

高等学校教学用书

无机材料结构基础

鞍山钢铁学院田凤仁 主编

冶金工业出版社

前 言

本书是根据冶金部“八五教材规划”及本门课程的教学大纲编写的。

近二、三十年来，随着科学技术迅速发展，各行各业对各种材料性能提出了新的要求，从而促进了新材料、新技术和新工艺不断发展，特别是近代实验手段的应用，使人们越来越注意到材料的微观结构对其性能和使用效果的影响，并开始步入可能设计制造具有预期性能材料的境域。为适应科学技术的发展，一些院校决定设立“无机材料结构基础”这门课程，按照教学大纲要求，本书主要从原子结构到耐火材料的显微组织结构阐明其结构特征及有关规律。

本书共分七章，第三、六、七章由武汉钢铁学院吴清顺编写，第四、五章由西安冶金建筑学院王庆家编写，鞍山钢铁学院田凤仁编写第一、二章并任全书主编。

本教材承西安冶金建筑学院刘振平，武汉钢铁学院李晓明，天津大学徐明霞审稿，还得到了天津大学沈继耀教授的指导。根据审稿意见编者作了适当修改。

限于编者水平和时间，错误和缺点在所难免，诚恳希望使用本教材的教师、学生及读者提出宝贵意见。

编者

1991. 11.

CA046/09

目 录

绪言	1
第一章 原子结构的量子力学基础	2
第一节 旧量子论及其局限性	2
第二节 微观领域物质运动的特点	5
第三节 薛定谔方程	12
第四节 一维势箱中运动的粒子	15
第五节 氢原子结构	18
第六节 多电子原子结构	36
第二章 原子间的键合	45
第一节 键合类型的一般介绍	45
第二节 分子轨道理论	48
第三节 价键理论	63
第四节 离子晶体结合能	70
第三章 晶体几何基础	75
第一节 晶体内部结构和空间点阵	75
第二节 晶体的宏观对称性	80
第三节 晶体的 32 种点群及分类	84
第四节 14 种布拉维点阵和晶胞	87
第五节 点阵几何元素的表示法	90
第六节 微观对称和空间群	94
第四章 理想晶体结构	101
第一节 决定离子晶体结构的基本因素	101
第二节 离子化合物结合的几个规则	111
第三节 典型离子晶体结构	113
第四节 硅酸盐晶体结构	124
第五节 同质异构现象	141
第五章 晶体的结构缺陷	146
第一节 点缺陷	146
第二节 线缺陷	152
第三节 面缺陷	157
第四节 固溶体	159
第五节 非化学计量化合物	162
第六章 非晶态结构	166
第一节 硅酸盐熔体的结构与性质	166
第二节 玻璃态固体	172
第七章 无机材料的显微组织结构	187
第一节 显微组织结构的一般特征	187
第二节 晶粒	190

第三节	表面及界面结构特征	192
第四节	晶界	192
第五节	耐火材料的典型显微组织结构	194

绪 言

人类利用和研制材料曾成为人类历史进程中一个个辉煌的里程碑。今天，人们已经能根据使用的要求研制出具有各种各样性能的材料来。材料的种类日新月异，变化万千，从一个微型器件，到一项巨大工程，无不有赖于各式各样的材料来发挥它们的特有功能和效用，材料已构成现代科学技术的基础。

这里所指的材料是广义的，它包括金属材料、无机非金属材料和高分子材料三大主要类别。各种材料之所以具有各种不同物理的、化学的、机械的和使用方面的性能，主要是由化学组成、结构状态和加工工艺所决定。在化学组成确定之后，加工工艺则是控制结构的主要手段，材料在使用过程中的性能变化，也是以使用条件（如温度、机械作用、化学环境等）的变化而引起的。

材料科学是研究材料的组成、结构、加工工艺同材料性能以及材料使用之间的相互关系的一门科学。本课程所涉及的材料主要是无机非金属材料，特别是耐火材料。无论什么材料，都存在一个微观结构同宏观表现之间的关系问题，注意到这种关系，并加以科学的利用、设计、制造预期性能的材料，实现预期的使用目的，人们在许多方面已经取得了成功。因此，本课程的主要任务将从材料内部结构的不同层次及类别上来阐述材料的结构特征及其规律。在内容的编排上，首先介绍微观质点运动的普遍规律——量子力学基础知识，讨论原子内电子运动的规律；研究原子如何组成分子或晶体，阐明共价键和离子键的本质；进而阐述理想晶体结构和实际晶体结构中的缺陷；非晶态结构；最后介绍材料的显微结构。学生通过对本课程的学习，对影响无机材料性能的结构因素会获取广泛的知识。

这里所说的结构（或组织结构），系指材料是由哪些更基本的质点（原子或离子等）构成的，它们相互间的作用情况如何？聚结与分布状态怎样？这些情况如何决定着它们的性质。对于有特定物理化学内容及尺度的结构，则相应称为原子结构、分子结构、晶体结构和显微结构等。所谓微观结构，系指原子结构到晶体结构以及结构缺陷等原子分子水平上的构造状况。而材料内部不同晶相、玻璃相及气孔的形态、大小，取向和分布等状况通称显微结构。从作用尺度上，则是用电子显微镜和光学显微镜所能观察到的范围。这些知识是学生总体知识结构的重要组成部分，并将为专业课的学习奠定必要的基础，还将在今后的实际工作中得到更为广泛的应用。

第一章 原子结构的量子力学基础

卢瑟福 (E. Rutherford) 的原子有核模型建立以来, 人们就想到一个问题: 按经典物理学理论, 一个绕核急速旋转的电子, 必定要连续不断地发射出辐射能, 直至电子落入原子核使原子丧失原有的特性为止。而事实却恰恰相反, 各种元素的原子依然客观地稳定存在着。那么, 是什么性质的因素, 使电子能克服核对它的强大吸引作用, 而不被吸入核中去呢?

19 世纪中叶以来, 人们熟知每一种元素的原子都有自己的特征线状光谱。后来玻尔 (N. Bohr) 把原子光谱线与原子中电子的能级联系起来, 提出原子中电子可能取得的能量是按能级分布, 而表现为不连续的量子化特征。

上述事实充分说明, 在原子、分子内电子运动与核运动间的吸引与排斥作用规律与宏观世界确实有本质的差异, 单用经典物理学规律已无法解释, 必须用一种新的力学理论来加以研究, 于是量子力学理论应运而生。

量子力学是描述微观领域粒子运动规律的学说。

第一节 旧量子论及其局限性

1925 年以前的量子力学理论属旧量子论, 它虽然还不能完全正确地反映微观领域粒子的运动规律, 但一些重要结论和某些概念如物理量变化的量子化, 辐射发生的机理, 普朗克常数, 玻尔半径 a_0 及能量常数 R 等在量子力学中仍十分重要。

一、量子论的诞生——黑体辐射和普朗克量子论

众所周知, 所有固体受热都会发射能量, 称热辐射, 这种热辐射实际是一定波长范围的电磁波。一般说来, 物体对外来的热辐射有吸收和反射的双重作用, 如果一个物体能够全部吸收外来辐射而不反射, 就称为黑体。一个内部涂黑的空腔基本上可以看作是黑体。不少物理学家证实, 黑体在热辐射达到平衡时, 辐射能量密度 E 按频率 (或波长) 分布的函数关系, 却不能由经典物理的理论推导出来。

