

普通高等教育机电类规划教材

# 电 介 质 物 理 学

(第 2 版)

西安交通大学 金维芳 主编



机械工业出版社

# 前 言

本书是根据全国高等学校电气绝缘专业教学指导委员会教材编审出版规划关于修订《电介质物理学》教材的精神而编写的。《电介质物理学》试用教材(陈季丹、刘子玉主编,机械工业出版社1982年版)是由本校电气绝缘专业教师根据1979年全国电气绝缘专业教材会议所订的教材编写大纲编写的。该书出版至今已10年有余,在这期间,我们通过教学和科研实践,对教材内容及教学方法的认识有了更进一步地提高,根据教学改革的精神,有必要进行重新编写。本着加强基础理论、突出重点、适当压缩篇幅的原则,调整了部分章节,对原教材各章作了删减及增补。

由于电介质系指在电场作用下能建立极化的一切物质,广义上说来,电介质不仅包括绝缘材料,而且包括各种功能材料,如压电、热释电、光电、铁电等材料,甚至包括金属材料。但电介质中起主要作用的是束缚电荷,而金属的介电性能不涉及束缚电荷,故不列入电介质范畴。电介质材料分布很广,可以有气态、液态或固态,随着科学技术的发展,新的功能材料还会不断出现,电介质涉及的范围将会更广。作为电气绝缘专业的主要专业基础课程教材,本书着重电介质基本电学特性及其物理本质的系统阐述,没能将电介质物理学所涉及的各个方面都列入教材内容。

全书共分五章:电介质物理性能基础、电介质的极化、电介质的损耗、电介质的电导及电介质的击穿。第一章简要介绍电介质物理性能的基础知识,这章内容可集中讲授,亦可分散到有关章节讲授。第二章至第五章分别系统阐述电介质在电场作用下的极化、损耗、电导、击穿的宏观性能及其与物质微观结构联系的基本规律,尽可能地保证电介质在强电场方面理论体系的完整。

本书由西安交通大学绝缘教研室金维芳主编,参加编写的有金维芳、徐传钊、伍学正和刘补生。上海交通大学张和康教授审阅了本书,并提出不少宝贵意见,编者谨致以深切的感谢。

限于我们的水平,书中不妥之处可能不少,敬请读者批评指正。

编 者

1995年12月

# 目 录

## 前言

第一章 电介质物理性能基础 .....	1
第一节 原子结构 .....	1
第二节 量子力学概要 .....	7
第三节 化学键 .....	9
第四节 统计力学概要 .....	11
第五节 晶体结构和晶格缺陷 .....	15
第六节 固体的能带理论 .....	18
第二章 电介质的极化 .....	25
第一节 电介质的分类 .....	25
第二节 电介质的极化 .....	27
第三节 电介质极化的宏观参数及其与微观参数的关系 .....	32
第四节 分子极化率 .....	34
第五节 电介质的有效电场及介电常数 .....	41
第六节 铁电体 .....	58
第三章 电介质的损耗 .....	63
第一节 概述 .....	63
第二节 恒定电场下极化的建立过程和吸收电流 .....	64
第三节 交变电场下电介质的损耗 .....	68
第四节 复介电常数与柯尔-柯尔图 .....	72
第五节 松弛时间的分布 .....	75
第六节 气体电介质的损耗 .....	76
第七节 液体电介质的损耗 .....	77
第八节 固体电介质的损耗 .....	79
第九节 不均匀电介质的界面极化和损耗 .....	82
第十节 电介质在光频范围的色散和吸收 .....	87
第四章 电介质的电导 .....	92
第一节 概述 .....	92
第二节 气体电介质的电导 .....	94
第三节 液体电介质的电导 .....	98
第四节 固体电介质的电导 .....	107
第五节 固体电介质的表面电导 .....	122
第五章 电介质的击穿 .....	125
第一节 概述 .....	125
第二节 气体电介质的击穿 .....	125
第三节 液体电介质的击穿 .....	142
第四节 固体电介质的击穿 .....	148
参考文献 .....	170

# 第一章 电介质物理性能基础

由于电介质的微观结构决定着它的介电性能和导电性能,因此,了解电介质的分子组成、原子结构和电子行为是必要的。分子、原子和电子等微观粒子的个体行为遵从量子力学的规律,而大量粒子的群体表现则遵从统计力学的规律。量子力学和统计力学已成为物性论的两大支柱。此外,作为电介质物理性能的基础,还应该简单介绍固体能带理论,因为能带理论较满意地解释了导体、半导体和绝缘体的差别。

## 第一节 原子结构

### 一、玻尔古典量子论及氢原子模型

1911年卢瑟福(Rutherford)根据 $\alpha$ 粒子的散射实验,提出了原子的核式结构模型:原子的中心有一个很小的核,集中了原子的全部正电荷和几乎全部质量,而带负电的电子在核外空间里绕核旋转。这个学说初步建立了原子结构的正确图景,但与经典的电磁理论相矛盾,因为电子绕核运动是有加速度的,按照经典电动力学,作加速运动的电子会不断地向外辐射能量(电磁波),辐射的频率就等于电子绕核旋转的频率。由于原子不断地向外辐射能量,所以它的能量要逐渐地减少,电子绕核旋转的频率、半径也要逐渐地减小,电子将沿螺旋线轨道落入原子核。这样看来原子应该是不稳定的,而且所有的原子最后都将变成原子核那么大,但事实表明,原子是稳定的,原子半径约为 $10^{-10}\text{m}$ ,而原子核的半径约为 $10^{-15}\text{m}$ 左右。不但如此,随着电子绕核旋转轨道半径的连续减小,电子绕核旋转的频率要连续地改变,因而原子发射的光谱应该是连续光谱。然而事实表明,原子所发射的光谱是分立的谱线,代表一些分立的定值频率的光谱。这些矛盾说明从宏观现象总结出来的经典电磁理论不适合用来解释原子中的微观现象。

玻尔(Bohr)在上述原子核式结构模型的基础上,根据原子光谱的规律和普朗克(Planck)的光量子理论,于1913年对原子结构提出下述三个基本假设,成为原子量子理论的基础(古典量子论)。

(1) 电子绕核运动的所有可能的轨道中,只有电子的动量矩 $p$ 等于 $h/(2\pi)$ 的整数倍的那些轨道运动才是稳定的,即

$$p = \frac{nh}{2\pi} \quad (1-1)$$

式中  $h$ ——普朗克常量,  $h = 6.625 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}$ ;

