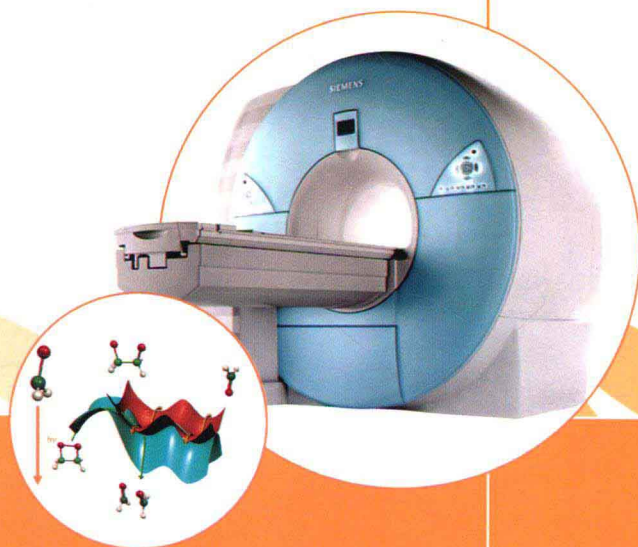


普通高等教育材料类专业规划教材

● 编著 孙金煜 田晓慧 元以中

材料物理

ATERIAL PHYSICS



华东理工大学出版社
EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY PRESS

普通高等教育材料类专业规划教材

材 料 物 理

孙金煜 田晓慧 元以中 编著



华东理工大学出版社
EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY PRESS

· 上海 ·

图书在版编目(CIP)数据

材料物理/孙金煜,田晓慧,元以中编著. —上海:华东理工大学出版社,2013. 3
ISBN 978-7-5628-3474-8

I. ①材… II. ①孙… ②田… ③元… III. ①材料科学-物理学-高等学校-教材 IV. ①TB303

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 027570 号

普通高等教育材料类专业规划教材

材料物理

编 著 / 孙金煜 田晓慧 元以中

责任编辑 / 马夫娇

责任校对 / 金慧娟

封面设计 / 裘幼华

出版发行 / 华东理工大学出版社有限公司

地 址: 上海市梅陇路 130 号, 200237

电 话: (021)64250306(营销部)

(021)64251137(编辑室)

传 真: (021)64252707

网 址: press.ecust.edu.cn

印 刷 / 常熟新骅印刷有限公司

开 本 / 787 mm×1092 mm 1/16

印 张 / 19.5

字 数 / 485 千字

版 次 / 2013 年 3 月第 1 版

印 次 / 2013 年 3 月第 1 次

书 号 / ISBN 978-7-5628-3474-8

定 价 / 48.00 元



联系我们: 电子邮箱 press@ecust.edu.cn

官方微博 e.weibo.com/ecustpress

淘宝官网 <http://shop61951206.taobao.com>



前 言

各种材料的研究历来是科学技术发展的先导,是科学规律的发现和完善的最先研究对象和始终伴随者。科学技术发展的终极目的,就是让人类可以获得更好的生存和发展条件。人们为了实现这一目的,不断研究如何将无穷无尽的物质转化为我们所需要的财富。在这一过程中,科学研究者不断地探索、总结物质运动规律,寻找转化物质财富的手段和方法。而材料的研究既是人们从事科学技术活动的第一个对象,也是科学技术活动的终身伴侣。

所谓材料是指人类能够用来制作有用的物件的物质,是人类赖以生活和生产的物质基础。在历史上很多时代都是以材料作为划分标准的,如石器时代、青铜器时代、铁器时代等,而现在的 21 世纪更是一个新型材料不断涌现的时代。新材料技术已成为了科学技术革命的技术,是支持现代信息技术迅速发展的奠基石。我国一贯重视新材料的研究和开发,并取得了令世人瞩目的成就。

不同于木材、石料、金属这些传统的早期天然材料,现在人们合成和利用的新型材料一般可以按应用领域的不同分为结构材料和功能材料两大类,结构材料一般以材料的力学性能为主要衡量指标,并且广泛地被应用于机械加工、生产运输、航天航空以及建筑工程等领域。而功能材料主要是以材料的光学、电学、磁学、声学、力学、化学、生物化学等功能或其相互转化的物理性能作为衡量指标。

