



普通高等教育“十一五”国家级规划教材

材料物理

李志林 编著



化学工业出版社

普通高等教育“十一五”国家级规划教材

材 料 物 理

李志林 编著



化学工业出版社

· 北京 ·

本书是普通高等教育“十一五”国家级规划教材。讲述材料中的主要物理现象及其本质机理和应用。全书共分为十章，分别是：材料的电子理论、材料的晶态结构、晶体缺陷、材料的固态相变、材料的固态扩散、材料的电学性能、材料的磁学性能、材料的热学性能、材料的力学性能、材料的光学性能。为了便于学习使用，特在每章后附有思考题和习题。

本书可作为工科学校的材料科学与工程专业师生的材料物理课程教材，也可作为相近专业研究生和本科生的教材和参考书以及材料科学与工程工作者的参考书。

图书在版编目 (CIP) 数据

材料物理/李志林编著. —北京: 化学工业出版社,
2009. 4

普通高等教育“十一五”国家级规划教材
ISBN 978-7-122-04897-4

I. 材… II. 李… III. 材料科学: 物理学-高等学校-
教材 IV. TB303

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2009) 第 024403 号

责任编辑: 杨 菁
责任校对: 凌亚男

文字编辑: 李 玥
装帧设计: 王晓宇

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 刷: 北京永鑫印刷有限责任公司
装 订: 三河市万龙印装有限公司
787mm×1092mm 1/16 印张 17 $\frac{1}{4}$ 字数 446 千字 2009 年 6 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: 29.00 元

版权所有 违者必究

前 言

材料是人类文明发展的重要标志。可以说人类文明的进展一直是与材料的发展同步进行的。所以才有历史学家以某一时代占主导地位或代表文明水平的材料来划分历史时代，即所谓的石器时代、青铜时代、铁器时代。

尽管我们为以瓷器闻名于世而骄傲，为我们的祖先在商朝就创造了光辉灿烂的青铜文明而自豪，但我们对材料的使用和研究在大多数情况下是自发的、不系统的。整个人类也是如此。直到约 200 年前，由于大机器工业对新材料的追求，才逐渐出现了现代意义上的冶金工业。矿业、冶金、交通运输等近代工业的发展促进了冶金学、冶金物理化学、凝固和固态相变理论、晶体结构理论等的相继出现。近几十年来，随着物理学的进展，材料研究逐渐深入到了其电子理论的本质层次。量子力学与统计力学结合，从单原子体系到多原子体系，逐渐可以解决材料中的多体系问题。特别是能带理论对材料导电、导热等机理的成功揭示标志着材料科学的发展进入了一个新的阶段。

然而，这些理论的成功更多地体现在金属和合金中。尽管人类在几千年前就开始使用陶瓷材料，但对其进行系统研究的时间并不长。人们开始认真地研究特种陶瓷不过有几十年的历史。人们对有机高分子材料的认识则更晚。近几十年来，伴随着现代石油化学工业的蓬勃发展，人工合成的高分子材料才开始大行其道。意识到了不同材料的优点和不足，顺理成章地，人们开始有目的地将不同的材料用不同的方式组合在一起，这就是所谓的复合材料。

由于材料的发现和使用是分散的，人们对材料的研究也缺乏系统性。在近 20 年前，多数人仍然对无机材料和有机材料结构、性能等中的共同规律认识不足。所以我们的材料教育也一直是分割成若干部分。涉及材料的专业就有金相（金属材料及热处理）、铸造、锻压、焊接、冶金物理化学、金属腐蚀与防护、金属物理、粉末冶金、钢铁冶金、有色金属冶金、高温合金、精密合金、电子材料、硅酸盐、矿物岩石材料、建筑材料、耐火材料、无机非金属材料、高分子材料、生物医学材料、复合材料等。

随着材料科学与工程的发展，人们越来越意识到了材料中的结构、性能等方面共性的东西。材料学（materialurgy）这一名词的出现标志着材料科学开始成为一门统一的科学。教育部 1998 年公布新的专业目录时，在材料科学与工程一级学科下设置材料学、材料加工工程、材料物理化学三个专业，这一方面是为了适应培养通才、拓宽专业口径的教学改革思想，另一方面也反映了材料科学发展的进程。同时，各校在该专业目录之外还保留了一些材料类的特色专业，如高分子材料、生物医学材料等。

但是，新的材料专业的教学体系的构建远非一个专业目录就可以完成的。专业名称改革之前，在不同的专业中，有关材料中的物理问题分散于固体物理、金属物理、金属学、热处理原理、陶瓷学、无机非金属材料工程学、高分子物理、金属物理性能、金属力学性能等课程中。新的专业教学体系迫切需要将金属材料、无机非金属材料、有机高分子材料乃至复合材料中的物理问题融合为统一整体的材料物理教材。

教育部新的专业目录公布后，1999 年国内就有同时涉及这些材料的材料物理教材问世，满足了一时之急需。但短时间的仓促成书也显出一些弊病，一是未经实际教学检验，二是虽将不同材料的问题编写在一起，但缺乏有机的融合。之后也有相应教材的成熟之作问世，但就我们所见的教材是适用于理科的本科生和研究生的，学习该类教材的学生必须有较好的数