$n$ ——量子数,  $n = 1, 2, 3, \dots$  整数。

(2) 电子在这些轨道中的任一条轨道上运动时,原子具有一定的能量 $u_n$ ,而不向外辐射能量,这称为稳定运动状态,简称定态。

(3) 只有当电子从一个具有较高能量( $u_j$ )的定态过渡到另一个较低能量( $u_f$ )的定态时,原子才辐射具有一定频率 $\nu$ 的光子,光子的能量为这两个定态能量之差,即

$$h\nu = u_j - u_i \quad (1-2)$$

玻尔根据上述假设,应用经典电磁理论和牛顿力学定量计算了氢原子中电子各条可能轨道的半径及相应的能量。如图 1-1 所示,设氢原子中电子以速度  $v$  绕原子核作半径为  $r$  的圆周运动。在平衡条件下,作用在电子上的库仑引力  $F_e$  和离心力  $F_n$  相等,即

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

式中  $m$ ——电子质量;

$e$ ——电子(或原子核)的电荷;

$\epsilon_0$ ——真空的介电常数,  $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \text{F/m}$ 。

将式(1-3)代入式(1-1),并用  $r_n$  表示  $r$ ,得到电子稳定圆周运动的轨道半径为

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

当  $n=1$  时,  $r_1 = a_0$  为最靠近原子核的半径,对于氢原子,

$$r_1 = a_0 = 0.529 \times 10^{-10} \text{m}$$

这就是氢原子半径的大致尺寸,  $a_0$  称为玻尔半径。

氢原子中,电子的动能为

$$u_k = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r}$$

电子在核电场中的势能为

$$u_p = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

故电子的总能量为

$$u = u_k + u_p = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r} \quad (1-5)$$

可以看出,电子的总能量是负值,这说明电子被原子核所束缚,不能离开原子作自由运动。

将式(1-4)代入式(1-5),可求得电子在第  $n$  个轨道上运动时,电子的总能量为

$$u_n = -\frac{m e^4}{8\epsilon_0 h^2 n^2} \quad (1-6)$$

这就是由玻尔理论导出的氢原子能级公式。可以看出,由于量子数  $n$  为一系列正整数,所以氢原子的能量亦为一系列不连续的值。

图 1-2 所示为氢原子的能级和电子稳定轨道示意图。当  $n=1$  时,  $u_1 = -13.6 \text{eV}$  为原子的最低能级,电子在  $n=1$  的轨道上运动,氢原子处于最低能级状态,称为基态。当  $n > 1$  时,  $u_2$ 、 $u_3$ 、 $u_4$ 、 $\dots$  为原子的较高能级,与之对应的状态称为激发态。量子数增加时,其相邻的电子能级越来越接近。当  $n \rightarrow \infty$  时,  $u_\infty = 0$ ,这时电子不再受原子核的束缚而成为自由电子。对于  $u > 0$  的自由电子,其能量可为任意值,故其能级是连续的。

玻尔把电子绕核运动作为圆运动,索末菲(Sommerfeld)在玻尔基础上加以推广,认为电子绕核有作椭圆运动的可能性。电子的椭圆轨道并不是任意的,索末菲认为对于同一量子数  $n$ ,可以有  $n$  个具有相同能量而有不同短半轴的椭圆轨道(包括圆)。图 1-3 所示为  $n=1$ 、 $n=2$ 、 $n=3$  时可能存在的稳定椭圆轨道。与此对应,索末菲引入副量子数  $l$ ,即当  $n$  为定值时,  $l$  可以

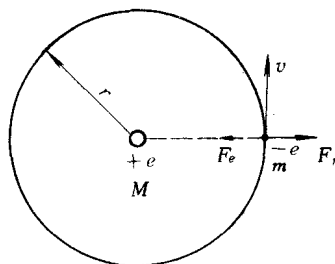


图 1-1 氢原子模型

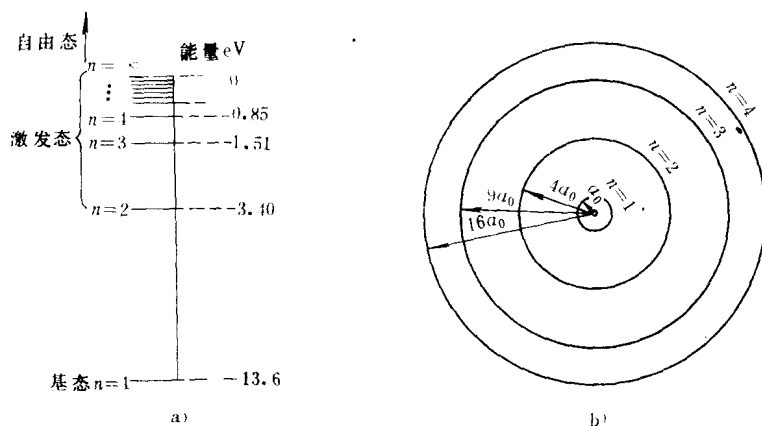


图 1-2 氢原子能级与电子稳定轨道示意图

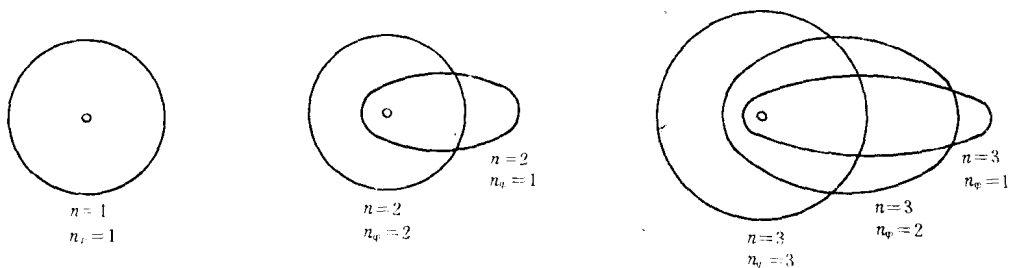


图 1-3 玻尔与索末菲的电子轨道

为下列数值：

$$l=0, 1, 2, \dots, n-1$$

至此，还只是研究了电子在平面内的运动，但是电子是在空间运动的，它应有三个自由度，索末菲考虑了轨道平面在空间的取向问题，认为电子轨道平面在空间的取向也应该是量子化的，即电子轨道平面在空间不能取任意的方位。

