



普通高等教育“十五”国家级规划教材

材料 的 性能

浙江大学 赵新兵 凌国平 钱国栋 编



高等教育出版社

普通高等教育“十五”国家级规划教材

材料的性能

浙江大学 赵新兵 凌国平 钱国栋 编

高等教育出版社

内容简介

本书为普通高等教育“十五”国家级规划教材。

本书内容涉及固体物理、物理化学、晶体学、金属材料、无机非金属材料等多学科知识。本书是以作者在多年教学实践中采用的自编教材为基础,并在编写中参考、借鉴了国内外的一些经典教材和最新研究成果,特别补充了一些反映近年来材料科学技术发展的新内容。

本书共分七章,内容包括材料的热学性能、材料的电学性能、材料的磁学性能、材料的光学性能、材料的变形、材料的断裂与磨损、先进材料的力学性能。书后作为附录给出了一些主要物理量、常数的中英文对照和单位以及元素周期表,以供读者参考。

本书为普通高等院校本科材料类专业相关课程教材,也可供相关人员学习、参考。

图书在版编目(CIP)数据

材料的性能/赵新兵,凌国平,钱国栋编. —北京:
高等教育出版社, 2006.5

ISBN 7-04-013973-1

I. 材... II. ①赵...②凌...③钱... III. 工程材
料-物理性能-高等学校-教材 IV. TB303

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2006)第 108677 号

策划编辑	庚欣	责任编辑	庚欣	封面设计	于涛	责任绘图	朱静
版式设计	陆瑞红	责任校对	金辉	责任印制	尤静		

出版发行 高等教育出版社
社 址 北京市西城区德外大街 4 号
邮政编码 100011
总 机 010-58581000

经 销 蓝色畅想图书发行有限公司
印 刷 北京铭成印刷有限公司

开 本 787×1092 1/16
印 张 16.5
字 数 400 000
插 页 1

购书热线 010-58581118
免费咨询 800-810-0598
网 址 <http://www.hep.edu.cn>
<http://www.hep.com.cn>
网上订购 <http://www.landaco.com>
<http://www.landaco.com.cn>
畅想教育 <http://www.widedu.com>

版 次 2006 年 5 月第 1 版
印 次 2006 年 5 月第 1 次印刷
定 价 21.50 元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究

物料号 13973-00

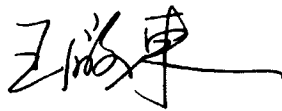
序

材料是现代科学技术的基石。材料之所以重要,在于采用不同化学成分或不同制备加工工艺,可以获得具有不同性质和使用性能的材料,从而可以适用于各种特定的场合。因为材料的性能决定于其成分、组织、结构,所以从本质上了解材料就应当由其成分、组织、结构与性能的关系入手。新材料的研究与开发可以简单地说成选取合适的成分并采用特定的工艺,使材料获得特定的组织结构从而具有特定的性能的探索工作。在这里,“性能”是连接材料的研究、开发、制备、加工过程与材料的应用之间的纽带。在材料科学与工程学科的知识范畴中,具有关键的地位。

浙江大学在 1978 年就建立了材料科学与工程学科。经过多次教学改革与长期的教学实践,才将该学科本科教育的课程体系及教学内容初步定型,并陆续编写了一些教材供校内师生使用。自 20 世纪末起,按一级学科设置的材料科学与工程专业已为国内众多高校所采纳。我们十分愿意将这本涵盖金属材料、无机非金属材料、高分子材料,体现材料共性,以材料的成分、组织、结构与材料的性能间关系为主线,并以常用材料及当今科学技术中新材料为实例编写的大学本科教材介绍给同行,交流切磋,征求改进意见。这一课程上承物理、化学及材料科学等基础课程,下连各种材料专论、材料的制备与生产以及特定材料的研究与开发。教材在编写过程中力图做到提高学生的科技素质,拓宽专业领域,而又不多占学时。

我校材料科学与工程学系三位教授赵新兵、凌国平和钱国栋,在多年教学实践的基础上进行了有益的探索和积累,并在此基础上编写了这本“十五”国家级规划教材,这是他们多年努力的结晶。作为一位在本学科领域已有半个多世纪教学和研究经历,亲自参与我国材料学科的建立并目睹近年来该学科迅速发展的老教师,对这本教材的编写出版感到由衷的欣慰。希望本书的出版能给广大教师、学生以及其他读者提供有益的帮助和指导。

浙江大学材料科学与工程学系



2005 年 12 月于杭州

前言

材料是科学技术和社会发展的先导和基础,新材料的开发和应用推进了人类文明和科学技术的发展。材料的性能是人们使用材料的依据,也是材料研究的目标。当代科学技术的发展对材料不断提出要求,推进了材料学科的发展,同时也广泛促进了各种材料(金属材料、无机非金属材料、高分子材料等)之间的交叉和各种性能的互补。

1998年,教育部对本科专业目录进行了调整,材料类专业大幅度合并,并设置了宽口径的材料科学与工程专业。本书的编写正是基于这一学科发展背景。作为材料科学与工程一级学科本科生的专业主干课教材,本书涉及固体物理、物理化学、晶体学、金属材料、无机非金属材料等多学科知识。本书以作者在多年教学实践中采用的自编教材为基础,编写过程中又参考和借鉴了国内外一些经典教材和最新研究成果,特别是补充了一些反映近年来材料科学技术发展的新内容。我们希望通过对本书内容的学习,可提高学生认识、分析和解决相关问题的能力,为研究和开发新材料打下坚实的理论基础。

