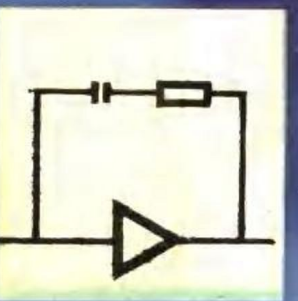
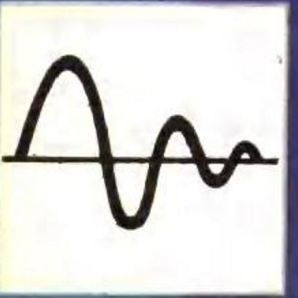
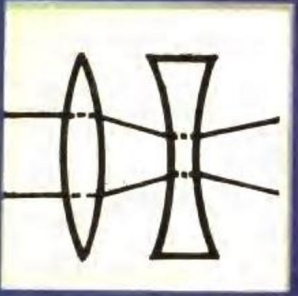
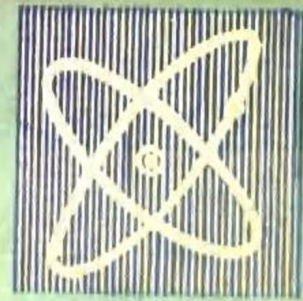


高等学校试用教材



电 缆 材 料

哈尔滨电工学院 汪景璞 邹元传 编



机 械 工 业 出 版 社

Q. q

Q — 电荷量, 热量, 热函
 Q_1 — 焦耳热
 Q_T — 汤姆逊热
 Q_z — 珀尔贴热

R. r

R — 电阻、气体常数
 R_s — 表面电阻
 R_v — 体积电阻
 R_∞ — 里德伯常数
 r — 电子运动轨道半径、原子间距、旋磁比、毛细半径

S. s

S — 析气性
 ΔS_f — 熔化熵

T. t

T — 绝对温度
 T_c — 临界温度
 T_d — 分解温度
 T_f — 软化温度
 T_g — 玻璃化温度
 T_s — 熔点
 t — 温度、时间

U. u

U — 电压
 U_e — 击穿电压
 U_i — 原子间相互作用能

V. v

V — 势能、晶胞体积、原子体积
 V_1 — 由库仑引力产生的势能
 V_2 — 由排斥力产生的势能
 V_k — 两个粒子相互作用的势能
 V_0 — 晶体的平衡体积
 V_x — 自由电子运动速度
 v — 速度

W. w

W — 原子量、能量
 W_F — 费密能量

X. x

X — 压缩系数

Y. y

Y — 相氏模量、耐油系数

Z. z

Z — 原子序数

 α

α — 形变率、电阻温度系数
 α_0 — 玻尔半径

α_1 — 电子极化率
 α_2 — 原子极化率
 α_3 — 偶极极化率
 α_e — 碰撞游离系数

Y

γ — 电导率
 $\dot{\gamma}$ — 剪切速率

 δ

δ — 介质损耗角、伸长率、溶度参数

 ϵ

ϵ — 介电常数
 ϵ^* — 复介电常数
 ϵ' — 复介电常数的虚数部分
 ϵ'' — 复介电常数的实数部分
 ϵ_0 — 真空介电常数
 ϵ_r — 相对介电常数

 η

η — 粘度
 η_0 — 表观粘度

 θ

θ — 角度
 θ_D — 德拜特征温度

 λ

λ — 波长、自由电子行程长度

 μ

μ — 偶极矩、磁矩、磁导率、泊松系数
 μ_0 — 因有偶极矩、真空磁导率
 μ_1 — 诱导偶极矩
 μ_B — 玻尔磁子
 μ_s — 自旋磁矩

v

v — 频率、运动粘度

 ρ

ρ — 电阻率
 ρ_s — 表面电阻系数
 ρ_r — 体积电阻系数

 σ

σ — 电极电荷表面密度、应力、回缩力
 σ_b — 抗拉强度

 τ

τ — 松弛时间、时间常数、寿命、剪切应力

X

X — 磁化系数
 X_c — 结晶度

 ψ

ψ — 波函数、截面收缩率

前 言

本书是根据 1978 年 4 月在天津召开的高等学校第一机械工业部对口专业座谈会的精神和 1979 年 2 月在北京召开的绝缘、电缆、电瓷专业教材所确定的编写原则和哈尔滨电工学院电缆教研室编写的“电缆材料”教学大纲编写的。

本书共分三篇十二章，绪论中讲述了电缆材料对电缆技术发展中的作用，简要地介绍了物质结构的现代概念；第一篇金属材料，分三章，讲述了金属的微观结构和宏观性能、金属的各种性能的概念和影响因素，电线电缆常用金属材料如铜、铝及超导体等；第二篇高分子材料，分六章讲述了高分子材料的结构和宏观性能，高聚物各种主要性能的概念和影响因素，并结合电线电缆的需要分别讲述了橡胶、塑料、电磁线漆等材料；第三篇气体、液体及其它材料，分三章分别讲述了常用的气体电介质、电缆油和浸渍剂以及电缆纸的性能和影响因素等。本书在编写时着重讲述电线电缆常用的导电、绝缘和护层用的金属材料，高分子材料和电缆油、纸材料的结构和性能，研究材料的微观结构、组成和宏观性能的关系，以及各种因素对材料性能的影响规律，在介绍电缆各种实用材料时，从分析对比性能出发，提供合理选用材料的依据，对用量不多的特殊材料本书就不作介绍，而对有发展前途的材料作了重点的介绍。

