

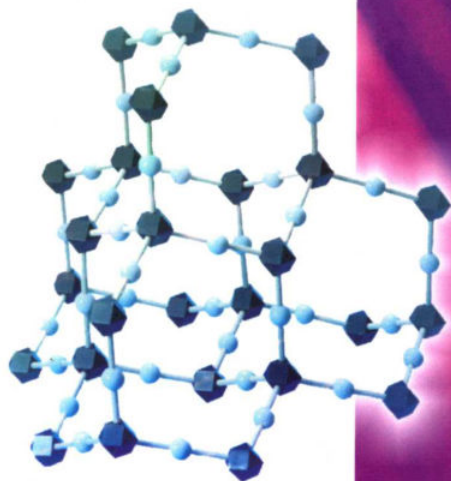
高等教育材料科学与工程专业规划教材

# 无机材料科学

WUJI CAILIAO KEXUE

○ 主 编 周 颖

○ 副主编 杨久俊 张宗涛 王 宇



郑州大学出版社

高等教育材料科学与工程专业规划教材

# 无机材料科学

WUJI CAILIAO KEXUE

○ 主 编 周 颖

○ 副主编 杨久俊 张宗涛 王 宇



郑州大学出版社

郑州

图书在版编目(CIP)数据

无机材料科学/周颖主编. —郑州:郑州大学出版社,2019.9  
ISBN 978-7-5645-3203-1

I. ①无… II. ①周… III. ①无机材料-高等学校-教材  
IV. ①TB321

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2018) 第 255747 号

郑州大学出版社出版发行

郑州市大学路 40 号

出版人:张功员

全国新华书店经销

北京虎彩文化传播有限公司印制

开本:787 mm×1 092 mm 1/16

印张:23

字数:544 千字

版次:2019 年 9 月第 1 版

邮政编码:450052

发行部电话:0371-66966070

印次:2019 年 9 月第 1 次印刷

---

书号:ISBN 978-7-5645-3203-1

定价:49.00 元

本书如有印装质量问题,由本社负责调换

# 作者名单

主 编 周 颖

副主编 杨久俊 张宗涛 王 宇

编 委 （按姓氏笔画排序）

王 宇 朱玲玲 张丽莹

张宗涛 杨久俊 周 颖

# 前 言

《无机材料科学》力求较全面地从材料的组成与结构、性能与使用、加工与制备等方面讲解无机材料的共性与特性,使学生对无机材料有一个专业而系统的认识,并建立材料的加工制备-组成与结构-性能与使用的辩证关系。

本书主要介绍了无机非金属材料的基础知识和基本理论,诸如材料的结合键、材料的晶体结构、晶体结构缺陷、非晶体结构、表面结构与表面现象、材料的相图、材料的扩散、相变、固相反应、烧结等。旨在培养学生分析问题与解决问题的能力,为进一步学习专业课以及毕业后从事专业工作打下必要的基础。

本书共分 10 章,郑州大学材料科学与工程学院的许多老师参与了本书的编撰工作。其中,第 1 章原子结构及原子间键合、第 2 章晶体结构、第 3 章晶体缺陷由周颖编写,第 4 章非晶体结构、第 5 章固体表面现象由张丽莹编写,第 6 章相平衡理论由朱玲玲编写,第 7 章固体物质的扩散、第 8 章相变过程由张宗涛编写,第 9 章固相反应、第 10 章烧结由王宇编写。全书由郑州大学周颖副教授统稿,由郑州大学杨久俊教授审阅。在本书撰写和出版过程中得到郑州大学材料科学与工程学院和郑州大学出版社的大力支持,在此一并表示衷心的感谢。

由于学识和经验所限,书中疏漏和错误在所难免,敬请各位读者批评指正。

编者

2018 年 4 月

# 目 录

|     |                            |     |
|-----|----------------------------|-----|
| 1   | 原子结构及原子间键合 .....           | 1   |
| 1.1 | 原子结构 .....                 | 1   |
| 1.2 | 原子间键合及其本质 .....            | 18  |
| 1.3 | 固体材料内结合力、结合能及其与性能的关系 ..... | 26  |
| 2   | 晶体结构 .....                 | 37  |
| 2.1 | 结晶学基础知识 .....              | 37  |
| 2.2 | 金属晶体结构 .....               | 45  |
| 2.3 | 离子晶体结构 .....               | 58  |
| 2.4 | 共价晶体结构 .....               | 77  |
| 2.5 | 固溶体 .....                  | 79  |
| 3   | 晶体缺陷 .....                 | 84  |
| 3.1 | 点缺陷 .....                  | 84  |
| 3.2 | 位错 .....                   | 98  |
| 3.3 | 界面 .....                   | 115 |
| 4   | 非晶体结构 .....                | 122 |
| 4.1 | 概述 .....                   | 122 |
| 4.2 | 熔体的结构与性能 .....             | 123 |
| 4.3 | 玻璃体形成 .....                | 132 |
| 4.4 | 玻璃体结构模型 .....              | 138 |
| 4.5 | 典型玻璃结构 .....               | 141 |
| 4.6 | 凝胶体 .....                  | 146 |
| 4.7 | 金属玻璃 .....                 | 151 |
| 5   | 固体表面现象 .....               | 158 |
| 5.1 | 固体表面结构 .....               | 158 |
| 5.2 | 固体界面行为 .....               | 168 |
| 5.3 | 黏土-水系统 .....               | 185 |
| 6   | 相平衡理论 .....                | 199 |
| 6.1 | 相律 .....                   | 199 |
| 6.2 | 相平衡研究方法 & 相图的建立 .....      | 201 |
| 6.3 | 单元系统相图 .....               | 206 |

