

“十二五”国家重点图书出版规划项目
材料科学研究与工程技术 / 材料物理系列

《材料物理系列》总主编 费维栋 蔡伟

材料物理性能及其分析测试方法

Materials Physics Properties and Their Testing Technologies

● 高智勇 隋解和 孟祥龙 编著

“十二五”国家重点图书出版规划项目
材料科学研究与工程技术 / 材料物理系列

《材料物理系列》总主编 费维栋 蔡伟

材料物理性能及其分析测试方法

Materials Physics Properties and Their Testing Technologies

● 高智勇 隋解和 孟祥龙 编著



哈尔滨工业大学出版社
HARBIN INSTITUTE OF TECHNOLOGY PRESS

内 容 简 介

本书是将材料物理的一些基本概念与材料物理性能相结合编写而成,全书共分7章,第1章简要论述了固体中的电子能量结构和状态,为读者简要回顾固体物理的一些基本知识,其余各章集中介绍了材料的电、介电、磁、热、光、弹性和内耗性能。本书着重阐述了各种物理性能的物理原理及微观机制,在此基础上,分析了成分、组织结构对宏观物理性能的影响规律,介绍了材料各种物理性能的主要表征参量及其重要的测试方法。在本书的一些章节中,还注重引入了现代新材料的一些内容。

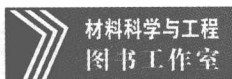
本书可供高等学校材料科学与工程专业本科生或低年级研究生作为教材或参考书,也可作为材料科学与工程相关科技工作者的参考资料。

图书在版编目(CIP)数据

材料物理性能及其分析测试方法/高智勇,隋解和,
孟祥龙编著. —哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,2015. 11
ISBN 978 - 7 - 5603 - 4591 - 8

I. ①材… II. ①高…②隋…③孟… III. ①工程材
料-物理性能-高等学校-教材②工程材料-分析方法-
高等学校-教材③工程材料-测试技术-高等学校-教材
IV. ①TB3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 249952 号



责任编辑 范业婷 高婉秋
封面设计 卞秉利
出版发行 哈尔滨工业大学出版社
社 址 哈尔滨市南岗区复华四道街 10 号 邮编 150006
传 真 0451 - 86414749
网 址 <http://hitpress.hit.edu.cn>
印 刷 哈尔滨工业大学印刷厂
开 本 787mm×960mm 1/16 印张 25.5 字数 482 千字
版 次 2015 年 11 月第 1 版 2015 年 11 月第 1 次印刷
书 号 ISBN 978 - 7 - 5603 - 4591 - 8
定 价 44.00 元

(如因印装质量问题影响阅读,我社负责调换)

前 言

材料是国民经济发展的三大支柱之一,材料科学也是最为活跃的研究领域。随着人类社会进入到信息时代的今天,传统的单一类材料已经不能满足社会发展对于材料性能的广泛需求,必然要求材料的多功能化和智能化,对材料物理性能的研究可以为发展功能材料提供一些理论基础。

对于材料专业学生而言,化学方面的基础知识学习较多,在本科阶段,会学习物理化学、有机化学、无机化学、分析化学等,但物理方面的基础知识学习较少,仅有大学物理课程,而物理本身所包含的基础知识并不匮乏,如声、光、热、磁、电、力等均属物理研究领域,因此,给材料专业的学生补充更多的物理知识,尤其是材料物理方面的基础知识显得尤为必要。目前,大多数材料专业均开设了材料物理性能课程,但所采用的诸多版本均偏重理论推导,有些内容太深无法讲透,而有些内容又太浅,不能完全适合现行本科生教育的需求。编写这本《材料物理性能及其分析测试技术》的目的一方面是给材料专业的本科生增加一些有关材料物理的基础知识,另一方面是将材料物理性能各方面的内容合并整理在一起,使课程内容更为全面。

本书由哈尔滨工业大学高智勇、孟祥龙、隋解和编著,编写分工如下:第1章、第2章、第3章由高智勇编写,第4章、第7章由孟祥龙编写,第5章、第6章由隋解和编写,全书由高智勇教授统稿。