自贝尔物理实验室的莫顿博士 1965 年率先引入了功能材料这一新名词后,广大的学者和科研工作者越来越重视各种功能材料的研究和发展,同时也促进了各种新型功能材料的不断涌现。这些新型的功能材料广泛地被应用于信息技术、能源开发、生命科学甚至医疗器械等领域,从而推动了科学技术向前发展。目前已开发出来的功能材料主要有单一功能材料、功能转换材料以及复合功能材料。传统的导电材料、磁性材料、弹性材料、非线性光学材料、红外材料、发(隔)热材料等都属于单一功能材料;在信息检测、信息存储、能源利用等领域广泛应用的压电材料、光电材料、热电材料、磁光、磁电、磁敏材料、光/电致变色(或发光)材料等都属于功能转换材料;目前尚处在研究开发中的一些形状记忆材料、隐性材料、智能材料、环境材料等则属于复合功能材料。

随着各种材料的不断研发和广泛应用,对于材料结构、功能、性能的物理研究也得到了不断深入的开展。本书旨在从物理的微观角度入手,讨论各种材料的物理性质,介绍材料性质先进的检测和分析方法,探讨诸如光电材料、能源材料以及生物材料等新型材料的发展趋势和应

用前景。希望能够通过本书使材料专业、材料物理专业的学生清楚地认识材料物理研究对象和发展趋势,引导与材料物理专业相关的学生系统地学习并理解与材料相关的物理知识并掌握相应的分析和测试技能,培养其对新型高科技材料的兴趣和关注。

感谢华东理工大学材料科学与工程学院对本书出版的大力支持。本书获华东理工大学优秀教材出版基金资助。

由于编者学识水平有限,书中可能存在一些疏漏,恳请广大读者予以批评指正。

编者

2012年8月

目 录

第 1 章 材料的物理学基础	1
1.1 粒子与波	1
1.1.1 电子的波粒二象性	1
1.1.2 测不准原理	4
1.1.3 薛定谔方程	5
1.1.4 定态波函数	6
1.2 原子、分子结构光谱	10
1.2.1 原子的壳层结构	11
1.2.2 核外电子理论基础	21
1.2.3 能级跃迁与光谱	42
1.3 带电粒子在电磁场中的运动	47
1.3.1 带电粒子的辐射	47
1.3.2 电磁场对带电粒子的作用	48
1.3.3 电子透镜	48
1.4 带电粒子与物质的相互作用	50
1.4.1 一般概念	50
1.4.2 电子与物质的相互作用	51
1.4.3 离子与物质的相互作用	55
1.5 光与物质的相互作用	57
1.5.1 散射	58
1.5.2 吸收与衰减	60
1.5.3 吸收体的物理效应	62
参考文献	63
第 2 章 材料的物理性能	64
2.1 材料的电性质	64
2.1.1 材料的导电性能	64
2.1.2 固体材料能带结构	66
2.1.3 金属的电阻	68

2.1.4 半导体	69
2.1.5 绝缘体	78
2.1.6 超导体	84
2.2 材料的磁性质	86
2.2.1 基本概念	86
2.2.2 物质的各类磁性	88
2.2.3 磁性材料	89
2.3 材料的热性质	90
2.3.1 热容	90
2.3.2 热膨胀	92
2.3.3 热传导	96
2.3.4 热应力	98
2.4 材料的光学性质	98
2.4.1 基本概念	98
2.4.2 金属的光学性质	100
2.4.3 非金属的光学性质	101
2.4.4 其他光学现象	107
参考文献	110

第3章 现代材料的分析测试方法

3.1 红外吸收光谱	111
3.1.1 概述	111
3.1.2 基本原理	111
3.1.3 红外光谱的分区	112
3.1.4 影响官能团特征振动频率的因素	114
3.1.5 红外光谱仪器	115
3.1.6 样品的制备	116
3.1.7 红外光谱的解析	116
3.1.8 红外光谱的应用	117
3.2 紫外可见吸收光谱	117
3.2.1 紫外可见光谱仪	118
3.2.2 基本原理	118
3.2.3 谱图的解析	122
3.2.4 紫外可见吸收的应用	123
3.3 荧光光谱	124
3.3.1 基本原理	124
3.3.2 荧光仪器	125
3.3.3 对荧光光谱和荧光强度的影响因素	127
3.3.4 荧光分析法	130