本书共分七章。第1章介绍晶格振动、热容、热膨胀、热传导等材料的热学性能。第2章阐述固体电子理论、导电性能、介电性能、铁电性能等材料的电学性能。第3章介绍磁学基础理论、铁磁性、铁氧体磁性能及磁性材料。第4章从材料的电子能带结构出发,揭示它们在光的作用下表现出不同光学特性的本质,并在对各种光学材料作简要介绍的基础上,重点讨论固体的发光和激光现象。第5章以材料的变形行为为核心,介绍材料的拉伸、弯曲、压缩、扭转等变形行为,材料的弹性变形、塑性变形、蠕变、硬度等性能以及相应的试验测量方法和影响因素。第6章从材料的失效出发,介绍材料的断裂、疲劳、磨损等行为,并从材料韧性、脆性和环境影响等角度进行失效现象和失效机理的分析。第7章以一些具有代表性的高新技术材料为对象,分别介绍其力学性能。本书最后给出了一些主要物理量、常数的中英文对照及单位等信息,还附有包含常用信息的元素周期表,以供读者参考。

本书由浙江大学赵新兵、凌国平、钱国栋编写,其中第1、2章由赵新兵、钱国栋编写,第3、4章由钱国栋编写,第5、6、7章由凌国平编写。全书由赵新兵统稿。北京科技大学的孙祖庆教授以及浙江大学的潘颐教授对本书进行了认真细致的审稿工作,在此表示感谢。

材料的性能涉及的知识范围边界是模糊的,远远超过本书所论及的内容。作为一本主要为课程教学而编写的教材,受到篇幅以及学时的限制,书中涉及的知识是十分有限的。本课程内容的发散性以及材料科学技术的迅速发展,使作者感到现有知识和已有教学经验的相对贫乏。我们希望通过使用本书的广大师生以及其他读者能够提出宝贵的意见和建议,作者在此预致诚挚的谢意。

赵新兵 凌国平 钱国栋

2005年12月于杭州

郑 重 声 明

高等教育出版社依法对本书享有专有出版权。任何未经许可的复制、销售行为均违反《中华人民共和国著作权法》,其行为人将承担相应的民事责任和行政责任,构成犯罪的,将被依法追究刑事责任。为了维护市场秩序,保护读者的合法权益,避免读者误用盗版书造成不良后果,我社将配合行政执法部门和司法机关对违法犯罪的单位和个人给予严厉打击。社会各界人士如发现上述侵权行为,希望及时举报,本社将奖励举报有功人员。

反盗版举报电话: (010) 58581897/58581896/58581879

传 真: (010) 82086060

E - mail: dd@hep.com.cn

通信地址: 北京市西城区德外大街 4 号

高等教育出版社打击盗版办公室

邮 编: 100011

购书请拨打电话: (010)58581118

目 录

第 1 章 材料的热学性能	1	2.3.1 电介质极化	46
1.1 热与固体原子的相互作用——晶格振动	1	2.3.2 电介质的导电性	51
1.1.1 一维单式格子	2	2.3.3 电介质损耗	52
1.1.2 一维复式格子	5	2.3.4 介电强度	53
1.2 材料的热容	6	2.4 铁电性能	54
1.2.1 固体热容理论	7	2.4.1 铁电材料的特征	54
1.2.2 金属材料的热容	10	2.4.2 铁电体的应用	58
1.2.3 无机材料的热容	11	2.5 热电性能	59
1.3 材料的热膨胀	12	2.5.1 热电现象与历史	59
1.3.1 固体的热膨胀机理	13	2.5.2 热电现象的物理基础	61
1.3.2 影响固体材料热膨胀系数的一些因素	15	2.5.3 热电材料的应用	63
1.3.3 工程材料的热膨胀特性	17	习题与思考题	65
1.4 材料的热传导	18	第 3 章 材料的磁学性能	67
1.4.1 固体材料热传导的宏观规律	18	3.1 磁性概论	69
1.4.2 固体材料热传导的微观机理	18	3.1.1 磁学基本量	69
1.4.3 影响热导率的因素	21	3.1.2 磁性的本质	72
习题与思考题	25	3.1.3 物质的磁性分类	73
第 2 章 材料的电学性能	27	3.1.4 温度对物质磁性的影响	76
2.1 固体电子理论	28	3.2 铁磁性	77
2.1.1 概述	28	3.2.1 铁磁性理论	77
2.1.2 量子自由电子理论	29	3.2.2 铁磁性材料的特性	83
2.1.3 能带理论	30	3.3 铁氧体的结构与磁性能	89
2.2 材料的导电性能	34	3.3.1 尖晶石型铁氧体	90
2.2.1 导电的物理现象	34	3.3.2 石榴石型铁氧体	93
2.2.2 电子导电	35	3.3.3 磁铅石型铁氧体	93
2.2.3 离子导电	40	3.4 磁性材料及其应用	94
2.2.4 玻璃态导电	43	3.4.1 软磁材料	94
2.2.5 金属导电	44	3.4.2 硬磁材料	98
2.2.6 超导电性	44	3.4.3 磁致伸缩材料	101
2.3 材料的介电性能	46	3.4.4 磁记录材料	102
		3.4.5 高密度磁光存储材料	104
		3.4.6 磁致冷材料	107