理基础，对工科的材料学、材料加工工程等专业的本科生来讲有一定的难度。所以，工科类材料科学与工程专业的材料物理课程教学中一直难于找到合适的教材，这是我们编写本教材的初衷。同时，本教材力求适应工科材料学及相关专业学生的数理基础，较全面地反映材料中共有的物理现象及其本质。教材编写过程中注意从材料中的物理现象出发，在一定的模型、假设的基础上，用一定的理论结果对现象进行形象的定性描述。当然，用方程式来描述材料中的物理现象是比任何语言都更准确的，但在有限的学时中能否使学生完全掌握则存在问题。因此本书对现象的说明尽量略去繁复的推导，使初学者逐步了解和掌握材料中的物理现象及其本质原因。如果使用后发现本书确实具有上述特色，作者将感到十分欣慰。

除了作为工科的材料物理教材外，本书还可以作为相近专业研究生和本科生的教材和参考书。

由于作者的学识水平有限，书中可能存在一些疏漏和错误，希望读者给予批评指正。您的指正必然有助于本书的完善，编著者对此不胜感激。

编著者
2008.12

目 录

第 1 章 材料的电子理论	1	3.3 位错	62
1.1 波函数和薛定谔方程	1	3.3.1 位错的发现	62
1.1.1 微观粒子的波粒二象性	1	3.3.2 位错的概念和柏氏矢量	63
1.1.2 波函数和薛定谔方程	2	3.3.3 位错的运动	65
1.2 经典统计和量子统计	4	3.3.4 位错对晶体性能的影响	67
1.3 自由电子假设	6	3.4 面缺陷	68
1.3.1 经典自由电子理论	6	3.4.1 晶界	68
1.3.2 量子自由电子理论	6	3.4.2 堆垛层错	72
1.4 能带理论	13	3.4.3 孪晶界	73
1.4.1 近(准)自由电子近似和能带	13	3.4.4 外表面	73
1.4.2 布里渊区	17	3.4.5 相界面	74
1.4.3 近自由电子近似下的状态密度	19	思考题和习题	75
1.4.4 能带理论对材料导电性的解释	20	第 4 章 材料的固态相变	77
思考题和习题	21	4.1 固态相变的概念及分类	77
第 2 章 材料的晶态结构	23	4.1.1 相变的基本概念	77
2.1 晶体学基础	23	4.1.2 固态相变的一般特点	78
2.1.1 点阵和晶胞	23	4.1.3 固态相变的分类	80
2.1.2 晶向指数和晶面指数	27	4.2 多晶形性转变	82
2.1.3 晶面间距	29	4.2.1 相变驱动力	82
2.1.4 非晶态材料的结构	30	4.2.2 相变过程	83
2.1.5 准晶体的结构	31	4.3 共析转变	83
2.2 金属材料结构	33	4.3.1 共析转变的热力学	83
2.2.1 纯金属的典型晶体结构	33	4.3.2 共析转变的过程	84
2.2.2 合金相结构	37	4.3.3 共析转变的动力学	86
2.3 陶瓷材料的结构	44	4.4 马氏体转变	87
2.3.1 特种陶瓷的结构	45	4.4.1 马氏体的概念	87
2.3.2 硅酸盐的晶体结构	46	4.4.2 马氏体转变的特点	88
2.3.3 玻璃的结构	49	4.4.3 马氏体转变的动力学	89
2.4 低维材料的结构	51	4.4.4 马氏体转变的热力学	91
2.4.1 薄膜的形成过程	51	4.4.5 马氏体的组织形态	93
2.4.2 薄膜的结构	54	4.4.6 马氏体的转变机制	94
思考题和习题	56	4.4.7 热弹性马氏体与形状记忆效应	96
第 3 章 晶体缺陷	58	4.5 贝氏体转变	100
3.1 晶体缺陷概述	58	4.5.1 贝氏体的组织形态	100
3.2 点缺陷	58	4.5.2 贝氏体转变的动力学	102
3.2.1 肖脱基缺陷和弗兰克尔缺陷	58	4.5.3 贝氏体转变的特点	102
3.2.2 点缺陷的特点	59	4.5.4 贝氏体转变的机制	103
3.2.3 点缺陷的平衡浓度	59	4.5.5 贝氏体的定义	103
3.2.4 空位形成能	60	4.6 玻璃态转变和非晶态合金	104
3.2.5 点缺陷对性能的影响	61	4.6.1 非晶态转变和玻璃化温度	104
3.2.6 过饱和点缺陷	61	4.6.2 非晶态合金的形成	105