3.3.5 荧光表征	130
3.4 X射线衍射分析	131
3.4.1 X射线仪器的结构	131
3.4.2 原理	132
3.4.3 X射线衍射的基本方法	132
3.4.4 应用	133
3.5 扫描电子显微镜	135
3.5.1 扫描电镜成像的物理信号	135
3.5.2 扫描电子显微镜的结构和工作原理	137
3.5.3 扫描电子显微镜的主要性能	138
3.5.4 样品制备	139
3.5.5 扫描电子显微镜图像衬度	140
3.5.6 常用扫描电子显微镜介绍	141
3.6 透射电子显微镜	144
3.6.1 概述	144
3.6.2 电子与样品的相互作用	145
3.6.3 样品制备方法	146
3.6.4 透射电镜的构造与工作原理	147
3.6.5 选区电子衍射分析	150
3.6.6 电子衍射谱的特征与分析	150
3.6.7 TEM显微图像衬度分析	151
3.7 热分析	153
3.7.1 差热分析和差示扫描量热法	154
3.7.2 热重分析	159
3.7.3 综合热分析	162
参考文献	163

第4章 光电信息材料

4.1 概述	164
4.1.1 定义及制备方法	164
4.1.2 发展概况及最新研究成果	165
4.1.3 分类	167
4.2 光致变色材料	167
4.2.1 概述	167
4.2.2 有机光致变色材料	168
4.2.3 高分子光致变色材料	170
4.2.4 在特殊环境中的光致变色	172
4.2.5 光致变色材料的应用	173
4.3 电致变色材料	174



4.3.1	概述	174
4.3.2	基础参数	175
4.3.3	共轭高分子电致变色的形成机制	176
4.3.4	电致变色材料的应用	177
4.3.5	光致变色与电致变色双功能材料	179
4.4	光电转换材料	181
4.4.1	概述	181
4.4.2	光电发射材料	181
4.4.3	光导材料	182
4.4.4	光伏材料	182
4.4.5	光子牵引材料	182
4.5	非线性光学材料	183
4.5.1	概述	183
4.5.2	无机非线性光学材料	183
4.5.3	有机非线性光学材料	185
4.5.4	无机-有机杂化非线性光学材料	187
4.5.5	非线性光学材料的应用	187
4.6	光折变材料	188
4.6.1	概述	188
4.6.2	分类	188
4.6.3	高分子光折变材料的必要组分及性能表征	189
4.6.4	高分子光折变材料	189
4.6.5	其他光折变材料	191
4.6.6	光折变材料的应用	192
4.7	激光材料	193
4.7.1	概述	193
4.7.2	激光形成的条件	194
4.7.3	激光晶体	195
4.7.4	激光器	196
4.7.5	激光材料的应用	197
4.8	光存储材料	197
4.8.1	概述	197
4.8.2	分类	198
4.8.3	光存储原理和类型	198
4.8.4	可擦重写光致变色光存储	200
4.8.5	双光子三维光存储	200
4.8.6	光存储材料发展前景	201
4.9	纳米光电子器件	201
4.10	其他	203