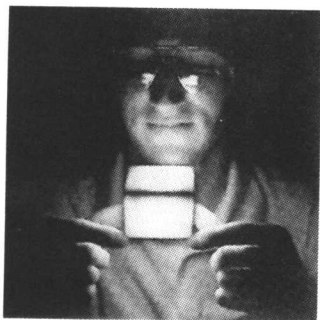
习题与思考题	108	5.1.3 拉伸性能	160
第4章 材料的光学性能	110	5.1.4 高分子的拉伸曲线	161
4.1 基本概念	111	5.2 材料的其他力学试验	162
4.1.1 电磁辐射	111	5.2.1 弯曲试验	162
4.1.2 光和固体的相互作用	113	5.2.2 压缩试验	163
4.1.3 光和原子、电子的相互作用	113	5.2.3 扭转试验	164
4.1.4 材料光学性能概述	114	5.3 弹性变形	165
4.2 折射和色散	115	5.3.1 弹性变形	165
4.2.1 光的折射	115	5.3.2 弹性变形本质	166
4.2.2 光的色散	118	5.3.3 高分子的高弹态	166
4.2.3 材料组成和结构对折射率的 影响	119	5.3.4 弹性指标	167
4.3 光的反射和散射	121	5.3.5 弹性不完整性	168
4.3.1 光的反射	121	5.4 材料的塑性	169
4.3.2 光的散射	124	5.4.1 塑性变形方程	169
4.3.3 光的散射与材料的透明性	125	5.4.2 塑性指标	170
4.4 吸收与颜色	127	5.4.3 塑性变形机理	170
4.4.1 光的吸收	127	5.4.4 屈服强度	172
4.4.2 光的吸收与材料的透明性	128	5.4.5 形变强化	173
4.4.3 透射比和透明材料的颜色	130	5.4.6 材料的强化	173
4.5 其他光学现象	132	5.5 材料的蠕变	175
4.5.1 固体发光	132	5.5.1 蠕变现象	175
4.5.2 光电效应	135	5.5.2 蠕变变形机理	176
4.5.3 光致变色	139	5.5.3 高温变形指标	176
4.5.4 光致弹性	141	5.5.4 高分子的蠕变	177
4.5.5 声光效应	142	5.5.5 材料的超塑性	178
4.5.6 电光效应	142	5.6 材料的硬度	180
4.6 光学材料及其应用	143	5.6.1 摩氏硬度	180
4.6.1 光纤材料	143	5.6.2 布氏硬度	180
4.6.2 激光材料	148	5.6.3 洛氏硬度	182
4.6.3 非线性光学材料	152	5.6.4 维氏硬度	183
习题与思考题	156	5.6.5 显微硬度	184
第5章 材料的变形	157	5.6.6 肖氏与里氏硬度	185
5.1 材料的拉伸试验	157	5.6.7 邵氏硬度	186
5.1.1 单向静拉伸试验	157	习题与思考题	186
5.1.2 拉伸曲线	158	第6章 材料的断裂与磨损	188
5.1.3 拉伸性能	160	6.1 材料的断裂	189
5.1.4 高分子的拉伸曲线	161	6.1.1 脆性断裂	189
5.2 材料的其他力学试验	162		
5.2.1 弯曲试验	162		
5.2.2 压缩试验	163		
5.2.3 扭转试验	164		
5.3 弹性变形	165		
5.3.1 弹性变形	165		
5.3.2 弹性变形本质	166		
5.3.3 高分子的高弹态	166		
5.3.4 弹性指标	167		
5.3.5 弹性不完整性	168		
5.4 材料的塑性	169		
5.4.1 塑性变形方程	169		
5.4.2 塑性指标	170		
5.4.3 塑性变形机理	170		
5.4.4 屈服强度	172		
5.4.5 形变强化	173		
5.4.6 材料的强化	173		
5.5 材料的蠕变	175		
5.5.1 蠕变现象	175		
5.5.2 蠕变变形机理	176		
5.5.3 高温变形指标	176		
5.5.4 高分子的蠕变	177		
5.5.5 材料的超塑性	178		
5.6 材料的硬度	180		
5.6.1 摩氏硬度	180		
5.6.2 布氏硬度	180		
5.6.3 洛氏硬度	182		
5.6.4 维氏硬度	183		
5.6.5 显微硬度	184		
5.6.6 肖氏与里氏硬度	185		
5.6.7 邵氏硬度	186		
习题与思考题	186		
第6章 材料的断裂与磨损	188		
6.1 材料的断裂	189		
6.1.1 脆性断裂	189		

6.1.2 韧性断裂	190	7.1.1 复合材料概述	222
6.1.3 断裂强度	192	7.1.2 复合材料的强度	223
6.1.4 断裂韧度	194	7.1.3 复合材料的其他力学性能	227
6.2 材料的脆性与韧性	197	7.1.4 各种复合材料的力学性能	228
6.2.1 材料的脆性	197	7.2 多孔材料的力学性能	231
6.2.2 材料的韧性	197	7.2.1 多孔材料概述	231
6.2.3 脆性-韧性转变	198	7.2.2 多孔材料的压缩曲线	232
6.2.4 缺口冲击试验	199	7.2.3 多孔材料的力学性能指标	232
6.2.5 陶瓷材料增韧	200	7.3 生物材料的力学性能	235
6.3 材料的疲劳	201	7.3.1 生物材料概述	235
6.3.1 疲劳现象	201	7.3.2 生物材料的力学性能要求	236
6.3.2 疲劳断裂机理	202	7.3.3 生物医用材料及其力学性能	238
6.3.3 疲劳性能指标	204	7.3.4 天然生物材料的力学性能	240
6.3.4 疲劳裂纹扩展速率	204	7.4 非晶态合金的力学性能	242
6.3.5 影响疲劳的因素	205	7.4.1 非晶态材料概述	242
6.3.6 不同材料的疲劳性能	206	7.4.2 非晶态合金的弹性	242
6.4 材料的环境脆性	207	7.4.3 非晶态合金的塑性与强度	243
6.4.1 高温蠕变断裂	207	7.4.4 非晶态合金的断裂	244
6.4.2 应力腐蚀开裂	208	7.5 纳米结构材料的力学性能	244
6.4.3 氢脆	211	7.5.1 纳米材料概述	244
6.4.4 腐蚀疲劳	212	7.5.2 纳米结构材料的弹性模量	244
6.4.5 其他环境脆性	213	7.5.3 纳米结构材料的变形和超塑性	245
6.5 材料的磨损	213	7.5.4 纳米结构材料的强度与变形 机理	245
6.5.1 磨损现象	213	7.5.5 纳米颗粒增韧陶瓷材料	246
6.5.2 磨损机理	214	习题与思考题	246
6.5.3 磨损试验及性能指标	217	参考文献	248
6.5.4 高分子材料的磨损	219	附录1 主要物理量一览表	251
习题与思考题	219	附录2 主要物理常数表	253
第7章 先进材料的力学性能	221	元素周期表	
7.1 复合材料的力学性能	222		