从力学中知道，电子绕核作椭圆运动时，其动量矩是守恒的，为一常数，因此动量矩在  $z$  轴上的投影也是一定值。由于动量矩在  $z$  轴上投影的量子化，轨道平面在空间的方位就不是任意的，而只能取一系列不连续的方位。 $z$  轴是任意取的，索末菲认为当原子处于外界磁场中时，应该取外磁场方向为  $z$  轴方向，并用电子轨道平面的磁量子数来确定轨道平面的空间方位。由量子力学的研究，电子动量矩在  $z$  轴上的投影为

$$p_z = m \frac{h}{2\pi}$$

$m$  的可能值为

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

亦即当  $l$  为定值时，动量矩在  $z$  轴上的投影可以有  $2l+1$  个不同的数值。称  $m$  为磁量子数。

为了解释碱金属光谱的双重结构，1925年乌伦贝克等提出电子有绕核的运动，也具有本身的自旋，并假设电子自旋动量矩  $p_s$  在外磁场方向的投影只能取两个数值（或是与外磁场方向相同，或是与外磁场方向相反），即

$$p_x = m_s \frac{h}{2\pi}, \quad m_s = \pm \frac{1}{2}$$

称  $m_s$  为自旋磁量子数，亦简称为自旋量子数。

综上所述，用量子理论描述原子中电子的运动状态，要有四个称为量子数 ( $n, l, m, m_s$ ) 的一组数值。主量子数  $n$  决定电子的能量，副量子数  $l$  决定电子绕核运动的轨道动量矩，磁量子数  $m$  决定轨道动量矩在外磁场方向上的投影，自旋量子数  $m_s$  决定电子自旋动量矩在外磁场方向上的投影。也就是说， $n, l, m, m_s$  这四个量子数可以完全确定一个电子的运动状态。

需要指出，上述古典量子论根据古典物理学引入一组量子数来描述氢原子中电子运动状态，认为电子沿着一定的轨道运动。将量子力学应用于氢原子，可以解得基态氢原子中电子的分布具有球对称性，而且电子可以出现在球壳半径  $r=0$  到  $r=\infty$  区间内任何一个位置，但电子出现几率最大处的球壳半径  $r=r_0=0.529 \times 10^{-10} \text{m}$ ，这也就是玻尔氢原子理论中  $n=1$  所对应的电子轨道半径，即玻尔半径。由此可知，所谓电子运动的轨道，就是电子出现几率最大的地方。为了便于叙述，以下还保留轨道这一概念，但它与宏观粒子的运动轨道有着本质的区别。

## 二、多电子原子中的电子分布

除了氢原子以外，其他原子都有两个以上的电子，电子之间的相互作用也要影响电子的运动状态。在多电子原子中，电子的分布是分层次的，这种电子的层次分布称为电子壳层。由主量子数来区分的壳层称为主壳层， $n=1$  的壳层叫 K 壳层， $n=2$  的壳层叫 L 壳层，依次有 M, N, ... 等壳层。在每一主壳层上，对应于  $l=0, 1, 2, \dots$  又可分为 s, p, d, f, ... 亚壳层，如表 1-1 和表 1-2 所示。

表 1-1 主壳层名称

$n$	1	2	3	4	5
名称	K	L	M	N	O

表 1-2 亚壳层名称

$l$	0	1	2	3	4
名称	s	p	d	f	g

一般说来，壳层的主量子数  $n$  越小，电子能级越低。由于原子中的电子只能处于一系列特定的运动状态，所以在每一主壳层上就只能容纳一定数量的电子。电子分布由下面两个原理来确定。

### (一) 泡利(Pauli)不相容原理

在一个原子中，不可能有两个以上的电子具有完全相同的运动状态。也就是说，任何两个电子不可能有完全相同的一组量子数 ( $n, l, m, m_s$ )。这个原理称为泡利不相容原理。

当  $n$  给定时， $l$  的可能值为  $0, 1, 2, \dots, (n-1)$ ，共有  $n$  个值；当  $l$  给定时， $m$  的可能值为  $-l, -l+1, \dots, 0, \dots, +l$ ，共有  $2l+1$  个值；当  $n, l, m$  都给定时， $m_s$  取  $+\frac{1}{2}$  和  $-\frac{1}{2}$ ，有两个可能的值。所以在  $n$  值为一定的某一主壳层上，允许容纳的电子数最多为

$$Z_n = \sum_{l=0}^{n-1} 2(2l+1) = 2n^2 \quad (1-7)$$

由式(1-7)可得，在  $n=1$  的 K 壳层上，最多容纳 2 个电子，以  $1s^2$  表示；在  $n=2$  的 L 壳层上，最多容纳 8 个电子，其中对应于  $l=0$  的电子有 2 个，以  $2s^2$  表示，对应于  $l=1$  的电子有 6 个，以  $2p^6$  表示，以此类推。表 1-3 为多电子原子中各个壳层所能容纳的电子数。

表 1-3 原子主壳层和亚壳层中最多可能容纳的电子数

$n$	$l$								$Z_n$
		0 s	1 p	2 d	3 f	4 g	5 h	6 i	
1	K	2							2
2	L	2	6						8
3	M	2	6	10					18
4	N	2	6	10	14				32
5	O	2	6	10	14	18			50
6	P	2	6	10	14	18	22		72
7	Q	2	6	10	14	18	22	26	98

## (二) 能量最小原理

在原子系统内，每个电子趋向于占有最低的能级。当原子中电子的能量最小时，整个原子的能量最低，这时原子处于稳定状态，即基态。根据能量最小原理，原子中所有的电子总是从最内层开始向外排列。由于能级主要决定于主量子数  $n$ ，所以一般来说，离核最近的壳层最容易被电子占据。但是原子能级除了由主量子数  $n$  决定以外，还与其他量子数有关。由于随着  $n$  的增大，相邻能级的能量间隔将减小，因此当能量进一步分裂时，会出现  $n$  小的能级的能量比  $n$  大的能级的能量还大的情况，这时电子在没有完全充满主壳层时就进入外侧的主壳层，所以按能量最小原理排列时，电子不完全是按照 K, L, M, ... 等主壳层次序来排列的，而是按 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s, 4f, 5d, 6p, 7s, 5f, 6d, ... (见图 1-4) 次序在各个亚壳层上排列。部分元素中电子分布情况如表 1-4 所示。