6.4 二元系统相图..... 213

6.5 三元系统相图..... 226

7 固体物质的扩散 ..... 251

7.1 固体物质内部粒子的扩散方式 ..... 251

7.2 扩散宏观定律..... 255

7.3 扩散微观理论..... 263

7.4 影响扩散系数的因素 ..... 271

8 相变过程 ..... 277

8.1 概述 ..... 277

8.2 相变的结构变化 ..... 279

8.3 相变热力学..... 283

8.4 相变动力学..... 294

9 固相反应 ..... 304

9.1 固相反应特点及历程 ..... 304

9.2 固相反应类型..... 307

9.3 固相反应热力学 ..... 311

9.4 固相反应动力学 ..... 315

9.5 影响固相反应的因素 ..... 322

10 烧结 ..... 326

10.1 概 述 ..... 326

10.2 烧结机理 ..... 330

10.3 固相烧结动力学 ..... 333

10.4 烧结后期晶粒生长和二次再结晶 ..... 339

10.5 液相烧结动力学 ..... 344

10.6 影响烧结的因素 ..... 349

参考文献 ..... 356

# 1 原子结构及原子间键合

宇宙是由物质组成,每一种物质都是由一种或一种以上的元素组成的,每一种元素又都是由固定原子构成。物质的凝聚状态分为气态、液态和固态,固态又分为晶体和非晶体(无定形体)以及两者的共存体。在气态中,原子或分子的排列是很散乱的。气体中原子或分子的距离很大,而且其相互间的作用近似弹性,在较低或中等压力下可以用理想气体状态方程作良好的描述。反之,在液体和固态中,原子或分子是紧密联系在一起的,这种连结力通常叫作键力。因原子或分子间的键力较弱,液态物质常温下相互间可做无规则运动,而固态物质中原子或分子间的作用力较强,常温下不能做自由运动,只能在固定位置上做平衡振动。

材料是经过人类加工而使用的物质,材料的组成与结构就决定了材料的性质。为了搞清楚材料的性质与结构的关系,就必须对原子结构及原子间的作用力有一定的了解,本章就针对这两个问题展开讨论。

## 1.1 原子结构

所谓原子结构,是指原子核外的电子构型,即原子中的电子各处是什么状态( $\psi_{n,l,m,m_s}$ ),有时又称为原子的电子排布。目前关于原子结构的知识,是以量子力学为基础建立和发展起来的。量子力学是研究微观粒子运动规律的学科,这里微观粒子的含义在不同学科中是不完全一样的。如在材料科学中,微米级或亚微粒级的粉料相对于块状材料来讲可以看作微粒,但这相对于原子和原子中的电子来说却是庞然大物,因此我们首先必须对量子力学中关于“微观粒子”的含义做一个比较明确的说明。

量子力学所研究的“微观粒子”大体上具有这样的特性,即粒子运动的作用量尺度与普朗克( $M \cdot Planck$ )常数  $h$  相比不是很大。所谓作用量就是以能量 $\times$ 时间(或长度 $\times$ 动量或角动量)为量纲的物理量,普朗克常数  $h=6.62 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ ,就是一个作用量,通常我们称之为作用量子,这个量比起牛顿力学中的作用量要小得多。例如质量为  $20 \text{ g}$ ,转速  $6000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ ,直径为  $2 \text{ cm}$  的小齿轮,作用量可达  $10^{-4} \text{ J} \cdot \text{s}$ , $h$  与这个量相比,完全可忽略不计,所以处理这类问题用不到量子力学。但有一些问题,必须用量子力学来解决,如原子核外电子的运动规律,电子的静止质量为  $9.1 \times 10^{-28} \text{ g}$ ,速度约为  $10^8 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ ,原子的尺度在  $10^{-8} \text{ cm}$  左右,故核外电子运动的作用量大致是  $10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$  数量级,其值与  $h$  不相上下,这种粒子的运动就属于量子现象。量子力学就是一门解决及处理这类现象的科学。为说明原子的结构及其核外电子的运动状态,这里有必要先介绍一下量子力学的发展脉络及基本概念。

### 1.1.1 经典力学的困难及旧量子说的诞生

19 世纪 50 年代后,牛顿力学已经发展到了非常成熟的阶段,并在研究质量较大物体



的运动规律中取得了极大的成功,例如,在天文学中牛顿力学正确预言了海王星的存在。1863 年麦克斯韦(Maxwell)发表了著名的电磁场理论,把光与电磁波统一了起来。至此,经典力学可以说是一帆风顺,好像没有什么问题是它所不能解决的,但是到了 19 世纪末期,在面对一些问题时,经典力学遇到了无法克服的困难。

这里我们可以回顾一下经典力学有些什么基本特点。经典力学中用来表示所研究对象运动状态的物理参量如坐标、速度、动量、能量等在原则上都是有确定值的,在运动过程中,这些物理量可以变化,但这种变化是连续的,因此当初始条件确定后,在一定的外力作用下,只要方程可解就可以确切地预计物体的运动及其轨迹,无论是天体运行还是火箭的轨道都可以精确地预测到。经典力学的这些基本假定是如此有效,与实际生活经验又很一致,因此在物理学家的头脑中也留下了根深蒂固的印象,对它的正确性好像没有什么需要怀疑的。但随着科学技术生产水平的发展以及物理实验水平的不断提高,发现了一些实验现象与经典理论发生严重矛盾,要求冲破原有理论的束缚,旧的量子说就是在这种情况下应运而生的。下面主要从三个方面来介绍一下量子力学诞生前的量子说,这些学说又称为旧量子说。