参考文献	203
第 5 章 能源材料	204
5.1 洁净煤技术及材料	205
5.1.1 洁净煤生产加工技术	205
5.1.2 高效洁净转化技术	205
5.1.3 高效洁净燃烧技术	205
5.1.4 烟气脱硫技术	205
5.2 核能与核能材料	206
5.2.1 核能利用	206
5.2.2 核材料及性能	207
5.2.3 我国核能材料技术的现状和发展趋势	212
5.3 风能及风能材料	213
5.3.1 风能的利用	213
5.3.2 风能材料	213
5.3.3 风能发展的经验	216
5.4 生物质能	217
5.4.1 生物质能利用	217
5.4.2 生物质能源开发利用的主要类型	217
5.4.3 生物质燃料利用的展望	218
5.5 能量转换材料	219
5.5.1 太阳光电池材料	219
5.5.2 太阳光吸收发热材料	228
5.5.3 热电材料	229
5.6 储能材料	231
5.6.1 相变储热材料	231
5.6.2 氢能与储氢材料	234
5.6.3 风能和太阳能的储能电池材料	238
5.6.4 高温超导材料	242
5.6.5 燃料电池	243
5.7 其他能源材料	248
5.7.1 可燃冰	248
5.7.2 地热能	248
参考文献	250
第 6 章 生物材料	251
6.1 概述	251
6.1.1 生物医用材料的定义	253
6.1.2 发展概况	254

6.1.3	生物医用材料的分类	254
6.1.4	生物医用材料性能要求	256
6.1.5	生物医用材料的设计	258
6.1.6	生物医用材料的研究进展	259
6.2	生物医用金属材料	262
6.2.1	医用不锈钢	262
6.2.2	医用钴基合金	264
6.2.3	钛及钛基合金	264
6.2.4	医用贵金属	265
6.2.5	钛镍形状记忆合金	266
6.3	生物医用无机非金属材料	267
6.3.1	惰性无机非金属生物医用材料	267
6.3.2	表面活性无机非金属生物医用材料	270
6.3.3	可吸收无机非金属生物医用材料	273
6.4	生物医用高分子材料	274
6.4.1	天然高分子生物医用材料	275
6.4.2	不可降解型合成高分子生物医用材料	279
6.4.3	可降解型合成生物医用高分子材料	283
6.5	生物医用复合材料	288
6.5.1	金属基生物医用复合材料	289
6.5.2	无机非金属基生物医用复合材料	290
6.5.3	高分子基生物医用复合材料	292
6.6	生物医用材料的表面改性	295
6.7	纳米生物医药材料	297
6.7.1	无机纳米生物材料	297
6.7.2	高分子纳米生物医药材料	299
6.7.3	纳米生物复合材料	299
6.7.4	其他	299
	参考文献	300

第 1 章 材料的物理学基础

材料——人类赖以生存和发展的重要物质基础,长期以来各国一直把材料、能源和信息作为社会发展的重要支柱。尤其进入当今时代,高科技材料更成为国民经济和国防建设的强大支撑力量。高科技材料的基础理论研究、研制、测试、批量生产决定了各种先进的设备、重要的武器装备、环保能源设施的研制发展速度和水平。目前各种新型材料都在向着超大规模集成化和超小尺寸多元化的方向发展。以信息材料为例,目前信息技术的传输速度可达 Gbit (10^9)量级,存储单元已达 KT(10^{15})量级,损耗低至 5 000 km 无中继,元件的集成化程度达到了 10^8 cm^{-2} 。在如此密集微小的尺度里,材料器件多种功能的实现已经由宏观物理进入了微观物理的层次。而微观物理主要是描述原子尺寸范围的粒子,是运用粒子的波粒二象性运动规律研究材料性能本质的决定因素的量子物理。材料器件的设计和加工都正日趋原子分子水平的量级,因此材料的研究和开发必须紧紧依靠量子物理作为支撑。

1.1 粒子与波

自 20 世纪 20 年代量子力学问世以来,人们对自然界的认识从宏观领域飞跃到了微观领域。以材料的组成、结构以及决定其性能的本质为基础研究对象的原子物理、固体物理、粒子物理等学科也随之应运而生。在材料中离子和电子的数量均达到了 10^{24} cm^{-3} 的数量级,是一个极其复杂的多粒子系统。为了处理这一复杂的多粒子体系,合理的简化和近似成为研究过程的必要手段。其中著名的波恩—奥本海默(Born-Oppenheimer)绝热近似,就是考虑了响应速度很快的电子质量比原子核小很多,从而将原子核近似为静止粒子,而将电子作为独立粒子系统进行分析的。电子作为实物粒子的粒子性不难理解,大量实验又表明电子还具有波动性,最终建立了材料中电子体系的波动性和粒子性的二象性理论。

