

高等教育材料类专业“十二五”规划教材

材料物理性能 及表征

陈登明 主编 孙建春 蔡 苇 副主编



化学工业出版社

高等教育材料类专业“十二五

材料物理性能 及表征

陈登明 主编 孙建春 蔡 菁 副主编



化学工业出版社

· 北京 ·

本书是高等教育材料类专业“十二五”规划教材。书中简要介绍无机材料的磁、电、光及热性能的物理本质，相关表征参数及其物理意义；介绍了各物理性能的影响因素；简要介绍材料物理性能的测试方法和原理。

本书可作为高等院校材料学、材料科学与工程、材料物理、材料化学、金属材料、无机非金属材料、功能材料等专业本科、高职高专的教材，也可供工程技术人员参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

材料物理性能及表征/陈登明主编. —北京: 化学工业出版社, 2013. 7

高等教育材料类专业“十二五”规划教材

ISBN 978-7-122-17313-3

I. ①材… II. ①陈… III. ①工程材料-物理性能-高等学校-教材 IV. ①TB303

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2013) 第 097045 号

责任编辑: 陶艳玲

装帧设计: 张 辉

责任校对: 陈 静

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 装: 三河市延风印装厂

787mm×1092mm 1/16 印张 12 字数 291 千字 2013 年 8 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 28.00 元

版权所有 违者必究



前言



功能材料往往能实现功能相互转化，且常用于各类高科技领域中的功能元器件制造。在现代社会中，新材料是国民经济发展的三大支柱之一，而功能材料是新材料领域的核心，是国民经济、社会发展及国防建设的基础和先导，涉及航空航天、信息通讯、交通能源、生物工程、海洋工程等高新技术和产业。自近代以来，先进技术及科技的发展无一不和功能材料的发展有密切关系。材料物理性能由于理论性较强，一直是高等院校学生难于掌握的一门课程，尤其是应用型本科院校学生。为此，本书对材料物理性能进行了精简，配以了必要的复习题，并对材料物理性能常见的测试方法进行了讲解，使之能够满足应用型人才培养需求。

然而，作为材料工程专业学习者，不仅要熟悉各种功能材料及其性能，还要认识和了解各种性能产生的本质原因以及其影响因素，从而更深入了解和更好地应用各种功能材料。通常，材料的物理性能与原子内部的电子以及原子核间的相互作用有关。例如，材料的铁磁性决定于原子内部是否含有未满壳层以及原子间的交换作用；不同铁磁性材料由于晶体结构和微观结构不同又可区分为硬磁材料、软磁材料等。又如，材料之所以有导体、半导体、绝缘体之分，主要是由于材料的能带结构不同造成的。因此要了解材料物理性能本质，从原子分子量级进行材料设计，需要熟悉电子论等方面的知识。考虑到材料工程专业大多没有安排材料物理、量子力学及固体物理的学习，本书第一章简要介绍了与物理性能相关的波函数、金属电子论及能带理论的基本知识。除此之外，本书主要围绕金属材料及无机非金属材料的物理性能、影响因素、测试方法及相关应用等展开讨论，主要内容如下。

① 简要介绍无机材料的磁、电、光及热性能的物理本质，相关表征参数及其物理意义。

② 介绍了各物理性能的影响因素。材料的物理性能随材料成分、组织结构及外界使用环境变化而变化。不同的成分的材料，制备加工工艺不同，得到的组织结构不同，可具有不同的性能。了解这些规律有助于发掘材料的最佳性能。通常都希望在使用环境中材料的性能能够稳定，这就有必要了解环境因素的影响。

③ 简要介绍材料物理性能的测试方法和原理。随着科技的发展，目前各种物理性能都有相应的测试手段，而且精度日趋增高，自动化程度日趋提高，有的还有多种测试方法。如磁性材料的静态特性测量，有模拟冲击法（闭路）和振动样品磁强计（开路）等。

本书在阐述一些重要原理和微观机制时，尽量避免复杂的数学推导，侧重于帮助读者理

目 录

第 1 章 概论	1
1.1 量子力学基础	1
1.1.1 波粒二象性	1
1.1.2 波函数	4
1.1.3 薛定谔方程	5
1.2 电子排布规律及金属电子理论	7
1.2.1 核外电子排布规律	7
1.2.2 经典自由电子理论	8
1.2.3 量子自由电子理论	9
1.3 能带理论.....	17
1.3.1 准自由电子近似.....	17
1.3.2 准自由电子近似电子能级密度.....	20
1.3.3 紧束缚电子近似和能带.....	21
1.3.4 导体、绝缘体、半导体.....	22
复习题	25
第 2 章 材料的磁学性能	26
2.1 材料磁性概述.....	26
2.1.1 磁学基本量.....	26
2.1.2 物质磁性分类.....	29
2.2 物质的磁性及其物理本质.....	30
2.2.1 原子磁性.....	30
2.2.2 抗磁性和顺磁性.....	32
2.3 自发磁化理论.....	33
2.3.1 铁磁质的自发磁化.....	34
2.3.2 反铁磁性和亚铁磁性.....	36