1.1.1.1 黑体辐射及普朗克的量子假设

众所周知,固体受热会发射能量,这种能量发射实际上就是辐射电磁波。实验指出,当某物体温度一定时,在单位时间内,从物体表面一定面积上辐射出来的能量(即辐射能力)是按波长呈一定规律分布的,这个规律可以用  $E(\lambda, T)$  来表示。图 1.1 就是绝对黑体的辐射能随波长分布的曲线。这个曲线告诉我们两点:

(1)对同一种波长的辐射来说,温度愈高,绝对黑体辐射的能量就愈大,曲线下的总面积代表在该温度下单位时间内单位面积上绝对黑体辐射能量的总和。它是与温度的 4 次方成正比的,即

$$\int_0^\infty E(\lambda, T) d\lambda = \sigma \cdot T^4 \tag{1.1}$$

式中  $T$  为绝对温度; $\sigma$  为能量辐射系数( $5.67 \times 10^{-12} \text{ J} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{K}^{-4}$ )。这个定律的形式可由热力学理论导出,称为斯忒藩(Stefan)-玻耳兹曼(Boltzmann)定律。

(2)对同一温度的辐射来说,在  $E(\lambda, T)$  对  $\lambda$  的曲线上有一个极大值,这个极大值所对应的波长  $\lambda_m$  是温度的函数。当绝对黑体温度升高时,最大辐射能力的波长向短波方向移动,两者的关系可由维恩(Wien)位移定律给出:

$$T \cdot \lambda_m = b \tag{1.2}$$

式中  $b$  为常数( $0.2897 \text{ cm} \cdot \text{K}$ )。这个关系也可由热力学理论导出。当温度升高时,最大辐射能力的波长向短波方向移动,与日常经验也是一致的。例如在炉火中煅烧铁,在温度较低时铁呈暗红色,而温度升高时则渐渐明亮而至发出白色耀眼的光,这说明辐射的波长中短波成分愈来愈多。

虽然上述两个定律可由热力学理论导出,但是图 1.1 中每一温度下曲线的解析式,

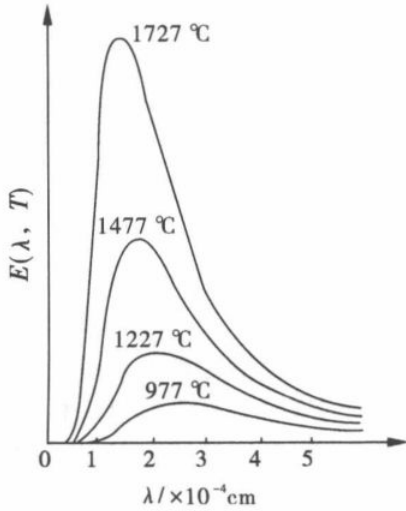


图 1.1 绝对黑体的辐射能力随波长分布曲线

即绝对黑体辐射能力按波长分布的函数关系,却不能由经典物理的理论推导出来,经过很多物理学家的反复计算,所得到的结果总是与实验事实不相符合。

1900年,普朗克做了一个大胆的假设,他认为吸收及辐射是固体中带电粒子进行谐振动时与周围电磁场交换能量的结果,而这些谐振子只能处于某些特定的状态,在这些状态中,它们的能量是最小能量  $\varepsilon_0$  的整数倍:

$$\varepsilon_0, 2\varepsilon_0, 3\varepsilon_0, \dots, n\varepsilon_0, \dots$$

频率等于  $\nu$  的谐振子的最小能量为

$$\varepsilon_0 = h\nu \quad (1.3)$$

普朗克认为在辐射或者吸收能量的时候,谐振子的能量不再是连续地变化,而只能量子化地取分立的值。根据这个量子化的假设,普朗克很好地推导出了绝对黑体辐射的能量分布函数,所得结果与实验现象很一致。普朗克的贡献并不仅仅是解决了热辐射的理论问题,更重要的是他关于能量量子化的假设,完全突破了经典力学中关于能量连续性的框框,这个量子假设,成了近代量子理论诞生的一个标志。

### 1.1.1.2 光电效应及爱因斯坦的光子学说

所谓光电效应,就是一些金属(如钠、锌等)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。对这一现象进一步研究,可发现如下特点:

(1)对于给定的金属表面,有一个固定的频率  $\nu_0$ ,如果入射光的频率大于  $\nu_0$ ,则有电子发射出,如果入射光的频率小于  $\nu_0$ ,则无论光的强度多大或照射时间多长,都不能使电子从金属表面逸出,这个频率称为阈频率。如铯的阈频率为  $4.54 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$ ,相当于波长  $\lambda_0 = 660 \text{ nm}$ 。

(2)光电效应所产生的电流强度与照射光的强度成正比。

(3)光电效应产生的电子(常称为光电子)的初动能,即光电子刚从金属表面中逸出时的动能,以直线关系随光的频率增大而增加,但与光照的强度没有关系。

(4)光电效应几乎没有滞后时间,即从光照到阴极发射出光电子只需不到  $10^{-9} \text{ s}$  的时间,而一旦光照停止,光电流也就中断。

光电效应是经典的电磁场理论所无法解释的。因为按照光的电磁波理论,当光照射在物体上时,光波的电磁场使物体内的电子做受迫振动,受迫振动的振幅应该和光的强度成正比,因此电子是否能挣脱固体的束缚应该取决于光的强度,假若能发射出光电子,其初动能也应该决定于光的强度,而这些却与实验中观察到的结果不一致。