1.1.1 电子的波粒二象性

19 世纪末人们已经逐步认识到光是一种电磁波,并且遵循麦克斯威(Maxwell)方程组。此后,随着光电效应等现象不断被发现,光的粒子性也被重新认识,继而产生了光的量子假说,完善了人们对于光的认识。现代物理学运用波粒二象性观点,对光进行了比较全面的诠释。光的波动学说可以很好地解释光在传播过程中的偏振、干涉和衍射等现象,而光的粒子学说则合理解释了光电效应等现象。

1905 年,爱因斯坦(Einstein)在普朗克(Planck)量子假说的基础上,首次提出电磁场能量的量子化观点:光是一束光子流,其能量也不是连续分布的,而是一份一份的,一个光子所具有

的能量,就是这个光场所具有的最小能量单位。当光的频率为 ν 时,其对应的一个光子的能量 E_0 可写成

$$E_0 = h\nu \quad (1-1)$$

式中, $h=6.63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ 为普朗克常数。光的辐射场就是这样由无数个光量子(光子)组成的,所形成的辐射场的能量也一定是 $h\nu$ 的整数倍,即 $E_n = nh\nu$ 。在宏观现象中,由于 h 很小而辐射场能量 E_n 很大,所以近似可以将能量看做是连续的。但在微观现象中,只有利用普朗克常数 h 才能进行准确地描述。物质在吸收了外部能量(光能、热能、电能)之后,原子中的电子就会被激发从低能级(E_1)跃迁到高能级(E_2),然而处在高能级的电子寿命很短($10^{-8} \sim 10^{-9} \text{ s}$),在没有外界作用的情况下会自发地向低能级(E_1)跃迁,同时放出一个光子,其能量等于

$$h\nu = E_2 - E_1 \quad (1-2)$$

这个过程叫做“自发辐射”,如图 1-1(a)所示。若一个处于 E_1 能级上的电子,恰好吸收了一个频率为 ν 的光子,则电子将向上跃迁到 E_2 能级上,这一过程叫做“共振吸收”,如图 1-1(b)所示。

然而,并不是任意两个能级之间都能产生自发辐射的,必须满足一定的跃迁定则才行。若某电子开始处于较高的能级 E_2 ,且不满足跃迁定则,不发生自发辐射,此时入射一个能量恰为 $h\nu = E_2 - E_1$ 的光子,就可以使电子在此光子的诱发下从高能级 E_2 向低能级 E_1 跃迁。此时入射光子非但未被吸收,而且还诱发产生了一个能量也为 $h\nu$ 的全同光子。这一过程就称之为受激辐射,并且在这一过程中原来的信号光被放大了,如图 1-1(c)所示。受激辐射所产生的光子与入射光子频率相同、偏振方向一样、振动方向一致、相位差一定,因此在这种过程中产生并被放大的光就是激光。

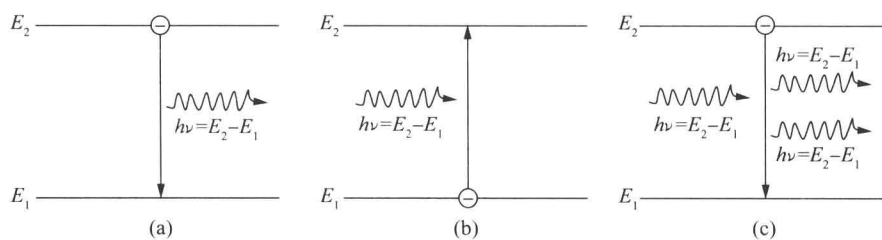


图 1-1 光子和二能级原子的作用过程

就在光量子的概念被广泛接受之后,1916 年爱因斯坦又提出,在电磁辐射同物质粒子相互作用的时候,每个光量子在传递一份能量的同时,还传递一份动量,大小为

$$p = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda} \quad (1-3)$$

既然属于电磁波的光具有粒子(光子)的性质,那么原来只考虑粒子性质的实物理论(如原子结构理论)是否也应考虑其波动性呢? 1923 年,法国年轻的物理学家德布罗意(L. De Broglie)思考了这个问题,并在量子学说和相对论的启发下提出:“任何运动着的物体都会有一种波动伴随着,因此不可能将物体的运动同波动的传播拆分开来”,他把这种设想的波称为“相位波”。同时他还认为,实物粒子的能量和动量若能够同时满足量子化条件和狭义相对论