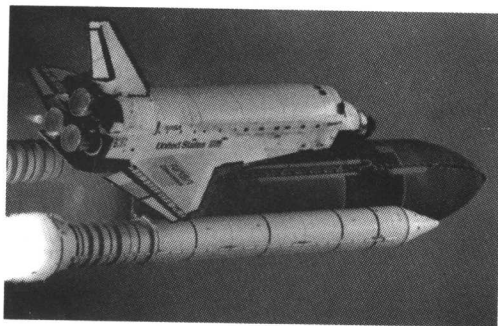
第1章 材料的热学性能

“热”是能量的一种表现形式。材料的热学性能是表征材料与热相互作用行为的一种宏观特性,包括热容、热膨胀、热传导、热辐射等。本章将概括介绍固体热性能的一般规律,并从材料的微观结构层次就热容、热膨胀、热传导等三方面的热学性能进行探讨。考虑到材料的热辐射主要与材料表面特性相关,同时根据惯例,材料的热辐射通常安排在与传热学相关的课程中,所以本章将不涉及热辐射方面的内容。

人们早已有许多有关材料热学性能的感性认识,如固体的热胀冷缩现象,金属的优良导热性和玻璃的低热导率等。石英纤维绝热材料具有低热导率、低热膨胀系数、低密度的特点。图 1.1a 中,研究人员裸手就可接触内部温度高达 $1\,250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的用石英纤维制备的块体绝热材料。这种材料被用于制造航天飞机的外层绝热防护瓦片(图 1.1b),以抵御进入大气层时因摩擦而产生的高温($1\,650\text{ }^{\circ}\text{C}$),保护航天员、燃料和仪器设备的安全。由此可知,研究材料的热学性能具有很高的工程价值。



(a) 用石英纤维制备的立方块状绝热材料



(b) 航天飞机外表面装有数万块绝热瓦

图 1.1 石英纤维绝热材料的特性及用途

1.1 热与固体原子的相互作用——晶格振动

材料的热学性能在本质上都是材料内部的原子(或离子、电子)热运动的统计表现,其中最主要的原子热运动形式是“晶格振动”。

在讨论晶体结构时,常常把原子看成在晶格结点上固定不动,这是为了处理方便而对客观实际的近似。实际上,由于热的作用,原子都会在平衡位置附近做微小的振动(只有当温度接近于 0 K 时,原子在晶格中的热运动才可以被忽略)。晶格振动对晶体很多方面的性质有重要影响。例如,微振动在一定程度上破坏了晶格的周期性,当加上电压时使电子在振动晶格中的运动受到散射而增加电阻。又如,红外吸收、介质击穿等材料性质也和晶格振动有关。

晶格振动现象存在于所有固体中。对于非晶态固体(例如玻璃),虽然不存在长程有序的晶体点阵,但在足够小的范围内原子之间还是有序排列的,即所谓短程有序。即使对于原子排列“完全”无序的固体,也可理解为存在高度畸变的“晶格”。因此可以说,固体的热容、热膨胀、热传导等热学性能都与晶格振动相关。

1.1.1 一维单式格子

1. 格波的概念

为简便起见,先研究单种原子所构成的一维晶格的振动现象。假设原子的质量为 m , 在一维晶格中原子之间的平衡间距为 a 。由于热的作用,原子可能在其平衡位置附近前后“振动”。原子的这种热振动行为与两根弹簧(质量等于零)之间的钢珠的机械振动是类似的,即原子所受力的方向与位移成正比,力的方向与位移方向相反。

考察某个含有 N 个原子的一维晶格中的原子热振动行为。如图 1.2 所示,用 x_n 表示第 n 个原子偏离其平衡位置的位移($n=1, 2, \dots, N$)。原子的这种热振动通常是不同步的,即在给定的时刻 t , 原子偏离其各自的平衡位置的方向和距离都可能不相同,所以原子的热振动使得相邻原子之间的距离发生变化,从而使相邻原子之间的相互作用力发生变化。

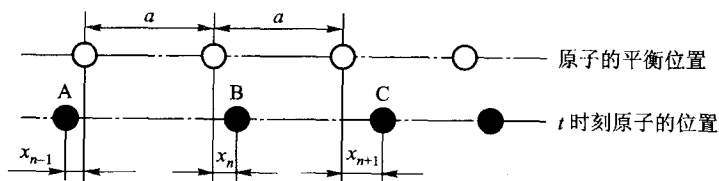


图 1.2 一维晶格中的原子热振动位移

为了定量分析原子的热振动行为,考虑图 1.2 中第 n 个原子 B 与它的两个最近邻原子 A 和 C 之间的距离变化特征。在 t 时刻, A、B 原子之间和 B、C 原子之间的距离(相对于平衡位置时)变化量分别为 $d_{AB} = x_n - x_{n-1}$ 和 $d_{BC} = x_{n+1} - x_n$ 。

若原子间作用力只考虑“短程弹性力”,即作用力和位移成正比但方向相反的弹性力,同时只计算两个最近邻原子间的作用力(最近邻近近似),则根据胡克定律, A、B 和 B、C 原子间距离的改变使得 B 原子受到的力分别为 $F_{n-1} = \beta(x_n - x_{n-1})$ 和 $F_{n+1} = \beta(x_{n+1} - x_n)$ 。其中 β 称为弹性力常数(相当于弹簧的弹性系数)。根据牛顿第二定律,可引出原子 B 的运动方程:

$$m \frac{d^2 x_n}{dt^2} = F_{n-1} + F_{n+1} = \beta(x_{n+1} + x_{n-1} - 2x_n) \quad (1.1)$$