1900 年, 普朗克基于上述事实, 大胆地假设黑体是由带电的谐振子组成, 而且这些带电的谐振子的能量不能连续变化, 只能取一些分立值, 每个谐振子的能量 E 总是某个能‘量子’的整数倍, 而这个能量子的数值 ϵ_0 与谐振子的固有频率 ν_0 成正比, 即

$$\epsilon_0 = h\nu_0 \quad (1-1)$$

式中比例常数 $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}$, 即前述的普朗克常数。这就是说, 某种特定频率的谐振子能够具有的能量只能取一组分立值

$$E = n\epsilon_0 = nh\nu_0 \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

即频率为 ν_0 的谐振子, 其能量可能为 $0, 1h\nu_0, 2h\nu_0, \dots$ 。也就是说谐振子的能量是量子化的, 每一个可能的能量状态为一个量子态, 确定状态能量值的正整数 n 称为量子数。

普朗克从上述基本假设出发, 推导出了完全符合黑体辐射实验规律的表达式, 成功地解释了黑体辐射问题, 特别是这一基本假设提出了物理学上完全崭新的概念——量子、量子化。从此开始了量子论。

二、原子能量的不连续性——氢原子光谱和玻尔的原子结构理论

当原子被火花、电弧、火焰或其它方法激发时，能发射出一系列具有一定波长的光谱线。这些光谱线称为原子（发射）光谱。氢原子是最简单的原子，宇宙中有很大部分是由孤立氢原子构成，因此氢光谱很早就受到人们的重视。图 1-1 为在可见光和接近紫外光区的氢原子光谱。由图可见，氢原子光谱的特点是具有一定波长（或频率）的，不连续的谱

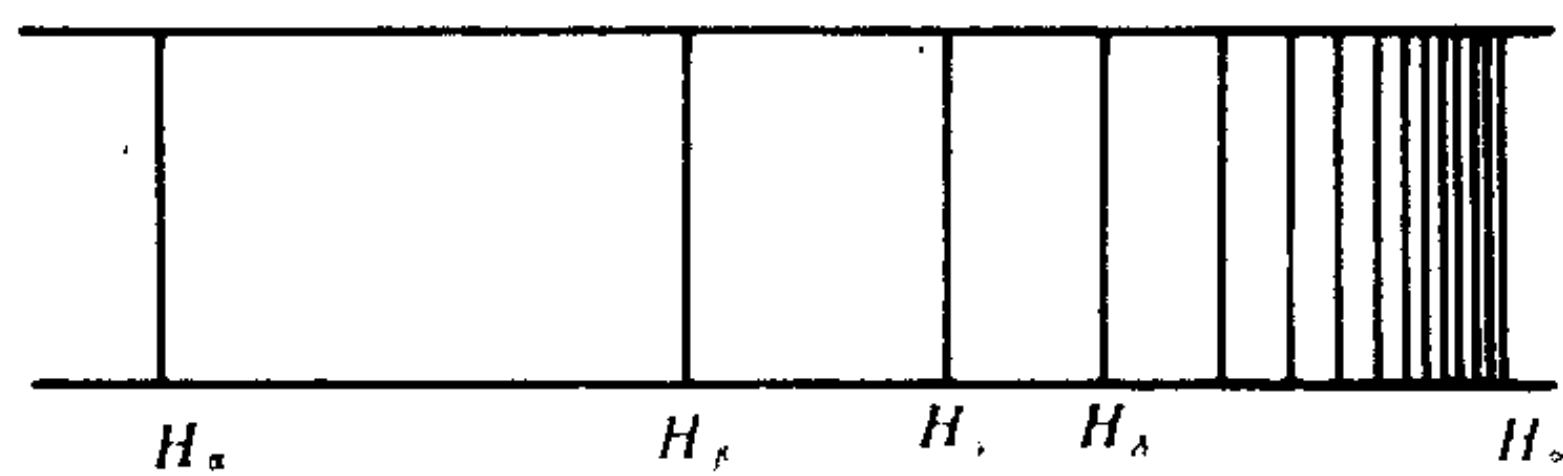


图 1-1 氢原子在可见和近紫外区的发射光谱

线，约在 1885 年巴尔麦（Balmer）就把当时已知的在可见光区的十四条氢谱线归纳成一个经验公式，后又为里德伯（Rydberg）用波数 $\tilde{\nu}$ 表示出来，于是巴尔麦公式可表示为

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = \tilde{R}_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n_2^2} \right), \quad n_2 = 3, 4, 5, \dots \quad (1-2)$$

式中 $\tilde{\nu}$ ——波数，是单位长度（cm）中所包含的波的数目，单位 cm^{-1} ；

λ ——波长；

c ——光速；

$\tilde{R}_H$ ——氢的里德伯常数，其值为 $\tilde{R}_H = 109677.58 \text{ cm}^{-1}$ ，它是由实验归纳得出的。

后来，又在远紫外和红外区发现了许多新的氢谱线，上述公式又推广为

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = \tilde{R}_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (1-3)$$

式中 n_1, n_2 都是正整数，且 $n_2 > n_1$ ，其余符号意义同前。

为了解释上述氢原子光谱的实验结果，1913 年玻尔综合了普朗克的量子论，爱因斯坦（Einstein）的光子说（将在本章第二节介绍）以及卢瑟福的原子有核模型，提出了氢原子量子论的三条基本假设。

(1) 电子在原子中绕核运动是沿着一定半径和具有确定能量的轨道上旋转的，电子在这样的具有确定能量的轨道上旋转就称为处在一定的稳定的状态，简称定态。其中能量最低的定态叫基态，其余的定态叫激发态。原子具有一系列能量不连续的定态。

(2) 只有当电子从一种定态（如 E_2 ）跃迁到另一种定态（如 E_1 ）时，才辐射或吸收一定频率的电磁波，其频率满足于

$$\nu = \frac{1}{h} |E_2 - E_1| \quad (1-4)$$

称为频率规则。式中 E_1, E_2 为能量。

(3) 对应于原子各可能存在的定态，其电子的轨道运动角动量 L_φ 必等于 $h/2\pi$ 的整数倍，即

$$L_\varphi = n \frac{h}{2\pi}, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (1-5)$$

称为玻尔的量子化规则。 n 为量子数。

量子力学中常取 $\frac{h}{2\pi} = \hbar$, 是角动量的玻尔单位, $\hbar = 1.054 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}$