本书由哈尔滨电工学院汪景璞、邹元传编。汪景璞同志编写绪论、第一篇和第三篇；邹元传同志编写第二篇；上海电缆研究所徐应麟同志编写第三章 § 3-6 和第十一章 § 11-8。全书由汪景璞副教授统一修改定稿。本书由上海交通大学徐祥铭副教授和西安交通大学吴南屏副教授主审，本书责任编辑是江之枚同志。

书稿经 1982 年 3 月无锡审稿会通过。参加审查会并提出宝贵修改意见的有上海电缆研究所曾纪刚，无锡电缆厂胡富庆、石秋麟；湘潭电缆厂刘东征；郑州电缆厂周超贤，哈尔滨电缆厂王沙力；天津市电缆厂谈声阁、许仲秋；上海电机公司职工大学秦唯亮和哈尔滨电工学院刘连珍、万玉霞等同志，在书稿修改过程中哈尔滨电工学院柯大诩副教授（绪论）和于威廉副教授（第四章）看阅了部分书稿，并提出宝贵的修改意见，在此谨表示衷心感谢。

由于编者水平有限，难免有许多错误和不妥之处，敬请读者批评指正。

1982 年 12 月

主要符号表

A. a		
A ——截面积,	H_{c2} ——上临界磁场强度	
a ——晶格常数,	H_{c0} ——在 $T = 0\text{K}$ 时的临界磁场强度	
a_k ——冲击韧性,	ΔH ——活化能	
B. b		
B ——磁感应强度, 应变	ΔH_f ——熔化热	
C. c		
C ——电容、吸水量、居里常数、热容	h ——普朗克常数、溶解系数	
C_0 ——几何电容、真空电容	I. i	
c ——比热、浓度、光速	I ——电流	
c_p ——定压比热	I_a ——吸收电流	
c_v ——定容比热	I_b ——漏导电流	
D. d		
D ——扩散系数	I_c ——临界电流	
d ——原子间距、晶粒直径	I_d ——瞬时充电电流	
E. e		
E ——能量、分子间结合能、热电势、弹性模量、电场强度	I_s ——表面电流	
E_b ——耐电强度、击穿电场强度	I_v ——体积电流	
E_{bf} ——弗洛利赫高能量	J. j	
E_{bh} ——希伯尔低能量	J ——电流密度、弹性柔量	
E_h ——氢原子电离能	J_c ——临界电流密度	
E_L ——色散力作用能	K. k	
E_n ——基态电子能量	K ——动能、开氏度温标、热导率、压缩系数	
E_{sb} ——自扩散活化能	K_1 ——抗拉强度老化系数	
E_v^* ——空位迁移能	K_2 ——伸长率老化系数	
E_v ——空位形成能	k ——体积弹性模量、向心力、玻尔兹曼常数	
e ——电子电荷	L. l	
F. f		
F ——作用力	L ——长度、耐电压寿命	
F_e ——麦克斯威尔应力(电-机械应力)	l ——方位量子数	
F_s ——形变应力	M. m	
ΔF ——自由能	M ——原子量、金属克分子量、磁化强度	
f ——原子间相互作用力, 摩擦力	\bar{M}_n ——平均分子量	
G. g		
G ——筒井度、晶体的线性生长速度	m ——磁量子数、电子质量	
H. h		
H ——磁场强度	m_s ——自旋量子数	
H_c ——临界磁场强度	N. n	
H_{c1} ——下临界磁场强度	N ——电子数、晶体中原子总数	
	N_A ——阿伏伽德罗常数	
	n ——主量子数、晶胞的原子数、折射率、聚合度、电压老化系数	
	P. p	
	P ——压力、极化强度、透湿系数	
	P_b ——拉断力	
	P_m ——最大负压力	
	ΔP ——压差	
	p ——动量、单位压力、压强	

目 录

绪论	1	§ 5-2 电性能.....	128
§ 0-1 电缆材料对电缆技术发展的作用	1	§ 5-3 力学性能.....	161
§ 0-2 物质结构的基本概念	3	§ 5-4 耐热性.....	181
第一篇 金属材料			
第一章 金属结构	25	§ 5-5 耐燃性.....	187
§ 1-1 概述	25	§ 5-6 化学性能.....	191
§ 1-2 固体金属的结构	26	§ 5-7 耐湿性.....	194
§ 1-3 合金的结构	36	§ 5-8 光学性能.....	197
§ 1-4 金属的能带结构	38	§ 5-9 工艺性能.....	200
第二章 金属的性能	41	§ 5-10 老化性能	211
§ 2-1 概述	41	第六章 橡胶与橡皮	221
§ 2-2 导电性	41	§ 6-1 概述.....	221
§ 2-3 超导电性	46	§ 6-2 橡胶.....	221
§ 2-4 热电性	52	§ 6-3 橡胶配合剂.....	238
§ 2-5 热性能	55	§ 6-4 橡皮配方设计.....	255
§ 2-6 磁性	59	第七章 树脂和塑料	265
§ 2-7 机械性能	64	§ 7-1 概述.....	265
§ 2-8 抗蚀性	71	§ 7-2 聚乙烯.....	265
第三章 电缆用金属材料	77	§ 7-3 聚氯乙烯塑料.....	281
§ 3-1 概述	77	§ 7-4 氟塑料.....	293
§ 3-2 铜及铜合金	78	§ 7-5 其它塑料.....	299
§ 3-3 铝及铝合金	84	第八章 橡胶塑料复合物和热塑性弹性体	312
§ 3-4 超导体材料	89	§ 8-1 概述.....	312
§ 3-5 其它导电金属	93	§ 8-2 复合物.....	312
§ 3-6 电缆保护用金属材料	96	§ 8-3 热塑性弹性体.....	322
第二篇 高分子材料			
第四章 高聚物的结构	103	第九章 电磁线用漆	326
§ 4-1 概述.....	103	§ 9-1 概述.....	326
§ 4-2 高聚物分子的形态.....	104	§ 9-2 漆包线漆.....	326
§ 4-3 高聚物固体的结构.....	106	§ 9-3 绕包线漆.....	338
§ 4-4 固体高聚物内的分子运动.....	120	第三篇 电缆用气体、液体电介质及其它材料	
§ 4-5 聚合物结构的研究方法.....	124	第十章 气体电介质	340
第五章 高聚物的性能	128	§ 10-1 概述	340
§ 5-1 概述.....	128	§ 10-2 普通气体电介质	341
		§ 10-3 电负性气体电介质	343