为了解释光电效应,爱因斯坦在1905年提出了著名的光子学说,这个学说认为光辐射是由一束光速行进的粒子流组成的,这些粒子就是光子。光子具有一定的能量,光子的能量  $E$  和光的频率  $\nu$  成正比,即

$$E = h\nu \quad (1.4)$$

这个比例系数也是普朗克常数  $h$ 。爱因斯坦认为光辐射的能量不是连续的,而是量子化的,当光子和物质相互作用时会发生能量交换,这种交换只能是整个地吸收或放出一个光量子。

利用上述假设,爱因斯坦成功地解释了光电效应,当频率大于阈频率的单色光投射到金属片上时,每一个被吸收的光电子可以打出一个电子来,入射光强度大就表示入射光束中的光子数多,因此可以产生较多的光电子,所以光电流的大小和入射光的强度成

正比,光子被吸收时,它的全部能量  $h\nu$  就给予被它打出来的电子。但电子自金属表面逸出需要克服金属对这个电子的束缚力而做功,即需要有一定的最低能量  $E_0$ ,这个  $E_0$  称为逸出动能或功函数。故按照能量守恒定律,电子可能获得的最大动能只有

$$\frac{1}{2}mv^2 = h\nu - E_0 \quad (1.5)$$

这就是著名的爱因斯坦光电效应方程。

如  $h\nu = E_0$ ,光电子刚刚有可能逸出,但是动能为零,这个频率就是阈频率  $\nu_0$ 。如  $h\nu < E_0$ ,则光子能量不能克服电子的逸出功,也就不会有光电效应产生。入射光频率愈高,即光子能量愈大,光电子的动能也就随着增加。在入射光频率不变的条件下,增加光的强度只增加入射光子的数目而不改变光子的能量。光子能量是一次性被原子所吸收的,因此不需要任何能量累积时间,故光电效应几乎没有滞后时间。

爱因斯坦的光子学说指出了光的二象性。关于光的本性,历史上曾经有过微粒说与波动说的长期争论,就是认为光如果是微粒就不能是波,亦然反之。但事实告诉我们,光具有微粒性及波动性的双重性质,即波粒二象性。因此我们就应该按照它的本来面目把它理解为“不连续的波动性相互依存和相互排斥的矛盾统一体”,同时又要看到矛盾的双方在一定条件下可以相互转化。凡是光和实物相互作用的过程中(如光电效应),微粒性比较突出,是矛盾的重要方面;而在光的传播过程中的现象(如衍射、干涉等),波动性比较突出,成为矛盾的主要方面。

### 1.1.1.3 玻尔(Bohr)原子模型

自从粒子对原子散射证实了原子中心存在原子核以后,1911年卢瑟福(Rutherford)提出了关于原子结构的行星模型,这个模型认为原子是由位于原子中心的很小的原子核及围绕其周围运动的电子组成的,与行星绕太阳的运动相类似。但这个模型在理论上存在着极大的困难,因为按照传统的电磁波理论,带负电的电子围绕带正电的原子核旋转应该有电磁波辐射出去,即有能量的损失,结果旋转半径应该逐渐变小而使电子最终落在原子核上,而且电子旋转时,随着轨道半径之缩小,辐射的电磁波频率也应该有所改变,故辐射的光波也应该有各种不同的频率。而事实上当时已经积累了大量关于氢原子光谱的数据,证明氢原子所辐射的光谱,仅有若干一定频率的光谱线而不是连续的谱带。

为了解释这些现象,玻尔在1913年用量子说对原子结构做了如下假设:电子在原子中并非沿着任意轨道运动,而是沿着有一定半径及能量  $E$  的轨道旋转的,在这些轨道上旋转时,原子处于稳定状态,即不随时间而改变的定态。电子可以从一个轨道跃迁到另一个轨道,即从一个定态转变为另一个定态,在这个过程中才有能量辐射或吸收。这种辐射或吸收的能量值,即为两定态能量之差,其表现形式就是一定频率的光。如  $E_2$  及  $E_1$  表示两个轨道的能量,则能量的变化为

$$E_2 - E_1 = h\nu = \hbar\omega \quad (1.6)$$

电子运动的轨道应符合什么条件呢?玻尔提出电子运动轨道的动量矩  $m_0vr$  要满足如下量子化条件:

$$m_0vr = n\hbar \quad (1.7)$$

式中  $n=1,2,3,\dots$ 。对于氢原子,当电子以  $r$  为半径绕核旋转时,圆周运动的离心力与库

仑引力相互平衡,因此有 $\frac{m_0 v^2}{r} = \frac{e^2}{r^2}$ ,  $e$  为电子电荷,等于  $1.6 \times 10^{-19}$  C,  $m_0$  为电子静质量。由此可解得  $r = n^2 a_0$ 。当  $n = 1$  时,  $r = a_0 = \hbar^2 / (m_0 e^2) = 0.053$  nm,  $a_0$  称为第一玻尔轨道半径,简称玻尔半径。

