿不同方向的电子密度就不一样, 例如 $3d$ 表示的状态应当有三个节面, 其中两个是平节面, 一个是无穷远处的球节面。

角动量表示电子绕原子核运动的情况, 相当于有一小电流绕原子核运动。所以角动量与磁矩成正比, 角量子数 l 也标志电子绕原子核运动的磁性, 即

$$M = \frac{e}{2m} p = \frac{eh}{4\pi m} \sqrt{l(l+1)} \quad (1-34)$$

式中 M 为电子绕原子核旋转所产生的磁矩, 所以磁矩也是量子化的。其中 m 为电子质量, 系数 $\frac{eh}{4\pi m} = 0.9273 \times 10^{-23} \text{ A} \cdot \text{m}^2$ 是一个常数, 是磁的最小单位, 亦称玻尔(Bohr)磁子。

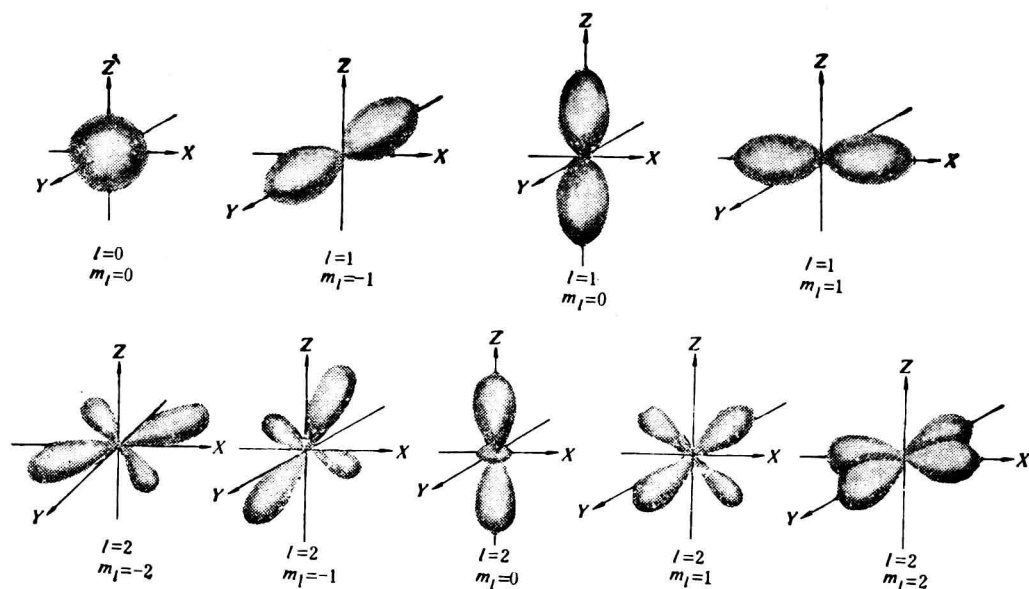


图 1-3 s 态球形“轨道”和 p 、 d 态椭圆形“轨道”

当 $l=2$ 、 $m_l=-2$ 时，“轨道”和 X - Y 平面倾斜 45°

当 $l=2$ 、 $m_l=-1$ 时，“轨道”和 Y - Z 平面倾斜 45°

当 $l=2$ 、 $m_l=1$ 时，“轨道”和 X - Z 平面倾斜 45°

既然电子绕核运动相应有一个磁场，那么在有外加磁场作用的情况下，平节面会有不同的取向，而每一种取向相应于一种运动状态，这就要用磁量子数 m_l 来表示。因此 m_l 是用来标志磁矩在外磁场方向的分量的一个量子数。

当主量子数 n 及角量子数 l 确定后，即电子在相同的能级和磁矩的情况下，磁矩在外磁场方向的分量可由磁量子数 m_l 来确定。其关系式为

$$M' = M \cdot m_l \quad (1-35)$$

式中 M 为电子绕核旋转的磁矩， M' 为磁矩 M 在外加磁场方向的分量。

m_l 有一定的数值，也是量子化的。对于有确定的 n 和 l 的电子， m_l 有 $2l+1$ 个数值，即 m_l 取 $-l \cdots 0 \cdots +l$ 的整数。

对 p 状态来说，它只有一个平节面，该节面允许的取向共有三个 ($m_l=0$ 、 $m_l=\pm 1$)，分别垂直于 X 、 Y 、 Z 坐标轴； d 状态共有五种取向 ($m_l=0$ 、 ± 1 、 ± 2)，见图 1-3； f 状态有 7 个取向 ($m_l=0$ 、 ± 1 、 ± 2 、 ± 3)。

如果电子状态具有相同的 n 和 l 值，则在没有外磁场情况下，能量是相同的。这种情况称为简并化。但当有外磁场出现时，就分裂为不同的能态，不同 m_l 值的电子具有不同的能量状态。