的要求,就必须存在着这种包围粒子的相位波。基于这种设想,他推导出了著名的德布罗意关系式,对于静止质量为 m_0 的实物粒子来说,若粒子运动速度为 v ,则有

$$\begin{cases} E = mc^2 = h\nu = \hbar\omega \\ p = mv = \frac{h}{\lambda} = \frac{2\pi\hbar}{\lambda} = \hbar k \\ \lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} = \frac{h}{m_0 v} \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}} \end{cases} \quad \text{其中} \begin{cases} \hbar = \frac{h}{2\pi} \\ k = \frac{2\pi}{\lambda} \end{cases} \quad (1-4)$$

人们常把这种和物质相联系的波称之为“德布罗意波”,后来薛定谔在诠释波函数的物理意义时,把这种波称之为物质波。若 $v \ll c$ 时,则

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{m_0 v} \quad (1-5)$$

由式(1-5)可知,对于大多数粒子的物质波的波长是由粒子动量决定的,动量越大波长越短。如果微观粒子的质量很小,即动量很小,那么这一物质波的波长便大到可以被观察的程度。1926年戴维逊(C. J. Davisson)和革末(L. H. Germer)在美国的贝尔实验室,用电子枪将 54 eV 的电子束投射到镍(Ni)单晶体表面上,反射出来的电子束表现出了显著的方向性,在与入射束成 50° 角的方向反射出的数目极大,这一结果与 X 射线在晶体中的衍射规律相似。

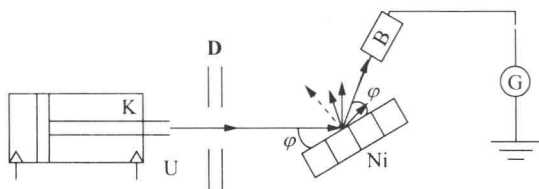


图 1-2 电子在晶体上衍射实验装置图

如果假设这一选择性的反射与 X 射线在晶体中的衍射都是波程差为波长的整数倍时干涉加强的结果,则按照布拉格定律推算出的电子波的波长 $\lambda = 1.65 \times 10^{-10} \text{ m}$ 。

另一方面,电子动量:

$$p = mv = m \sqrt{\frac{2E}{m}} = \sqrt{2Em} \quad (1-6)$$

带入电子的质量 $m_e = 9.1 \times 10^{-31} \text{ kg}$, 能量 $E = 54 \text{ eV} = 54 \times 1.6 \times 10^{-19} \text{ J}$, 可得 $p = 3.97 \times 10^{-24} \text{ kg} \cdot \text{m/s}$, 代入式(1-5)中,得

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{6.6 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}}{3.97 \times 10^{-24} \text{ kg} \cdot \text{m/s}} = 1.66 \times 10^{-10} \text{ m} \quad (1-7)$$

即由布拉格定律推算的波长和德布罗意假说得到的波长完全一致。这一结果不仅证明了电子的波动性,而且说明了德布罗意假说的正确性。此后陆续有实验证明了不仅电子具有波动性,其他一切微观粒子,如原子、分子、质子、中子等都具有波动性,其波长与式(1-5)计算结果一致,因此波粒二象性是一切物质所具有的普遍属性。

1. 1. 2 测不准原理

在经典力学中,运动质点在任意瞬间,可以同时用其确定的坐标位置、速度以及动量来描述其运动状态。而在量子力学建立以后,人们发现了粒子表现出的波粒二象性的规律,基于这一认识,海森堡(W. Heisenberg)率先提出,具有波粒二象性的粒子不能同时具有确定的坐标和动量,这就是测不准原理。