IV

§ 10-4 混合气体电介质	345	§ 11-8 涂料、浇注剂和热熔胶	368
§ 10-5 气体的局部放电	346	第十二章 电缆纸	376
第十一章 电缆油及浸渍剂	349	§ 12-1 概述	376
§ 11-1 概述	349	§ 12-2 纸的基本性能	378
§ 11-2 电缆油的一般特性和电绝缘性能	351	§ 12-3 普通电缆纸	381
§ 11-3 矿物油的组成	355	§ 12-4 高压电缆纸	382
§ 11-4 低压电缆油及浸渍剂	356	§ 12-5 合成电缆纸	385
§ 11-5 低压电缆不滴流浸渍剂	359	§ 12-6 半导体纸和金属膜复合纸	388
§ 11-6 高压电缆油	360	附录	390
§ 11-7 电缆油的老化	363	主要参考文献	402

绪 论

§ 0-1 电缆材料对电缆技术发展的作用

—

电线电缆是用于传输电能、传递信息和实现电磁能量转换的电工产品。

电线电缆的发展首先决定于电能的应用的多样性和广泛性以及电机、电信、电子工业和各种工业的发展。由于电线电缆要适应各种不同需要，自然就应当具有各种广泛的优异而稳定的使用性能。电线电缆的使用性能和寿命，决定于结构的先进性、材料选用的合理性以及工艺的完善性。结构、材料、工艺和试验这四个方面是互相联系的。从电线电缆技术的发展来看，合理而正确的使用材料，是关键的因素。电线电缆向高压、高频、耐高温等特殊功能发展，就要求不断采用性能优异，来源广泛的新材料。要根据电线电缆的用途和性能的要求，发现、改进和使用性能好的材料；要研究电线电缆材料在各种因素作用下结构和性能的变化规律；要在设计中合理的使用材料；要研究材料与工艺的基础理论；要研究材料的试验方法等。

解放三十多年来，我国电缆技术有了极大的发展，在采用新材料方面积累了非常宝贵的经验。

为促进电缆技术的发展，必须在材料开发研究和改性方面进行细致而踏实的工作。

1. 深入开展有关电缆用导电、绝缘和护层材料的基础理论，从宏观到微观，研究分子结构组成与性能之间的关系，研究各种因素对材料性能的影响，特别是研究物性论和分子工程设计学，为进一步按电线电缆的性能进行分子设计和材料改性，为发展多功能的新型电缆材料打下牢固的理论基础。

2. 制订发展电缆材料的长远规划，进一步发展材料生产基地，以确保关键材料定点生产，填补空白。并尽最快速度增加材料品种，提高材料质量，为电缆产品的更新换代提供可靠的物质条件。