思考题和习题	106	7.1 材料磁性能的表征参量和材料磁化的	
第5章 材料的固态扩散	108	分类	160
5.1 扩散动力学	108	7.1.1 材料磁性能的表征参量	160
5.1.1 扩散第一定律	108	7.1.2 材料磁化的分类	161
5.1.2 扩散第二定律	109	7.2 孤立原子的磁矩	162
5.2 扩散机制	113	7.2.1 电子和原子核的磁矩	162
5.2.1 间隙扩散	113	7.2.2 原子的磁矩	164
5.2.2 置换扩散	115	7.3 抗磁性和顺磁性	165
5.2.3 晶界扩散和位错扩散	117	7.3.1 抗磁性	165
5.3 上坡扩散	118	7.3.2 顺磁性	166
5.4 影响扩散的因素	119	7.4 铁磁性	167
5.4.1 温度	119	7.4.1 铁磁体磁化的现象	167
5.4.2 固溶体类型	119	7.4.2 铁磁体的自发磁化	171
5.4.3 晶体结构	120	7.4.3 铁磁体的技术磁化	177
5.4.4 溶质浓度	120	7.5 强磁材料	181
5.4.5 第三组元	120	7.5.1 软磁材料	181
5.4.6 晶体缺陷	121	7.5.2 硬磁材料	181
思考题和习题	122	7.5.3 磁记录材料	182
第6章 材料的电学性能	123	思考题和习题	183
6.1 金属导体的导电性	123	第8章 材料的热学性能	184
6.1.1 自由电子近似下的导电性	123	8.1 材料的热容	184
6.1.2 能带理论下的导电性	124	8.1.1 杜隆-珀替定律	184
6.1.3 导电性与温度的关系	125	8.1.2 热容的量子理论	185
6.1.4 电导功能材料	127	8.1.3 实际材料的热容	188
6.2 半导体的导电性	128	8.1.4 热分析法	190
6.2.1 本征半导体	128	8.2 材料的热传导	190
6.2.2 杂质半导体	130	8.2.1 热传导的宏观现象	190
6.2.3 霍尔效应	134	8.2.2 热传导的机理	191
6.3 离子晶体的导电性	135	8.2.3 实际材料的导热	192
6.3.1 离子导电的理论	135	8.3 材料的热膨胀	195
6.3.2 离子导电的影响因素	138	8.3.1 热膨胀的宏观现象	195
6.3.3 快离子导体	139	8.3.2 热膨胀的微观机理	196
6.4 超导电性	140	8.3.3 热膨胀系数与其他物理量的	
6.4.1 超导现象	140	关系	197
6.4.2 超导理论	142	8.3.4 实际材料的热膨胀	198
6.4.3 超导研究的进展及其应用	145	8.3.5 膨胀分析和膨胀合金	200
6.5 热电效应	146	8.4 材料的热稳定性	201
6.5.1 热电势	146	8.4.1 热应力	202
6.5.2 塞贝克效应	147	8.4.2 抗热冲击断裂性能	203
6.5.3 珀耳帖效应	149	8.4.3 实际材料热稳定性的表征	206
6.6 材料的介电性能	149	思考题和习题	207
6.6.1 电介质的极化	149	第9章 材料的力学性能	208
6.6.2 介电损耗	153	9.1 材料的力学性能指标	208
6.6.3 介电体击穿	156	9.1.1 应力和应变	208
思考题和习题	158	9.1.2 材料的静载力学性能指标	209
第7章 材料的磁学性能	160	9.1.3 硬度	212

9.2 材料的变形	213	9.6.1 冲击韧性试验	244
9.2.1 晶体的弹性变形	213	9.6.2 金属材料的冷脆	245
9.2.2 晶体的塑性变形	218	思考题和习题	246
9.2.3 晶体的蠕变	223	第10章 材料的光学性能	248
9.2.4 材料的黏性流动和黏弹性	224	10.1 光与材料的作用	248
9.3 材料的断裂	226	10.1.1 光的物理本质	248
9.3.1 理论断裂强度	226	10.1.2 光与材料作用的一般规律	249
9.3.2 格里菲斯断裂强度理论	228	10.1.3 金属材料对光的吸收和反射	250
9.3.3 材料断裂的过程	230	10.1.4 非金属材料对光的反应	251
9.4 材料的断裂韧性	235	10.2 材料的发光和激光	259
9.4.1 裂纹尖端应力场强度因子 K_I 及断 裂韧性 K_{Ic}	235	10.2.1 发光和热辐射	259
9.4.2 裂纹尖端应力的塑性变形区 修正	236	10.2.2 激光的产生	260
9.4.3 陶瓷材料的强韧化方法	239	10.3 光学材料	262
9.5 材料的疲劳	241	10.3.1 发光材料	262
9.5.1 疲劳现象和疲劳极限	241	10.3.2 固体激光工作物质	262
9.5.2 疲劳破坏的微观机制	243	10.3.3 光导纤维	264
9.6 材料的抗冲击性能	244	思考题和习题	265
		参考文献	266

第 1 章 材料的电子理论

人们使用材料总是利用其某一种或某几种性能，如金属强度高、塑性好、电导率高，因此可以用作结构材料或制成电器元件；陶瓷具有耐热、耐腐蚀、耐磨、绝缘等性能，可以用作结构材料、隔热材料、绝缘材料等。

材料中的原子、分子等通过离子键、共价键、金属键和范德华力等方式键合使材料成为一个整体。但从本质上说，材料中成何种键、成键的多少、强弱等取决于其中的电子的状态。也就是说，材料的性能在本质上是由其电子结构决定的。正确地认识材料性能的本质不仅能够指导人们合理地选材，还有助于研究开发某些方面性能更为优异的新材料。现代电子理论已经可以对材料的电学、热学、光学、磁学、力学等性能的本质进行成功的解释。因此，材料的电子理论是材料物理的基础和根本的问题。用现代的电子理论已经成功地设计了若干性能优异的新材料。本章对材料的电子理论进行简要的介绍。