根据上述假设, 玻尔计算了定态的轨道半径及能量, 圆满地解释了氢原子光谱实验结果。

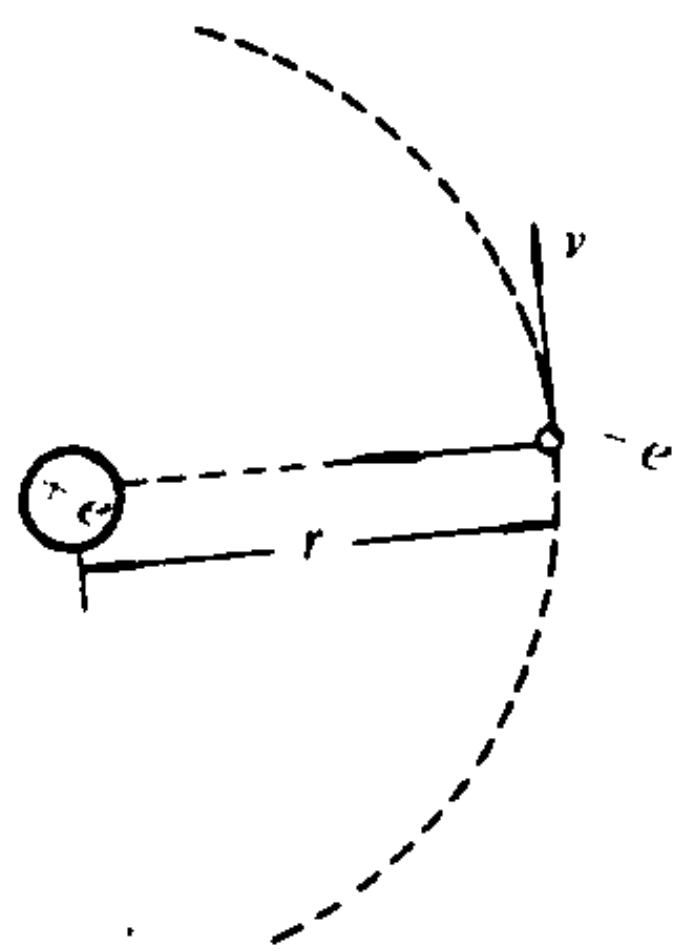


图 1-2 玻尔理论分析
氢原子中电子受力情况

设氢原子中电子在半径为 r 的圆形轨道上绕核运动 (如图 1-2), 在定态时, 电子与核之间的库仑 (Coulomb) 引力 $\frac{e^2}{r^2}$ 应被电子作圆周运动的离心力 $\frac{mv^2}{r}$ 所平衡, 即

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{e^2}{r^2} \quad (1-6)$$

将式 (1-5) $L_\phi = mvr = \frac{nh}{2\pi}$ 平方并代入式 (1-6), 经整理, 得

$$r = \frac{h^2}{4\pi^2 me^2} \cdot n^2 = 0.0529n^2 \text{ (nm)} \quad (1-7)$$

式中 m ——电子质量;

e ——电子电荷。

当 $n=1$ 时, 即得氢原子的最小轨道半径 $r_0 = 0.0529 \text{nm}$ ($r_0 = a_0$), 称为玻尔半径, 是一个重要的基本常数。故有

$$r = a_0 n^2 \quad (1-8)$$

相当于量子数 $n=1, 2, 3, \dots$ 的轨道半径分别等于 $a_0, 4a_0, 9a_0, \dots$ 。

氢原子总能量 E 应为其动能与势能之和, 即

$$E = \frac{1}{2}mv^2 + \left(-\frac{e^2}{r}\right) = -\frac{e^2}{2r}$$

以式 (1-6) 及式 (1-7) 代入即得氢原子的总能量 E

$$E = -\frac{e^2}{2r} = -\frac{2\pi^2 me^4}{h^2 n^2} = -R \cdot \frac{1}{n^2} \quad (1-9)$$

其中 $R = \frac{2\pi^2 me^4}{h^2} = 2.18 \times 10^{-18} \text{J}$

当 $n=1$ 时, $E = -R = -2.18 \times 10^{-18} \text{J}$, 即为氢原子基态能量。相当于量子数 $n=1, 2, 3, \dots$ 诸定态的能量为 $-R, -\frac{R}{4}, -\frac{R}{9}, \dots$ 。

当原子在定态 n_1 和定态 n_2 间跃迁时, 放出或吸收的辐射能, 由玻尔的第二条假设

$$h\nu = E_{n_2} - E_{n_1} = R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

或

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = \frac{R}{hc} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (1-10)$$

对照由实验所得的式 (1-3) 则

$$\tilde{R}_H = \frac{R}{hc} = \frac{2\pi^2 me^4}{h^3 c} = 109737 \text{cm}^{-1}$$

可见, 根据理论计算而得到的里德伯常数 $\tilde{R}_H$ 与实验值所得的 $\tilde{R}_H = 109677.5854 \text{cm}^{-1}$ 基本上是一致的。因此, 由理论推出的式 (1-10) 与实验归纳所得的式 (1-3) 是一致的, 这成功地解释了氢原子光谱的实验结果。说明了玻尔第二条假设的正确性, 即氢原子光谱的产生是电子不同定态间跃迁的结果。

尽管如此，若用玻尔假设来进一步研究氢原子光谱的精细结构和多电子的原子光谱现象，就遇到了无法克服的矛盾。它未从根本上认识微观粒子运动的特征——波粒二象性，特别对其波性——微粒运动的统计性认识不足，因而不能全面反映微观粒子运动规律，故称之为旧的量子理论，有待进一步发展，而这个发展是基于对电子等实物微粒本性的深刻认识。

第二节 微观领域物质运动的特点

对微观领域物质运动基本特征的认识，是从对光的本性认识开始的。

一、光的波粒二象性

关于光的本性，早在 17 世纪末，就有牛顿的微粒说和惠更斯 (Huygens) 的波动说，到了 19 世纪 70 年代，麦克斯韦建立了光的电磁波理论，证明了光本质上也是一种电磁波，不过波长要比一般无线电波短得多，确立了光的波动说理论。

电磁波是用电场强度向量 E 和磁场强度向量 H 来表示的，这两个向量是以相同的位相和相等的振幅在两个相互垂直的平面内振动，它们的传播方向与向量 E 和 H 的方向垂直，如图 1-3 所示。