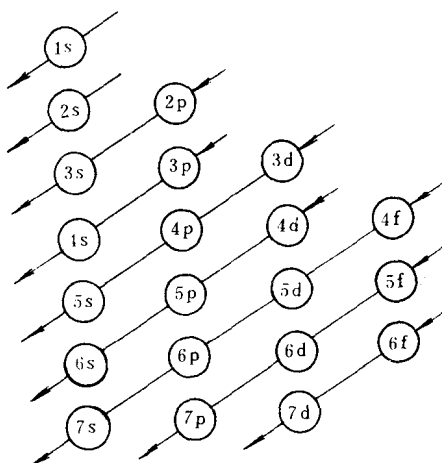


图 1-4 原子中电子填充壳层的次序图

为了说明表 1-4 中所示的电子分布，除了上述两个原理外，还需要知道所谓洪特(hund)规则。洪特从光谱数据总结出一个规律：在等价轨道(p 亚壳层有三个轨道，d 亚壳层有五个轨道，f 亚壳层有七个轨道，均称为等价轨道)上分布的电子将尽可能分占不同的轨道，并且自旋方向相同。这个规律就称为洪特规则。这样的电子分布可使能量最低。

由上所述，可以对元素周期表有更深刻的理解。所谓元素周期表就是元素按原子序数的顺序排列而成的表。元素性质的周期性是由于电子按一定的壳层排列的缘故。同一主壳层中的所有电子具有相同的主量子数。每个周期是由电子填充新的主壳层开始。对照表 1-3 和表 1-4，可见氢(H)和氦(He)的电子处于 K 壳层，构成第一周期。从锂(Li)到氖(Ne)最外层电子排列在 L 壳层上，构成第二周期。以此类推。

一般来说，主量子数为  $n$  的壳层，以  $2n^2$  个电子为全填满状态，这称为闭壳层。这时，电子的全部磁性能、电性能等均互相平衡抵消，故很难受到外部作用。凡由闭壳层组成的惰性



气体(He, Ne, Ar, Kr 等), 其化学性能是极其稳定的。在闭壳层外的最外层轨道上的电子比较容易离开原子, 而与其他原子的电子发生化学结合, 这样的电子称为价电子。例如, 碱金属(Li, Na, K 等)在闭壳层外有一个价电子, 它们很容易失去这个价电子而成为一价正离子, 以形成稳定的闭壳层结构; 与此相反, 卤素元素(F, Cl, Br, I 等)最外层容易获得一个电子而形成一价负离子, 形成稳定的闭壳层结构。

表 1-4 元素中电子的分布(部分元素)

			K	L	M	N	O	P	Q
			1s	2s 2p	3s 3p 3d	4s 4p 4d 4f	5s 5p 5d 5f	6s 6p 6d	7s 7p
1	H	氢	1						
2	He	氦	2						
3	Li	锂	2	1					
4	Be	铍	2	2					
5	B	硼	2	2 1					
6	C	碳	2	2 2					
7	N	氮	2	2 3					
8	O	氧	2	2 4					
9	F	氟	2	2 5					
10	Ne	氖	2	2 6					
11	Na	钠	2	2 6	1				
12	Mg	镁	2	2 6	2				
13	Al	铝	2	2 6	2 1				
14	Si	硅	2	2 6	2 2				
15	P	磷	2	2 6	2 3				
16	S	硫	2	2 6	2 4				
17	Cl	氯	2	2 6	2 5				
18	Ar	氩	2	2 6	2 6				
19	K	钾	2	2 6	2 6	1			
20	Ca	钙	2	2 6	2 6	2			
21	Sc	钪	2	2 6	2 6 1	2			
22	Ti	钛	2	2 6	2 6 2	2			
23	V	钒	2	2 6	2 6 3	2			
24	Cr	铬	2	2 6	2 6 5	1			
25	Mn	锰	2	2 6	2 6 5	2			
26	Fe	铁	2	2 6	2 6 6	2			
27	Co	钴	2	2 6	2 6 7	2			
28	Ni	镍	2	2 6	2 6 8	2			
29	Cu	铜	2	2 6	2 6 10	1			
30	Zn	锌	2	2 6	2 6 10	2			
31	Ga	镓	2	2 6	2 6 10	2 1			
32	Ge	锗	2	2 6	2 6 10	2 2			
33	As	砷	2	2 6	2 6 10	2 3			
34	Se	硒	2	2 6	2 6 10	2 4			
35	Br	溴	2	2 6	2 6 10	2 5			
36	Kr	氪	2	2 6	2 6 10	2 6			

## 第二节 量子力学概要

### 一、波函数的物理意义

与上述古典量子论相比,量子力学是以新的观念出发而建立起来的一种较完善的理论。新的观念首先是由德布罗意(De Broglie)于1924年提出的,他认为不仅光具有波、粒两象性,所有的基本粒子,如电子、质子、中子、原子和分子等也都具有两象性。因这些粒子与光子不同,德布罗意把这些粒子的波称为物质波,也常称为德布罗意波。

德布罗意假设,在整个空间中自由运动的每个粒子都具有一单色平面物质波,这个物质波的频率 $\nu$ 、波长 $\lambda$ 和粒子的能量 $u$ 、动量 $p$ 之间的关系与光波的频率、波长和光子的能量、动量之间的关系完全相同,即

$$u = mc^2 = h\nu \quad (1-8)$$

$$p = mv = h/\lambda \quad (1-9)$$

式中  $m$  —— 物质粒子的质量;

$c$  —— 光速;

$v$  —— 粒子的运动速度;

$h$  —— 普朗克常量;

$\lambda$  —— 相应的物质波的波长。

物质波的传播方向与粒子的动量方向一致。式(1-8)和式(1-9)建立了描写物质微粒的粒子性的物理量( $u$ ,  $p$ )和描写物质微粒波动性的物理量( $\lambda$ ,  $\nu$ )之间的联系。

自由运动粒子的单色平面波可以用下式来描述:

$$\Psi = A \cos\left(t - \frac{r}{v}\right) \quad (1-10)$$

式中  $A$  —— 振幅;

$\omega$  —— 角频率;