3. 根据电线电缆的性能要求，会同电缆材料生产部门、单位，制订合理的专业材料标准。

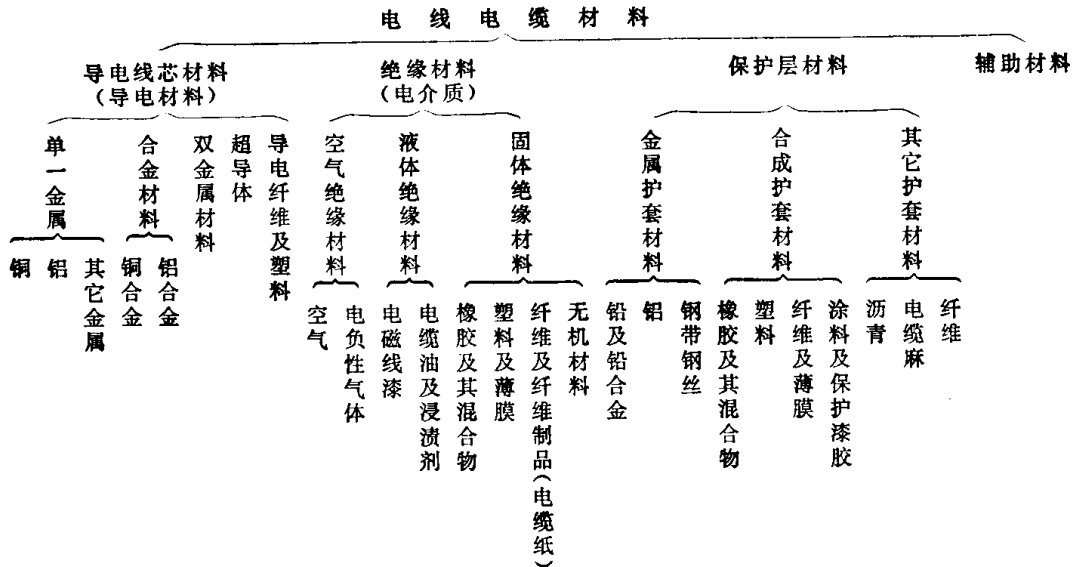
4. 进行电线电缆结构和工艺的最佳化设计和研究，合理使用材料，节约材料。

我们坚信，伴随社会主义四个现代化事业的发展，伴随电缆技术的进步，在电缆材料研究和开发，使用上都必将取得新的成绩。

电线电缆种类和品种繁多，性能各异，一种材料在电线电缆技术中往往有多种作用，为便于研究、选用，应对电缆材料进行必要的合理的分类。

电线电缆材料可以按用途（导电线芯、绝缘及护套）、性态（气体、液体、固体）、组合形式（单一材料、复合材料）来源（天然、合成）以及属性等分类。

按电线电缆材料的用途可分为三大类：



按材料来源：电缆材料可分为天然材料、人造材料和合成材料三大类。

按属性：电缆材料可分为八大类；即金属材料、纤维材料、漆料、涂料、油料、橡胶、塑料以及无机材料和气体材料等。

按材料用途分类，具有专业特点，可与电线电缆结构设计结合起来，有利于根据电缆设计和制造需要选择材料；按材料来源分类，有利于研究材料的开发和研制；按电缆材料属性分类有利于研究材料的特性与结构的研究，便于开发和采用新材料，并有利于按电缆性能进行材料改性，同时也便于组织生产，管理材料等。

为了制造性能优异而稳定的电线电缆，对电缆材料提出了较高的要求。

对导电线芯用材料的基本要求是具有较高的导电率，这是基本前提。在满足这一条件下，要求导体具有足够的机械性能，耐化学稳定性，不易氧化，同时要便于加工和焊接。

对绝缘材料的基本要求是具有优异的电绝缘性能，一般情况下以绝缘电阻、介电系数、介质损耗和耐电强度等参数来表征。这些性能对不同电线电缆有不同侧重，不能也不宜对不同用途，不同类型的电线电缆提出同一的要求。例如，高压电缆要求 $\text{tg } \delta$ 非常小，耐电强度较高；高频电缆则要求介电系数越小越好，而一般电线则要求绝缘电阻要高。在满足电绝缘性能的基本前提下，根据电缆用途和使用条件分别提出对机械性能、物理、化学性能以及工艺性能的要求。例如矿用电缆用绝缘材料就要求有较高的机械性能，柔软耐卷曲，耐撕裂、耐磨；测井电缆就要求具有耐湿、耐油、耐热等性能；海洋开发电缆要求耐海水，耐盐雾等。

护套材料的基本作用在于保护和防止绝缘层免受各种外界因素（机械作用，物理-化学作用、光、热、湿、微生物）的影响，确保电缆的正常使用。因此对护套材料的基本要求主要是材料耐受各种环境因素作用的能力，也就是耐各种环境因素的稳定性，这个能力通称为老化性能。在满足这个条件下再分别提出一些特殊要求和补助要求。例如，对金属材料的耐腐蚀性，塑料的耐环境应力龟裂性，组合护套的耐湿性等。

在选择材料时，不管是导体，绝缘还是护套材料都有一个共同的要求就是要考虑其经济性。这可用材料来源、价格和加工性两方面来表示。材料资源的情况，常常是技术经济政策的依据。因此我们在技术工作中不能一味强调技术性而忽视经济性。应将技术——经济价值两者紧密地结合起来统筹考虑。

二

《电缆材料》是电线电缆专业的主要课程之一，其基本任务是研究电缆用各种材料的基本化学结构，组成及其与各种性能的关系；研究影响材料性能的各种外界因素；研究电线电缆用材料的宏观性能；以及电缆材料的应用和选择与试验的基本理论和实践等基本问题。毫无疑问，《电缆材料》是一门理论性和实践性都比较强的课程。

《电缆材料》应在学完《物理》《化学》《电工基础》《电介质化学》《电介质物理》等基础课后讲授；应与《材料试验研究方法》同时开出配合讲授。通过学习《电缆材料》为后读的专业课，如《电缆设计原理》《通信电缆原理》《电缆工艺原理》提供产品设计、制定工艺方案的可靠依据。

根据《电缆材料》的基本任务和特点，在学习本课程时，要求理论和实际相结合，要在理论上熟悉材料具有各种性能的内因，也就是各种材料具有各种性能的微观结构，弄清楚材料的基本化学和物理结构、组成与性能的关系，要了解分子设计的基本思想，能初步了解根据电线电缆用途而设计和选择具有各种相应性能的材料的基本分子结构和成分配比。要在理论上熟悉各种因素对材料性能的影响，弄清楚材料性能的外因，也就是各种材料，各种性能的宏观表征。要将材料的微观结构与宏观性能紧密地结合起来。