2.4	技术磁化	38
2.4.1	铁磁体中的磁自由能	38
2.4.2	磁畴	41
2.4.3	技术磁化与反磁化	44
2.5	磁性材料的动态特性	48
2.5.1	交流磁化过程与交流回线	49
2.5.2	复数磁导率	49
2.5.3	交变磁场作用下的能量损耗	51
2.6	磁性材料及其应用	53
2.6.1	软磁材料	53
2.6.2	硬磁材料	57
2.6.3	磁记录材料	61
2.6.4	磁性纳米材料	65
2.7	铁磁特性磁特性测量	66
2.7.1	冲击法测量磁性能	67
2.7.2	振动样品磁强计 (VSM)	69
2.7.3	材料动态磁性测量	70
	复习题	73
第3章	材料的电学性能	75
3.1	材料的导电性	75
3.1.1	电导	75
3.1.2	金属材料的导电性	81
3.1.3	半导体材料的导电性	87
3.1.4	超导电性	97
3.1.5	导电性能测量	99
3.2	材料的介电性	104
3.2.1	介质的极化	104
3.2.2	电介质在交变电场下的行为	105
3.2.3	固体电介质的击穿	112
3.2.4	电介质特性参数的测量	117
3.3	材料的铁电性	119
3.3.1	铁电体	119
3.3.2	铁电性的起源	123
3.3.3	铁电体的性能及其应用	125
3.3.4	反铁电体	128
3.3.5	铁电体基本参数的测定	128
3.4	材料的压电性	131
3.4.1	压电效应	131
3.4.2	压电材料的主要参数	132
3.4.3	压电陶瓷的驻极处理	135

3.4.4 压电性测量	136
复习题	137
第4章 材料的热学性能	139
4.1 材料的比热容	139
4.1.1 比热容的基本概念	139
4.1.2 比热容相关定律	140
4.1.3 影响材料比热容的因素	142
4.2 材料的热膨胀	144
4.2.1 热膨胀的概念及其表示方法	144
4.2.2 固体材料的热膨胀机理	145
4.2.3 热膨胀和其它性能的关系	145
4.2.4 多晶体和复合材料的热膨胀	146
4.2.5 陶瓷制品表面釉层的热膨胀系数	147
4.3 材料的热传导	148
4.3.1 固体材料热传导的宏观规律	148
4.3.2 固体材料热传导的微观机理	149
4.3.3 影响热导率的因素	150
4.3.4 某些无机材料的实测热导率	153
4.4 材料的热稳定性	154
4.4.1 热稳定性的表示方法	154
4.4.2 热应力 (thermal stress)	154
4.4.3 抗热冲击断裂性能	156
4.4.4 抗热冲击损伤性能	158
4.4.5 提高抗热震性的措施	159
4.5 材料热学性能的测试表征	160
4.5.1 材料比热容的测量	160
4.5.2 材料热膨胀系数的测量	161
4.5.3 材料热导率的测量	162
复习题	163
第5章 材料的光学性能	164
5.1 光与介质的相互作用	164
5.1.1 光的反射与折射	164
5.1.2 材料对光的吸收	165
5.1.3 材料对光的散射	166
5.1.4 弹性散射	167
5.1.5 非弹性散射	167
5.1.6 色散现象	168
5.2 材料的受辐激射和激光	169
5.2.1 共振吸收与自发辐射	169

5.2.2	激活介质	169
5.2.3	激光的产生	171
5.2.4	激光的光谱分布	172
5.2.5	激光材料	172
5.3	非线性光学性能	173
5.3.1	非线性光学概念	173
5.3.2	电光效应及电光晶体	174
5.3.3	光折变效应	174
5.4	材料光学性能的测试表征	175
5.4.1	光吸收	175
5.4.2	拉曼光谱	177
5.4.3	荧光分析法	179
	复习题	181
	参考文献	182