本书在编写过程中参考了大量的国内外相关教材、科技论文和学术论文,在此一并向有关作者表示深切的谢意。

由于学识有限,加之材料物理性能涉及面广,内容方面定有疏漏及不妥之处,敬请同行和读者批评指正。

编 者
2015年5月

目 录

| | |
|--|----|
| 第 1 章 材料中的电子理论 | 1 |
| 1.1 概 述 | 1 |
| 1.2 自由电子理论 | 1 |
| 1.3 金属的费密-索末菲(Fermi-Sommerfel)电子理论 | 4 |
| 1.4 自由电子的按能级分布 | 8 |
| 1.5 晶体能带理论基本知识概述 | 10 |
| 1.5.1 能带理论的三个假设 | 11 |
| 1.5.2 近自由电子近似 | 12 |
| 1.5.3 布里渊区理论 | 14 |
| 1.5.4 准自由电子近似电子能级密度 | 16 |
| 1.5.5 能带理论的局限性 | 17 |
| 1.6 原子中的电子状态 | 18 |
| 1.6.1 核外电子运动的特征 | 19 |
| 1.6.2 核外电子的运动状态 | 20 |
| 1.6.3 原子的壳层结构、核外电子排布与元素周期律 | 24 |
| 第 2 章 材料电学性能的测试技术 | 31 |
| 2.1 概 述 | 31 |
| 2.2 电子类载流子导电 | 34 |
| 2.2.1 金属导电机制 | 34 |
| 2.2.2 金属材料的导电性控制因素 | 35 |
| 2.2.3 纯金属的电阻周期性 | 37 |
| 2.2.4 马基申定则 | 38 |
| 2.2.5 金属电阻率的影响因素 | 40 |
| 2.3 金属合金的电阻率 | 49 |
| 2.3.1 固溶体的电阻 | 50 |
| 2.3.2 化合物、中间相、多相合金电阻 | 52 |

2 材料物理性能及其分析测试方法

| | |
|----------------------------------|-----------|
| 2.4 非晶合金的电学性能 | 54 |
| 2.5 半导体的电学性能 | 56 |
| 2.5.1 半导体材料及其能带结构特征 | 56 |
| 2.5.2 半导体的导电性 | 60 |
| 2.6 绝缘体的电学性能 | 74 |
| 2.7 超导体的导电性 | 76 |
| 2.7.1 超导电性的基本性质 | 76 |
| 2.7.2 两类超导体 | 80 |
| 2.7.3 超导现象的物理本质 | 81 |
| 2.7.4 超导电性的主要应用 | 84 |
| 2.8 导电性的测量 | 84 |
| 2.8.1 指示仪表间接测量法 | 85 |
| 2.8.2 直流电桥测量法 | 86 |
| 2.8.3 直流电位差计法 | 88 |
| 2.8.4 用冲击检流计法测量绝缘体电阻 | 90 |
| 2.8.5 直流四探针法 | 90 |
| 2.9 纳米材料的电性 | 92 |
| 思考题 | 95 |
| 第3章 材料的介电性能及其分析测试技术 | 96 |
| 3.1 绪论 | 96 |
| 3.2 电介质及其极化机制 | 98 |
| 3.2.1 恒定电场中的电极化 | 98 |
| 3.2.2 电介质极化的微观机制 | 102 |
| 3.3 交变电场下的电介质 | 110 |
| 3.3.1 交变电场下的电介质极化过程 | 110 |
| 3.3.2 交变电场下电介质的复介电系数和介质损耗 | 112 |
| 3.3.3 复介电系数与温度、频率的关系 | 114 |
| 3.4 电介质极化在工程实践中的意义 | 123 |
| 3.5 电介质的电导与性能 | 126 |
| 3.5.1 电介质的电导 | 126 |
| 3.5.2 电介质的电导率和电阻率 | 126 |
| 3.5.3 气体电介质中的电导 | 129 |
| 3.5.4 液体电介质中的电导 | 130 |