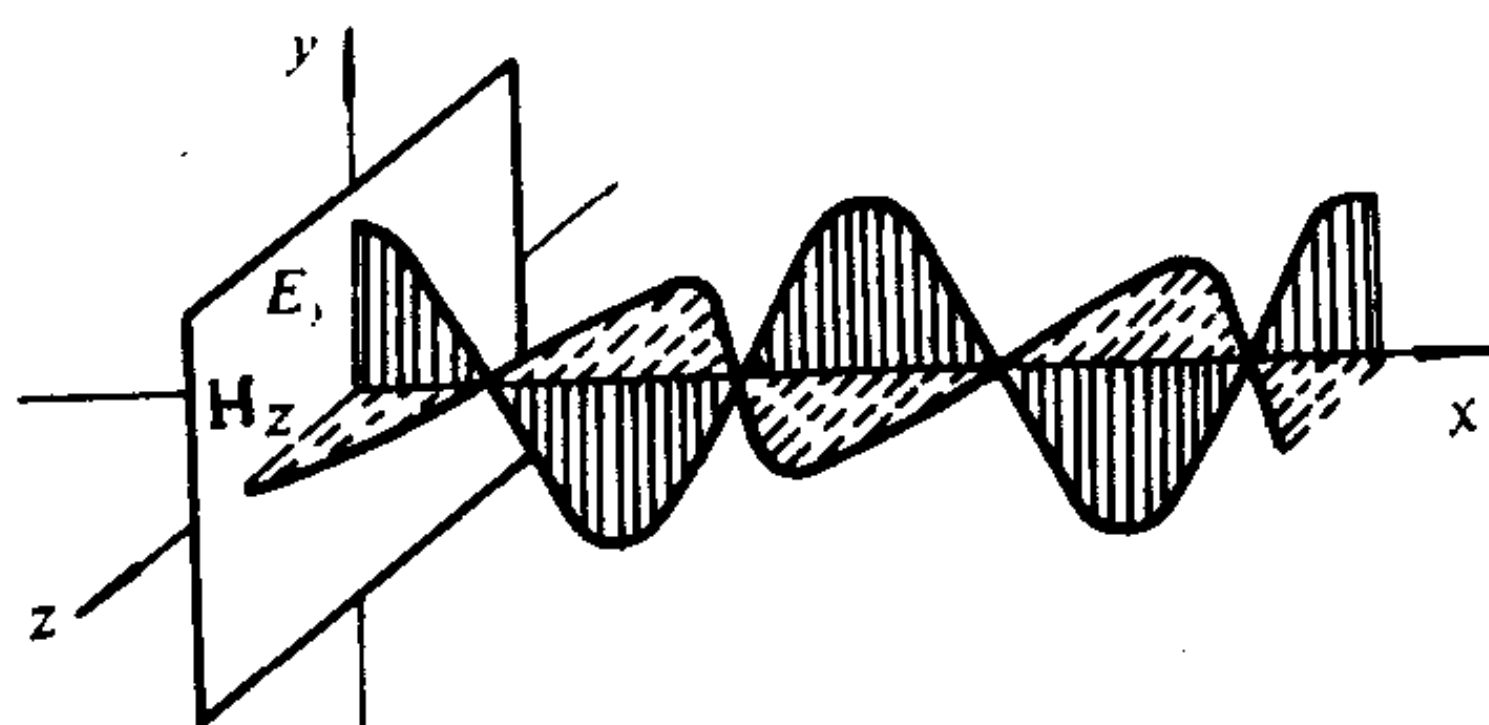


图 1-3 电磁波的传播

对于平行于 x 方向传播的单色光，若它的电场强度 E 和磁场强度 H 都用 ψ 表示，则 ψ 为一简谐平面波，即

$$\psi(x, t) = A \cos 2\pi \left(\frac{x}{\lambda} - \nu t \right) \quad (1-11)$$

式中 A ——振幅；

x ——离波源的距离；

t ——时间；

ψ ——波函数，对电磁波而言即电场强度或磁场强度。

从式 (1-11) 分别求 ψ 对 x 和 t 的二阶偏导，得

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = - \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right)^2 \psi \text{ 和 } \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} = - (2\pi\nu)^2 \psi$$

综合以上二式，则得

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = \frac{1}{\lambda^2 \nu^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} \quad (1-12)$$

这就是一维空间的波动方程。在一般情况下，若 ψ 沿三维空间传播，则 ψ 服从下列波动方程

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} \quad (1-13)$$

式中 c 是光在真空中的传播速度。显然简谐平面波 ψ 式 (1-11) 是该波动方程一个最简单的解。

此外, 电磁学还证明电磁波在传播时, 伴随有能量的传递。在真空中单位体积中的电场能和磁场能分别为 $E^2/8\pi$ 和 $H^2/8\pi$ 。因此电磁波在真空中的总能量密度 W 为

$$W = \frac{1}{8\pi} (E^2 + H^2) \quad (1-14)$$

式中 E 和 H 分别表示电场强度和磁场强度。若将 E 和 H 以 ψ 表示, 则

$$W = \frac{|\psi|^2}{4\pi} \quad (1-15)$$

所以能量密度和 ψ^2 成正比, 因而也和振幅 A^2 成正比。光的电磁理论可以说明一系列光学现象。然而到了 19 世纪末, 又发现了光的波动说无法解释的光电效应现象。

所谓光电效应就是一些金属如钠、铯、锌、镉等及它们的氧化物, 在光的照射下会从表面发射出电子的现象。图 1-4 是光电效应原理简图。紫外线或可见光可经过石英窗照射到金属片 A 上, A 经过电池组 E , 灵敏电流计 G 与另一电极 B 相连, 因为 A 与 B 被封闭在高真空内, 而通常电池组的电压又不是很高的, 因此在不受光照射时, A 与 B 之间不可能有电流通过。但若有适当频率的光通过石英窗照射到 A 上时, 金属 A 即发射出电子。因 B 是正极, 电子被 B 吸收, 形成电流, 检流计 G 的指针发生偏转。光电效应实验得出以下三条规律