[1]	1.1.1
[2]	1.1.1
[3]	1.1.1
[4]	1.1.1
[5]	1.1.1
[6]	1.1.1
[7]	1.1.1
[8]	1.1.1
[9]	1.1.1
[10]	1.1.1
[11]	1.1.1
[12]	1.1.1
[13]	1.1.1
[14]	1.1.1
[15]	1.1.1
[16]	1.1.1
[17]	1.1.1
[18]	1.1.1
[19]	1.1.1
[20]	1.1.1
[21]	1.1.1
[22]	1.1.1
[23]	1.1.1
[24]	1.1.1
[25]	1.1.1
[26]	1.1.1
[27]	1.1.1
[28]	1.1.1
[29]	1.1.1
[30]	1.1.1

第1章

概 论

所谓材料物理性能,是指外界因素(物理因素)作用于某一物体,如外力、温度、电场、磁场等,引起物体内部原子、分子及电子的微观运动,在宏观上表现为感应物理量,使物体呈现某一物理性能,如力学性能、热性能、电性能、磁性能等。由此可见,材料的物理性能强烈地依赖于物质不同层次的结构组成。

随着现代物理的发展,人们对物质结构的认识已深入至电子运动状态的研究。本章就材料的电、磁、光、热等物理性能所涉及的基础问题,对量子力学和固体中电子能量结构及状态做初步的介绍,从而为更好的理解材料物理性能变化的本质原因打下基础。

1.1 量子力学基础

1.1.1 波粒二象性

量子力学建立于20世纪初。所谓力学,表示物质的运行原理;而量子,在拉丁语里,意思是“分立的部分”。量子力学所讨论的就是物质世界的诸种特性中的“分立性”,并以此来研究微观粒子的运动规律和结构及性质,是解释构成一切物质的原子和原子集团所表现的宏观现象(电导率、介电常数、磁导率等)行为的科学,其与相对论一起构成了现代物理学的基础理论。

自17世纪末牛顿力学建立后的两百年时间里,经典物理学不仅在各个方面得到了迅速发展,而且其基本原理已经成为人们认识世界的基础。然而,到19世纪末,人们发现一些新的实验现象很难用经典物理学的理论原理去理解和解释。例如迈克耳孙-莫雷实验没有提供绝对静止的状态存在的证据,黑体辐射问题、比热问题、光电效应的实验现象、原子光谱的发现等。其中,前两个问题被开尔文(L. Kelvin)称为物理学晴朗天空的“两朵乌云”。而相对论和量子论的建立驱散了这两朵乌云,开创了物理学的一场深刻的革命。

(1) 黑体辐射和普朗克的能量子假设

任何固体或液体，在任何温度下都在发射各种波长的电磁波，这种由于物质中的分子、原子受到热激发而发射电磁波的现象称为热辐射。物体向四周所发射的能量称为辐射能。实验表明，热辐射具有连续的辐射能谱，且与物体本身的特性及其温度有关。为了研究不依赖于物质具体物性的热辐射规律，定义一种理想物体——黑体（其同质点、刚体、理想气体等模型一样，是一种理想化的模型）。依据基尔霍夫辐射定律（Kirchhoff），在热平衡状态的物体所辐射的能量与吸收率之比与物体本身物性无关，只与波长和温度有关。

维恩（W. Wien）利用黑体辐射公式计算平衡时黑体辐射的能量时发现其推导的公式只有在波长较短、温度较低时，才与实验结果相符。瑞利（Lord Rayleigh）等人，则发现其推导的公式只适合于低频状态，而高频部分趋于无限大。这些依据经典物理学方法得出的结果不能很好地反映实际，同时也表明了经典物理学的缺陷。

普朗克发现使用经典热力学理论无法很好解释黑体辐射规律时，于1900年提出：吸收和辐射是固体中的带电粒子进行谐振运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 E_0 的整数倍。也就是说，这些谐振子只能处于 nE_0 态（ n 为正整数，称为量子数）。对于频率为 ν_0 的谐振子，其最小能量为 $E_0 = h\nu_0$ 。比例常量 h 被称为普朗克常数。

普朗克的这一理论很好地解释了黑体辐射的规律，其也是第一次在物理学里引进了物理量的不连续概念，标志着量子论的诞生。但一开始人们并不能接受这种理论，直到1905年，爱因斯坦在普朗克能量子假设的基础上提出光量子概念，并正确解释了光电效应，量子论才逐渐被人们接受。

(2) 光电效应和爱因斯坦光量子假设

1887年，当赫兹（H. R. hertz）在研究电磁波的波动性质时偶然发现，在光的照射下，某些物质内部的电子会被光子激发出来而形成电流，这一现象被称为光电效应。后来科学家的实验证明：单位时间内，受光照的金属板释放出来的电子数和入射光的发射强度成正比；电子的初动能随入射光的频率线性增强，与入射光的光强度无关；光电子的发射时间与光的强弱无关，光电子的逸出几乎是在光照到金属表面上即时发生的。