$r$  —— 从原点到某一波面的垂直距离;

$v$  —— 波沿着  $r$  方向传播的速度。

由  $v = \lambda\nu$ ,  $\omega = 2\pi\nu$ , 式(1-10)可写成

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

将式(1-8)、式(1-9)代入式(1-11), 可得

$$\Psi = A \cos \frac{2\pi}{h}(ut - pr) \quad (1-12)$$

令  $h/2\pi = \hbar$  称为狄拉克, 则

$$\Psi = A \cos \frac{1}{\hbar}(ut - pr) \quad (1-13)$$

或

$$\Psi = \text{Re} \left\{ A \exp \left[ -\frac{i}{\hbar}(ut - pr) \right] \right\} \quad (1-14)$$

对于更一般的情况, 自由粒子的平面波的复指数形式可写成:

$$\Psi = A \exp \left[ -\frac{i}{\hbar} (ut - pr) \right] \quad (1-15)$$

称为波函数。显然，波函数  $\Psi$  是粒子的空间位置和时间的函数，即

$$\Psi = \Psi(x, y, z, t) \quad (1-16)$$

从波动说观点来看，光强度和振幅的平方 ( $A^2$ ) 成正比，某处光的强度最大，就是该处光的振幅有最大值。但是，从微粒说的观点来看，光的强度最大的地方，入射到该处的光子的数目最多，即光的强度与光子数成正比。这两种观念都能满意地解释光的干涉现象，因此可以认为，空间某处的光子数与该处光波的振幅平方成正比。

电子等微观粒子的粒子性和波动性之间也有上述联系，即粒子分布多的地方，物质波的强度大；而粒子在空间某处数目的多少是和粒子在该处出现的几率成正比的，因此在某一时刻，粒子出现在某体积元  $dV$  中的几率  $dW$  与  $A^2 dV$  成正比，即与该体积元  $dV$  中波函数振幅的平方和体积元的大小的乘积成正比。

由式(1-15)可得  $\Psi$  的共轭复数为

$$\Psi^* = A \exp \left[ \frac{i}{\hbar} (ut - pr) \right] \quad (1-17)$$

于是有

$$\Psi \Psi^* = A^2 \quad (1-18)$$

所以

$$dW = \Psi \Psi^* dV = |\Psi|^2 dV \quad (1-19)$$

而空间某处物质波的强度(振幅的平方)  $|\Psi|^2$  就代表了能够在该处找到这一粒子的几率密度  $\omega$ ，即

$$\omega = dW/dV = |\Psi|^2 \quad (1-20)$$

在任何给定情况下运动的粒子都有一波函数与它相联系，波函数在空间某处的振幅的平方与粒子在该处出现的几率成正比，这就是波函数的统计意义，因此粒子的物质波又称为几率波。若有  $N$  个运动相同的粒子，则  $N |\Psi|^2 dV$  表示在时刻  $t$  能够在  $dV$  中找到的粒子数。

## 二、薛定谔(Schrödinger)方程

式(1-15)可以写成

$$\Psi = A \exp \left\{ -\frac{i}{\hbar} [ut - (xp_x + yp_y + zp_z)] \right\} \quad (1-21)$$

将式(1-21)对时间  $t$  求导，得

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Psi}{\partial t} &= -\frac{i}{\hbar} u A \exp \left\{ -\frac{i}{\hbar} [ut - (xp_x + yp_y + zp_z)] \right\} \\ &= -\frac{i}{\hbar} u \Psi \end{aligned} \quad (1-22)$$

因为粒子的总能量  $u = mv^2/2 + u_p$ ， $u_p$  为势能；又  $p = mv$ 。将它们代入上式，则得

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} \left( \frac{p^2}{2m} + u_p \right) \Psi \quad (1-23)$$

经过运算，可以得到在势力场中，微观粒子波函数应遵循的微分方程为

$$-i \hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \left( \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - u_p \right) \Psi \quad (1-24)$$

式中  $\nabla^2 \equiv \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$

式(1-24)就是著名的薛定谔方程。

式(1-16)可写成

$$\Psi(x, y, z, t) = \Psi(x, y, z) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} ut\right) \quad (1-25)$$

式中  $\Psi(x, y, z)$  为振幅函数,  $\Psi(x, y, z) \equiv A \exp\left[\frac{i}{\hbar}(x p_x + y p_y + z p_z)\right]$ , 它是波函数的一部分, 它只与坐标有关而与时间无关。

将式(1-25)代入式(1-24)则有

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi = (u - u_p) \Psi \quad (1-26)$$

这就是所谓不包含时间的薛定谔方程, 称为薛定谔振幅方程, 或称薛定谔定态方程。

微观粒子的物质波的波函数除了遵循薛定谔方程, 还需要满足其他一些条件。因为  $\Psi\Psi^*$  是代表能在空间各处粒子出现的几率密度, 而在一定时刻空间各处粒子出现的几率应有一定的数值, 不能既为这一数值又为那一数值, 所以  $\Psi$  必须是  $(x, y, z, t)$  的一个单值函数; 此外, 由于  $\iiint_{-\infty}^{+\infty} \Psi\Psi^* dV$  代表在整个空间粒子出现的几率, 应恒等于 1, 即  $\iiint_{-\infty}^{+\infty} \Psi\Psi^* dV = 1$ , 亦称归一化条件。从这归一化条件, 可以推导得到除  $\pm\infty$  的点,  $\Psi$  应为有限、连续, 且其一阶导数也是连续函数。因此, 只有适合薛定谔方程的单值、连续(一阶导数也连续)、有限的函数才是粒子的物质波的波函数。

### 第三节 化学键

如前所述, 原子和离子均是由带正电的原子核和绕核运动的带负电的电子所组成, 原子(或离子)之间有吸引力, 但过于接近时, 它们之间又会产生排斥力, 当这两个力达到平衡时, 就形成了稳定结合分子。

分子中相邻两个或多个原子(或离子)之间主要的相互吸引作用, 将形成化学键。例如水分子中, 邻近的氢与氧原子之间存在着强烈的相互吸引作用, 我们就说氢与氧之间构成化学键。化学键的强度可用键能来表示, 将一摩尔物质的化学键全部析离而分解成气态原子时所需要的能量称为键能, 它的单位是 J/mol。键能越大, 分子越稳定, 一般键能约为几个 eV(电子伏)。