1.1 波函数和薛定谔方程

1.1.1 微观粒子的波粒二象性

经典理论认为，电子是一种粒子，而光则是波。这在直观上比较容易理解，因为光具有波动的全部性质，如衍射、干涉、偏振，光的颜色对应于波长 λ ，并且没有在牛顿力学中处理粒子运动时必需的质量。从 1897 年汤姆孙 (J. J. Thomson) 在实验中观察到了阴极射线 (电子流) 在电场和磁场中偏转，确定了电子具有质量 $m = 9.1091 \times 10^{-31} \text{ kg}$ 和电荷数 e 以后，电子就已经被确认为一种粒子了。1905 年爱因斯坦 (Einstein) 依照普朗克 (Planck) 的量子假说提出了光子理论，认为光是由一种微粒——光子组成的，从而成功地解释了光电效应现象。这一解释确立了光的波粒二象性，即光同时具有波动性和粒子性。按此理论，光子的能量 E 与其频率 ν 成正比，即：

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

式中， $h = 6.625 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ 为普朗克常数。

1924 年，法国年轻的物理学家德布罗意 (Louis de Broglie) 在爱因斯坦和其他人的工作的启发下，基于宇宙统一起源的信念，大胆提出了物质波的假说，即波粒二象性不仅局限于光，而且具有普遍意义。该假说认为：一个能量为 E 、动量为 p 的粒子同时也具有波动性，其波长 λ 由动量 p 决定，频率 ν 由能量 E 决定，即：

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} \quad (1-2)$$

$$\nu = \frac{E}{h} \quad (1-3)$$

式中， m 为粒子的质量； v 为自由粒子的运动速度。

由式(1-2) 计算得到的波长称为德布罗意波长。

按照德布罗意的假设，电子这种粒子当然也具有波动性。1927 年美国贝尔电话实验室的戴维森 (C. Davison) 和革末 (L. Germer) 用电子束照射单晶体观察到了电子衍射现象，同年，G. P. Thomson 通过薄膜透射也观察到了电子衍射现象。电子衍射现象证实了德布罗

意的预言。戴维森和革末的实验是用电子枪发射一束 54eV 的电子束，垂直照射在镍单晶的表面上，反射出来的电子束表现出显著的方向性，在与入射束成 50° 角的方向反射出的电子数目极大。这一结果与 X 射线在晶体中的衍射规律相似。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：

$$p = mv = m \sqrt{\frac{2E}{m}} = \sqrt{2Em} \quad (1-4)$$

代入电子质量 $m \approx 9.1 \times 10^{-31} \text{ kg}$ ，能量 $E = 54 \text{ eV} = 54 \times 1.6 \times 10^{-19} \text{ J}$ ，可得 $p \approx 3.97 \times 10^{-24} \text{ kg} \cdot \text{m/s}$ 。

代入式(1-2) 知：

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

即由布拉格定律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。

以后又陆续有实验证明不仅电子具有波动性，其他一切微观粒子，如原子、分子、质子等都具有波动性，其波长与式(1-2) 计算的结果一致。因此波粒二象性是一切物质所具有的普遍属性。

1.1.2 波函数和薛定谔方程

德拜在得知德布罗意的物质波假说后提出：有了波，就应该有波动方程。不久，德拜的学生薛定谔 (Schrödinger) 就提出了这样一个方程。下面以电子为例阐明其意义。

电子的波性即电子波，是一种具有统计规律的几率波，它决定电子在空间某处出现的几率。在不同的时刻，微观粒子在空间不同位置出现的几率都可能不同。因此几率波应该是空间位置 (x, y, z) 和时间 t 的函数。将该函数记为 $\Phi(x, y, z, t)$ 或 $\Phi(\mathbf{r}, t)$ ，称为波函数。

在光的电磁波理论中，光波 (电磁波) 是由电场矢量 $\mathbf{E}(x, y, z, t)$ 和磁场矢量 $\mathbf{H}(x, y, z, t)$ 来描述的。空间某处光的强度与该处的 $|\mathbf{E}|^2$ 或 $|\mathbf{H}|^2$ 成正比。依此类推，几率波的强度应该与 $|\Phi|^2$ 成正比，即 $|\Phi|^2$ 与 t 时刻电子在空间位置 (x, y, z) 出现的几率成正比。所以，在 t 时刻，在 (x, y, z) 附近的微体积元 $d\tau = dx dy dz$ 内发现电子的几率为：

$$dw = C |\Phi|^2 d\tau \quad (1-5)$$

式中， C 是一个常数。可见 $|\Phi|^2$ 代表几率密度。

在体积 V 内找到电子的几率为：

$$w = \int_V dw = \int_V C |\Phi|^2 d\tau = C \int_V |\Phi|^2 d\tau \quad (1-6)$$