而经典理论认为光是在一定频率内的电磁波，当光照到金属表面时，金属中的电子将从入射光中吸收能量，从而逸出金属表面，逸出时的初动能应决定于入射光的发光强度，即决定于光振动的振幅，而与其频率无关。这明显与实验结果不符。

按照波动说，如果发光强度足够供应从金属释出光电子所需要的能量，那么光电效应对各种频率的光都会发生。但实验事实是每种金属都存在一个红限频率。按照波动说，光的能量是均匀地分布在整个波前上，金属中的电子吸收能量的范围是有限的。金属中的电子从入射光波中吸收能量，必需积累到一定的量值才能释出电子。显然，入射光愈弱能量积累的时间就愈长，这与实验结果也不符合。

爱因斯坦从普朗克的能量量子化假设中得到了启发，认为普朗克的理论只考虑了辐射物体上谐振子能量的量子化，即谐振子所发射或吸收的能量是量子化的，他则提出辐射能本身也是量子化的，也就是说光在空间传播时，也具有粒子性，粒子（现称为光子）的能量 $E = h\nu$ ，其与光的频率成正比。爱因斯坦提出的“光子说”成功地解释了光电效应的实验结果，使得人们第一次对同一客体使用两种图像来描述：光虽然确定是一种电磁波，但同时亦是由光子组成的粒子流。

依据光子理论,当金属中一个自由电子从入射光中吸收一个光子后,就获得能量 $h\nu$,如果 $h\nu$ 大于电子从金属表面逸出时所需的逸出功 A 时,这个电子就可从金属中逸出,由能量守恒可知,其最大初动能与光子频率有关。这个理论于1916年被密立根的实验所证明。同样由光子理论可得出,当一个光子被吸收时,全部能量立即被吸收,不需要积累能量的时间,这也说明了光电效应的瞬时发生的问题。

光具有波粒二象性,其波动性可用波长 λ 和频率 ν 描述,粒子性可用光子的质量、能量和动量来描述。按照量子理论光子的能量 $E=h\nu$ 。根据相对论的质能关系 $E=mc^2$,光子的质量 $m=h\nu/c^2$,光子的动量 $p=h/\lambda$ 。

1916年,爱因斯坦又提出,在电磁辐射同物质粒子相互作用时,每个光量子在传递一份能量 $h\nu$ 的同时,还传递一份大小为 $p=h/\lambda$ 的动量。1923年前后,这个假设被康普顿散射实验所证实。其利用特殊实验装置发现了散射光谱中除有与入射线波长 λ_0 相同的射线外,还有波长 $\lambda>\lambda_0$ 的射线。这也有力证实了光子理论,说明了光子具有一定的质量、能量和动量,同时也证实了能量守恒定律和动量守恒定律,在微观粒子相互作用的基元过程中,也同样严格地遵守着。

由光的波粒二象性的提出可以看出,在光子论提出之前,人们过于重视波动的研究而忽视粒子规律的研究;那么在原子结构的理论方面,是否是过于重视粒子规律的研究。由此,1923年法国年轻的物理学家德布罗意(L. de Broglie)大胆假设实物微粒也应像光子一样具有波粒二象性。即: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分拆开来,这种波动称为“相位波”。

德布罗意认为,质量为 m 的粒子、以速度 v 匀速运动时,具有能量 E 和动量 p ;从波动性方面来看,其具有波长 λ 和频率 ν ,这些量之间的关系也和光的各量之间的关系一样

$$E=mc^2=h\nu \quad (1.1)$$

$$p=mv=h/\lambda \quad (1.2)$$

$$\lambda=h/p=h/mv \quad (1.3)$$

需要指出的是,德布罗意并不是简单地套用光量子的概念,而是进行过一种以相对论和量子论为基础的具体推导。

1927年,戴维逊(Davission)和革末(Germer)采用54eV的电子束在镍单晶上进行反射实验,测得的入射电子束的波长与计算值吻合得很好,从而证实了电子束德布罗意波的存在。其实验原理图如图1.1所示。他们发现电子束垂直射在镍单晶表面上,反射出来的电子表现出显著的方向性,即当入射束与晶面成 50° 角时,反射出来的电子数具有极大值。不同