| | |
|---------------------------------|------------|
| 3.5.5 固体电介质中的电导 | 130 |
| 3.6 电介质的损耗及等效电路 | 131 |
| 3.7 电介质的击穿 | 134 |
| 3.8 电介质极化的相关表征物理量 | 139 |
| 3.9 电介质弛豫和频率响应 | 142 |
| 3.10 压电性及其表征量 | 144 |
| 3.10.1 压电性 | 145 |
| 3.10.2 晶体压电性产生原因 | 146 |
| 3.10.3 压电材料的主要表征参数 | 147 |
| 3.10.4 压电材料的主要应用 | 149 |
| 3.11 热释电性及其表征量 | 151 |
| 3.11.1 热释电现象 | 152 |
| 3.11.2 热释电效应产生的条件 | 152 |
| 3.11.3 热释电性的表征 | 153 |
| 3.11.4 热释电性的应用 | 153 |
| 3.12 铁电性及其表征量 | 155 |
| 3.12.1 铁电性 | 155 |
| 3.12.2 铁电畴的观察 | 158 |
| 3.12.3 铁电性的起源 | 159 |
| 3.12.4 铁电性的分类 | 160 |
| 3.12.5 铁电体的性能及其应用 | 161 |
| 3.12.6 铁电性、压电性和热释电性关系 | 165 |
| 3.13 介电测量简介 | 167 |
| 3.13.1 电容率(介电常数)和介电损耗的测定 | 167 |
| 3.13.2 电滞回线的测量 | 171 |
| 3.13.3 压电性的测量 | 172 |
| 思考题 | 173 |
| 第4章 材料磁学性能的测试技术 | 174 |
| 4.1 绪论 | 174 |
| 4.2 材料的磁化现象及磁学基本量 | 178 |
| 4.2.1 磁场 | 178 |
| 4.2.2 磁荷、磁偶极子和磁矩 | 179 |
| 4.2.3 磁场强度、磁化强度、磁感应强度及其关系 | 181 |

| | | |
|--------|----------------------------|-----|
| 4.2.4 | 磁化率和磁导率 | 183 |
| 4.2.5 | CGS 系统中的磁学单位 | 185 |
| 4.2.6 | 磁化状态下磁体中的静磁能量 | 187 |
| 4.3 | 物质的磁性分类 | 190 |
| 4.4 | 磁性的起源与原子本征磁矩、抗磁性和顺磁性 | 194 |
| 4.4.1 | 自由原子的本征磁矩 | 194 |
| 4.4.2 | 物质的抗磁性 | 196 |
| 4.4.3 | 物质的顺磁性 | 198 |
| 4.4.4 | 金属的顺磁性和抗磁性 | 200 |
| 4.5 | 铁磁性和亚铁磁性物质的特性 | 203 |
| 4.5.1 | 磁化曲线 | 203 |
| 4.5.2 | 磁滞回线 | 203 |
| 4.6 | 磁晶各向异性和磁晶能 | 204 |
| 4.7 | 磁致伸缩与磁弹性能 | 206 |
| 4.8 | 铁磁性的物理本质 | 208 |
| 4.9 | 磁畴的起因与磁畴结构 | 212 |
| 4.9.1 | 磁畴的起因 | 212 |
| 4.9.2 | 不均匀物质中的磁畴 | 215 |
| 4.10 | 影响合金铁磁性和亚铁磁性的因素 | 217 |
| 4.10.1 | 温度对铁磁和亚铁磁性影响 | 217 |
| 4.10.2 | 加工硬化的影响 | 219 |
| 4.10.3 | 合金元素含量的影响 | 220 |
| 4.11 | 技术磁化和反磁化过程 | 223 |
| 4.11.1 | 技术磁化的机制 | 223 |
| 4.11.2 | 畴壁壁移的动力与阻力 | 225 |
| 4.11.3 | 反磁化过程和磁矫顽力 | 227 |
| 4.12 | 磁性材料的动态特性 | 228 |
| 4.12.1 | 交流磁化过程与交流回线 | 229 |
| 4.12.2 | 复数磁导率 | 230 |
| 4.12.3 | 交变磁场作用下的能量损耗 | 230 |
| 4.13 | 磁性测量 | 235 |
| 4.13.1 | 抗磁与顺磁材料磁化率的测量 | 235 |
| 4.13.2 | 铁磁体材料的直流磁性测量 | 236 |
| 4.13.3 | 铁磁体材料的交流磁性测量 | 240 |