当 n 、 l 、 m_l 值都已确定，也就是电子绕原子核的运动状态都已确立时，电子还绕它自己的轴旋转，磁性与这种自旋有关。如果认为它的自旋有正反两种不同情况，则用自旋量子数 m_s 标志电子自旋的磁矩在外磁场方向的分量，即 $\frac{eh}{2\pi m} m_s = \pm 1$ 玻尔磁子。它可以满意地解释实验结果。这两种相反的运动状态各由自旋量子数 $+\frac{1}{2}$ 和 $-\frac{1}{2}$ 来表示，即 $m_s = \pm \frac{1}{2}$ 。

以上是应用量子力学对氢原子的电子在原子核电场内运动进行讨论的结果。平时,氢原子是稳定的,它处于基态,也就是具有最低的能量,但当它吸收光子能量后,可以暂时处在较高能级的激发状态。

对于比较复杂的原子中的电子,如果不考虑电子与电子之间相互作用等因素,则对氢原子进行研究的结果对它们也适用,只需将核电荷 $+e$ 改为 $+Ze$ 即可。

7. 电子云

在通常情况下,原子核并不参与化学反应。所谓化学反应,实际上是在原子化合成分子或分子分解为原子的过程中电子运动状态的变化,也可以说是电子云的重新分布。但是电子围绕原子核的空间究竟是如何分布的呢?

对于氢原子来说,在有关空间的 ΔV 体积中找到一个电子的几率为 $\psi\psi^*\Delta V$ 。对于其他比较复杂的原子来说,总的电子密度是各个电子值的总和。原子核的模型实际上是电子云或分布几率图形的模型,电子云的密度大,即意味着在指定地点找到电子的几率较大。

表示电子分布几率有两种习惯的方法:一种方法是用径向电子密度 $U(r)$ 表示的, $U(r)dr$ 表示在半径为 r 厚度为 dr 的球形壳层中所包含的电子数。它表示了距原子核不同距离的地方,电子出现的几率。另一种方法是用单位体积的电荷 ρ 来表示的。当电子云是球形对称时, $U(r)$ 和 ρ 之间有如下关系:

$$\rho = \frac{U(r)}{4\pi r^2} \quad (1-36)$$

式中 ρ 为在任何空间体积单元中电子出现的几率密度, $U(r)$ 为电子在半径 r 处的 dr 壳层出现的几率密度。

因为球的表面积为 $4\pi r^2$, $U(r)$ 值随 r 的减小而不断变小,在接近原子中心时,虽然电子密度可能很大,但 $U(r)$ 仍是很小的。

在球形对称的原子中,电子云密度能用 ρ 随 r 变化的曲线来表示。图 1-4 的 ρ 曲线代表一个球形对称的分布。 $r=a$, 电子云密度为 0, $r=b$, 电子云密度达到极大,以后逐渐降为 0。点 a 相应为球节,即其振幅为 0。对电子云不是球形对称分布的原子来说, ρ 和 r 的关系随方向不同而异。

为了描述方便,我们采用球极坐标。空间某一点 P 的位置用 (r, θ, ϕ) 来确定,如图 1-5。图中 P 点的位置用 OP 表示, OP 与 Z 轴的夹角为 θ , OP 在 XY 面的投影与 X 轴的夹角为 ϕ 。这样,波动方程可处理为三个波函数 $R(r)$ 、 $\Theta(\theta)$ 和 $\Phi(\phi)$ 的乘积。 $R(r)$ 、 $\Theta(\theta)$ 、 $\Phi(\phi)$ 分别为 r 、 θ 、 ϕ 的函数。

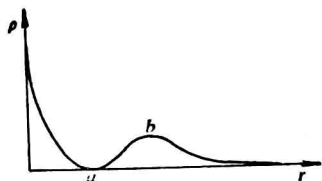


图 1-4 ρ - r 曲线

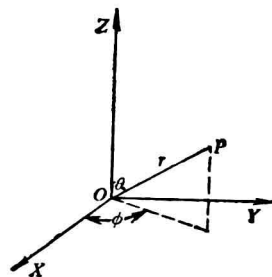


图 1-5 球极坐标

当 E 为定态时, 由于电子的几率密度和时间无关, 故可用下式表示

$$\rho(r, \theta, \phi) = \psi(r, \theta, \phi)\psi^*(r, \theta, \phi) = R(r)R^*(r) \times \Theta(\theta)\Theta^*(\theta) \times \Phi(\phi)\Phi^*(\phi) \quad (1-37)$$