在整个三维空间找到粒子的概率为 100%，所以：

$$C \int_{\infty} |\Phi|^2 d\tau = 1 \quad (1-7)$$

$$C = \frac{1}{\int_{\infty} |\Phi|^2 d\tau} \quad (1-8)$$

令

$$\Psi = \sqrt{C} \Phi \quad (1-9)$$

则

$$\int_{\infty} |\Psi|^2 d\tau = 1 \quad (1-10)$$

将 $\Psi(x, y, z, t)$ 称为归一化的波函数。

波函数 $\Psi(x, y, z, t)$ 本身不能与任何可观察的物理量相联系, 但 $|\Psi|^2$ 代表微观粒子在空间出现的几率密度。所谓“电子云”就是电子在空间不同位置出现的概率密度 $|\Psi|^2$ 的大小的形象描述。虽然电子并不是在空间以云状分布, 但是由于电子云的形象性, 这一描述方法仍然在许多场合沿用。

上面描述的是波函数的意义, 但波函数的表达方式, 即电子运动的波动方程还有待于确定。这一波动方程是由薛定谔首先提出的, 故被称为薛定谔方程。薛定谔方程不能由任何旧的方程导出, 其正确性也不能通过自身得到验证。与牛顿力学方程、麦克斯韦电磁场等物理学的基本方程一样, 其正确性只能通过实验验证。自其提出至今, 大量的实验现象都可由该方程得到解释, 其正确性也越来越被人们所接受。

牛顿力学方程的建立是大量实验现象归纳的结果。但薛定谔方程的建立则通过类比得出, 并逐渐得到实验验证。这里不介绍其类比推证过程, 仅以满足自由电子运动的平面波动方程为例, 介绍薛定谔方程建立的过程, 并将其简单地推广到一般的波动方程。

由物理学知, 沿 x 方向传播的一维平面波可以表示为:

$$Y(x, t) = A \cos \left[2\pi \left(\frac{x}{\lambda} - \nu t \right) \right] \quad (1-11)$$

式中, A 为振幅; λ 为波长; ν 为频率; t 为时间; Y 表示的波的初相为 0。

引入波数矢量 (波矢) \mathbf{K} , 其方向为平面波的传播方向, 大小 $|\mathbf{K}| = K = \frac{2\pi}{\lambda}$, 其含义为周相 2π 内波的数量。又知角频率 $\omega = 2\pi\nu$, 所以:

$$Y(x, t) = A \cos(Kx - \omega t) \quad (1-12)$$

写成复数形式为:

$$Y = A e^{i(Kx - \omega t)} \quad (1-13)$$

对能量为 E 、动量为 p 的自由电子沿 x 方向传播的电子波, 将 Y 改成 Ψ , 将德布罗意假设式(1-2)和式(1-3)代入式(1-13), 有:

$$\Psi = A e^{\frac{2\pi i}{h}(px - Et)} = A e^{\frac{i}{h}(px - Et)} \quad (1-14)$$

式中, $\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1.05 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$, 称为狄拉克 (Dirac) 常量。

将式(1-14)推广到三维空间的情形则有:

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = A e^{\frac{i}{h}(p\mathbf{r} - Et)} \quad (1-15)$$

式(1-14)还可以写成:

$$\Psi = A e^{\frac{i}{h}px} e^{-\frac{i}{h}Et} = \varphi(x) e^{-\frac{i}{h}Et} \quad (1-16)$$

式中, $\varphi(x) = A e^{\frac{i}{h}px}$ 称为振幅函数, 与时间无关。有时也将振幅函数称为波函数。

对三维情况, 有振幅函数:

$$\varphi(\mathbf{r}) = A e^{\frac{i}{h}p\mathbf{r}} \quad (1-17)$$

如果波函数与时间无关, 则称为定态波函数, 这种波函数所描述的状态称为定态。如式(1-17)描述的就是定态的波函数。若电子所处的势场只是空间位置的函数, 即 $U = U(\mathbf{r})$, 而与时间无关, 则电子在该势场中的运动总会达到一稳定态。对一维情况, 有:

$$|\Psi(x, t)|^2 = \Psi\Psi^* = \varphi(x) e^{-\frac{i}{h}Et} \varphi(x) e^{\frac{i}{h}Et} = |\varphi(x)|^2 \quad (1-18)$$

即处于定态的电子在空间出现的几率与时间无关。因此, 求解定态波函数时, 往往先解出 $\varphi(x)$, 再由式(1-16)得到波函数 $\Psi(x, t)$ 。

对式(1-16)的振幅函数 $\varphi(x) = Ae^{\frac{i}{\hbar}px}$ 求二阶导数得:

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = \left(\frac{i p}{\hbar}\right)^2 Ae^{\frac{i}{\hbar}px} = -\frac{1}{\hbar^2} p^2 \varphi = -\frac{4\pi^2}{h^2} p^2 \varphi \quad (1-19)$$

将 $p^2 = 2mE$ 代入式(1-19)并整理得:

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} + \frac{2mE}{\hbar^2} \varphi = 0 \quad \text{或} \quad \frac{d^2\varphi}{dx^2} + \frac{8\pi^2 mE}{h^2} \varphi = 0 \quad (1-20)$$