| | |
|---------------------------------|------------|
| 4.14 纳米材料的磁性 | 245 |
| 思考题 | 247 |
| 第5章 材料光学性能的测试技术 | 248 |
| 5.1 前 言 | 248 |
| 5.2 光的本性 | 248 |
| 5.3 光的透射、折射和反射 | 250 |
| 5.3.1 材料的折射率及影响因素 | 252 |
| 5.3.2 材料的反射系数 | 254 |
| 5.3.3 材料的透射及其影响因素 | 255 |
| 5.4 材料对光的吸收和色散 | 260 |
| 5.4.1 光的吸收 | 260 |
| 5.4.2 光的色散 | 263 |
| 5.5 光的散射及散射光谱 | 265 |
| 5.6 材料的光折变效应 | 268 |
| 5.6.1 光折变效应的现象和特点 | 268 |
| 5.6.2 光折变效应的机制 | 269 |
| 5.6.3 光折变晶体及其应用 | 269 |
| 5.7 材料的光发射 | 270 |
| 5.7.1 发光和热辐射 | 270 |
| 5.7.2 激励方式 | 273 |
| 5.7.3 材料发光的基本性质 | 274 |
| 5.7.4 发光的物理机制 | 276 |
| 5.8 常用的光谱分析方法 | 279 |
| 5.8.1 吸收光谱 | 279 |
| 5.8.2 激光拉曼散射光谱 | 287 |
| 5.8.3 荧光分析法 | 291 |
| 思考题 | 293 |
| 第6章 材料热学性能及其分析测试技术 | 294 |
| 6.1 热学性能的物理基础 | 294 |
| 6.1.1 热力学第一定律 | 295 |
| 6.1.2 热力学第二定律 | 295 |
| 6.1.3 热性能的物理本质 | 296 |

| | |
|------------------------------|------------|
| 6.2 热容和热焓及其测定 | 297 |
| 6.2.1 材料的热容和热焓 | 297 |
| 6.2.2 晶格比热容的量子理论 | 299 |
| 6.2.3 金属和合金的热容 | 306 |
| 6.2.4 相变对热容的影响 | 311 |
| 6.2.5 焓和热容的测量 | 312 |
| 6.2.6 热分析法 | 314 |
| 6.3 材料的热膨胀 | 317 |
| 6.3.1 材料的热膨胀系数 | 317 |
| 6.3.2 热膨胀的物理机制 | 318 |
| 6.3.3 热膨胀系数的测量 | 318 |
| 6.4 热电性 | 322 |
| 6.4.1 热电效应 | 322 |
| 6.4.2 热电势的测量 | 324 |
| 6.5 热传导 | 326 |
| 6.5.1 导热系数、导温系数和热阻 | 326 |
| 6.5.2 魏德曼-弗朗兹定律 | 327 |
| 6.5.3 热传导的物理机制 | 328 |
| 6.5.4 热传导的影响因素 | 330 |
| 6.5.5 热导率的测量 | 331 |
| 6.6 材料的热稳定性 | 335 |
| 6.6.1 热稳定性的表示方法 | 335 |
| 6.6.2 热应力 | 336 |
| 6.6.3 抗热冲击断裂性能 | 338 |
| 6.6.4 抗热冲击损伤性能 | 341 |
| 6.6.5 提高抗热冲击断裂性能的措施 | 342 |
| 思考题 | 343 |
| 第7章 材料弹性及内耗测试技术 | 344 |
| 7.1 概 述 | 344 |
| 7.2 材料的弹性 | 345 |
| 7.2.1 广义胡克定律 | 345 |
| 7.2.2 各向同性体的弹性常数 | 347 |
| 7.2.3 弹性模量的微观本质 | 348 |