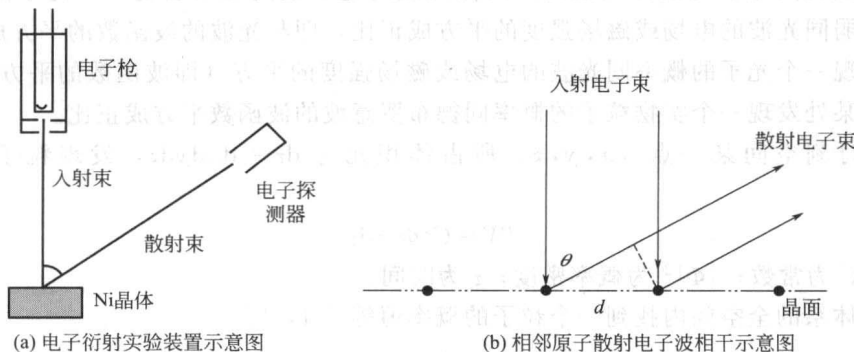


图 1.1 电子衍射示意图

的波长对应衍射花样上不同的极大角度, 其具有如下关系

$$d \sin \theta_m = \lambda \quad (1.4)$$

式中, λ 为电子波的波长; θ_m 为极大角度; d 为晶格常数。

由图 1.1(b) 可很好说明式(1.4)。即如果从晶面相邻两原子所散射出来的波在 θ_m 方向上的光程差为 λ , 两电子束就会加强。如图 1.1(b) 所示, 若为镍单晶, 则 $d = 2.15 \times 10^{-10} \text{ m}$ 。那么此时电子束的波长应为

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

电子束的波长也可依据德布罗意提出的关系式来计算, 见式(1.1)~式(1.3)。此时已知电子的质量和能量, 即 $m = 9.1 \times 10^{-31} \text{ kg}$, $E = 54 \text{ eV}$, 则电子动量

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

式中, 1.6×10^{-19} 为电子伏特向焦耳转换因子。将 p 值代入式(1.3), 可得

$$\lambda = \frac{h}{p} = 1.66 \times 10^{-10} \text{ m}$$

由此可见, 由两种方法计算的结果基本一致。

同时, 汤姆逊 (Thomson) 父子的电子衍射实验也证实了电子的运动具有波粒二象性。随后, 人们进一步测定了其它基本粒子 (如原子、分子和质子等) 的德布罗意波长, 其都与式(1.3)吻合的很好。这些实验也证实了“波粒二象性”是微观世界物质运动的基本规律。

1.1.2 波函数

随着量子力学的诞生和发展, 人们普遍把德布罗意波说成是描写电子等实物粒子本身的一种“物质波”。1926年, 波恩提出了德布罗意波的统计意义, 认为波函数体现了发现粒子的概率, 即物质波是一种几率波或概率波。这不同于经典力学中质点的运动, 其总是有一个确定的、可以预测的轨迹存在, 且人们可以利用在任意瞬间质点同时具有的确定的坐标、速度或动量来描述其运动状态。对于具有波粒二象性的微观粒子的运动来说, 其不能同时具有确定的坐标和动量, 只能采用空间某处波的强度来确定它以微粒的形式出现在该处的概率, 而不能确定它在什么时候究竟达到什么地方。因此, 实物微粒的运动状态应该考虑按照波的概念来描述, 建立起能够描述其波动性的运动方程。

概率波决定微观粒子在空间不同位置出现的概率, 在 t 时刻, 概率波是空间位置 (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。

如果有大量的粒子, 那么在某处粒子的密度就与此处发现一个粒子的概率成正比。类似于光, 光的强弱同光子的数目成正比, 而在某处的光子数同该处发现一个光子的概率成正比, 光的强弱同光波的电场或磁场强度的平方成正比, 即与光波的波函数的平方成正比, 可见在某处发现一个光子的概率同光波的电场或磁场强度的平方 (即波函数的平方) 成正比。由此可见在某处发现一个实物粒子的概率同德布罗意波的波函数平方成正比。

假设 t 时刻空间某一点 (x, y, z) 所占体积元为 $d\tau = dx dy dz$, 发现粒子的概率为 dW , 则

$$dW = C |\Phi|^2 d\tau \quad (1.5)$$

式中, C 为常数; $|\Phi|^2$ 为概率密度; τ 为时间。

由于在体系的全空间内找到一个粒子的概率恒等于 1, 即

$$W = \int_{\infty} dW = \int_{\infty} C |\Phi|^2 d\tau = 1 \quad (1.6)$$

于是

$$C = \frac{1}{\int_{-\infty}^{\infty} |\Phi|^2 d\tau} \quad (1.7)$$

令

$$\Psi = \sqrt{C}\Phi$$

则

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\Psi|^2 d\tau = 1 \quad (1.8)$$