如图 1-3 所示,当速度为 v 的一束电子,沿着 y 轴的方向通过宽度为 d 的狭缝以后,就会在 EF 屏上观察到和光的单缝衍射相似的花样。其电子的零级最大强度出现在 $\alpha=0$ 的方向上,远远大于其四周分布的次级衍射电子强度。设 Cx_1 和 Dx_1 分别为单缝的上缘 C 和下缘 D 到屏上 x_1 处的距离,并使单缝和屏的距离满足 $l \gg d$,则 DH 为该物质波通过狭缝时,上、下缘到 x_1 的波程差。 x_1 为电子衍射一级最小位置,且满足

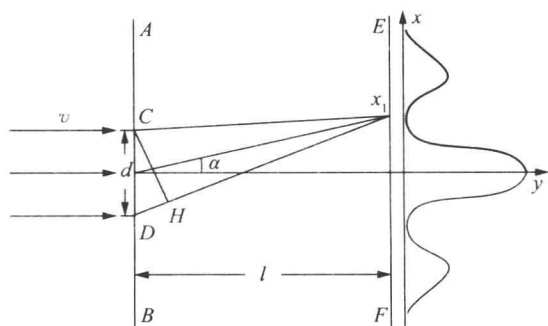


图 1-3 电子束单缝衍射

$$\begin{cases} DH = d \sin \alpha = \lambda \\ \sin \alpha = \frac{\lambda}{d} \end{cases} \quad (1-8)$$

式(1-8)表明, d 越小, α 越大。也就是说狭缝越小,电子经狭缝后散射得越厉害。这一现象表明,由于电子的衍射而使粒子的速度发生了方向的改变,粒子的动量 p 在 x 方向上具有 p_x 的分量。当只考虑零级极大和极小处之间的电子,则 p_x 的变化范围为 $0 \leq p_x \leq p \sin \alpha$ 。可见,动量 p 在 x 方向上具有的分量 p_x 是不确定的,其不确定度为

$$\Delta p_x = p \cdot \sin \alpha = \frac{h}{\lambda} \sin \alpha = \frac{h}{d} \quad (1-9)$$

当电子通过单缝引起动量不确定的同时,其位置的不确定程度 Δx 取决于单缝的宽度 d 。因此有

$$\Delta x \cdot \Delta p = d \cdot \frac{h}{d} = h \quad (1-10)$$

若考虑次级极大则有

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq h \quad (1-11)$$

这就是著名的海森堡测不准关系式。式(1-11)说明,具有波动性的粒子,不能同时具有确定的坐标和动量,坐标被确定得越精准,动量就越不确定,反之亦然。

利用量子力学的数学公式可以严格地推导出

$$\begin{cases} \Delta x \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2} \\ \Delta E \Delta t \geq \frac{\hbar}{2} \end{cases} \quad (1-12)$$

式中, ΔE 表示能量的不确定量; Δt 表示时间的不确定量。不确定关系说明了运用经典力学描述微观粒子运动的局限性, 给人们指出了使用经典粒子运动概念的一个限度。不确定关系划分了经典力学和量子力学的界限。

1.1.3 薛定谔方程

由上述讨论可知, 每个微观粒子都对应着一个物质波, 其表现为 t 时刻在空间 (x, y, z) 或 (r) 位置出现的概率在变化, 这个波不是一个经典的波, 而是一种服从统计规律的概率波, 可以写成 $\psi(x, y, z, t)$ 或 $\psi(r, t)$ 形式的波函数。 $|\psi(r, t)|^2 d\tau$ 正比于 t 时刻在 r 处的体元 $d\tau$ 中粒子分布的概率。但是波函数 $\psi(r, t)$ 并不是描述微观粒子运动状态的唯一方式, 理论上讲, 粒子的同一量子态可以用不同的方式来表示。这些表示方法之间有确定的变化关系, 且完全等价, 这就叫做表象不同。 $\psi(r, t)$ 以坐标为自变量, 称为粒子状态在坐标表象中的表示。若以动量为自变数则有不同于 $\psi(r, t)$ 的动量表象表示。此外还有其他表示方法, 但坐标表象比较常用。在量子力学中, 将物理量具有确定数值的状态称为该物理量的本征态, 相应的波函数叫做本征函数, 物理量的数值叫做本征值。