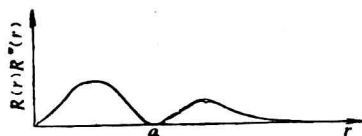


图 1-6 $R(r)R^*(r)$ - y 曲线

四个参量可以用几个图形来表示。 $R(r)R^*(r)$ 称为径向几率因素或径向密度因素, 它只与 r 有关, 所以是球形对称的。图 1-6 表示 $R(r)R^*(r)$ 与 r 的关系。

$\Theta(\theta)\Theta^*(\theta)$ 的值在极坐标上表示如下 (见图 1-7): 假如从原点 O 引一条与 Z 轴夹角为 θ 的直线, 交图上的曲线于 P 点, 则 OP 的大小和 θ 角的 $\Theta(\theta)\Theta^*(\theta)$ 值成正比。当 $\theta = \frac{\pi}{2}$ 或 $\frac{3\pi}{2}$ 时, OP 有个极大值。当 $\theta = 0$ 或 π 时, OP 为零。

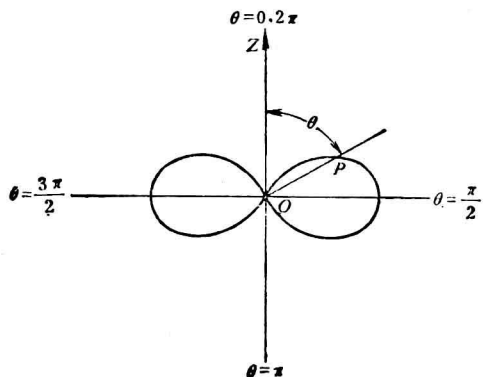


图 1-7 $\Theta(\theta)\Theta^*(\theta)$ - θ 曲线

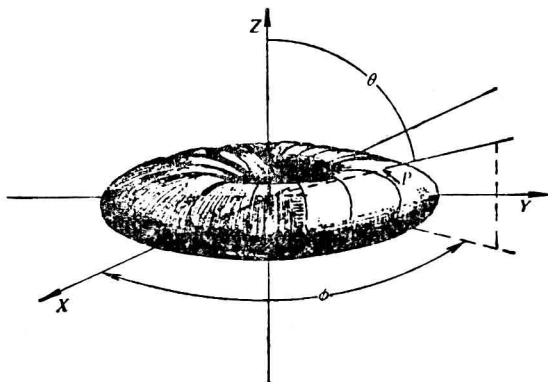


图 1-8 $\Theta(\theta)\Theta^*(\theta) \times \Phi(\phi)\Phi^*(\phi)$ 图形

$\Phi(\phi)\Phi^*(\phi)$ 值随 ϕ 变化的情况, 同样可以在一个二维图形中表示出来。

$\Theta(\theta)\Theta^*(\theta)$ 和 $\Phi(\phi)\Phi^*(\phi)$ 的乘积称为角度几率因素或方向密度因素。可以把 θ 和 ϕ 的两个二维图形合成如图 1-8 的三维空间图形, 这一图形随 θ 的变化同图 1-7, $\Phi(\phi)\Phi^*(\phi)$ 值是不随 ϕ 变化的常数。

因此, 坐标为 (r, θ, ϕ) 的点的实际电子密度等于距离为 r 的径向几率因素和角度几率因素 $OP_\theta \times OP_\phi$ 的乘积。任意一点的电子云密度的值正比于 $R(r)R^*(r) \times OP(\theta, \phi)$ 。

现在要从两项的乘积来设想电子云的形状。当我们把图 1-6 和图 1-8 结合起来, 则电子云的图形在 $r=a$ 处将有一个球节, 因为 $r=a$ 时径向几率因素为零。在 XY 面上, OP 的值最大, 因此电子云密度也最大。沿 Z 轴方向的 OP 值为零, 因此电子云密度也为零。

现用上述表示方法讨论 s 、 p 、 d 状态的电子云。

根据薛定谔方程的解, s 状态的电子云是球形对称分布的。 $\Theta(\theta)\Theta^*(\theta)$ 和 $\Phi(\phi)\Phi^*(\phi)$ 均为常数。如果主量子数为 n , 则电子云的球节为 $(n-l-1)$ 个 (不包括 $r \rightarrow \infty$ 时电子出现的几率 $\rightarrow 0$ 的球节)。电子云密度可用 ρ 或 $U(r)$ 和 r 的关系曲线来表示。

图 1-9 表示氢原子在 $(1s)$ 正常状态下, ρ 和 r 及 $U(r)$ 和 r 间的关系。 b) 图中曲线的极大值正是古典理论中氢原子的第一玻尔轨道所在位置 (直径为 $0.529 \text{ \AA}$), 也就是电子在这里出现的几率最大。

图 1-10 为氢原子 $(3s)^1$ 态的几率密度曲线。因为 $n=3$ 、 $l=0$, 所以 $(3s)^1$ 态的图形具有 $3-0-1=2$ 个球节 (其模型可想象为镂雕象牙球)。