式中, $\Psi(x, y, z, t)$ 称为归一化波函数。

由此可见, 利用波函数 Ψ 可描述微观粒子的运动状态, 同时波函数 $|\Psi|^2$ 可以代表微观粒子在空间中出现的概率密度。若用点的疏密程度来表示粒子在各处出现的概率密度, 即可形成我们常说的“电子云”。电子云只是对电子运动波动性的一种虚设图像性描绘, 这种虚设的图像非常有利于讨论和处理许多具体问题。

波函数除了可表示概率密度外, 其本身也具有许多重要的性质。如, Ψ 必须是连续的: 粒子在空间各点出现的概率是连续变化的, 而且在某一点上概率的值应为一个确定的值, 故 Ψ 本身以及 Ψ 随坐标的变化都应是坐标的连续函数; Ψ 必须是单值的: $|\Psi|^2$ 表示概率密度, 实物微粒在 $d\tau$ 内出现的概率 $|\Psi|^2 d\tau$ 应该只有一个值, 而不能同时取几个值; Ψ 必须是有限的: 在全空间中, 任一点波函数 Ψ 的值必须是有限的, 否则就会得出由 $|\Psi|^2$ 代表的某点附近 $d\tau$ 内, 粒子出现的概率为无限大的结果, 此结果显然是不符合实际情况的。

1.1.3 薛定谔方程

波函数可以反映微观粒子的运动状态, 即其运动随时间变化的规律。同样, 知道粒子随时间和空间变化的规律即可得到各种不同情况下微观粒子运动的波函数。然而, 实际问题中的微观粒子通常不是简单的自由运动, 而是在一定的势场中的运动, 比如电子的运动, 其要受原子核库仑引力束缚。因此需要建立在一定势场中运动的微观粒子的波动方程来研究其物理状态。薛定谔把波尔原子系统的能力理论、德布罗意物质波思想以及哈密顿的经典力学与几何光学的数学相似性思想结合起来, 形成了波动力学概念, 并建立了薛定谔方程。此方程的建立过程中一个突出特点就是善于运用物理类比, 通过力学与光学类比形成波动力学概念, 通过几何光学与经典力学的相似性得出波动光学与波动力学的相似性, 从而根据普遍的波动方程建立起了薛定谔方程。

具有能量 E 和动量 p 的自由运动的一个微观粒子必然表现出波动性, 可用波函数来描述它的运动状态。如果自由离子不受力, 则动量 p 不变, 能量 E 不变, 同波动相联系的波长不变, 频率不变, 波的传播方向也不变, 是平面单色波。其沿 x 轴方向传播可用下式表示

$$\psi(x, t) = \psi_0 \cos \left[2\pi \left(\frac{x}{\lambda} - vt \right) \right] \quad (1.9)$$

式中, $\psi(x, t)$ 为 x 方向 t 时刻粒子出现概率; ψ_0 为整个空间粒子出现概率。

式(1.9)所表示的平面波初相位角为零。规定 $K = \frac{2\pi}{\lambda}$, K 为波数。当考虑方向时, K 为波矢量, $|K| = \frac{2\pi}{\lambda}$, 而

$$\omega = 2\pi\nu \quad (1.10)$$

则式(1.9)成为

$$\psi(x, t) = \psi_0 \cos(Kx - \omega t) \quad (1.11)$$

写成复数形式
$$\psi(x, t) = \psi_0 e^{i(Kx - \omega t)} \quad (1.12)$$

将德布罗意假设代入式(1.12), 即 $E = mc^2 = h\nu$, $p = mv = h/\lambda$, 则式(1.12) 可写成

$$\psi = \psi_0 e^{\frac{2\pi i}{h}(px - Et)} = \psi_0 e^{\frac{i}{h}(px - Et)} \quad (1.13)$$

式中, $h = h/2\pi = 1.05 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$, 此式即为自由粒子的平面波, 即动量为 p , 能量为 E 的自由电子沿 x 方向运动的平面波。

将变量 x 和 t 分开, 则式(1.13) 可写成

$$\psi(x, t) = \varphi(x) e^{\frac{i}{h}Et} \quad (1.14)$$

式中,
$$\varphi(x) = \psi_0 e^{\frac{i}{h}px} \quad (1.15)$$

如果粒子在三维空间中运动, 则用 r 代替 x 即可, r 是原点到波面任何一点的径矢。

由以上讨论可知, 波函数是复数, 其平方为负数, 所以往往用其绝对值平方表示概率。另外, $\varphi(x)$ 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, 也叫做定态波函数, 其所描述的状态称为定态, 即不含时间变量。由此我们可知, 一个微观粒子的状态可用波函数 ψ 来描述, 问题的关键就在于如何在各种具体情况下得出系统所有可能的波函数, 此问题由薛定谔提出的波动方程得以圆满解决。