要分析材料结构与性能间的关系，必须对物质结构方面的知识，有一定的了解，为此，在介绍具体材料之前，先就这方面的一些基本概念，加以系统的介绍。

电线电缆用的材料、种类极为繁多，性能各异，要分析各种错综复杂的因素，以期达到用其特点、优点抑其缺点，为合理选用材料提供理论基础。在各种材料的讲授上也要分别按发展方向、选择有发展前途的主要材料进行全面分析。在导体、绝缘和护层材料中，应以绝缘材料为重点，在各种绝缘材料中我们将以塑料和橡皮材料为主要内容。对导体和护层材料以及其它绝缘材料仅作简要介绍。

在学习电缆材料时，要注意直观性，要使学生熟悉材料和认识材料。要把注意力放在培养分析问题和解决问题的能力上。

§ 0-2 物质结构的基本概念

一、原子结构

1912年卢瑟夫(Rutherford)提出了原子模型，认为原子是由带正电荷的原子核及围绕原子核在封闭的轨道上旋转的电子所组成的，原子在电性上呈中性。

原子核中又包含有质子及中子，一个原子中的质子数与核外电子数相等，呈中性，如原子中质子数多于电子数，为正离子，反之，为负离子，中子不带电荷，因此它只与原子质量有关，而不影响原子电性，原子核中质子数与中子数的和称为质量数。一般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为6，质量数为12。原子核中所带的核电荷数为元素的原子序数(Z)。每个元素都有自己的原子序数，它决定了元素的基本化学特性。

从元素周期表中可发现，原子序数小的原子量 W ，约为原子序数大的两倍($W \approx 2Z$)，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的缘故。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。

应当指出，最初确定的原子模型，是电子在原子核外按一定轨道旋转，犹如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假想，不能解释原子具有稳定性和原子具有不连续谱线这样的实验事实。因此从研究宏观现象确定的经典理论不能应用于原子的微观过程。

(一) 玻尔 (Bohr) 理论

为了解决经典理论与实验结果的矛盾，玻尔结合原子光谱的规律性，发展了普朗克 (Planck) 的量子概念，于1913年对原子过程提出了两点基本的量子化假设：

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，能量才能发生变化，而且也只能从一个稳定的状态过渡到另一个稳定状态，不可能过渡到其它中间状态，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 (Einstein) 关系所示：

$$E_1 - E_2 = h\nu \quad (0-1)$$

式中 h ——普朗克常数，为 $6.625 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}$ 。

$E_1 - E_2 > 0$ 为发射辐射， $E_1 - E_2 < 0$ 为吸收辐射。

根据玻尔假设，当电子绕原子核运动时，只在动量矩为 $\frac{h}{2\pi}$ 的整数倍时运动状态才是稳定的。

即：

$$mvr = n \left(\frac{h}{2\pi} \right) \quad (0-2)$$

式中 m ——电子质量，为 $9.108 \times 10^{-31} \text{kg}$ ；

v ——电子的运动速度， m/s ；

r ——电子运动轨道半径；

mvr 表征电子运动的动量矩；

n ——轨道的量子数，其数值为 1、2、3……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。

图 0-1 所示为玻尔氢原子模型示意图。

设电子在半径为 r 的圆周轨道上以 v 的速度运动，其动能为：

$$K = \frac{1}{2}mv^2 \quad (0-3)$$

与原子核之间的势能 V 为：

$$V = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (0-4)$$

式中 ϵ_0 ——真空介电常数， ϵ_0 为 $8.85 \times 10^{-12} \text{C}^2/\text{Nm}^2$ ；

e ——电子电荷。

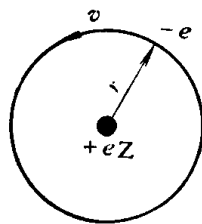


图0-1 氢原子模型

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为：

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} = m \frac{v^2}{r} \quad (0-5)$$

由(0-3)和(0-5)式可求出氢原子稳定的圆周轨道半径为：

$$r = \frac{\epsilon_0 n^2 h^2}{\pi m e^2} = n^2 \alpha_0 \quad (0-6)$$

式中 $\alpha_0 = \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi e^2 m} = 0.53 \text{ \AA}$ 。

氢原子最里层($n = 1$)的电子轨道半径称为玻尔半径，它相当于原子大小的大致尺寸。氢原子的总能量(等于动能加势能)为：

$$E = K + V = \frac{1}{2} m v^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r} = -\frac{m e^4}{8\epsilon_0 n^2 h^2} \quad (0-7)$$

或

$$E = -\frac{E_h}{n^2} \quad (0-8)$$

式中 $E_h = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r} = \frac{m e^4}{8\epsilon_0 h^2} = 13.6 \text{ eV}$

这就是根据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 $n = 1$ 时，即相当在氢原子最里层轨道上旋转的电子移到无穷远处而成为自由电子所需要的能量，即氢原子的电离能。当 $n \rightarrow \infty$ 时， $E_\infty = 0$ 。

当氢原子的束缚电子从量子数 n_i 状态跃迁到 n_r 状态时(相当于从能级 E_i 过渡到能级 E_r)放出或吸收的单色光的频率为：

$$\nu = \frac{E_r}{h} - \frac{E_i}{h} = \frac{m e^4}{8\epsilon_0 h^3} \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_r^2} \right) \quad (0-9 a)$$

(二) 测不准原理

在测量宏观物体的各种物理量(位置、速度、动量等)可以根据经典力学的基本理论，而在测量微观物体(如粒子)的位置和动量时，则必须应用海森堡(Heisenberg)测不准原理。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 具有下列关系：