按照能量守恒原理,氢原子的总能量应该等于其动能及位能之和。位能的大小是这样规定的:假设在电子与原子核相距无限远时相互间无作用,定义此时电子与原子核之间的位能(或称互作用势能,势能)为零,当形成距离为  $r$  的原子时,其互作用势能  $U$  为

$$U = \int_{\infty}^r \frac{e^2}{r^2} dr = -\frac{e^2}{r} \quad (1.8)$$

负号表示组成原子时的位能小于原来电子与原子核无作用(相距无限远)时的能量,因为原子核的质量较电子大得多,可以近似地看成核是固定不动的,这样原子的总能量就等于电子的动能及位能之和。按  $m_0 v^2 / r = e^2 / r^2$ , 有  $m_0 v^2 = e^2 / r$ , 故总能量  $E = \frac{m_0 v^2}{2} - \frac{e^2}{r} = -\frac{e^2}{2r}$ 。

因为  $r = \frac{n^2 \hbar^2}{m_0 e^2}$ , 则有

$$E = -\frac{1}{2} \frac{m_0 e^4}{n^2 \hbar^2} = -R \frac{1}{n^2} \quad (1.9)$$

式中  $R = \frac{m_0 e^4}{2 \hbar^2}$ 。当  $n = 1$  时,  $E = E_0 = -R = -13.6$  eV,  $1$  eV =  $1.6 \times 10^{-19}$  J, eV(电子伏特)是微观领域内常用的能量单位。 $E_0$  就是氢原子的基态能量。

玻尔理论所得到的结果与氢原子光谱的实验事实符合得非常好,例如按玻尔模型,电子在  $n_2$  及  $n_1$  两个状态之间跃迁时,其发射或吸收的辐射频率,应该有

$$h\nu = E_{n_2} - E_{n_1} = \frac{m_0 e^4}{2 \hbar^2} \left( \frac{1}{n_1} - \frac{1}{n_2} \right) \quad (1.10)$$

或

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = \frac{m_0 e^4}{4 \pi \hbar^3 c} \left( \frac{1}{n_1} - \frac{1}{n_2} \right) \quad (1.11)$$

式中  $\frac{m_0 e^4}{4 \pi \hbar^3 c} = \tilde{R}$ , 称为里德堡(Rydberg)常数,可从基本常数  $\hbar$ 、 $c$ 、 $m_0$ 、 $e$  求得。计算值为  $109\,737$  cm $^{-1}$ , 实验值为  $103\,677.6$  cm $^{-1}$ , 两者很接近。之所以有出入,是因为在氢原子中电子实际上不是绕原子核而是绕着整个体系的质心而运动的,因此在里德堡常数中的  $m_0$  应该用折合质量  $\mu$  来代替,即

$$\mu = \frac{m_0 M}{m_0 + M} \quad (1.12)$$

$m_0$  和  $M$  分别为电子和原子核的质量,氢原子核质量  $M$  约为电子静质量  $m_0$  的 1836 倍。把折合质量代入,计算出来的里德堡常数与实验值就非常符合了。

在玻尔模型基础上,威尔逊(Wilson)及索末菲(Sommerfeld)又发展了椭圆轨道理论,可以更多地解释一些光谱现象,但玻尔模型终究还是在经典物理基础上加上了量子化条件的假设。至于这个条件为什么要这样加上去,理论本身不能做出回答,因此它是不彻

底的,并不反映原子中电子运动的本质。所以它虽然在解释氢原子光谱中取得了巨大成功,但是在多电子原子及分子结构等问题上却完全不适用了,只有量子力学的建立才完全解决了这一矛盾。

### 1.1.2 波粒二象性

直觉上容易理解,电子是一种粒子,而光则是波。事实上,1897年汤姆逊(J. J. Thomson)在实验中观察到阴极射线在电场和磁场中偏转,从而确定电子具有质量  $m_0$  和电量  $e$ ,电子就被确定作为一种粒子了,因为它具有作为粒子的全部性质。而在经典光学以及麦克斯韦经典电磁理论中,光则总是被处理为电磁波,因为它具有波动的全部性质,如衍射、干涉和色散,光的颜色对应于波长  $\lambda$ ,并且没有在牛顿力学中处理粒子运动所必须的质量。然而,根据 Hertz 在 1887 年所发现的光电效应以及 1905 年爱因斯坦对于光电效应的解释,人们发现光在某些方面也体现出粒子性。1927 年,科学家 C. Davisson、L. Germer 和 G. P. Thomson 在实验中分别用单晶体反射与薄膜透射观测到电子衍射的图像,与 X 射线衍射花样完全类似,证实了布喇格条件在电子的实验中也满足。这些实验证明了电子具有波动的性质。

1924 年法国物理学家德布罗意(De Broglie)基于宇宙统一起源的信念指出,波动和粒子的二象性不仅为光所特有,而且具有普遍性,它也存在于其他实物粒子中,他说:“整个世纪以来,在光学上,比起波动的研究方法,是过于忽略了粒子的研究方法;在实物理论上,是否发生了相反的错误呢?是不是我们把粒子的图像想得太多,而过分忽略了波的图像?”他认为任何运动着的物质粒子也伴随着一个波,这个波现称为德布罗意波或物质波。德布罗意进一步假设,对于实物粒子,也存在如下关系式:

$$E = \hbar\omega \text{ 及 } p = \hbar k \text{ 或 } E = h\nu \text{ 及 } p = h/\lambda \quad (1.13)$$