已知平面波的表示式为 $\psi = Ae^{i(k \cdot r - \omega t)}$, 考虑最简单的一种情况, 即电子在一维空间自由运动的平面波, 则其波函数可以写成

$$\psi(x, t) = Ae^{i(k \cdot x - \omega t)} \quad \text{或} \quad \psi(x, t) = Ae^{i(p \cdot x - Et)/\hbar} \quad (1-13)$$

这里, 粒子沿 x 轴运动的动量 $p = mv$, $E = \frac{p^2}{2m}$ 为粒子动能。将式(1-13)对时间 t 求一次偏微商, 得

$$\begin{aligned} \frac{\partial \psi}{\partial t} &= -\frac{i}{\hbar} EAe^{i(p \cdot x - Et)/\hbar} = -\frac{iE}{\hbar} \psi \\ i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} &= E\psi \end{aligned} \quad (1-14)$$

对 x 求二阶偏导, 得

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} &= \left(i \frac{p}{\hbar}\right) \left(\frac{ip}{\hbar}\right) \psi = -\frac{p^2}{\hbar^2} \psi \\ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} &= \frac{p^2}{2m} \psi \end{aligned} \quad (1-15)$$

因 $E = \frac{p^2}{2m}$, 比较式(1-14)和式(1-15)得

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} \quad (1-16)$$

式(1-16)就是一维空间自由运动粒子德布罗意波(物质波)的薛定谔(Schrödinger)方程。这一方程表明了一个自由运动粒子的德布罗意波的时间变化与空间变化之间的关系。一个自由运动的低速粒子, 可以用经典力学描述 $dx^2/dt^2 = 0$ (加速度为零)。但为了描述高速运动粒子, 就需要用其兼有实部和虚部的运动波函数 $\psi(x, t)$ 来描述了。量子力学可以描述物质在不同的时间和空间存在的概率, 反映了更普遍的物质属性, 而低速运动下粒子的惯性只是物质运动

达到某种恒稳状态的表现。

现在考察物质运动更一般的情形,即粒子处在三维空间的外势场中的运动 $\psi(x, y, z, t)$ 。其势能可以写作 $V(x, y, z, t)$,则它的总能量由动能和势能两部分组成

$$E = \frac{p^2}{2m} + V(x, y, z, t) \quad (1-17)$$

这时式(1-16)可推广为

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V(x, y, z, t) \right] \psi \quad (1-18)$$

这就是含势能的薛定谔方程。这个方程提供了求解一定条件下运动的微粒的波函数 ψ 的途径。对于微观粒子来说,知道了其波函数就可以确定其物理状态。事实上除了一些较简单的情况以外,要解这个偏微分方程还是比较困难的。

1.1.4 定态波函数

如果粒子运动过程中总的能量项 E 不随时间变化,则可以将这一类情况称之为定态,类氢原子的电子结构就是最简单的一类定态问题。如果势能 V 不随时间变化,则可以用分离变量的办法求得薛定谔方程的特解。

对于可以作为定态问题处理的微观粒子而言,定态波函数 $\psi(x, y, z, t)$ 能够分离为两部分函数的乘积:一部分是 $\psi(x, y, z)$,只是空间坐标 (x, y, z) 的函数,不包含时间 t ;另一部分 $f(t)$ 是时间 t 的函数。令其特解表示为

$$\psi(x, y, z, t) = \psi(x, y, z) f(t) \quad (1-19)$$

将式(1-19)代入式(1-18)得

$$i\hbar \psi(x, y, z) \frac{df}{dt} = f(t) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \right) \psi(x, y, z)$$

其中

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

称为拉普拉斯(Laplace)算符。上式经移项后得

$$i\hbar \frac{1}{f(t)} \frac{df(t)}{dt} = \frac{1}{\psi(x, y, z)} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \right] \psi(x, y, z) \quad (1-20)$$

由于式(1-20)左边是时间 t 的函数,右边是坐标 (x, y, z) 的函数,若要保持等式恒成立,需要引入一个与坐标和时间都无关的常数 E ,即

$$i\hbar \frac{1}{f(t)} \frac{df(t)}{dt} = E \quad (1-21)$$

解得

$$f(t) = e^{-i\frac{E}{\hbar}t} \quad (1-22)$$