| | |
|---|-----|
| 7.3 弹性模量的影响因素 | 351 |
| 7.3.1 原子结构的影响 | 351 |
| 7.3.2 温度的影响 | 352 |
| 7.3.3 相变的影响 | 354 |
| 7.3.4 合金元素的影响 | 354 |
| 7.3.5 晶体结构的影响 | 356 |
| 7.3.6 铁磁状态的弹性模量异常(ΔE 效应) | 359 |
| 7.3.7 无机材料的弹性模量 | 360 |
| 7.4 弹性常数的测定 | 362 |
| 7.4.1 共振棒分析 | 363 |
| 7.4.2 超声脉冲回波法 | 364 |
| 7.4.3 表面压痕仪测弹性模量 | 366 |
| 7.5 内耗 | 367 |
| 7.5.1 内耗与非弹性形变的关系 | 367 |
| 7.5.2 内耗的分类 | 369 |
| 7.5.3 内耗产生的物理机制 | 374 |
| 7.6 内耗的评估、表征与量度 | 383 |
| 7.7 内耗的测量方法 | 384 |
| 7.8 高阻尼合金的分类及特点 | 388 |
| 7.8.1 高阻尼合金的定义 | 388 |
| 7.8.2 按其阻尼本领的大小来分类 | 390 |
| 7.8.3 按其阻尼机制来分类 | 391 |
| 7.8.4 高阻尼合金研究的进展 | 392 |
| 思考题 | 393 |
| 参考文献 | 395 |

第 1 章 材料中的电子理论

1.1 概 述

材料物理性能强烈依赖于材料原子间的键合、晶体结构和电子能量结构与状态。以电子理论为基础,从原子或电子尺度上进行材料物理性能的预测与分析及合金设计已成为当今材料科学中最为活跃的前沿领域之一。这一领域的工作目的在于从分子、原子或电子层次上探讨和认识材料的微观结构与宏观性质的相关机制。

电子的结构可以分为孤立原子的电子结构和一个固体材料中原子聚合体的电子结构,已知原子间的键合类型有:金属键、离子键、共价键、分子键和氢键,而晶体结构更是复杂,仅抽象出空间点阵,便有 14 种布喇菲(Bravais)点阵类型,这些原子间的键合类型、晶体结构都会影响固体材料中的电子能量结构和状态,从而影响材料的物理性能。因此,键合、晶体结构、电子能量结构都是理解一种材料物理性能的理论基础。例如,对于用来强化金属的诸如塑性变形及热处理等问题,通常只采用电子理论较为基础的部分,即自由电子理论;而对于许多物理性质的充分论述,则必须考虑一块晶体的大量原子间的相互作用,这就需要用能带理论。

1.2 自由电子理论

电子理论最初来自于金属,然后才发展到其他材料领域。金属的电子理论原本是为了解释金属的良好导电性而建立起来的,后来其进展对认识和开发金属材料起了很大作用,现在已经成为液态和固态等凝聚态的理论基础。

本节将介绍一些在金属原子集合体(非孤立原子)中电子运动规律的重要概念,主要是原子最外层活跃的价电子的运动规律。经典自由电子理论曾取得很重要的成就,随着科学的发展,相继出现了量子自由电子理论和能带理论,使人们对电子运动规律的认识更加深入。

特鲁特-洛伦兹的经典自由电子理论认为:金属是由原子点阵构成的,价电子是完全自由的,可以在整个金属中自由运动,就像气体分子能在一个容器内自由运

动一样,故可以把价电子看成“电子气”。自由电子的运动遵守经典力学运动规律和气体分子运动论。这些电子在一般情况下可沿所有方向运动,但在电场作用下它将逆着电场方向运动,从而使金属中产生电流。电子与原子的碰撞妨碍电子的无限加速,形成电阻。经典自由电子理论把价电子看作共有的,价电子不属于某个原子,可以在整个金属中运动,经典自由电子理论忽略了电子间的排斥作用和正离子点阵周期场的作用。