式(1.1)是一个二阶线性微分方程。在讨论它的解之前,必须首先构建式(1.1)右端 x_{n-1} 、 x_n 和 x_{n+1} 之间的关系,将 x_{n-1} 和 x_{n+1} 表达为 x_n 的某个关系式。对此,可作如下分析。对于由相同的原子构成的晶格,当温度一致时(例如在恒温条件下),处于晶体学等价位置的原子具有相同的热振动频率和振幅。原子之间位移的差异仅仅在于它们的振动通常是“不同步”的,即原子的热振动从晶格的一端传递到另一端时,原子振动的起始时间有差异。我们称这种时间差异为“相位差”。在由相同原子构成的一维晶格中,相邻原子之间的相位差是相同的,用 aK 表示。其中, a

是相邻原子之间的距离(晶格常数), K 是相位差常数(即“波数”)。因此,图 1.2 中的原子 A、C 的位移 x_{n-1} 和 x_{n+1} 实际上只是与原子 B 的位移 x_n 相差一个“相位差”。这样,就可以解方程 (1.1),它的解具有前进波的形式:

$$x_n = A \exp[i(\omega t - naK)] \quad (1.2)$$

式中: A 为振幅; ω 为角频率; $n=1,2,3,\dots,N$,为原子在一维晶格中的位置序号; naK 为第 n 个原子的振动相位差。对每一个原子,都有以上形式相同的运动方程。

从物理上看,式(1.2)是波动方程的复数表示形式,它相当于通常的简谐振动方程:

$$x_n = A \cos(\omega t - \alpha) = A \cos(\omega t - \omega t/v) = A \cos(\omega t - naK) \quad (1.3)$$

式中: v 为波速; α 为距该波的振动中心距离为 X 的初相位。对这一维单原子晶格, X 就是第 n 个原子的位置,即 $X=na$ 。若用 λ, ν 分别表示它的波长和频率,则 $\omega=2\pi\nu$,因此波数 $K=\omega/v=2\pi/\lambda$ 。由于 K 能表明波的传播方向,也称为“波矢”,但本书不特别考虑其矢量特征,所以把 K 作为标量处理。

从以上讨论可以清楚地看出,式(1.2)表明热激发时每个原子在平衡位置附近的振动会通过邻近原子以行波的形式在晶体内传播。这种波称为“格波”,波长为 $2\pi/K$,角频率为 ω ,波速 $v=\omega/K$ 。格波的波长、角频率、波速都是和传递介质(晶格)性质相关的常数。

2. 格波的特性

格波是在晶格中传播的一种波。由于传播介质(晶格)本身所具有的一系列特殊性质,格波也具有与在其他介质中传播的波(如水中传播的水波、空气中传播的声波)不同的性质。格波的特性主要包括波矢取值的有限性、色散关系以及波矢取值的分立性。

(1) 格波波矢取值的有限性

如前所述,格波是一种谐波。由格波的波动方程式(1.2)或式(1.3)可知,当 $K'=K \pm (2\pi/a)m$ 时($m=1,2,3,\dots$), $x_{n,K'}=x_{n,K}$,即当两个波的波矢 K 相差 $2\pi/a$ 的整数倍时,它们对同一个原子所产生的振动是完全相同的。也就是说,对某一确定的振动状态,可以有无限多个波矢 K ,它们间相差 $2\pi/a$ 的整数倍。因此, $x_{n,K}$ 是周期函数,其周期为 $2\pi/a$ 。为了保证 x_n 的单值性,通常将 K 限制在 $(-\pi/a, \pi/a)$ 之间。 K 的这个取值范围称为“布里渊区”(Brillouin zone)。当 K 取正值时,格波沿正方向传播;当 K 取负值时,格波沿反方向传播。这反映了 K 的方向性。

(2) 色散关系

将格波的波动方程(1.2)代入原子运动方程(1.1),可以得到角频率 ω 和波矢 K 之间的关系:

$$\omega = 2 \sqrt{\beta/m} |\sin(aK/2)| \quad (1.4)$$

由于波速 $v=\omega/K$,而波长 $\lambda=2\pi/K$,式(1.4)表明格波的波速是波长的函数。这种不同于一般弹性波的特性叫做格波的振动频谱。当 K 很小($K \rightarrow 0$),即波长很长时,式(1.4)右端的 $\sin(aK/2) \approx aK/2$ 。此时, $\omega = \sqrt{\beta/ma}|K|$,波速 $v=a \sqrt{\beta/m}$ 是一个常数,与弹性波的情况一致。这说明在长波情况下,即当格波的波长 $\lambda=2\pi/K$ 相对于晶格常数 a 而言很大时,晶格可看成连续介质,格波也可看成是弹性波。

(3) 波矢取值的分立性

在前面的讨论中把晶体看成无限大,没有考虑边界问题。而实际晶体是有限大的,存在晶体

边界,边界对内部原子振动状态存在影响。玻恩(Born)和卡门(Karman)把边界对内部原子振动状态的影响归结为周期性边界条件。考虑图 1.2 中由 N 个原子组成的一维单式晶格,假想在它外面还有无穷多个相同的“复制品”。显然,图 1.2 晶格和它的每个“复制品”中的对应原子的振动情况是一致的。如果将这些一维晶体头尾相连,构成一个无限大的一维晶格,由式(1.2)给出的原子运动方程也必须适用,并且每个有限大“子晶格”中对应的原子的运动特性也应该保持相同,即 $x_n = x_{N+n}$,代入式(1.2),得

$$\exp[i(\omega t - naK)] = \exp[i(\omega t - (n + N)aK)] \quad (1.5)$$

即 $\exp(-iNaK) = 1$, 或 $NaK = 2\pi m (m = \pm 1, \pm 2, \dots)$, 即

$$K = 2\pi m / (Na) = 2\pi m / L \quad (m = \pm 1, \pm 2, \dots) \quad (1.6)$$

式(1.6)称为“玻恩 - 卡门边界条件”,其中 $L = Na$ 是一维晶格的长度。由于 K 介于 $(-\pi/a, \pi/a)$ 区间,式(1.6)中的 m 只能取 N 个介于 $-N/2$ 和 $N/2$ 之间的整数。这说明波矢 K 不是连续的,只能取 N 个分立值。