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{h}{2\pi} \quad (0-9 b)$$

式中 h —— 普朗克常数。

从(0-9 b)式可以看出，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。如果决定粒子位置的坐标 x 越准确(即 Δx 越小)，则动量测定的准确度越小(Δp 越大)。

如果测量的是能量 E 和时间 t ，则相应的关系式为：

$$\Delta E \Delta t \geq \frac{h}{2\pi} \quad (0-10)$$

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。

在某些情况下，一个原子可以经历一系列的变化，通过 E_1 、 E_2 、 E_3 …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。

(三) 量子力学的基本概念

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的运动的动量和位置是不可能的。因此，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罩之中可能出现的几率来描述电子的运动情况。量子力学对微观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与实验事实符合的，因而用量子力学能准确地反映微观粒子的运动规律。

可以把电子、质子、中子…看作光子一样，具有微粒性和波动性双重性质，在某种情况下表现为波动性，而在另一种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) 之间有类似如光子那样的关系：

$$E = h\nu \quad (0-11)$$

$$p = h/\lambda \quad (0-12)$$

等式左面表示微粒的性质，即电子的能量 E 和动量 p ；等式右面表示波动的性质，即波动的频率 ν 和波长 λ ，这两种性质通过普朗克 (Plank) 常数定量地联系起来，这时：

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (0-13)$$

这就是德布罗意 (de Broglie) 公式。德布罗意认为象电子、质子、中子等物质微粒都具有物质波 ψ 的波动性，与爱因斯坦 (Einstein) 的光子情况下相同的关系。汤姆逊 (Thomson)、菊池、达夫梭因 (Davsoin)、伽玛 (Geramar) 用电子衍射实验证实了它的正确性，因此，表示频率 ν 、波长 λ 的物质波的波函数 ψ 在 x 方向的一维行波，可根据 (0-11) 式、(0-12) 式写成下列关系：

$$\psi = Ae^{i 2\pi\left(\nu t - \frac{x}{\lambda}\right)} = Ae^{i \frac{Et - px}{h}} \quad (0-14)$$

式中 $i = \sqrt{-1}$ 。从上式可知， x 每前进 λ ，时间每经过 $1/\nu$ ，波的相位就变化 2π ，因而 λ 及 ν 分别为物质波的波长和频率。

为了统一微粒的波动性和微粒性两重性质，可用类似于光子存在的几率正比于电磁波的电场 E 的平方关系来处理。物质波在时间 t 内，在 x 、 y 、 z 的单位积体中存在的几率密度 $\rho(x, y, z, t)$ 可以规定为波函数 ψ 的绝对值平方，即：

$$\rho(x, y, z, t) = |\psi(x, y, z, t)|^2 \quad (0-15)$$

(0-15) 表明物质波函数 ψ ，由于物质粒子的存在几率具有波动性而在空间扩展着，如果上面的几率密度在整个空间积分，便可得到微粒在整个空间出现的几率，它当然等于 1，即：

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \rho(x, y, z, t) dx dy dz = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} |\psi|^2 dx dy dz = 1 \quad (0-16)$$

式 (0-16) 称为物质波的波函数 ψ 的规一化条件。根据式 (0-15) 的定义，波函数 ψ 必须处处是单值的有限的。

由于微粒存在的几率可用物质波的波函数 ψ 表示, 因此如果知道波函数 $\psi(x, y, z, t)$ 的形式, 就决定了该微粒的运动特性。

在德布罗意物质波的基础上, 1924年, 薛定谔 (Schrödinger) 建立了确定物质波波函数的基本方程, 用以代替古典的牛顿力学, 从而确定了描述微观世界的新的量子力学体系。

在一维空间里, 驻波最简单的形式为:

$$\psi = A \sin\left(\frac{2\pi x}{\lambda}\right) \quad (0-17)$$

波函数 ψ 等于零的各点不随时间而改变, 将波函数 ψ 对 x 进行二次微分, 可得:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{4\pi^2}{\lambda^2} \psi \quad (0-18)$$

将 (0-12) 式 $\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2mE}}$ 代入, 得

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2 m E}{h^2} \psi = 0 \quad (0-19)$$

式中 E ——势能为零时的总能量, 故: $E = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{p^2}{2m}$ 。方程 (0-19) 虽然尚不是普遍的描述原子结构, 但它可以表示量子力学的主要特性。

如果一个电子被限制在不能穿透的两个界面 $x = 0$ 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 (0-19) 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 $\sin 0^\circ = 0$, 因而 $\psi = 0$ 。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, 电子才能处于稳定态。

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:

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8mL^2} \quad (0-20)$$

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。

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, 波节越多, 电子的动能越大。因为在一定长度内, 来回经过波节, ψ 曲线变陡, 波长也就越短, 相应的动能就越大。

当外界有一个力场作用于电子时, 总能量中除动能以外还要考虑势能时, 可用 $(E - V)$

代替 (0-19) 式中的 E 时, 即得到一维空间的薛定谔方程。

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2m}{h^2}(E - V)\psi = 0 \quad (0-21)$$

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

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2m}{h^2}(E - V)\psi = \nabla^2\psi + \frac{8\pi^2m}{h^2}(E - V)\psi = 0 \quad (0-22)$$

式中 ∇^2 ——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, 可以算出与实验结果相吻合的微粒的分布状态, 而且在解波动方程时, 能求得 E_1 、 E_2 、 E_3 ... 等分立能值。