经典自由电子理论的最主要成就是导出了欧姆定律。根据经典自由电子模型,当向金属导体施加电场 E 时,自由电子将受到的力为 $f = eE$ (式中 e 为电子的电荷),从而使电子产生一定的加速度,根据牛顿定律 $f = Ee = am$,可以得出电子的加速度 $a = Ee/m$ (式中 m 为电子质量, a 为加速度)。对于做无规则热运动的自由电子而言,外加电场给予的加速度 a 是附加的。按照电子与离子机械碰撞模型,电子在金属中运动要与正离子碰撞,碰撞后被弹开再沿其他方向运动,因此只有在两次碰撞之间的电子飞行时间里,定向速度才会累积起来。在每次碰撞后的一瞬间,电子的定向速度可以看作零,而在下一次碰撞前其速度为

$$v = \frac{eE}{m} \cdot \bar{\tau}$$

式中, $\bar{\tau}$ 为电子平均自由飞行的时间。

故在两次碰撞间,电子定向速度的平均值为

$$\bar{v} = \frac{1}{2} \frac{eE}{m} \cdot \bar{\tau} \quad (1.1)$$

实验表明,施加电场后电子的定向速度比电子的热运动速度 \bar{V} 小很多,电子两次碰撞的平均自由程 $\bar{l} \approx \bar{V}\bar{\tau}$,代入式(1.1)得

$$\bar{v} = \frac{1}{2} \frac{e\bar{l}}{m\bar{V}} \cdot E \quad (1.2)$$

式(1.2)表明, \bar{v} 与 E 成正比,如果单位体积内的电子数为 n ,则在 1 s 内通过与 E 垂直的单位面积内的电子数(即电流密度)为 $j = nev$,代入式(1.2)得

$$j = \frac{1}{2} \frac{ne^2}{m} \frac{\bar{l}}{\bar{V}} \cdot E \quad (1.3)$$

对于一定的导体,在一定温度下, $\frac{ne^2}{m} \frac{\bar{l}}{\bar{V}}$ 是一个常数,这表明电流密度与电场强度成正比,这就是欧姆定律。此外,式(1.3)还包含了另一条定律,称为导电定律,其表达式为

$$\sigma = \frac{ne^2\bar{l}}{2m\bar{v}} \quad (1.4)$$

式中, σ 为电导率; m 为电子质量; \bar{v} 为电子运动的平均速度; n 为电子浓度; e 为电子电量; \bar{l} 为平均自由程。

自由电子理论的另一成就是导出了焦耳 - 楞次(Joule - Lenz) 定律。从经典自由电子理论可知,做热运动的自由电子在外电场的加速下动能增大,直到与正电荷的离子实碰撞,将定向运动的那部分动能传递给离子点阵使其热振动加剧,导体温度升高。当点阵所获得的能量与环境散失的热量相平衡时,导体的温度不再上升。电子经加速到碰撞前的定向运动速度为 $v = \frac{eE}{m} \cdot \bar{\tau}$,其定向运动动能在碰撞后将全部转化为热能

$$\Delta W = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2} \frac{e^2 E^2}{m} \cdot \bar{\tau}^2 \quad (1.5)$$

单位时间内电子与离子实碰撞 n 次,则单位时间电子传给单位体积金属的热能为

$$W = \Delta W \frac{n}{\tau} = \frac{ne^2}{2m} \tau E^2 = \sigma E^2 \quad (1.6)$$

式(1.6)即为焦耳 - 楞次定律。

此外,经典自由电子理论还可以导出魏德曼 - 弗朗兹(Wiedemann - Franz) 定律,证明在一定温度下各种金属的热导率与电导率的比值为一常数,称为洛伦兹常数,用 L 表示,即导热性越好的金属,其导电性也越好。

但是,经典自由电子理论在解释电子热容、电阻率随温度变化等问题上遇到了不可克服的困难。例如,按经典自由电子理论模型,自由电子如同理想气体一样遵循“分子运动论”。在温度 T 下每个电子的平均动能为 $\frac{3}{2}k_B T$ 。对于每摩尔 1 价金属,电子气的动能为

$$E_e = N_A \frac{3}{2} k_B T = \frac{3}{2} RT$$

式中, $N_A = 6.02 \times 10^{23}$, 为阿伏加德罗常数; R 为普适常数。则质量定容热容

$$C_V^e = \frac{dE_e}{dT} = \frac{3}{2} R \approx 12.47 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \quad (1.7)$$

然而,实验测得的相应电子热容仅为该值的百分之一。

同样,我们可以根据经典自由电子理论导出电阻率 ρ 与温度 T 的关系,按分子热运动定律, $\frac{1}{2}m\bar{v}^2 = \frac{3}{2}k_B T$,代入式(1.4),得