总结格波的特性,并和弹性波比较,可归纳为表 1.1 所列结果。

表 1.1 格波与弹性波的一些特性比较

特性	格波	弹性波
频率关系式	$\omega = 2 \sqrt{\beta/m} \sin(aK/2) $	$\omega = vK$
频率 ω 值域	$0 \sim 2 \sqrt{\beta/m}$	$0 \sim \infty$
波矢 K 值域	$-\pi/a \sim \pi/a$	$-\infty \sim +\infty$
波矢取值	有限个分立值	连续取值
波速	$v = d\omega/dK = 2a \sqrt{\beta/m} \cos(aK/2) $	$v = \text{常数} (\text{和介质有关})$

3. 声子概念

晶格的振动状态可以用频率 ω 和波矢 K 描述。从前面的讨论可知:波矢 K 只能取一些分立的值,每个 K 值对应一个频率 ω 。这意味着晶格的振动只可能以“有限个特定状态”的形式存在。换句话说,晶格振动是“量子化”的。根据量子力学中的“波粒二象性”原理,如同把电磁波看成光子一样,在这里也把“量子化”的格波看成某种微粒,称为“声子”。

声子的能量决定于它的频率。由于频率的不连续性,声子的能量也是不连续的,只能取某些特定的值。根据量子力学理论,对应于频率 ω_i 的声子的能量可表示为 $E_i = n_i \hbar \omega_i + (1/2) \hbar \omega_i$ 。其中, $\hbar = h/2\pi \approx 1.054 57 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$, $h = 6.626 075 5 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$, 是普朗克常量。 $E_0 = (1/2) \hbar \omega_i$ 是 0 K 时的能级,称为“零点能”,常可忽略。 n_i 的取值可由麦克斯韦——玻耳兹曼分配定律给出:

$$n_i(\omega_i, T) = \left(\exp \frac{\hbar \omega_i}{kT} - 1 \right)^{-1} \quad (1.7)$$

式中: k 为玻耳兹曼常数, $k = 1.380 658 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ 。由 N 个相同原子组成的一维晶格中,将存在 N 个频率不同的格波。它们对应于 N 种不同能量的声子。晶格振动可被看成是声子的集合,而晶体则可看成是充满声子的容器。晶格振动的总能量可通过对声子能量的求和计算得到:

$$E = \sum_{i=1}^N \left(n_i + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_i \quad (1.8)$$

1.1.2 一维复式格子

1. 运动方程和色散关系

下面进一步研究一维双原子的晶格振动。如果在一条无穷长的直线上周期性地相间排列两种不同原子,每种原子的数目都是 N 个,质量分别为 m_1 和 m_2 ($m_1 > m_2$),相邻原子间距为 a (相邻同种原子间距为 $2a$)。在简谐近似和最近邻近条件下,可分别得到与式(1.1)相似的两种原子的运动方程:

$$\begin{cases} m_1 \frac{d^2 x_{2n}}{dt^2} = \beta (x_{2n+1} + x_{2n-1} - 2x_{2n}) \\ m_2 \frac{d^2 x_{2n+1}}{dt^2} = \beta (x_{2n+2} + x_{2n} - 2x_{2n+1}) \end{cases} \quad (1.9)$$

如果定义 A, B 分别为相邻两种原子的振幅,则式(1.9)的解可写为波的形式:

$$\begin{cases} x_{2n} = A \exp[i(\omega_1 t - 2naK)] \\ x_{2n+1} = B \exp[i(\omega_2 t - (2n+1)aK)] \end{cases} \quad (1.10)$$

同样,如果把 $2aK$ 改变 2π 的整数倍,所有原子的振动实际上完全相同,因此波矢 K 的取值只需限制在 $[-\pi/2a, \pi/2a]$ 区间。这个范围就是一维双原子链的布里渊区。

将式(1.10)代入式(1.9),得到一维复式格子的色散关系:

$$\frac{A}{B} = \frac{2\beta - m_1 \omega_1^2}{2\beta \cos(aK)} = \frac{2\beta \cos(aK)}{2\beta - m_2 \omega_2^2} \quad (1.11)$$

$$\begin{cases} \omega_1^2 = \beta(m_1 + m_2 - \Delta)/(m_1 m_2) \\ \omega_2^2 = \beta(m_1 + m_2 + \Delta)/(m_1 m_2) \end{cases} \quad (1.12)$$

其中

$$\Delta = \sqrt{m_1^2 + m_2^2 + 2m_1 m_2 \cos(2aK)} \quad (1.13)$$

由此可见,一维复式格子与一维单式格子的不同点是一个波矢对应两个独立的频率,存在两种色散关系,即存在两种格波,如图 1.3 所示。

对 ω_1 有:当 $K = \pm \pi/(2a)$ 时, $\omega_{1\max} = \sqrt{2\beta/m_1}$; 当 $K=0$ 时, $\omega_{1\min}=0$ 。

对 ω_2 有:当 $K = \pm \pi/(2a)$ 时, $\omega_{2\min} = \sqrt{2\beta/m_2}$; 当 $K=0$ 时, $\omega_{2\max} = \sqrt{2\beta(m_1 + m_2)/(m_1 m_2)} = \sqrt{2\beta/\mu}$, 其中 μ 称为“折合质量”。