下面介绍建立薛定谔方程的主要思路, 需要注意的是其并不是方程的理论推导(该方程不能由其它原理推导出来), 方程的正确性只能靠实验来检验。为简便期间我们了解一维空间自由粒子的薛定谔方程。

将一维空间的振幅函数, 即 $\varphi(x)$ 对 x 取二阶导数

$$\frac{d^2 \varphi(x)}{dx^2} = \left(\frac{i}{h}p\right)^2 \psi_0 e^{\frac{i}{h}px} = -\frac{1}{h^2}p^2 \varphi = -\frac{4\pi^2}{h^2}p^2 \varphi \quad (1.16)$$

将 $p^2 = 2mE$, 代入式(1.16)

$$\frac{d^2 \varphi}{dx^2} + \frac{2mE}{h^2} \varphi = 0 \quad \text{或} \quad \frac{d^2 \varphi}{dx^2} + \frac{8\pi^2 mE}{h^2} \varphi = 0 \quad (1.17)$$

式(1.17) 是一维空间自由粒子的振幅函数所遵循的规律, 即一维条件下自由粒子的薛定谔方程。如果粒子是在确定的势场中运动, 那么此时粒子的总能量 E 应是势能 $U(x)$ 和动能 $\frac{1}{2}mv^2$ 之和, 则 $p^2 = 2m(E - U)$, 代入得

$$\frac{d^2 \varphi}{dx^2} + \frac{2m}{h^2}(E - U)\varphi = 0 \quad (1.18)$$

式(1.18) 即为一维空间粒子运动的定态薛定谔方程。此时的函数 φ 描述的是粒子位置, 即粒子在空间的分布与时间无关。

如果粒子在三维势场空间运动, 则式(1.18) 可推广为

$$\nabla^2 \varphi + \frac{2m}{h^2}(E - U)\varphi = 0 \quad (1.19)$$

式中, φ 只是坐标的函数, 且式(1.19) 不含时间, 此即为定态薛定谔方程的一般式。其中 ∇ 是梯度运算符号, 在三维坐标系中

$$\nabla = \frac{\partial}{\partial x}i + \frac{\partial}{\partial y}j + \frac{\partial}{\partial z}k \quad (1.20)$$

$\nabla^2 = \nabla \cdot \nabla$ 是拉普拉斯算符, 在三维坐标系中

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (1.21)$$

由式(1.19) 可看出, 粒子在势场中的运动状态与 $\varphi(r)$ 有紧密联系。即方程每一个解

$\varphi(r)$ 表示粒子运动的一个稳定状态。此外,由波函数的性质可知, $\varphi(r)$ 必须是连续的、单值的、有限的且归一的函数。由于种种条件限制,式(1.19)中的能量 E 具有某些特定分立的价值时方程才有解。这些特定的值叫做本征值,而相应的波函数 $\varphi(r)$ 叫本征函数。本征态就是物理量有确定值的状态。如果几个不同的状态所对应的能量值是同一个 E ,那么这几个状态称为简并化状态;对应于同一个本征值 E ,这样状态的数目称为简并度。

此外,我们只研究粒子的定态运动问题,即只针对定态薛定谔方程作讨论,不讨论含时间的薛定谔方程。薛定谔方程是量子力学的基本方程,揭示了微观物理世界物质运动的基本规律,是原子物理学中处理一切问题的有利工具,在原子、分子、固体物理、化学、核物理等领域被广泛应用。

1.2 电子排布规律及金属电子理论

原子结构不同,材料所表现出来的各种物理性能则有很大不同,而单个原子的结构又主要由核外电子运动状态和排布规律决定。而金属电子理论是以单个原子结构为出发点研究金属原子集合体中电子的能量状态(主要是指原子最外层活跃的价电子),并用它来解释金属及合金的结构与性质,包括金属材料的电、磁、热等物理性能。早期的电子理论主要涉及金属的导电和导热,后来发展成为解释金属态及一切固体许多重要特性的理论基础。其发展大致分为三个阶段:经典自由电子学说、量子自由电子学说和现代能带理论。本节主要介绍单个原子的核外电子排布以及原子的集合即金属中电子的运动状态和能量结构。

1.2.1 核外电子排布规律

定态薛定谔方程可描述电子的稳定状态。在原子核周围运动的电子,即在三维势场中运动,其单电子的定态波函数可由相关的薛定谔及特定的边界条件求得。而通过求解单电子的定态波函数可以知道其状态由四个量子数决定,即主量子数 n ,角量子数 l ,磁量子数 m ,自旋量子数 m_s 。此四个量子数决定了电子的运动状态。