(四) 氢原子

当采用量子力学研究原子结构时, 一定要写出具体的薛定谔方程。关键的是首先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 。下面以氢原子为例进行分析。虽然氢原子是最简单的原子, 但研究氢原子和类氢原子具有普遍的意义。

我们知道, 原子的物理化学特性主要由围绕原子核旋转的束缚电子决定的, 氢原子的核外只有一个电子, 设原子核与电子之间的距离为 r (当 $r \rightarrow \infty$ 时, $V = 0$) 位于坐标原点 $x = y = z = 0$, 其电子的势能为:

$$V_r = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (0-23)$$

对于原子序数为 Z 的类氢原子

$$V_r = \frac{-Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (0-24)$$

式中 ϵ_0 ——真空介电常数。

将公式 (0-23) 和 (0-24) 代入 (0-22) 得:

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

或

$$\nabla^2\psi + \frac{8\pi^2m}{h^2}\left(E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}\right)\psi = 0 \quad (0-26)$$

式 (0-25) 和式 (0-26) 分别为氢原子和类氢原子的薛定谔方程。

因为 $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$ 在离原子核的各个方向都是相等的, 即是球形对称的, 因此方程 (0-25) 和

(0-26) 的一些解也必须是球形对称的。我们仅考虑 $\psi = \psi(r)$ 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 $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$ 、 $\frac{\partial r}{\partial x} = \frac{x}{r}$ 、 $\partial(uv) = u\partial v + v\partial u$ 等公式很容易地证明:

$$\nabla^2\psi = \frac{d^2\psi}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\psi}{dr} \quad (0-27)$$

(0-25) 式可化成:

$$\frac{d^2\psi}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\psi}{dr} + \frac{8\pi^2m}{h^2} \left(E + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \psi = 0 \quad (0-28)$$

此式最简单的解是

$$\psi(r) = e^{-\frac{r}{a}} \quad (0-29)$$

式中 a —— 待定的常数。

将公式 (0-29) 代入公式 (0-28) 得:

$$\frac{1}{a^2} e^{-\frac{r}{a}} - \frac{2}{ar} e^{-\frac{r}{a}} + \frac{8\pi^2m}{h^2} \left(E + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) e^{-\frac{r}{a}} = 0 \quad (0-30)$$

消去 $e^{-\frac{r}{a}}$ 并加以整理, 得

$$\frac{1}{a^2} + \frac{8\pi^2m}{h^2} E = \frac{2}{ra} - \frac{2\pi m e^2}{\epsilon_0 r h^2} \quad (0-31)$$

只有当公式 (0-31) 的两边都等于零时, 公式 (0-31) 对任何 r 值才能都成立。公式 (0-31) 右边等于零时:

$$\frac{1}{a} = \frac{\pi m e^2}{\epsilon_0 h^2} \quad (0-32)$$

公式 (0-32) 左边等于零时:

$$E = -\frac{h^2}{a^2 8\pi^2 m} = -\frac{m e^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \quad (0-33)$$

如果 E 和 $\frac{1}{a}$ 分别取以上的值, 则 $\psi(r) = e^{-\frac{r}{a}}$ 是公式 (0-30) 的一个解, 公式 (0-33) 为氢原子的最低能级, 即表示氢原子的基态。由 (0-33) 计算可得 $E = -2.18 \times 10^{-18} \text{J}$ (-13.6eV) 这与氢原子基态离子化能量是相符的。

为了确定相应于氢原子波函数的轨道, 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 $\psi^2 4\pi r^2 dr$ 表示电子在壳层 $r \sim r + dr$ 中被发现的几率, 电子的几率正比于 $\psi^2 r^2$, 即:

$$\psi^2 r^2 = r^2 e^{-\frac{2r}{a}} \quad (0-34)$$

使微商等于零, 可求出几率的最大值:

$$\frac{dr^2 e^{-\frac{2r}{a}}}{dr} = 2r e^{-\frac{2r}{a}} - \frac{2}{a} r^2 e^{-\frac{2r}{a}} = 0 \quad (0-35)$$

$$\therefore r = a = \frac{h^2}{4\pi^2 m e^2} = 0.53 \text{ \AA} \quad (0-36)$$

可见, 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。

对于方程 (0-25) 氢原子的薛定谔方程可以求得通解。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, 使波函数分成三个独立变量的函数, 则:

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r) \cdot \Theta(\theta) \Phi(\phi) \quad (0-37)$$

式中 $R(r)$ ——径向函数;
 $\Theta(\theta)\Phi(\phi)$ ——角度函数。

将公式 (0-37) 代入用极坐标表示的薛定程方程:

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{\delta \pi^2 m}{h^2} \left(E + \frac{e^2}{4 \pi \epsilon_0 r} \right) \psi = 0 \quad (0-38)$$

便可分解成只与 r, θ, ϕ 中的一个变量有关的三个常微分方程。由于 $|\psi|^2$ 是电子存在的几率, 因而 R, Θ, Φ 是处处有限的单值函数。如用级数展开法求解与 $R(r)$ 有关的微分方程, 当 $E < 0$ 时, 对于电子, 则只有本征能量, 为下值时才能有这样的解。

$$E_n = - \frac{m e^2}{8 \epsilon_0^2 n^2 h^2} \quad (0-39)$$

式中 n ——主量子数, $n = 1, 2, 3 \dots$

与本征能量相对应的本征函数 $\psi_n l_m$ 由三个量子数 n, l, m 来决定, 为使本征函数 $\psi_n l_m$ 成为具有物理意义的解, 量子数 n, l, m 必须受以下条件的限制:

$$\left. \begin{array}{l} \text{主量子数 } n = 1, 2, 3 \dots \\ \text{方位量子数 } l = 0, 1, 2, 3 \dots n - 1 \\ \text{磁量子数 } m = -l, -l + 1, \dots, l - 1, l \end{array} \right\} \quad (0-40)$$