式(1-20)是一维空间自由电子的振幅函数所遵循的规律,即一维空间自由电子的薛定谔方程。

如果电子不是自由的,而是在一定的势场中运动,振幅函数所适应的方程也可以用类似的方法建立起来。在势场中电子的总能量是动能和势能之和,即:

$$E = \frac{1}{2}mv^2 + U(x) \quad (1-21)$$

则有 $p^2 = 2m(E-U)$ 。代入式(1-19)并整理得:

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}(E-U)\varphi = 0 \quad \text{或} \quad \frac{d^2\varphi}{dx^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E-U)\varphi = 0 \quad (1-22)$$

因 $\varphi(x)$ 与时间无关,它所描述的是电子在一维空间的稳定态分布,式(1-22)即一维空间电子运动的定态薛定谔方程。

对三维情况,有:

$$\frac{\partial^2\varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\varphi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\varphi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E-U)\varphi = 0 \quad (1-23)$$

或

$$\nabla^2\varphi + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E-U)\varphi = 0 \quad (1-24)$$

为定态薛定谔方程的一般形式。其中 φ 为 $\varphi(x, y, z)$ 、 $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ 为拉普拉斯(Laplace)算符。

式(1-24)不仅适用于电子。实际上,一切质量为 m 、并在势场 $U(x, y, z)$ 中运动的微观粒子,其稳定状态必然与波函数 $\varphi(x, y, z)$ 相联系。因此方程(1-24)的解 $\varphi(x, y, z)$ 表示粒子运动可能有的稳定状态,与该解相对应的常数 E 则代表在该种稳态下具有的能量。

此外,求解方程时不仅要根据具体问题找出合适的势函数 $U(x, y, z)$,而且只有 $\varphi(x, y, z)$ 是单值、有限、连续、归一化的函数,所解出的 $\varphi(x, y, z)$ 才是合理的。由于这些限制,薛定谔方程中的 E 只能取某些特定的值,这些特定的值叫作本征值,相应的波函数称为本征函数。

一般情况下,当波函数与时间有关时,即对非定态的问题,不考虑相对论效应,则有薛定谔方程的一般形式为:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(x, y, z, t)}{\partial t} = \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi(x, y, z, t) + U(x, y, z) \Psi(x, y, z, t) \quad (1-25)$$

它适用于运动速度远小于光速的电子、中子、原子等微观粒子,其求解更为复杂。本书对此不做深入的讨论。

1.2 经典统计和量子统计

宏观上,材料是由大量粒子如原子和分子等组成的。在考察材料的宏观物理性质的时候,通常涉及的是大量粒子组成系统的统计平均。对电子理论的研究也必定涉及大量电子的

统计规律。

对 N 个粒子组成的孤立体系，每一个粒子可按一定的几率处于能量为 E_1 、 E_2 、 E_3 ... 的态。在任一特定时刻，各个粒子分布在不同的态上，即每个态上的粒子数可能不同，例如有 n_1 个粒子在能量为 E_1 的态上， n_2 个粒子在能量为 E_2 的态上等。在不同的时刻，由于粒子的相互作用，各能态上的粒子数是变化的。也就是说， N 个粒子在不同能态上的数目 n_1 、 n_2 、 n_3 、 n_4 ... 是变化的。但对系统的每一个宏观态，总有一个比其他配分都有利的配分，即如果给定系统的物理条件（粒子数、总能量），就有一个最可几的配分。达到最可几配分时，系统处于统计平衡。通常材料的宏观物理性质就是在统计平衡状态下的统计平均值。

经典系统是由全同但可区别的粒子组成的系统。所谓全同，是指粒子的结构和组成完全相同；所谓可区别，是指每一个粒子在原则上确定的轨迹可以跟踪。例如元素固体中的原子都是相同的，并且是可以确切地加以区分的。单质气体中的分子也是如此。经典系统中的粒子遵从麦克斯韦-玻耳兹曼 (Maxwell-Boltzman) 分布规律，构成经典统计。按经典统计，能量为 E 的状态被粒子占有的几率：

$$f(E) = Ae^{-E/kT} \quad (1-26)$$

式中， k 为玻耳兹曼常数； T 是热力学温度； A 是常数，其值由具体问题确定。粒子性占主导的系统适用于经典统计处理。

对波动性占主导的系统，经典统计得到的结果往往与实验结果不相符，此时要用量子统计处理。在量子统计中，粒子是全同且不可区分的。所谓不可区分，是指只能区分每一个能级上有多少粒子，但不能区分是哪几个粒子。

如果这些粒子遵从泡利 (Pauli) 不相容原理，即不能有两个粒子处于完全相同的状态 E_i (单粒子态，其配分数或占有数 n_i 为 0 或 1)，则系统的波函数必然是反对称的，即交换两个粒子则波函数反号。满足这样要求的粒子称为费米子。费米子遵从费米-狄拉克 (Fermi-Dirac) 统计，单粒子态 E_i 的平均占有数：

$$\bar{n}_i = \frac{1}{\exp\left(\frac{E_i - E_F}{kT}\right) + 1} \quad (1-27)$$

式中， E_F 是化学势，称为费米能 (费米势、费米能级)。若单粒子的能级分布非常稠密，可将能量分布看成连续情形，则能量为 E 的状态被粒子占有的几率为：

$$f(E) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E - E_F}{kT}\right) + 1} \quad (1-28)$$