或有

$$\omega = E/\hbar \text{ 及 } k = p/\hbar \quad (1.14)$$

在经典力学的波动理论中,沿  $x$  方向传播的平面波函数可以用复数表示为

$$y = Ae^{i(kx - \omega t)} \quad (1.15)$$

式中  $A$  为振幅,  $k$  为波矢,  $\omega$  为圆频率。

把(1.14)式代入(1.15)式,并把  $y$  改成  $\psi$ ,我们就得到了对于具有确定动量  $p$  及能量  $E$  的自由粒子的德布罗意波函数

$$\Psi = Ae^{\frac{i}{\hbar}(px - Et)}$$

关于这个函数的物理意义我们留在下面讨论。下面我们先说明德布罗意的波、粒二象性假设在电子衍射现象实验中的应用。

德布罗意的假设与前面所提到的爱因斯坦光子说有这样的区别:后者是为了解释一定实验现象而做出的革命性假设,而前者则是在尚未经实验现象证实前所做出的大胆预言。

在德布罗意提出他的假设后不到三年,戴维逊(Davisson)和革末(Germer)的电子衍射实验成功地证实了德布罗意的假设。如图 1.2 所示,由电子枪产生的电子束流被加速到需要的能量并发射在镍单晶的(111)面上,镍原子在该晶面上做规则排列。若把入射电子当作有一定波长的平面波来处理,在不同的  $\theta$  角就会产生不同的干涉效应,由于实



验中所用加速电压很小,衍射主要是由表面原子层产生的,其原理如图 1.2(b)所示, $\theta$  角符合

$$d \sin \theta = n\lambda \quad (1.16)$$

式中  $d$  是晶格常数。我们知道,从晶体表面相邻两原子(离子)所散射出来的波,如果在  $\theta$  方向上光程差为  $\lambda$ ,就会加强,产生极大。从图 1.2(b)中便可得到(1.16)式,图中  $d = 2.15 \times 10^{-10} \text{ m}$ ,由(1.16)式可以算出 54 eV 电子束相应波长

$$\lambda = 2.15 \times 10^{-10} \text{ m} \cdot \sin 50^\circ = 1.65 \times 10^{-10} \text{ m}$$

由公式(1.13)同样可以计算电子的波长:电子质量  $m_0 = 9.1 \times 10^{-31} \text{ kg}$ ,电子能量  $E = 54 \text{ eV}$ ,则电子动量

$$p = (2mE)^{\frac{1}{2}} = (2 \times 9.1 \times 10^{-31} \times 54 \times 1.6 \times 10^{-19})^{\frac{1}{2}} \text{ kg} \cdot \text{m/s} = 3.97 \times 10^{-24} \text{ kg} \cdot \text{m/s}$$

式中  $1.6 \times 10^{-19}$  为电子伏特向焦耳转换因子。

$$\lambda = \frac{h}{p} = (6.62 \times 10^{-34} / 3.97 \times 10^{-24}) \text{ m} = 1.66 \times 10^{-10} \text{ m}$$

比较两个结果基本一致,说明了德波罗意假设的正确性。

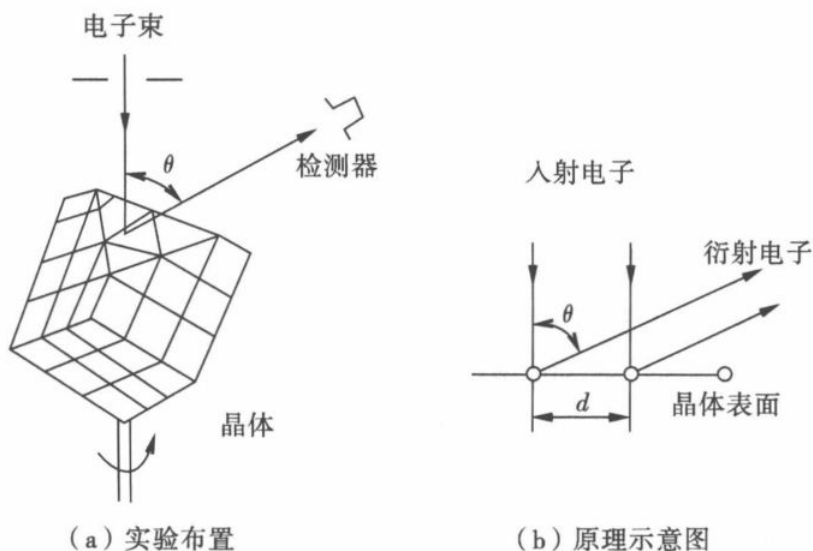


图 1.2 电子衍射实验示意图

1928 年以后的进一步实验证明,不仅电子具有波性,其他一切微观粒子如原子、分子、质子等都具有波性。其波长与(1.2)式计算出来的完全一致,从而肯定了物质波的假说。波粒二象性是一切物质(包括电磁场)所具有的普遍属性。

### 1.1.3 海森堡测不准原理

在宏观上使用经典力学时,以下的假设就自然出现了:任何一个给定的时刻,物体总有一个确定的位置和动量。这个假设在我们头脑里来得太自然了,以致于不认为是假设,然后再应用牛顿定律求解,此物体的运动规律就清楚了。但对于像电子这样的微观粒子,由于波动性的存在,这个假设就不适用了。由德布罗意关系式(1.13)可知,所得的动量和波长有密切联系,因此,要很好地确定动量,就必须很好地确定波长;要很好地确