原子内的电子按一定的壳层排列,每一主壳层内的电子都有相同的主量子数,每一个新的周期是从电子填充新的主壳层开始。通常越靠近原子核,电子能量越小,最外层的电子,能量较高,较活跃,亦称为价电子,而元素的物理、化学性质往往取决于价电子的数目。

电子在原子中是按一定规则来排布的。一是泡利不相容原理:在一个原子中,不可能有两个或两个以上的电子具有完全相同的状态(即完全相同的四个量子数);二是能量最小原理:电子按能量由低到高的次序填充各壳层,从而使体系能量最低,最稳定。以下是四个量子数的具体含义及习惯命名。

① 主量子数 $n=1, 2, 3, \dots$ 代表电子运动区域(轨道)的大小及总能量的大小,依次被命名为 K、L、M、N、O、P、Q…。在元素周期表上,第一周期元素即为 $n=1$ 。通常也称 n 为元素具有的主壳层数。

② 轨道角动量子数 $l=0, 1, 2, \dots(n-1)$ 代表轨道的形状及轨道角动量,也与电子的能量有关,依次称 s、p、d、f、g、h…。通常也称 l 为元素主壳层中的次壳层数。

③ 轨道方向 (磁) 量子数 $m=l, l-1, \dots, 0, \dots, -l$ 代表轨道在空间的可能取向, 也代表轨道角动量在某一特殊方向 (如磁场方向) 的分量。通常 m 的取值数也代表次壳层中具有的轨道数。

④ 自旋方向 (磁) 量子数 $m_s = +1/2, -1/2$ 代表电子自旋的取向, 也代表电子自旋角动量在某一特殊方向 (如磁场方向) 的分量。

多电子原子中电子分布规律如下。

① n, l, m, m_s 四个量子数确定以后, 也就确定了电子所处的位置, 这四个量子数都相同的电子只有一个。

② 凡主量子数相同的电子最多只有 $2n^2$ 个, 如元素周期表, 第一周期有 2 个元素, 第二周期有 8 个元素。

③ 依据洪特法则 (Hund), 电子次壳层全充满、半充满或全空时是稳定状态, 因为此时原子能量最低。如表 1.1 所示。

表 1.1 碳、氮、氧的核外电子结构

原子序数	元素	电子式	电子轨道填充
6	C	$1s^2 2s^2 2p^2$	
7	N	$1s^2 2s^2 2p^3$	
8	O	$1s^2 2s^2 2p^4$	

④ 需要注意的是, 电子并非按照主壳层 n 的大小来排布, 影响电子填充次序的还有屏蔽效应和穿透效应。在多电子的原子中, 不但原子核对电子有吸引作用, 还有电子间的相互排斥。内层电子对外层电子的排斥意味着核电荷对外层电子的引力减弱, 相当于屏蔽作用。主壳层中的 s 电子对同壳层其它能态电子有较大的屏蔽作用表明, 它们靠原子核近, 有穿透到内部空间更靠近核的作用。例如 $4s$ 电子由于穿透作用, 其能量不仅低于 $4p$ 而且还略低于 $3d$ 。这些效应造成电子填充时的能级交错现象, 即能量顺序变为 $4s < 3d < 4p$ 。同样的原因造成的交错还有 $5s < 4d < 5p$ 和 $6s < 4f < 5d < 6p$, 如图 1.2 所示。

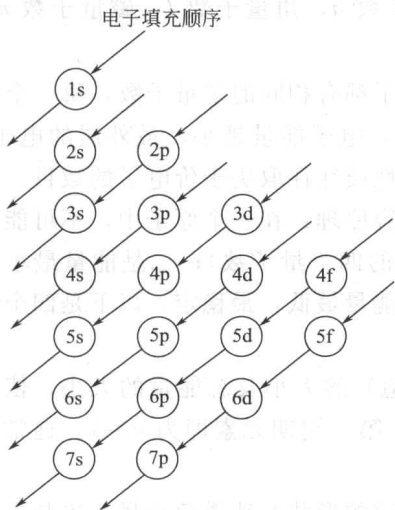


图 1.2 电子填充顺序示意图

1.2.2 经典自由电子理论

经典自由电子理论认为原子中只是外围的价电子在金属键中起主要作用, 其决定着固体金属的强度、硬度等特性, 而内部满壳层中的电子实质上是没有影响的。因此经典自由电子论主要考虑了价电子的作用, 且在金属中所有原子的价电子是共有的, 并可在金属中自由运动, 故称之为自由电子。并且认为它们的行为如理想气体一样, 其运动遵守经典力学定律, 特别是理想气体分子运动规律, 如麦克斯韦-波耳兹曼 (Maxwell-Boltzmann) 统计规律。