2. 光学波和声学波

因为 $m_1 > m_2$, 所以 $\omega_{2\min} > \omega_{1\max}$, 即 ω_2 总是大于

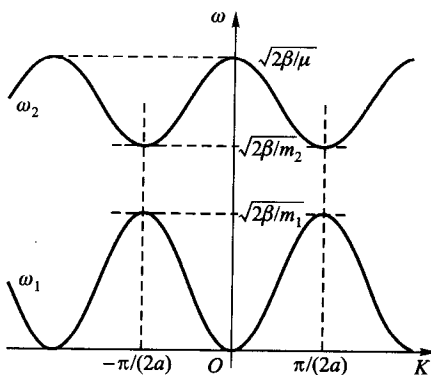


图 1.3 一维双原子晶格振动频率

ω_1 。频率高的格波,伴随的能量也大,其频率范围处在光频范围(红外区),故称为“光频支”或“光学波”。另一支格波频率较低,伴随的能量小,与普通弹性波类似,是以声波形式出现的驻波,故称为“声频支”或“声学波”。

(1) 振幅分析

对于声学波,将频率低的 ω_1 代入式(1.11),可得 $A/B > 0$,即相邻两原子向同一方向振动。当 $K \rightarrow 0$ (波长很长)时,有 $A/B \rightarrow 1$,即相邻两原子振幅相同。因此,这支格波实际上代表了由相邻两个不同原子组成的晶胞的运动,或者说是反映了各晶胞间的相对运动。由于晶胞质量较大,晶胞间相对位移较小、相互作用较弱,因此振动频率较低。

对于光学波,将频率低的 ω_2 代入式(1.11),可得 $A/B < 0$,说明相邻两原子向相反方向振动(位相差 π)。当 $K \rightarrow 0$ (波长很长)时, $m_1 A + m_2 B = 0$,说明在振动时,晶胞质心保持不变,只是晶胞内不同原子相对振动。由于原子振动方向相反,相对位移大,原子间相互作用大,振动质点(原子)的质量小、频率高,振动范围小。

此外,在 $\omega_{2\min}$ 和 $\omega_{1\max}$ 之间的频率既不属于光频支,也不属于声频支,所以在此频率区间不存在格波,故称为“禁止”频率(或能量)区。显然,两种原子之间的质量比(m_1/m_2)越大,光学波和声学波之间的频率间隙也越宽。

(2) 周期性分析

对于一维双原子晶格,晶胞数为 N ,每个晶胞含有两个原子。可以用一维单原子晶格边界条件的假定证明这种晶格也是量子化的,波矢 K 只能取 N 个不同值。由于一维双原子链的每个 K 值对应两个解,因此总共有 $2N$ 个不同的晶格振动频率(格波)。其次,对一维晶格来说,每个原子的自由度是1。含有 $2N$ 个原子的一维双原子晶格,自由度共有 $2N$ 个,和晶格振动频率数目相等。因此,晶格振动波矢数等于晶体所包含的原胞数,晶格振动频率数等于晶体自由度数。

1.2 材料的热容

一个物体的温度是构成该物体的微观粒子(分子、原子、离子、电子等)热运动的统计表征。当外界对一个物体提供热运动的能量(加热)时,物体的温度将随之上升;反之,当物体向外部环境散发热量时,物体的温度将下降。

物体的热容定义为物体温度变化1 K时,物体与环境之间交换的热量,即

$$C = \frac{\partial Q}{\partial T} \quad (\text{J/K}) \quad (1.14)$$

1 kg 物质的热容称为“比热容”(也称“质量热容”),单位是 $\text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$; 1 mol 物质的热容称为“摩尔热容”,单位是 $\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ 。

根据热力学原理,式(1.14)中的热量 Q 不是状态函数,所以物体的热容与它的热变化过程有关。作为两个最常用的特殊情况,有等压条件下的定压热容 C_p 和等容条件下的定容热容 C_v 。由于在恒压加热过程中,物体除温度升高外,还要对外界做功,所以温度每提高1 K 需要吸收更多的热量,即 $C_p > C_v$ 。根据热力学第一定律,可导出

$$C_p = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_p = \frac{\partial H}{\partial T} \quad (1.15)$$

$$C_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V = \frac{\partial U}{\partial T} \quad (1.16)$$

式中 U 为内能, H 为焓。

C_p 的测定比较简单, 但 C_V 更有理论意义, 因为它可以直接从系统的能量增量计算。根据热力学第二定律可以导出摩尔定压热容 $C_{p,m}$ 和摩尔定容热容 $C_{V,m}$ 的关系如下:

$$C_{p,m} - C_{V,m} = \alpha_V^2 V_m T / \kappa \quad (1.17)$$

式中: V_m 为物体的摩尔体积; α_V 和 κ 分别为物体的体膨胀系数和压缩率, 定义为

$$\alpha_V = \frac{1}{V} \cdot \frac{dV}{dT}, \quad \kappa = \frac{1}{V} \cdot \frac{dV}{dp}$$

对于凝聚态物质, $C_{p,m}$ 和 $C_{V,m}$ 的差异通常可以忽略。

1.2.1 固体热容理论

固体的热容与晶格振动有关。固体热容理论是根据原子热振动的特点, 从理论上研究热容本质并建立热容随温度变化的定量关系。从 19 世纪初到 20 世纪初, 固体热容理论经历了从杜隆 - 珀替经典热容理论, 到爱因斯坦量子热容理论以及到德拜量子热容理论的发展历程。

1. 经典热容理论

1819 年, 法国物理学家杜隆 (Pierre Louis Dulong) 和珀替 (Alexis Thérèse Petit) 通过实验发现, 许多非金属固体在室温时的摩尔定容热容都接近于摩尔气体常数 R [$R = 8.314\,510 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$] 的 3 倍:

$$C_{V,m} \approx 3R \approx 25 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol}) \quad (1.18)$$

这个发现当初被称为“原子热定律”, 现在被称为杜隆 - 珀替定律 (Dulong - Petit law)。对杜隆 - 珀替定律可以作如下理解。固体中的每个原子都有 3 个热振动自由度, 根据能量均分理论 (equipartition theory), 每个原子的能量为 $3kT$ 。所以一个原子的热容等于 $3k$ 。对于 1 mol 固体, 其摩尔定容热容为 $C_{V,m} = 3R$ 。