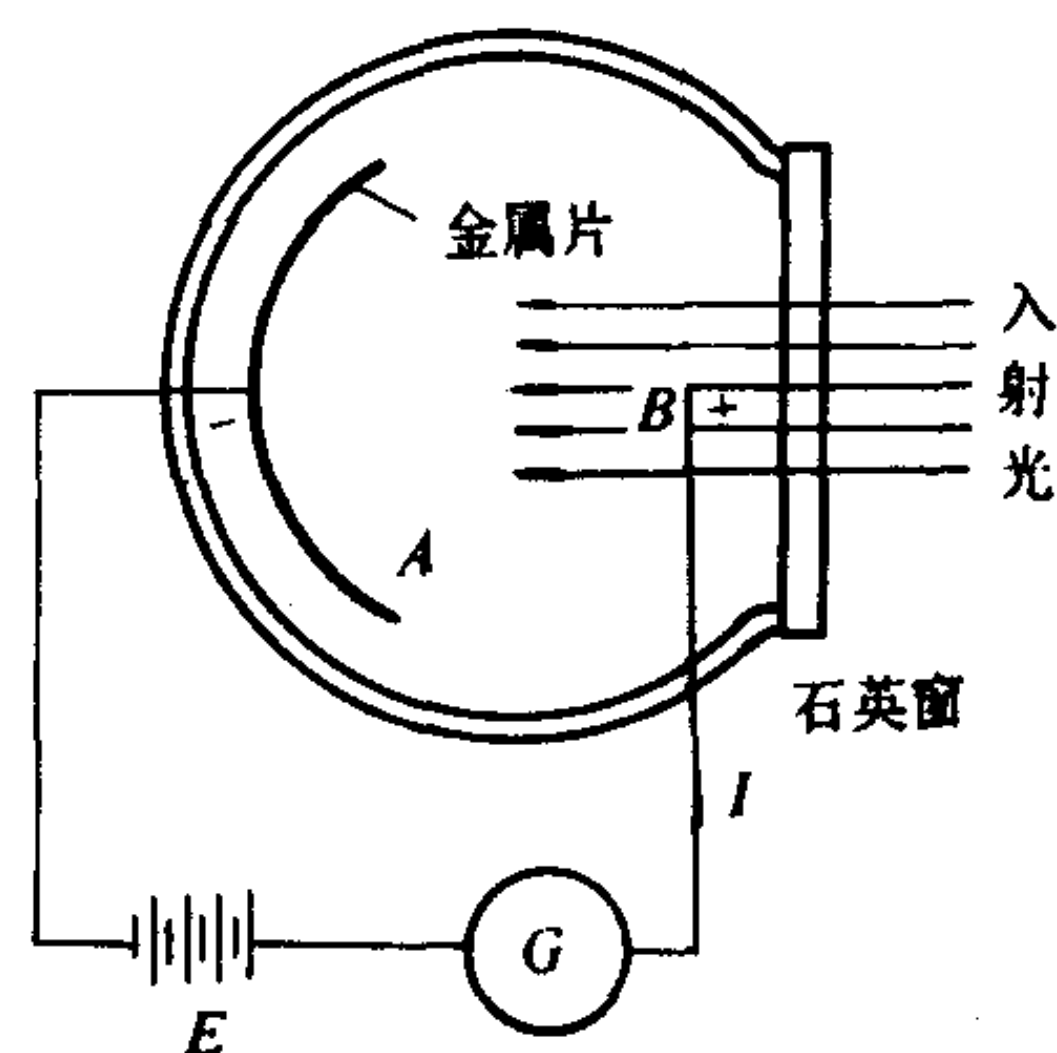


图 1-4 光电效应示意图

(1) 用作阴极的各种金属都存在一个固有的频率 ν_0 , 称作临阈频率, 只有当入射光的频率 ν 大于 ν_0 时, 才有光电流产生。如铯的临阈频率为 $4.545 \times 10^{14} \text{s}^{-1}$ 。若 ν 小于 ν_0 时, 无论入射光强度多大, 照射时间多长, 都不会产生光电流;

(2) 光电效应产生的电子 (常称为光电子) 的动能随入射光的频率增大而增大, 但与入射光的强度无关;

(3) 光电流 (单位时间内被发射的光电子数目) 的大小与入射光的强度成正比。

上述实验规律, 用波动说是无法解释的。因为按波动说光的频率只与光的颜色有关, 光的能量应与光的强度有关, 与振幅的平方成正比, 与光的频率无关; 光电子的动能也应随光的强度增大而增大。而这些都与上述实验结果不一致。

为了解释光电效应现象, 爱因斯坦 1905 年提出了著名的光子学说, 其要点如下

(1) 光的能量不是连续变化的, 而是量子化的。每一种频率的光的能量都有一最小单位, 称为光量子或光子, 用 ϵ_0 表示。光的能量只能是 ϵ_0 的整数倍。 ϵ_0 与光的频率 ν 成正比, 比例系数就是普朗克常数 h , 即

$$\epsilon_0 = h\nu \quad (1-16)$$

(2) 光是一束以光速 c 前进的光子流, 光的强度取决于单位体积中光子数目, 亦即光子密度 ρ 。若在空间某点附近 $\Delta\tau$ 体积元内的光子数目为 ΔN , 则光子密度定义为

$$\rho = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta N}{\Delta c} = \frac{dN}{dc} \quad (1-17)$$

(3) 光子不但有能量 ϵ_0 ，而且还有质量 m ，按照相对论质能联系定律 $\epsilon_0 = mc^2$ ，代入式 (1-16) 中则得

$$m = \frac{h\nu}{c^2} = \frac{h}{\lambda c} \quad (1-18)$$

可见不同频率或波长的光具有不同的质量。按照相对论力学，物体的质量 m 和它的运动速度 v 有着如下关系

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2}}$$

此处 m_0 为物体的静止质量。对于光子来说， $v=c$ ，所以 m_0 必为零，即光子的静止质量为零。

(4) 既然光子有质量，就必有动量 P ，并由式 (1-18) 得

$$P = mc = \frac{h}{\lambda} \quad (1-19)$$

光子与电子碰撞时，服从能量守恒和动量守恒定律。

爱因斯坦光子说能成功地解释光电效应的实验结果。因为当光照射到金属表面，金属中的自由电子从入射光吸收一个光子的能量 $h\nu$ 时，一部分消耗于电子从金属表面逸出时所需要的逸出功 A_0 ，另一部分转换为光电子的动能，按照能量守恒定律

$$h\nu = \frac{1}{2}mv^2 + A_0$$

或

$$\frac{1}{2}mv^2 = h\nu - A_0 = h\nu - h\nu_0 = h(\nu - \nu_0)$$

式中的 m 为电子质量， v 是电子逸出金属表面后的速度。由此可见，当 ν 大于 ν_0 时，能产生光电子，而当 ν 小于 ν_0 时，则不能产生光电子，显然光电子的动能随入射光的频率增大而增大。 $A_0 = h\nu_0$ ，因此 ν_0 就是金属的临阈频率。又因为光的强度是单位体积中光子数目，每一个被吸收的光子（其 $\nu > \nu_0$ ）可产生一个光电子，所以光子数目愈大，产生的光电子数目愈多，光电流与入射光的强度成正比。显然光子说是光的微粒说。

综上所述，我们看到凡是与光传播有关的现象都要用波动说来解释，而凡是光与实物相互作用的现象又必须用微粒说来解释。那么究竟应该怎样来认识光的本性？按形而上学非此即彼的观点，光是波动就不是微粒，若是微粒就不是波动，就无法认识光的本质。按照辩证唯物主义的观点，自然界一切事物都包含着矛盾，矛盾的双方互相排斥又相互联系，并在一定条件下互相转化。光的连续的波动性和不连续的微粒性正是矛盾的双方，共处于统一体中，这突出地反映在 $\epsilon_0 = h\nu$ ， $P = \frac{h}{\lambda}$ 和后面将要讲到的 $\rho = |\psi|^2$ 这三个重要公式之中。三个公式的右边分别是光子的频率、波长和波函数，集中表征了光的波动性特征；三个公式的左边分别是光的能量、动量和光子密度，集中体现了光的微粒性特征。这就是，在与光的传播有关的现象中，光的波动性比较突出，成为矛盾的主要方面；而在光与实物相互作用时，光的微粒性比较突出，上升为矛盾的主要方面。可见光的波动性与微粒性这一对矛盾的双方之间，既相联系又互相排斥，并在一定条件下互相转化，这就构成了矛盾的对

立统一。此为光的辩证唯物主义认识，光的本质——波粒二象性。

二、实物粒子的波粒二象性

1. 德布罗意 (de Broglie) 假说 在光的波粒二象性启发下，1924 年德布罗意大胆地提出了实物粒子（静止质量不为零的电子、中子、质子和原子等）也具有波动性的假说，认为二象性并不是一种特殊的光学现象，而是在微观世界中具有普遍意义的。他指出：“几个世纪以来，在光学方面，人们过于重视波动的研究方法，而过于忽视粒子的研究方法；在实物的理论方面，是否犯了相反的错误呢？是否我们过多地围绕着粒子的图象作思考，却过分地忽视了波的图象？”从这样的思想出发，他认为联系光的波粒二象性的式 (1-16) 和式 (1-19) 也适用于电子等实物粒子，即

$$\epsilon = h\nu \quad (1-20)$$

$$P = \frac{h}{\lambda} \quad (1-21)$$

式中 ϵ , P 分别表示实物粒子的能量和动量； ν , λ 分别为实物粒子的频率和波长。

由于质量为 m ，速度为 v 的实物粒子的动量 $P = mv$ ，所以又可以得到

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{P} \quad (1-22)$$

式 (1-22) 称为德布罗意关系式。由此式所得波长称为质量为 m 速度为 v 的实物粒子的德布罗意波长。这种实物粒子的波称为德布罗意波或物质波。后来，戴维逊 (Davisson) —— 革末 (Germer) 通过电子衍射实验证实了德布罗意假说。