若粒子不受泡利不相容原理约束，则系统对于能够处于同一状态 E_i 的粒子数目没有限制 (占有数 $n_i = 0, 1, 2$ 等)，描述系统的波函数必然是对称的，即交换两个粒子波函数不变。满足这样要求的粒子称为玻色子。玻色子遵从玻色-爱因斯坦 (Bose-Einstein) 统计，单粒子态 E_i 的平均占有数为：

$$\bar{n}_i = \frac{1}{\exp\left(\frac{E_i - \mu}{kT}\right) - 1} \quad (1-29)$$

式中， μ 是化学势。若单粒子的能级分布非常稠密，可将能量分布看成连续情形，则能量为 E 的状态被粒子占有的几率为：

$$f(E) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E - \mu}{kT}\right) - 1} \quad (1-30)$$

引入一个参数 a ，则可将麦克斯韦-玻耳兹曼分布、费米-狄拉克分布、玻色-爱因斯坦分

布统一表示为：

$$\bar{n}_i = \frac{1}{\exp\left(\frac{E_i - \mu}{kT}\right) + a} \quad (1-31)$$

式中， $a = -1$ 时，为玻色-爱因斯坦统计； $a = +1$ 时，为费米-狄拉克统计； $a = 0$ 时，为麦克斯韦-玻耳兹曼统计。

当 $|\mu| \gg kT$ 时， $\exp\left(\frac{E_i - \mu}{kT}\right) \gg 1$ ，玻色-爱因斯坦统计、费米-狄拉克统计、麦克斯韦-玻耳兹曼统计在形式上没有区别，即量子统计可用经典的玻耳兹曼统计代替。

实验和理论都表明：所有自旋为 $\frac{1}{2}$ 的粒子，如电子、质子、中子、中微子等都是费米子；而所有整数自旋的粒子，如光子、介子等都是玻色子。

1.3 自由电子假设

固体中由于有原子之间的相互作用，其电子的运动状态与自由原子当然不同。对固体中电子的能量结构和状态的认识始于对金属的电子状态的研究，然后才发展到其他材料。最初金属的电子理论是为了解释金属良好的导电性而建立起来的，其随后的进展对认识和研制金属材料起到了重大作用，现在该理论已经成为凝聚态（固态、液态等）的理论基础，在材料科学中占重要的基础地位。

1.3.1 经典自由电子理论

经典自由电子学说主要由德鲁特 (Drude) 和洛伦兹 (Lorentz) 提出。该学说提出一个极简化的模型，即凝胶 (jellium) 模型。该模型认为金属原子聚集成固体时，其价电子脱离相应的离子芯的束缚，即忽略离子芯与价电子的相互作用，价电子在固体中自由运动，故将其称为自由电子。而且，为保持金属的电中性，设想自由电子体系是电子间毫无相互作用的理想气体 (电子气)，其行为符合经典的麦克斯韦-玻耳兹曼统计规律，离子芯的正电荷散布于整个体积中，恰好与自由电子的负电荷中和。

依据该模型可成功地计算出金属的电导率及其与热导率的关系 (将在第 8 章详述)，因此该模型一度被认为是对金属中电子状态的正确描述。但随着新的理论和实验结果的出现，该模型过度简化的缺陷日益显露。其主要缺陷在于：①不能解释霍尔系数的反常现象 (某些金属的霍尔系数 $R_H > 0$ ，将在第 6 章详述)；②用该模型估计的电子平均自由程比实际测量的小得多；③金属电子比热容的值只有用该模型估算的百分之一；④不能解释导体、半导体、绝缘体导电性的巨大差异。正是由于这些缺陷的存在，促使人们建立更完善的模型和理论。

1.3.2 量子自由电子理论

泡利把费米-狄拉克的量子统计力学引入电子气中，索末菲 (Sommerfeld) 在此基础上假定自由电子在金属内受到一个均匀势场的作用，使电子保持在金属内部，从而建立了费米-索末菲量子自由电子理论。与经典自由电子理论相同，该理论同样认为金属中的价电子是完全自由的，不同的是该理论认为自由电子的状态不符合麦克斯韦-玻耳兹曼统计规律，而是服从费米-狄拉克的量子统计规律。故该理论用薛定谔方程求解自由电子运动的波函数，从而计算自由电子的能量。

1.3.2.1 自由电子的能级

为简单起见，先讨论一维情况。假设一个自由电子在长度为 L 的金属丝中运动。按自

由电子模型, 金属晶体内的电子与离子芯无相互作用, 其势能不是位置的函数, 即电子的势能在整个长度 L 内都一样, 即当 $0 < x < L$ 时可以取 $U(x) = 0$; 由于电子不能逸出到金属丝外, 则在边界处势能无穷大, 即当 $x \leq 0$ 和 $x \geq L$ 时 $U(x) = \infty$ 。这种势能分布称为一维势阱模型, 如图 1-1 所示。由于 $U(x) = 0$, 电子在势阱中的运动状态应满足定态薛定谔方程(1-20)。且由式(1-2)和式(1-3)知:

$$E = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{(mv)^2}{2m} = \frac{p^2}{2m} = \frac{h^2}{2m\lambda^2} \quad (1-32)$$