杜隆 - 珀替定律提供了一个简单、通用的固体热容估算方法。但是杜隆 - 珀替定律所不能解释的是, 实验证明固体热容随温度下降而减小, 并且当 $T \rightarrow 0 \text{ K}$ 时, $C_{V,m} \rightarrow 0$ 。事实上这是不能用经典理论解释的现象。

2. 爱因斯坦热容理论

1906 年, 德国科学家爱因斯坦 (Albert Einstein) 提出了量子热容理论。爱因斯坦将固体中的每个原子都考虑为彼此无关的独立振子, 并且都以相同的角频率 ω 振动。对于包含 N 个原子的固体, 可以推导出

$$C_{V,m} = 3Nk(\hbar\omega/kT)^2 \frac{\exp(\hbar\omega/kT)}{[\exp(\hbar\omega/kT) - 1]^2} \quad (1.19)$$

令 $\Theta_E = \hbar\omega/k$, 称为爱因斯坦温度, 则式 (1.19) 可以改写为

$$C_{V,m} = 3Nk(\Theta_E/T)^2 \frac{\exp(\Theta_E/T)}{[\exp(\Theta_E/T) - 1]^2} \quad (1.20)$$

当温度很高时, $T \gg \Theta_E$, 此时式 (1.20) 中的指数项

$$\exp(\Theta_E/T) = 1 + \frac{\Theta_E}{T} + \frac{1}{2!} \left(\frac{\Theta_E}{T}\right)^2 + \frac{1}{3!} \left(\frac{\Theta_E}{T}\right)^3 + \cdots \approx 1 + \frac{\Theta_E}{T} \quad (1.21)$$

因此,如果固体中的原子数 $N = \{N_A\}_{\text{mol}^{-1}}$ ($N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, 为阿伏加德罗常数), 则

$$C_{V,m} \approx 3 \{N_A\}_{\text{mol}^{-1}} k \left(\frac{\Theta_E}{T}\right)^2 \frac{1 + \Theta_E/T}{(\Theta_E/T)^2} \approx 3 \{N_A\}_{\text{mol}^{-1}} k = 3R \quad (1.22)$$

可见式(1.22)等同于杜隆-珀替定律[式(1.18)]。因此,经典热容理论可以理解量子理论在高温下的近似。或者说,在高温下,爱因斯坦热容模型趋近于杜隆-珀替定律,如图1.4所示。

爱因斯坦热容模型是量子力学理论的第一次成功应用。但是在图1.4中同时可以看到,爱因斯坦模型计算结果在低温下明显低于实验结果。其原因是实际固体中的原子振动并不满足爱因斯坦模型所假设的彼此独立的条件。由于原子之间存在相互作用力,原子振动也将相互影响,这在低温时尤其显著。

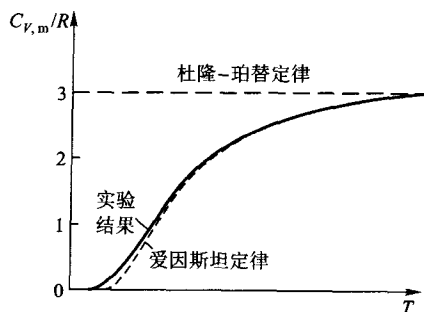


图1.4 爱因斯坦热容理论与实验数据的比较

3. 德拜热容理论

1912年,荷兰出生的化学物理学家德拜(Peter Josephus Wilhelmus Debye)建立了著名的德拜热容模型。德拜模型考虑到固体中各原子之间存在着相互作用力,这种力使原子的热振动相互牵连,因此相邻原子的振动必须相互协调。为此,德拜模型对爱因斯坦模型中关于所有原子振动频率都相同的假设进行了修改。德拜模型的基本假设是:固体中的原子可以在一个比较宽的频率分布范围内振动,但存在一个最大振动频率(德拜频率) ω_D ,振动频率为 ω 的振子数目与 ω^2 成正比。

根据德拜模型,由 N 个原子构成的固体的摩尔定容热容可表达为

$$C_{V,m} = 9Nk \left[kT / (\hbar\omega) \right]^3 \int_0^{\hbar\omega_D/k_B T} x^4 e^x (e^x - 1)^{-2} dx \quad (1.23)$$

定义德拜温度

$$\Theta_D = \hbar\omega_D/k \quad (1.24)$$

式(1.23)可改写为

$$C_{V,m} = 9Nk \left(T / \Theta_D \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} x^4 e^x (e^x - 1)^{-2} dx \quad (1.25)$$

当温度很高, $T \gg \Theta_D$ 时, 上式中的 x 值很小, $e^x - 1 \approx x$, 可得 $C_{V,m} = 3Nk$ 。这等同于经典的杜隆-珀替定律[式(1.18)]。

在另一个极端, 当温度非常低, $T \ll \Theta_D$ 时, $\Theta_D/T \rightarrow \infty$ 。式(1.24)右端的积分等于 $4\pi^4/15$, 因此可得

$$C_{V,m} = (12\pi^4 Nk/5) (T/\Theta_D)^3 \quad (T \rightarrow 0) \quad (1.26)$$

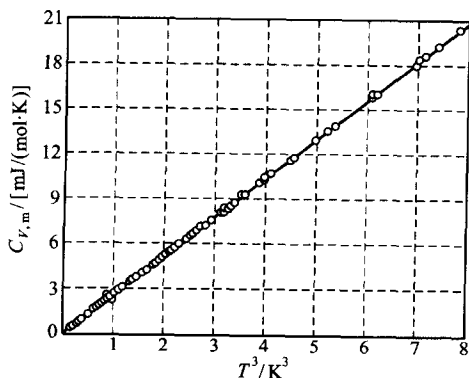


图1.5 低温下固态氮的摩尔定容热容测量数据(圆圈)与德拜三次方定律(实线)的比较