图 1-5 是电子衍射示意图。电子射线从发生器 A 以一定速度射出，穿过晶体粉末 B 射到屏 C 上，在屏上得到与光的衍射相同的一系列明暗交替的同心环纹，这充分说明电子具有波动性。以后又发现质子，中子，原子和分子射线都有衍射现象，而且都符合德布罗意关系式，这就说明了德布罗意关于实物粒子具有波动性的假说是正确的，波粒二象性是微观世界的普遍规律。

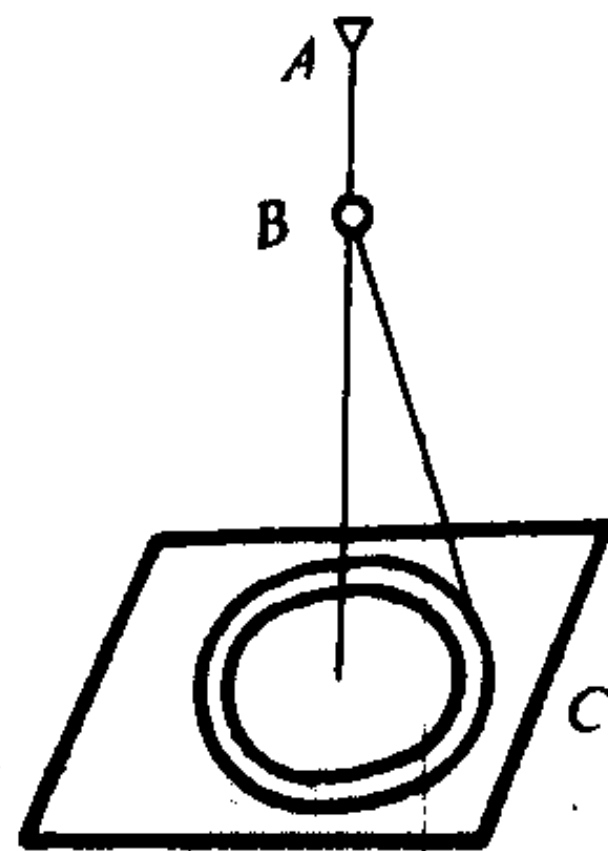


图 1-5 电子衍射示意图

2. 德布罗意物质波的表达式 由于沿 x 方向以一定速度运动的自由粒子流所产生的衍射图样，和平行于 x 方向传播的单色光的衍射图样相似，因此可将二者进行类比，认为这种自由实物粒子流的德布罗意波和平面单色光波相似。

由波动学理论知道，一个沿 x 方向传播的平面单色光波可表示为

$$\psi = A \cos 2\pi \left(\frac{x}{\lambda} - \nu t \right) \quad (1-23)$$

或

$$\psi = A e^{i2\pi \left(\frac{x}{\lambda} - \nu t \right)} \quad (1-24)$$

对于实物粒子波，由于物理意义的要求，我们用式 (1-24) 形式表达。再按德布罗意假设， $\lambda = \frac{h}{P}$ ， $\nu = \frac{E}{h}$ 代入式 (1-24) 中，得自由实物粒子德布罗意波函数的表达式为

$$\psi = A e^{i \frac{2\pi}{h} (xP - Et)} \quad (1-25)$$

式中 x ——自由粒子的位置；

ψ ——称为德布罗意波函数，简称波函数，用来描述微观粒子的运动状态。

3. 波函数的物理意义 电子衍射实验无可争辩地证明了电子这类实物微粒的运动确实具有波动性，且它的运动状态可用德布罗意波函数 ψ 来描述。那么，如何来理解 ψ 的物理意义呢？首先让我们对照光波的意义来看，对于沿 x 方向传播的单色光，式 (1-11) 的 ψ 是表示电场强度和磁场强度，从光的波性看，能量密度 $W = \frac{|\psi|^2}{4\pi}$ ；而从光的微粒性看，能量密度 W 应等于光子密度与光子能量之积，即

$$W = \rho h\nu \quad (1-26)$$

联系式 (1-15) 和式 (1-26)，可见 ρ 与 $|\psi|^2$ 之间应有比例关系，即

$$\rho \propto |\psi|^2 \text{ 或 } \rho = K |\psi|^2$$

为便于理解，先将常数 K 吸收到 ψ 里面去（根据波函数乘上一个常数后所描述的状态不变的性质见后），即

$$\rho = |\psi|^2 \quad (1-27)$$

由此可见， $|\psi|^2$ 表示光子密度，即单位体积中光子的数目。（顺便说明， $|\psi|$ 称为 ψ 的绝对值，也叫 ψ 的模。由于一般波函数可能是复函数，故常取 $|\psi|^2 = \psi^* \cdot \psi$ ， ψ^* 是 ψ 的复共轭函数，这样可使 $|\psi|^2$ 为正的实函数，这是密度含义所需要的）。

波函数模的平方 $|\psi|^2$ 表示光子密度。对于实物粒子波函数 ψ ，虽然不存在象光那样的电场强度和磁场强度的物理意义，但由于实物粒子射线可以产生和光相似的衍射图样，因此经类比可以用物质波波函数模的平方 $|\psi|^2$ 表示实物粒子密度，如电子射线的 $|\psi|^2$ 可以表示电子密度。电子密度的定义和光子密度相似。

$$\rho = \lim_{\Delta\tau \rightarrow 0} \frac{\Delta N}{\Delta\tau} = \frac{dN}{d\tau} = |\psi|^2$$

故

$$dN = |\psi|^2 d\tau \quad (1-28)$$

这表示在空间某点附近的体积元 $d\tau$ 内的电子数目 dN 等于该点的电子密度 $|\psi|^2$ 与体积元 $d\tau$ 的乘积。于是电子的总数为

$$N = \int dN = \int |\psi|^2 d\tau \quad (1-29)$$

式中积分对全部空间范围内进行。

以上讨论的是含有大量电子的情况。那么对于一个电子来说， $|\psi|^2$ 有什么物理意义呢？从电子衍射实验出发，当电子流强度很大时，人们可以在较短时间内得到一个衍射环的完整图形。但若电子流强度很小，小到电子近乎一个一个通过晶体发生衍射，这样屏上就会出现一个个衍射斑点，显示出电子的微粒性，每个电子在屏上的衍射斑点位置是无法预测的，开始似乎毫无规则，但经过足够长时间，随着衍射斑点数目的增多，在屏上的分布就逐渐显示出规律性，呈现规则的衍射图样，显示出电子的波动性。故电子衍射实验所揭示的电子的波动性是许多相互独立的在完全相同情况下电子运动的统计结果，或者说是一个电子在许多次相同实验中的统计结果。即波动性乃是和微粒行为的统计规律相联系，波函数乃是微粒运动具有统计规律的反映。它的结果，一定是在衍射强度大的地方，电子出现的机会多，在衍射强度小的地方，电子出现的机会少。那么，既然 dN 表示空间某点附近体积元 $d\tau$ 内的电子数，在 N 个电子中有 dN 个落在 $d\tau$ 内，如 100 个电子中有 1 个落在 $d\tau$ 内，由于电子都是等同的，也可以看作是 1 个电子作 100 次实验的结果，每次实验中电子落在 $d\tau$ 内的几率为 $\frac{1}{100}$ 。若设每个电子落在 $d\tau$ 内的几率为 $d\rho$ ，则