定波长,波函数必须是某种周期的图形。一长列正弦波具有完全确定的波长,但粒子的位置就不确定了,因为波长不是位置的函数。在研究波动时,我们不会说“在  $X$  点的波长是多少”,因为一列在空间传播的正弦波(或其他波形)在  $X$  点及  $(-\infty, +\infty)$  之间整个波长都是  $\lambda$ 。准确的位置要求波列很短,而很短的波列又无法确定其波长  $\lambda$ ,这样准确确定位置和波长或者说准确确定位置和动量,就是一组矛盾的要求,所以分别确定动量和位置,准确度没有限制,但同时确定动量和位置,准确度就有一个原则的限制。1927 年,海森堡(Heisenberg)给出如下限制:

$$\Delta X \cdot \Delta p_x \geq \hbar \tag{1.17}$$

式中  $\Delta X \cdot \Delta p_x$  代表一维情况下,位置与动量的不确定度,这就是著名的测不准原理。这个原理反映了微观粒子波粒二象性的要求,是量子力学的基本原理之一。

这个结论在经典力学看来是完全不能接受的。在经典力学中,一个运动粒子有确定的轨道,因此在任何时候,运动体的位置和动量都是确定无疑的。实际上这只是测不准原理的一个特例。当物体的质量较大时,因为  $\Delta p = m\Delta v$ ,测不准关系可表达为:  $\Delta X \cdot \Delta v \geq \frac{h}{m}$ ,则有  $\frac{h}{m} \rightarrow 0$ ,即宏观物体可以不考虑测不准原理,经典力学同时确定其动量与位置。

例如,质量为 50 g 的子弹速度为  $300 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ,如果速度的不确定程度为其原来速度的 0.01%,则其位置的不确定程度,  $\Delta X = \frac{h}{m \cdot \Delta v} = \frac{6.62 \times 10^{-27}}{50 \times 300\,000 \times 0.01\%} = 4.4 \times 10^{-29} \text{ cm}$ ,

可忽略不计。可是对于同样速度和速度不确定程度的电子来说,由于它的质量是如此小,几乎和  $h$  达到同样数量级,所以  $h$  是一个不可忽视的数量,这时位置的不确定程度也就不允许被忽视了,即  $\Delta X = \frac{6.62 \times 10^{-27}}{9.1 \times 10^{-23} \times 300\,000 \times 0.01\%} = 2.4 \text{ cm}$ 。

因此在微观世界中,由于测不准原理,就不再存在确定的粒子运动轨迹,就不能用轨道概念来描述粒子的运动状态,而必然用一个新的函数,即波函数  $\Phi$  来表征微观粒子的运动状态。

因此,在微观世界中,由于测不准原理,就不再存在确定的粒子运动轨迹,就不能用轨道概念来描述粒子的运动状态,而必然用一个新的函数,即波函数  $\Phi$  来表征微观粒子的运动状态。

### 1.1.4 波函数

微观粒子具有波性,电子的波性就是电子波,是一种具有统计规律的概率波,它决定电子在空间某处出现的概率。那么,在  $t$  时刻,概率波应当是空间位置  $(x, y, z)$  的函数,此函数写为  $\Phi(x, y, z, t)$  或  $\Phi(r, t)$ ,并称之为波函数。

在光的电磁波理论中,光波是由电磁场的电场矢量  $E(x, y, z, t)$  和磁场矢量  $H(x, y, z, t)$  来描述的。光在某处的强度与该处的  $|E|^2$  或  $|H|^2$  成正比。依此类推,概率波强度应与  $|\Phi(r, t)|^2$  成正比,因此,  $|\Phi(r, t)|^2$  正比于  $t$  时刻粒子出现在空间  $(x, y, z)$  这一点的概率。假设  $t$  时刻空间某一点  $(x, y, z)$  小体积元  $d\tau = dx dy dz$  发现粒子的概率为  $dW$ ,则

$$\begin{aligned} dW &\propto |\Phi|^2 d\tau \\ dW &= C |\Phi|^2 d\tau \end{aligned} \tag{1.18}$$

由此可见,  $|\Phi(r, t)|^2$  为概率密度。

那么,粒子在一个有限体积内,找到它的概率为

$$W = \int_V dW = \int_V C |\Phi|^2 d\tau = C \int_V |\Phi|^2 d\tau \tag{1.19}$$

如果把体积扩大到粒子所在的整个空间,由于粒子总要在该区域出现,故在整个空间内找到粒子的概率为  $100\% = 1$ ,即

$$W = \int_V dW = C \int_V |\Phi|^2 d\tau = 1 \quad (1.20)$$

于是

$$C = \frac{1}{\int_V |\Phi|^2 d\tau} \quad (1.21)$$

令  $\Psi = \sqrt{C} \Phi$

则

$$\int_V |\Psi|^2 d\tau = 1 \quad (1.22)$$

式中,  $\Psi(x, y, z, t)$  称为归一化波函数,此过程叫归一化。

波函数  $\Psi$  本身不能和任何可观察的物理量直接相联系,但波函数  $|\Psi|^2$  可以代表微观粒子在空间出现的概率密度。若用点子的疏密程度来表示粒子在空间各点出现的几率密度,  $|\Psi|^2$  大的地方点子较密,  $|\Psi|^2$  小的地方点子较疏,这种图形叫“电子云”。如果我们设想电子是绵延地分布在空间的云状物——“电子云”,则  $\rho = -e|\Psi|^2$  是电子云的电荷密度。这样,电子在空间的几率密度分布,就是相应的电子云电荷密度的分布。当然电子云只是对电子运动波性的一种虚设图像性描绘,实际上电子并非真像“云”那样弥散在空间各处。但这样的图像对于讨论和处理许多具体问题,特别是对于定性方法,很有帮助,所以一直沿用着。