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{2\sqrt{3mk_B T}}{ne^2 l} \quad (1.8)$$

从式(1.8)可看出,金属的电阻率应当与温度 T 的平方根成正比,与价电子数 n 成反比。但是,实验表明,金属的电阻率 ρ 与温度的一次方成正比,2 价金属 ($n = 2$) 的导电性反而比 1 价金属 ($n = 1$) 的更差。

总之,经典自由电子理论取得重要成就,就是因为它的一些假设基本上是正确的,如价电子能够在整个金属中运动,但是,这一理论基于牛顿力学,在一些方面遇到了困难,而对微观粒子的运动问题,应该用量子理论解决。

1.3 金属的费密 - 索末菲(Fermi - Sommerfel) 电子理论

对固体电子能量结构和状态的认识,大致可以分为三个阶段。最早是经典自由电子理论,该学说认为金属原子聚集成晶体时,其价电子脱离相应原子的束缚,在金属晶体中自由运动,故称为自由电子,并且认为它们的行为如理想气体一样,服从经典的麦克斯韦 - 玻耳兹曼(Maxwell - Boltzmann)统计规律。经典自由电子理论成功地计算出金属电导率,取得了重要的成就,这是由于它的一些假设基本上是正确的,但是这一理论基于牛顿力学,在一些方面遇到了困难,例如:

- (1) 实际测量的电子平均自由程比经典理论估计的大许多;
- (2) 金属电子比热容测量值只有经典自由电子理论估计值的 10%;
- (3) 金属导体、绝缘体、半导体导电性的巨大差异;
- (4) 解释不了霍尔系数的“反常现象”。

因此,人们后来将量子力学的理论引入对金属电子状态的认识,称之为量子自由电子学说,具体地讲,就是金属的费密 - 索末菲的自由电子理论。

量子自由电子理论的基本观点是:金属正离子所形成的势场各处都是均匀的;价电子是共有化的,它们不束缚于某个原子上,可以在整个金属内自由地运动,电子之间没有相互作用;电子运动服从量子力学原理。该理论认同经典自由电子学说认为价电子是完全自由的,但是量子自由电子学说认为自由电子的状态不服从麦克斯韦 - 玻耳兹曼统计规律,而是服从费密 - 狄拉克(Fermi - Dirac)的量子统计规律。因此,该理论利用薛定谔(Schrödinger)方程求解自由电子的运动波函数,计算自由电子的能量。这一理论克服了经典自由电子理论所遇到的一些矛盾,成功处理了金属中的若干物理问题。

电子是具有质量和电荷的微观粒子,电子在运动中既有粒子性又有波动性。这种波为物质波,并以提出此创见的科学家德布罗意的名字命名为德布罗意波,物质波的波长(λ)与粒子的质量(m)和运动速度(v)的关系为

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{p} \quad (1.9)$$

式中, p 为粒子的动量, $p = mv$; h 为普朗克常数,其值为 $6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ 。

粒子能量 E 与频率 ν 的关系为

$$E = h\nu \quad (1.10)$$

由于电子运动既有粒子性又有波的性质,致使电子的运动速度、动量、能量都

与普朗克常数相关。德国物理学家普朗克在研究晶体辐射时,首先发现了物质辐射或吸收的能量只能是某一最小能量单位($h\nu$)的整数倍。微观粒子的某些物理量不能连续变化,而只能取某些分立值,相邻两分立值之差称为该物理量的一个量子。电子运动的能量变化是不连续的,是以量子为单位进行变化的,这是量子自由电子论的一个基本观点。

电子运动具有物质波的性质。实验证明,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,既然概率波决定微观粒子在空间不同位置出现的概率,那么,在 t 时刻,概率波应当是空间位置 (x, y, z) 的函数,此函数可以用波函数 $\psi(x, y, z, t)$ 表示,而 $|\psi|^2$ 代表微观粒子 t 时刻在空间位置 (x, y, z) 出现的概率密度。若用电子的疏密程度来表示粒子在空间各点出现的概率密度, $|\psi|^2$ 大的地方电子较密, $|\psi|^2$ 小的地方电子较疏,这种图形称为“电子云”。如果假设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,电子在空间的概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”那样弥散分布在空间各处。但这样的图像对于讨论和处理许多具体问题很有帮助,所以一直沿用至今。