化学键主要有以下几类。

#### 一、离子键

由于原子之间相互作用产生电子的转移, 形成正、负离子, 随后由正、负离子之间的库仑引力的作用而形成的化学键称为离子键。由离子键构成的化合物称离子型化合物, NaCl 就是具有代表性的例子。

一对荷电为  $q$  的异性离子的库仑引力势能为  $-q^2/4\pi\epsilon_0 x$ , 其中  $x$  为两离子间的距离。它们没有因库仑引力的作用而无限靠近乃至重合, 这是因为当它们相接近时, 相互间的闭壳层也相接近, 它们的电子云的排斥力就显著起来; 同时, 当闭壳层重叠时, 电子的屏蔽效应减弱, 原子核之间也产生斥力。离子间的斥力势能以  $b/4\pi\epsilon_0 x^n$  来表示, 其中  $b, n$  为晶格常数。因此, 一对异性离子的相互作用势能为

$$u(x) = -\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 x} + \frac{b}{4\pi\epsilon_0 x^n} \quad (1-27)$$

所得到的相互作用势能在  $x=a$  处出现最小值,  $a$  即为键的核间距离, 如图 1-5 所示。

由于离子的电荷分布呈球形对称, 它在各个方向都可以和相反极性的离子相互吸引, 这就使得离子键没有方向性。离子之间以库仑引力相互作用, 使得每个离子可以同时与几个异性离子作用, 并在空间三个方向延伸下去, 形成一个巨大的离子型晶体, 故离子键的另一个特点是没有饱和性。

要使离子型化合物的晶体熔化或气化, 需用很大的能量来破坏它们之间强烈的吸引力, 所以离子型化合物具有较高的熔点、沸点。

## 二、共价键

相同(或不同的)元素的原子由于价电子对为两原子所共有而形成的化学键叫做共价键。由共价键形成的化合物称共价型化合物, 例如  $\text{Cl}_2$ 、 $\text{HCl}$  等, 见图 1-6。

共价键是由元素的原子中未成对且自旋相反的电子配对而成的键, 因此未成对电子一旦成键之后, 就不能继续成键, 即共价键具有饱和性。此外, 根据量子力学对氢原子的应用所得的解答, 电子出现几率与角度有关, 除了  $s$  态电子云呈球对称分布外, 其他状态的电子云(如  $p$ 、 $d$ 、 $f$ )都具有一定的空间伸展方向, 在形成稳定的共价键时, 除  $s-s$  键没有方向性外,  $s-p$  键或  $p-p$  键等都要沿一定的方向互相作用, 才能达到电子云的最大重叠。因此, 共价键具有方向性。

由共价键构成的物质种类很多, 大致可以分为两类: 一类是分子型物质, 另一类是原子型物质。分子型物质(如  $\text{CH}_4$ 、 $\text{CO}_2$  等)是以共价型分子为基本结构质点, 通过分子间相互作用力而联结起来的。这类共价键物质的固体(或液体)熔化(或气化)时, 分子内的共价键并不破坏, 只是克服分子之间的微弱作用力, 所需的能量很小, 因此这类共价键物质具有较低的熔点和沸点。原子型物质(即原子晶体)的基本结构质点是原子(如金刚石), 原子间的共价键是非常牢固的, 要破坏这种共价键, 需要的能量很大, 所以这类共价键物质具有极高的熔点和沸点。

当氢原子与非金属性强的原子, 如氧(或氟)以共价键结合成  $\text{H}_2\text{O}$ (或  $\text{HF}$ ) 分子时, 由于  $\text{O}$ (或  $\text{F}$ ) 原子对电子的吸引力较  $\text{H}$  大得多, 所以它们的共有价电子对就明显地偏向  $\text{O}$ (或  $\text{F}$ ) 原子, 而使氢原子的核几乎“裸露”出来, 这样带正电的氢原子核就能与另一个水分子(或  $\text{HF}$  分子)中的氧原子的孤对电子相互作用, 而形成第二键, 称为氢键。这种键力比分子之间的范德华力大, 但比共价键或离子键力小。分子间氢键的形成, 使得物质的熔点和沸点升高。

## 三、金属键

与共价键相比, 在金属晶体中, 价电子的波函数扩大到更多的原子, 所以价电子为这些原子所共有, 带正电的原子核以库仑引力排列在电子的负电荷中, 这种相互作用而形成的化学键

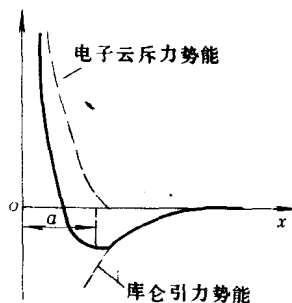


图 1-5 离子间相互作用势能

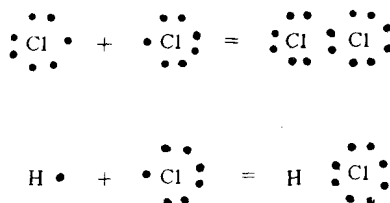


图 1-6  $\text{HCl}$ 、 $\text{Cl}_2$  形成示意图

叫做金属键。由于价电子不为特定的原子所束缚,故成为自由电子。在电场作用下,这些自由电子能作定向运动而产生电流,故金属具有导电性。

## 第四节 统计力学概要

### 一、热力学和统计力学

一切物质都是由大量的分子或原子等微粒所组成的,而这些微观粒子均处在不断的热运动之中,因此物质的热性质与其微观粒子的运动是密切相联系的。热力学和统计力学就是研究物质热性质和微粒热运动规律的科学,两者之间有密切的联系,但又有区别。热力学主要研究系统(即宏观物质)处于热动平衡时宏观性质之间的关系,而统计力学考虑了微观粒子的运动状态并应用统计方法对系统进行研究。两者之间的联系可以从下面的玻耳兹曼关系式看出。

根据热力学,系统在微小的状态变化中,所吸收的热量  $dQ$  等于系统内能的增量  $du$  与系统对外界作的功  $dA$  之和,即  $dQ=du+dA$ 。设系统吸收热量  $dQ$  时的温度为  $T$ ,则系统的熵  $S$  可用下式定义。

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad (1-28)$$

若系统处在  $A$ 、 $B$  状态时的熵分别为  $S_A$ 、 $S_B$ , 则

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} = \int_A^B dS = S_B - S_A \quad (1-29)$$