$$d\rho = \frac{dN}{N}$$

当 1 个电子时, $N=1$, 则

$$d\rho = dN = |\psi|^2 d\tau$$

可见对于 1 个电子而言, $|\psi|^2 d\tau$ 表示发现该电子在空间某点附近 $d\tau$ 内的几率。而

$$|\psi|^2 = \frac{d\rho}{d\tau} \quad (1-30)$$

称为几率密度。对 1 个电子而言, $|\psi|^2$ 表示电子在该点的几率密度。这就是德布罗意波的统计意义。把单电子的 $|\psi|^2$ 看作是几率密度的解释是玻恩 (Born) 首先提出的, 因此德布罗意波又称为几率波。可见, 物质波波函数不象光波波函数那样本身就代表电场强度和磁场强度, 更不能理解为是表示波浪式前进的微粒流, 它的物理意义要通过 $|\psi|^2$ 来理解, 就是电子运动时, 它在空间不同区域出现的几率, 是受其波动性所控制的。

4. 波函数的性质 基于用波函数 ψ 可以完满地来描述具有统计规律的物质波的状态, 又通过它的平方来代表体系几率密度分布的性质, 所以我们不难理解波函数应具有下列性质:

(1) 合理波函数的条件, 也称波函数的标准化条件。

1) ψ 必须是连续的: 因为粒子在空间各处出现的几率是连续变化的, 且在某点上几率的值应为一个确定的值, 故 ψ 本身以及 ψ 随坐标的变化都应是坐标的连续函数;

2) ψ 必须是单值的: 因为 $|\psi|^2$ 表示几率密度, 实物微粒在 $d\tau$ 内出现的几率 $|\psi|^2 d\tau$ 应该只有一个值, 而不能同时取几个值;

3) ψ 必须是有限的: 指在全空间内, 任一点波函数 ψ 的值必须是有限的, 否则就会得出, 由 $|\psi|^2$ 所代表的某点附近 $d\tau$ 内, 粒子出现的几率为无限大的不可思议的结果。这个限制条件实际是 ψ 必须是平方可积的。

(2) $c\psi$ 与 ψ 描述同一状态 (c 为常数)。既然 $|\psi|^2$ 是代表粒子在空间某点附近出现的几率密度, 所以起决定作用的是 $|\psi|^2$ 在空间不同点的比值, 而不是各点 ψ 的绝对值大小。因为本来几率就是一个相对概念。例如对 ψ 态来说, 在 $x=x_a$ 时, 几率密度为 $|\psi(x_a, t)|^2$, 而在 $x=x_b$ 时, 几率密度为 $|\psi(x_b, t)|^2$; 对于 $c\psi$ 态来说, 在 $x=x_a$ 时, 几率密度为 $c^2 |\psi(x_a, t)|^2$, 在 $x=x_b$ 时, 几率密度为 $c^2 |\psi(x_b, t)|^2$ 。故不论是 ψ 态还是 $c\psi$ 态, 在 x_a 和 x_b 粒子出现的相对几率均为 $|\psi(x_a, t)|^2 / |\psi(x_b, t)|^2$ 。因此我们说 $c\psi$ 与 ψ 实际是描述同一状态。

(3) 满足归一化条件。既然 $|\psi|^2$ 表示粒子在空间某点附近 $d\tau$ 内的几率密度, 那么在全空间内找到一个粒子的几率恒等于 1, 否则就失去了讨论的意义了, 即

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi|^2 d\tau = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \cdot \psi d\tau = 1 \quad (1-31)$$

称满足式 (1-31) 的 ψ 为归一化了的波函数, 它的物理意义是很显然的。

对于任意一个波函数, 都可将其归一化。如在波函数合理解条件已要求波函数是有限的, 平方可积的, 即

$$\int |\psi|^2 d\tau = \int \psi^* \psi d\tau = \text{常数} = K$$

利用下面变换就可使其归一化。令 $\psi' = \frac{1}{\sqrt{K}}\psi$, 则

$$\int K\psi'^* \cdot \psi' d\tau = K$$

故

$$\int \psi'^* \cdot \psi' d\tau = \int |\psi'|^2 d\tau = 1$$

常数 $\frac{1}{\sqrt{K}}$ 称为归一化因子或归一化常数。归一化后波函数模的平方则为几率密度。

(4) 态迭加原理。众所周知, 经典波动力学中波动具有可迭加性, 物质波同样具有可迭加性, 服从态迭加原理。如果 ψ_1 和 ψ_2 是粒子的两个可能状态, 那么粒子的另外一个可能状态可用 ψ_1 和 ψ_2 的线性组合所得的波函数 ψ 来描述, 即

$$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 \quad (1-32)$$

式中 c_1 和 c_2 为相应于 ψ_1 和 ψ_2 的组合系数。而且几个能量相同的状态线性迭加后, 所得的状态仍具有相同的能量。态迭加原理可以帮助我们理解一些状态变换问题, 后面将会遇到。

三、海森堡 (Heisenberg) 测不准原理

测不准原理是微观粒子兼具波粒二象性的必然结果。在经典力学中, 对宏观物体的运动状态, 常常用它在任一瞬间, 同时有确定的坐标, 速度或动量来描述。而实物微观粒子的运动兼具波动性, 且这种波动性与其微粒性又有密切的联系, 所以, 可以料想, 它往往不能同时具有确定的位置和确定的动量。

由式 (1-25), 对于一个由确定动量 P 和能量 E 的自由粒子, 它的波函数是

$$\psi = Ae^{i\frac{2\pi}{h}(xP-Et)}$$

取其共轭复数

$$\psi^* = Ae^{-i\frac{2\pi}{h}(xP-Et)}$$

可得

$$|\psi|^2 = \psi^* \cdot \psi = A^2$$

因为 A^2 是常数, 它与时间及空间无关。这就是说在任何时候, 在空间任意一点粒子出现的几率是一样的。也可以说, 我们不能确定粒子的位置。即是说对于微观粒子, 当它具有确定的动量时, 它的位置就完全不确定了。1927 年海森堡提出: 对于微观粒子, 虽然位置与动量可以单独地要求无限精确, 但是粒子的波动性对两个量的同时确定要有如下限制, 即

$$\Delta x \cdot \Delta P_x \geq h \quad (1-33)$$

式中 Δx 和 ΔP_x 表示一维情况下, 位置与动量的不确定度。这就是著名的测不准原理。

式 (1-33) 的意义是: 具有波性的微观粒子, 不能同时有确定的坐标位置和动量, 当它的某个坐标位置被确定得愈精确, 则其相应的动量就愈不确定, 反之亦然。而两个量的不确定程度的乘积, 约为普朗克常数 h 的数量级。总之, 微观粒子不象宏观物体那样能同时准确地确定其位置和动量。这就是将经典力学描述宏观物体的概念用到微观粒子上时所带来的限制。