如考虑电子的自旋, 还要引入第四个自旋量子数 m_s , 其数值为 $+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$ 。电子的能级仅决定于主量子数 n , 波函数 $\psi_n l_m$ 的径向分布 $R(r)$ 决定于 n 和方位量子数 l 。 θ 方向的分布 $\Theta(\theta)$ 决定于 l 和磁量子数 m 。 ϕ 方向的分布 $\Phi(\phi)$ 决定于 m 。

现在, 以主量子数 $n = 1, 2$, 方位量子数 $l = 0, 1$ 的情况展示出氢原子 ($Z = 1$) 的电子波函数, 如表 0-1 所示。 $l = 0$ 的 s 波函数是球对称的, 而 $l = 1$ 的 p 波函数使电子集中在特定方向, 成为有方向性的对称分布, 至于 $l = 2, l = 3$ 的 d, f 波函数则更加强了集中在特定方向的倾向。

表0-1 s 及 p 的电子波函数

n	l	m	$E_n(\text{eV})$	ψ_{nlm}
1	0	0	-13.6	e^{-ar}
2	0	0	-3.4	$(1 - ar)e^{-ar}$
3	1	0	-3.4	$re^{-ar} \cos \theta$
4	1	± 1	-3.4	$re^{-ar} \sin \theta e^{\pm \frac{1}{2} \psi}$

(五) 原子内电子的排布

除氢原子外, 其它原子都有两个以上的电子, 电子间相互作用也要影响电子的运动状态。在多电子的原子中, 电子的排布是分层次的, 这种电子的层次排布称为电子壳层。由主量子数来区别的壳层, 称为主壳层, $n = 1$ 的壳层称为 K 壳层, $n = 2$ 的壳层称为 L 壳层, 依次有

M 、 N 、 O 壳层。在每一主壳层上，对应于 $l = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$ 又可分为 s 、 p 、 d 、 f 、 g 分壳层。

壳层的主量子数 n 越小，原子能级越低。由于原子中的电子只能处于一系列特定的运动状态，因此在每一主壳层上就只能容纳一定数量的电子。电子排布一般要服从三个规则。

1. 泡利 (Pauli) 不相容原理

1925 年泡利根据实验指明，在同一个原子中，不可能有四个量子数完全相同的（即运动状态完全相同的）两个电子。也就是说，在同一个原子中处于完全相同运动状态的电子是不相容的，这个规律称为不相容原理。

根据这个原理，在原子中四个量子数 n 、 l 、 m_l 、 m_s 完全相同的电子不能多于一个。在有些情况下，具有同样的 n 、 l 、 m_l 的状态下，省略了自旋量子数 m_s ，则可以说，每个状态（或轨道）最多只能包含两个电子，而这两个电子自旋方向必须相反，一个电子 $m_s = \frac{1}{2}$ ，另一个电子 $m_s = -\frac{1}{2}$ 。

当 n 确定后， l 可能变化值为 $0, 1, 2, 3, 4 \dots (n-1)$ ； m_l 可变化值为 $+l \dots, 0, \dots -l$ ； $m_s = \pm \frac{1}{2}$ ，所以在原子中主量子数 n 相同的电子数最多只能有下列数值，

$$\sum_{l=0}^{n-1} [2(2l+1)] = 2 \sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = 2n^2 \quad (0-41)$$

根据公式 (0-41)，可以确定各电子层的电子数：

当 $n = 1$ 时，第一能级最多能容纳 2 个电子； $1s^2 = 2$ ；

当 $n = 2$ 时，第二能级最多能容纳 8 个电子； $2s^2 2p^6$ ；

当 $n = 3$ 时，第三能级最多能容纳 18 个电子； $3s^2 3p^6 3d^10$ 。

2. 能量最低定理

在一般情况下，原子核外的电子是按能级的高低依次排布的。在不违反不相容原理的条件下，在原子系统内，每个电子趋向于占有最低的能级。当原子中电子能量最小时，整个原子的能级最低，这时原子处于稳定状态，即基态。

核外电子总是先排布在能级最低的 ($1s$) 轨道上，然后依次排列在 ($2s$)、($2p$)、($3s$)、($3p$)... 等越来越高的能级轨道上。这个规律称为能量最低原理。根据能量最低原理，原子中电子总是从内层开始向外排布。由于能级主要决定于主量子数 n ，因而最靠近原子核的范围，最容易被电子占据。但是原子能级除了由主量子数 n 决定外，还与其它量子数有关，因此电子排布时不完全按 K 、 L 、 M 等主壳层次序排布，而是按下列次序排布：

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s < 4f \dots$$

同一壳层的电子具有相同的能级，但因有不同的 l 、 m_l ，所以具有不同的轨道和波函数。

对于原子序数较大，含有许多电子的原子，要准确地求出波函数是困难的。因为电子间有各种相互作用，屏蔽效应就是一个重要效应。在电子核附近运动的电子，在原子核与外层电子之间起了部分的屏蔽作用，这就必然要改变量子状态的能级，使电子轨道的能级发生交错现象。这就是电子按图 0-3 分布基本原因。