熵  $S$  仅与系统的状态有关,而与状态的变化过程无关,是一个状态函数。

可以设想,即使某系统的宏观态不变,系统内的微观粒子还在不停地运动,并且在不断地碰撞,因此无论是粒子的位置还是速度都在变化,也就是说,粒子的微观态在不断地变化。当系统处于平衡状态时,宏观性质长时间维持不变,而对应于这种平衡的宏观状态的粒子微观状态的数目是很大的。在统计力学中,一个宏观态所对应的微观态的数目称为热力学几率  $W$ , 可以表示为

$$W = \frac{N!}{N_1! N_2! \cdots N_j! \cdots N_n!} \quad (1-30)$$

式中  $N_1$ 、 $N_2$ 、 $\cdots$ 、 $N_j$ 、 $\cdots$ 、 $N_n$ ——分别为  $n$  种状态的粒子数;

$N$ ——系统的粒子总数,  $N = N_1 + N_2 + \cdots + N_j + \cdots + N_n$ 。

系统宏观态函数熵  $S$  和系统热力学几率  $W$  均是与系统状态有关的量,故两者之间必然存在有一定的联系,可以表示为

$$S = f(W) \quad (1-31)$$

根据热力学,由处于平衡状态的两个独立系统所组成的一个系统,其总熵等于两个独立系统的熵之和,即

$$S = S_1 + S_2 \quad (1-32)$$

又根据热力学几率的性质,总的几率为两个独立系统的几率之积,即

$$W = W_1 W_2 \quad (1-33)$$

又

$$\left. \begin{aligned} S_1 &= f(W_1) \\ S_2 &= f(W_2) \end{aligned} \right\} \quad (1-34)$$

则有

$$S = f(W_1) + f(W_2) = f(W_1 W_2) \quad (1-35)$$

若要使  $W_1$ 、 $W_2$  取任意值时式(1-33)~式(1-35)均成立, 则  $W$  必须具有  $f(W) \propto \ln W$  的函数关系, 于是有

$$S = k \ln W \quad (1-36)$$

式中  $k$ ——玻耳兹曼常数。

上式称为玻耳兹曼关系式, 它是热力学中的宏观量  $S$  与统计力学中的微观量  $W$  之间的重要关系式。

根据熵增原理, 对于任何自发的不可逆过程, 系统的熵总是增加的。此外, 任何自发过程都是由非平衡态趋向于平衡态。由此可知, 系统在平衡态时, 熵或热力学几率达到最大值。

## 二、统计的种类

统计规律是在大量偶然事件中反映出来的一种规律, 所以大量粒子的系统受统计规律的支配。为了定量地说明统计规律, 引入分布函数的物理概念。

在多粒子系统中, 各粒子并不具有相同的能量或速度, 假设粒子的总数为  $N$ , 能量在  $u_j - u_j + du$  (或速度在  $v_j - v_j + dv$ ) 之间的粒子数为  $dN_j = n(u_j) du$ ,  $n(u_j)$  为单位能量间隔中的粒子数, 则  $dN_j/N$  表示能量在  $u_j$  附近的一个小区间  $du$  内的粒子数占总粒子数的比率。这个比率与能量  $u_j$  有关, 也与能量间隔  $du$  有关。当  $du$  取得足够小时, 可以认为  $dN_j/N$  与  $du$  成正比, 即

$$\frac{dN_j}{N} = f(u) du$$

或

$$f(u) = \frac{dN_j}{N du} = \frac{n(u)}{N} \quad (1-37)$$

式中  $n(u)$  对于某一给定能量  $u_j$  来说是一定值, 所以  $f(u)$  是一个比例常数, 但对于不同的能量,  $n(u)$  和  $f(u)$  都是变量, 是能量  $u$  的函数。 $f(u)$  的物理意义就是在某能量  $u$  附近单位能量间隔内的粒子数与粒子总数之比, 称  $f(u)$  为粒子的能量分布函数。同理, 粒子的速度分布函数为

$$f(v) = \frac{dN_j}{N dv} = \frac{n(v)}{N} \quad (1-38)$$

在统计理论中, 分布函数也称为几率密度。从几率的角度来看,  $dN_j/N$  表示能量在  $u_j - u_j + du$  区间内找到粒子的几率, 在整个能量范围内, 粒子出现的几率为 1, 即

$$\int_0^{\infty} f(u) du = \int_0^{\infty} \frac{dN}{N} = \frac{1}{N} \int_0^{\infty} dN = 1 \quad (1-39)$$

这个关系式称为分布函数的归一化条件。如果求得相应的分布函数, 就可以根据分布函数确定系统的各种宏观性质。

### (一) 气体分子速度分布律——麦克斯韦(Maxwell)分布

麦克斯韦对气体运动理论进行了分析, 并提出在热平衡条件下, 当气体分子间的相互作用可以忽略时, 气体分子的速度分布函数具有的形式为

$$f(v) = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \quad (1-40)$$

式中  $T$ ——气体的绝对温度;

$m$ ——气体分子的质量;

$k$ ——玻耳兹曼常数。

上式就称为麦克斯韦速度分布函数, 由这一分布函数所确定的速度分布的统计规律叫做麦克

斯韦速度分布律。由图 1-7 可见, 速度很大和很小的分子所占的比例都很小, 具有中等速度的分子所占的比例却很大, 与  $f(v)$  极大值相对应的速度  $v_p$  称为最可几速度。

根据速度分布函数  $f(v)$  可以求得最可几速度  $v_p$  为

$$v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}} \quad (1-41)$$

即  $v_p$  与  $\sqrt{T}$  成正比, 与  $\sqrt{m}$  成反比。

根据理想气体分子平均平动动能公式

$$\frac{1}{2} m \bar{v}^2 = \frac{3}{2} kT \quad (1-42)$$

其中  $\bar{v}^2$  可以写成  $\bar{v}^2 = \bar{v}_x^2 + \bar{v}_y^2 + \bar{v}_z^2$ , 而  $\bar{v}_x^2$ 、 $\bar{v}_y^2$ 、 $\bar{v}_z^2$  各表示  $x$ 、 $y$ 、 $z$  轴三个方向上的分量平方的平均值。假设分子作杂乱无章运动时各个方向的机会均等, 则应有

$$\bar{v}_x^2 = \bar{v}_y^2 = \bar{v}_z^2 = \frac{1}{3} \bar{v}^2$$

由此可得

$$\frac{1}{2} m \bar{v}_x^2 = \frac{1}{2} m \bar{v}_y^2 = \frac{1}{2} m \bar{v}_z^2 = \frac{1}{3} \left( \frac{1}{2} m \bar{v}^2 \right) = \frac{1}{2} kT \quad (1-43)$$