应该指出, 从测不准原理的定量关系可以看出, 对于宏观物体, 它所可能引起位置和动量的不确定的数量级实在太小了, 以至可以忽略不计, 故可认为宏观物体的运动同时有确定的位置和动量, h 实际上可以当作零看待, 波性不明显, 因而服从经典力学的规律。这样说测不准关系式实际上也适用于宏观物体, 只不过这时位置的不确定量和动量的不确定量小到没有实际意义而已。

例如,质量为 50g 的子弹,运动速度为 $300\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$,如果速度的不确定程度为其原来运动速度的 0.001%,则其位置的不确定程度

$$\Delta x \approx \frac{h}{m\Delta v} = \frac{6.6 \times 10^{-34}}{5 \times 10^{-2} \times 10^{-5} \times 3 \times 10^2} = 4.4 \times 10^{-30} \text{m}$$

这个结果远在位置测量的精度之外,测不准关系显然实际上不起作用。宏观领域中 h 是可以忽略不计的。

可是若对于同样速度和速度不确定量的电子来说,由于电子的质量只有 $9.1 \times 10^{-31} \text{kg}$,小到几乎与 h 差不多,所以 h 就是一个不可忽视的数量。

$$\Delta x \approx \frac{h}{m \cdot \Delta v} = \frac{6.6 \times 10^{-34}}{9.1 \times 10^{-31} \times 10^{-5} \times 3 \times 10^2} = 0.24 \text{m}$$

就原子、分子中的电子而言,原子、分子本身大小范围也只在 10^{-10} 米数量级,所以超出 10^{-10}m 来谈原子、分子中的电子运动位置也就毫无意义了。而且按照题中所给的准确程度,若确定电子的位置也是不可能的。显然这时位置的不确定程度也就不允许被忽视了。

测不准关系说明了,对于电子等实物粒子,不能简单地看成为一种经典质点。当其固有的波动性起显著作用时,就不可能同时忽视其位置和动量方面的不确定性,而认为它们是按照一个“轨道”运动。这时,它表现有微观世界内特有的规律性,我们不可能用经典力学规律去研究其运动。所以说不确定关系,实际上标志着人们对微观粒子运动规律认识的深化。例如,在原子或分子内运动着的电子,由于它被局限在线度为 10^{-10}m 的空间内运动,其动量方面的不确定程度达

$$\Delta P_x \approx \frac{h}{\Delta x} = 6.626 \times 10^{-24} \text{kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$$

其速度方面的不确定程度达

$$\Delta v \approx \frac{\Delta P_x}{m} = \frac{6.626 \times 10^{-24}}{9.11 \times 10^{-31}} = 7.27 \times 10^6 \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$$

显然,它的运动不可能再用固定轨道的概念来描述,而用波函数来描述。这实际上是因为对于微观粒子它的运动波动性在起着重要作用。所以我们说测不准原理是微观粒子兼具波粒二象性的必然结果。

第三节 薛定谔 (Schrödinger) 方程

通常,微粒都是在一定的位势场中做自由运动。例如原子中的电子运动就束缚于原子核的库仑引力场内。因此我们更为关注的是在一定位势场下粒子的运动状态,也就是在一定位势场下微观粒子的波函数。薛定谔所提出的波动方程——薛定谔方程,就是研究这种粒子的运动所遵循的规律。薛定谔方程是量子力学的基本方程。

一、含时薛定谔方程

象所有基本方程一样,微观粒子的运动方程也是客观存在的规律,并不是从理论引证推导的,为了理解规律的必然性,下面着重介绍建立薛定谔方程过程中的思路。

先从自由粒子波函数表达式 (1-25) 出发

$$\psi = A e^{i \frac{2\pi}{h} (xP - Et)}$$

或

$$\psi = A e^{\frac{i}{h} (xP - Et)} \quad (1-34)$$

将 ψ 对 x 求二阶偏微分, 对 t 求偏微分, 得

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = i^2 \frac{P^2}{h^2} A e^{\frac{i}{h}(xP - Et)} = -\frac{P^2}{h^2} \psi \quad (1-35)$$

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{i}{h} E A e^{\frac{i}{h}(xP - Et)} = -\frac{i}{h} E \psi \quad (1-36)$$

粒子在一定的位势场 E_P 作用下的总能量等于粒子的动能和势能之和

$$E = \frac{P^2}{2m} + E_P \quad (1-37)$$

式中 E_P 为势能项, 一般它可以是时间和坐标的函数。将式 (1-37) 两边乘以 ψ 可得

$$E\psi = \frac{P^2}{2m}\psi + E_P\psi \quad (1-38)$$

将式 (1-35) 和式 (1-36) 改写成

$$P^2\psi = -h^2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} \quad (1-39)$$

和

$$E\psi = -\frac{h}{i} \frac{\partial \psi}{\partial t} \quad (1-40)$$

并代入式 (1-38) 中, 得

$$-\frac{h}{i} \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{h^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + E_P\psi \quad (1-41)$$

或

$$ih \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{h^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + E_P\psi \quad (1-42)$$

在三维情况下则为

$$ih \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{h^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi + E_P\psi \quad (1-43)$$

令 $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$, ∇^2 称为拉普拉斯 (Laplace) 算符。所谓算符只是代表一种运算符号。

如 $\frac{d}{dx}$ 就是表示求微分的算符, $\frac{d}{dx} (6x^2 - 2x) = 12x - 2$ 。在量子力学中算符的使用很广泛。

这样式 (1-43) 就可以改写为

$$ih \frac{\partial \psi}{\partial t} = \left[-\frac{h^2}{2m} \nabla^2 + E_P \right] \psi \quad (1-44)$$

式 (1-44) 就是含时薛定谔方程。

由上面的讨论可知, 薛定谔在提出这个波动方程时, 把自由粒子的平面波波函数的表达式推广到受任意力场的一般情况, 写出了在一定位势场下微观粒子的运动所应满足的波动方程。这样的推广没有可能从其它更基本的原理来加以论证, 这样的推广和所得结果正确与否, 只能通过一些实验事实来证实。所以不能把上述看成是薛定谔方程的推导或证明, 而应把薛定谔方程看成是量子力学的一个基本假设。

式 (1-44) 为普遍形式的薛定谔方程, 还称为非定态的薛定谔方程。这时作用在粒子上的力场是随时间 t 变化的。但在化学中大量问题是定态体系, 即作用在粒子上的力场是不随时间改变的, 就是力场以势能 $E_P(x, y, z)$ 表征, 不含时间。以下重点讨论定态薛定谔方程。

二、定态薛定谔方程

定态时, 式 (1-44) 可写成