### 1.1.5 薛定谔方程

波函数可以描写微观粒子运动的状态,但欲得到各种不同情况下描述微观粒子运动的波函数,须要知道此粒子随时间和空间变化的规律,这种规律通常表现为一个或一组偏微分方程,例如,在光波中这种规律表现为麦克斯韦方程组或由它导出的波动方程。那么,描述电子运动概率波的波动方程是什么呢? 电子的波动方程就是薛定谔方程。在德布罗意关于物质波的启发下,奥地利物理学家薛定谔通过对力学和光学的分析对比后,首先提出这个方程式。物理学的发展史表明,代表新的规律的方程式,往往是根据大量的实验事实总结出来的,而不是由旧的公式直接导出的,代表电子波运动规律的薛定谔方程也在此列。我们不介绍薛定谔当时的类比推证,只是以建立满足自由电子运动的平面波波动方程为例,介绍一下薛定谔方程建立的思路,然后再推广到普遍的波动方程。

由物理学知,频率为  $\nu$ , 波长为  $\lambda$ , 沿  $x$  方向(一维)传播的平面波可以表示为

$$Y(x, t) = A \cos \left[ 2\pi \left( \frac{x}{\lambda} - \nu t \right) \right] \quad (1.23)$$

(1.23) 式所表示的平面波初相位角为零,引入波数  $K$ ,  $K = \frac{2\pi}{\lambda}$ , 考虑方向时,  $K$  为矢量,

$|K| = \frac{2\pi}{\lambda}$ , 称  $K$  为波矢量(简称波矢),又  $\omega = 2\pi\nu$ , 则

$$Y(x, t) = A \cos(Kx - \omega t)$$

写成复数形式



$$Y = Ae^{i(Kx - \omega t)} \quad (1.24)$$

将德布罗意假设,即(1.13)式代入(1.24)式,把  $Y$  改写成  $\Psi$ ,则(1.24)式为

$$\Psi = Ae^{\frac{i2\pi}{h}(px - Et)} = Ae^{\frac{i}{h}(px - Et)} \quad (1.25)$$

式中,  $\hbar = h/2\pi = 1.05 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ 。

(1.25)式代表一个动量为  $p$ 、能量为  $E$  的自由电子  $x$  方向运动的电子波函数。同理上述结果很容易推广到三维空间,这时自由电子的波函数可表示为

$$\Psi(r, t) = Ae^{\frac{i}{\hbar}(pr - Et)} \quad (1.26)$$

我们还可以把(1.25)式写成

$$\Psi(x, t) = \varphi(x) e^{-\frac{i}{\hbar}Et} \quad (1.27)$$

式中,  $\varphi(x) = Ae^{\frac{i}{\hbar}px}$  称为振幅函数,它是波函数中只与坐标有关而与时间无关的部分。有时也把它称为波函数。那么,三维情况下自由电子的振幅函数可写成

$$\varphi(r) = Ae^{\frac{i}{\hbar}pr} \quad (1.28)$$

凡是可写成(1.28)式形式的波函数叫定态波函数。这种波函数所描述的状态称为定态。如果电子运动所在的势场其势能只是坐标的函数  $U = U(x)$ ,则电子在其中的运动状态总会达到一稳定态。例如,一稳定的自由原子,有一绕核运动的电子,电子只受到核的静电力作用而没有其他外力作用时的运动状态,就是一种定态。表征电子这种运动状态的定态波函数表明,电子在空间出现的概率密度与时间无关,即

$$|\Psi(x, t)|^2 = \Psi\Psi^* = \varphi(x) e^{-\frac{i}{\hbar}Et} \varphi(x) e^{\frac{i}{\hbar}Et} = |\varphi(x)|^2$$

这样,在解定态波函数时,往往先解出  $\varphi(x)$ ,然后利用(1.27)式,便可找到  $\Psi(x, t)$ 。

下面介绍建立薛定谔方程的主要思路。将(1.27)式中的振幅函数对  $x$  取二阶导数得

$$\frac{d^2\varphi(x)}{dx^2} = \left(\frac{i}{\hbar}p\right)^2 Ae^{\frac{i}{\hbar}px} = -\frac{1}{\hbar^2}p^2\varphi = -\frac{4\pi^2}{h^2}p^2\varphi \quad (1.29)$$

因为  $p^2 = 2mE$ ,代入(1.29)式整理得

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} + \frac{2mE}{\hbar^2}\varphi = 0 \text{ 或 } \frac{d^2\varphi}{dx^2} + \frac{8\pi^2mE}{h^2}\varphi = 0 \quad (1.30)$$

(1.30)式是一维空间自由电子的振幅函数所遵循的规律,称为一维空间自由粒子的振幅方程,即一维条件下自由电子的薛定谔方程。如果电子不是自由的,而是在确定的势场中运动,振幅函数所适合的方程也可用类似的方法建立起来。考虑到电子的总能量  $E$  应是势能  $U(x)$  和动能  $\frac{1}{2}mv^2$  之和,则(1.29)式中的,用关系式  $p^2 = 2m(E - U)$  代入,则得

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}(E - U)\varphi = 0 \text{ 或 } \frac{d^2\varphi}{dx^2} + \frac{8\pi^2m}{h^2}(E - U)\varphi = 0 \quad (1.31)$$

因  $\varphi(x)$  只是坐标的函数,与时间无关,故  $\varphi$  所描述的是电子在空间的稳定态分布。(1.31)式为一维空间电子运动的定态薛定谔方程。如果电子在三维空间运动,则上式推广为

$$\frac{\partial^2\varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\varphi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\varphi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2m}{h^2}(E - U)\varphi = 0 \quad (1.32)$$