由物理学可知,频率为 ν ,波长为 λ ,沿 x 方向(一维)传播的平面波可以表示为

$$\psi(x, t) = A \exp\left[2\pi i\left(\frac{x}{\lambda} - \nu t\right)\right] = A \exp[i(Kx - \omega t)] \quad (1.11)$$

式中, A 为振幅; K 为波数, $K = \frac{2\pi}{\lambda}$,考虑方向时 K 为矢量, $|K| = \frac{2\pi}{\lambda}$, K 称为波矢量(简称波矢); $\omega = 2\pi\nu$,为角频率。

将式(1.9)、式(1.10)代入式(1.11)得

$$\psi(x, t) = A \exp\left[\frac{2\pi i}{h}(px - Et)\right] = A \exp\left[\frac{i}{h}(px - Et)\right] \quad (1.12)$$

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

式(1.12)对应的二阶偏微分方程为

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} \quad (1.13)$$

即为一维空间自由运动粒子德布罗意波(物质波)的薛定谔方程。

式(1.13)的形式也可以用到三维空间。当粒子处在不随时间变化的势能场 $U(x, y, z)$ 中时,粒子的总能量由动能和势能两部分组成,即

$$E = \frac{p^2}{2m} + U(x, y, z) \quad (1.14)$$

这时式(1.13)推广为

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \frac{\hbar^2}{2m} (\nabla^2 + U) \psi \quad (1.15)$$

这就是薛定谔建立的微观粒子运动状态随时间变化的普遍方程,式中 ∇^2 为拉普拉斯(Laplace)算符, $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ 。

在许多情况下微观粒子处在稳定状态,波函数可以分离成空间坐标的函数 $\varphi(x, y, z)$ 和时间坐标的函数 $f(t)$ 的乘积,称之为定态波函数,即

$$\psi(x, y, z, t) = \varphi(x, y, z) f(t) \quad (1.16)$$

如式(1.12)可写为

$$\psi(x, t) = A \exp\left[\frac{i}{\hbar}(px - Et)\right] = A \exp\left(\frac{ipx}{\hbar}\right) \exp\left(-\frac{iEt}{\hbar}\right)$$

这时就可以得到定态薛定谔方程

$$\nabla^2 \varphi + \frac{2m}{\hbar^2} (E - U) \varphi = 0 \quad (1.17)$$

式(1.17)中, φ 只是空间坐标函数,与时间无关。当势能场 U 不随时间变化时,微观粒子的运动状态一般能用薛定谔方程来解决。

电子在金属中运动可看作在势阱中运动,电子要从势阱中逸出,必须克服“逸出功”。为便于说明,先分析一维势阱的情况。势能 U 满足

$$U(x) = \begin{cases} \infty & (x \leq 0) \\ 0 & (0 < x < L) \\ \infty & (x \geq L) \end{cases} \quad (1.18)$$

这样的势场相当于一个无限深的势阱,电子在势阱内时 U 为零。此时,电子运动定态薛定谔方程为

$$\frac{d^2 \varphi}{dx^2} + \frac{2mE}{\hbar^2} \varphi = 0 \quad (1.19)$$

利用式(1.18)的边界归一化条件及波函数的归一化条件,解方程(1.19)得

$$\varphi(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi}{L} x \quad (1.20)$$

$$E = \frac{n^2 \hbar^2}{8mL^2} \quad (1.21)$$

式中, $n = 1, 2, 3, \dots$ 为整数。这表明金属中运动着的电子所具有的能量是量子化的,分成不同的能级,由整数 n 确定, n 称为量子数。 $n = 1$ 时,能量最低,是电子的基态,其他 n 值下为激发态。能量的间隔为

$$\Delta E = E_{n-1} - E_n = (2n + 1) \frac{\hbar^2}{8mL^2}$$

可见, ΔE 依赖于—维金属(势阱)尺寸 L , L 越大间隔越小,即能级相差越小。