上式说明气体分子沿  $x$ 、 $y$ 、 $z$  三个方向运动的平均平动动能完全相等, 即分子的平均平动动能  $3kT/2$  是均匀地分配于每一个平动的自由度, 因为分子平动有三个自由度, 所以相应于每一个自由度的能量是  $kT/2$ 。能量按这样分配的原则, 叫做能量按自由度均分原则。

(二) 玻耳兹曼(Boltzmann)统计分布(古典统计)

气体分子的平动动能为  $u_k = mv^2/2$ , 因此对某一种气体(质量  $m$  一定)来说, 分子按速度的分布函数如式(1-40)所示, 则与之相应必然有分子按平动动能的分布。分子按能量分布的统计规律称为玻耳兹曼分布。

由式(1-38)得

$$dN = Nf(v)dv$$

由式(1-40)可得

$$dN = 4\pi N \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv \quad (1-44)$$

由  $u_k = mv^2/2$  得  $v^2 = 2u_k/m$ , 对  $u_k$  微分得  $du_k = mv dv$  即  $dv = du_k/mv$ , 将这些关系式代入式(1-44), 则有

$$dN = \frac{2}{\sqrt{\pi}} N (kT)^{-3/2} \sqrt{u_k} e^{-u_k/kT} du_k \quad (1-45)$$

由式(1-37)可知

$$dN = Nf(u_k)du_k \quad (1-46)$$

将式(1-46)和式(1-45)相比较, 可得气体分子按平动动能的分布函数为

$$f(u_k) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} (kT)^{-3/2} \sqrt{u_k} e^{-u_k/kT} \quad (1-47)$$

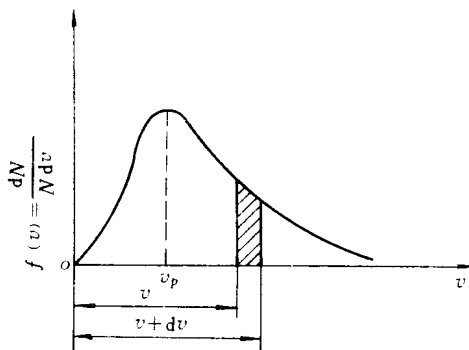


图 1-7 麦克斯韦速度分布曲线



虽然以上是根据麦克斯韦分布,由气体分子平动动能导出玻耳兹曼分布的,但事实上,玻耳兹曼分布是一个普遍的规律,它几乎适用于各种系统和各种能量形式。玻耳兹曼分布函数的普遍形式可写成

$$f(u) = Ae^{-\frac{u}{kT}} \quad (1-48)$$

式中  $A$ ——常数,由具体问题决定;

$e^{-\frac{u}{kT}}$ ——玻耳兹曼因子。

由上式可见,在能量为  $u$  时,出现一个粒子的几率正比于  $e^{-\frac{u}{kT}}$ ,能量  $u$  愈大,粒子处于这一能态的几率就愈小。

由于玻耳兹曼分布属于古典统计,因此从古典力学角度来看,粒子的位置和速度都是可以确定的,故所有粒子都是可以相互区别的,同时进入一个能量状态的粒子数也是没有限制的。

### (三) 费米—狄拉克(Fermi—Dirac)统计分布

由于玻耳兹曼统计分布没有考虑粒子的量子效应,因此对某些问题的处理(如金属导电性、固体比热与温度的关系等问题)就出现了理论分析与实验结果不符的情况。为此人们考虑了粒子的量子效应,并在量子力学的基础上建立了量子统计学。费米—狄拉克统计分布和玻色—爱因斯坦统计分布均属量子统计。

费米—狄拉克统计认为微观粒子如原子或固体中的电子所具有的能量值是分立的或说是量子化的,这些分立的能量值称为能级;同时认为电子是相同的,即认为电子是不能相互区别的;并且电子遵守泡利不相容原理,即在同一能级上只能有两个自旋方向相反的电子。在此基础上,费米—狄拉克导出了电子按能量分布的统计规律,其分布函数为

$$f(u) = \frac{1}{e^{\frac{(u-u_F)}{kT}} + 1} \quad (1-49)$$

式中  $T$ ——绝对温度;

$k$ ——玻耳兹曼常数;

$u_F$ ——费米能级。

通常把式(1-49)称为费米分布函数,它表示一个电子占据能量为  $u$  的能级的几率。

以温度为参数,来讨论分布函数  $f(u)$  与电子能量  $u$  的关系。当  $T=0$  时,由式(1-49)可知,在  $u > u_F$  时,  $f(u)=0$ ; 在  $u < u_F$  时,  $f(u)=1$ , 如图 1-8a 所示。此图表明,在  $T=0$  时,  $u_F$  以下的能级全被电子填满,而  $u_F$  以上的能级完全没有电子填充。

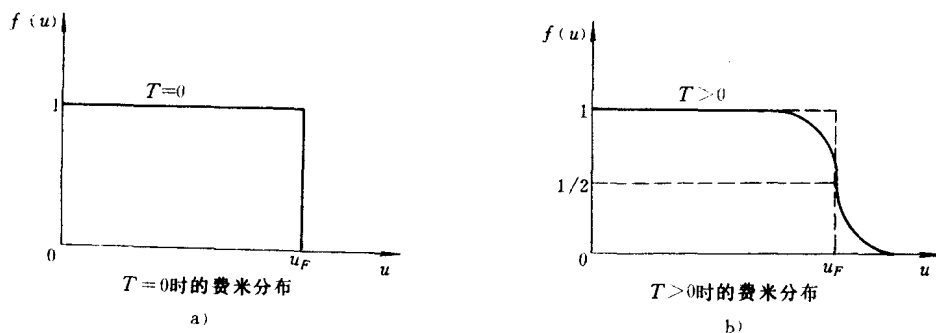


图 1-8 费米分布函数

a)  $T=0$  b)  $T>0$