由此得一维势阱中自由电子运动状态应满足的薛定谔方程具有如下的简单形式:

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} + \frac{4\pi^2}{\lambda^2}\varphi = 0 \quad (1-33)$$

该方程与时间无关, 是定态薛定谔方程。其一般解为:

$$\varphi = A\cos\frac{2\pi}{\lambda}x + B\sin\frac{2\pi}{\lambda}x \quad (1-34)$$

式中, A 、 B 是取决于边界条件的常数。由边界条件 $x=0$ 时 $\varphi=0$ 知必有 $A=0$, 所以:

$$\varphi = B\sin\frac{2\pi}{\lambda}x \quad (1-35)$$

按波函数归一化条件, 即在整个长度 L 找到粒子的几率为 100%, 可知:

$$\int_0^L |\varphi(x)|^2 dx = \int_0^L \varphi\varphi^* dx = B^2L = 1 \quad (1-36)$$

所以 $B = \frac{1}{\sqrt{L}}$ 。则归一化的波函数为:

$$\varphi = \frac{1}{\sqrt{L}}\sin\frac{2\pi}{\lambda}x \quad (1-37)$$

在长度 L 内的金属丝中的某处找到电子的几率为:

$$|\varphi|^2 = \varphi\varphi^* = \frac{1}{L} \quad (1-38)$$

与位置 x 无关, 即各处找到电子的几率相等, 电子在金属中呈均匀分布。

又由当 $x=L$ 时 $\varphi(L)=0$ 的边界条件和式(1-37)知:

$$\sin\frac{2\pi}{\lambda}L = 0 \quad (1-39)$$

所以 λ 只能取 $2L$ 、 $\frac{2L}{2}$ 、 $\frac{2L}{3}$ 、 \dots 、 $\frac{2L}{n}$, 其中 $n=1, 2, 3, \dots$ 为正整数。

将 λ 的值代入式(1-32), 有自由电子的能量:

$$E = \frac{h^2}{2m\lambda^2} = \frac{h^2n^2}{2m(2L)^2} = \frac{h^2}{8mL^2}n^2 \quad (1-40)$$

图 1-2 一维势阱模型中自由电子前三个能级和波函数示意(能量依量子数 n 标记, 量子数 n 给出波函数中半波长的个数, 在各波形上标明了波长)

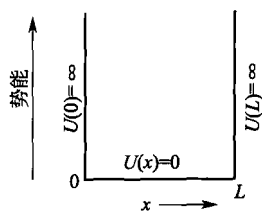
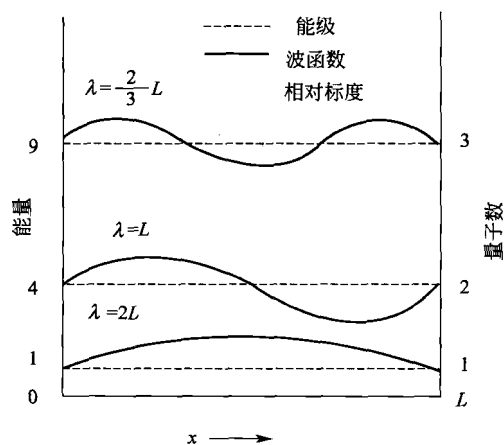


图 1-1 一维势阱模型的势能分布



由于 n 是正整数, 金属丝中自由电子的能量不是连续的, 而是量子化的。图 1-2 简单的表示出了其前几个能级的能量。

同样可以推导自由电子在三维空间运动的波函数。设一电子在边长为 L 、体积 $V=L^3$ 的立方体中运动，即电子所处的势场为：

$$\begin{cases} U(x,y,z)=0, \text{当 } 0 < x < L \text{ 且 } 0 < y < L \text{ 且 } 0 < z < L \\ U(x,y,z)=\infty, \text{当 } x \geq L \text{ 或 } y \geq L \text{ 或 } z \geq L \text{ 或 } x \leq 0 \text{ 或 } y \leq 0 \text{ 或 } z \leq 0 \end{cases}$$

代入三维定态薛定谔方程式(1-23) 有：

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} E \varphi = 0 \quad (1-41)$$

用分离变量法解此二阶偏微分方程，令：

$$\varphi(x,y,z) = \varphi(x)\varphi(y)\varphi(z) \quad (1-42)$$

将式(1-42) 分别用 x 、 y 、 z 求二阶偏导，有：

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} = \varphi_y(y)\varphi_z(z) \frac{\partial^2 \varphi_x}{\partial x^2} \quad (1-43)$$

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} = \varphi_x(x)\varphi_z(z) \frac{\partial^2 \varphi_y}{\partial y^2} \quad (1-44)$$

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} = \varphi_x(x)\varphi_y(y) \frac{\partial^2 \varphi_z}{\partial z^2} \quad (1-45)$$

将式(1-43)、式(1-44) 和式(1-45) 代入式(1-41)，有：

$$\varphi_y(y)\varphi_z(z) \frac{\partial^2 \varphi_x}{\partial x^2} + \varphi_x(x)\varphi_z(z) \frac{\partial^2 \varphi_y}{\partial y^2} + \varphi_x(x)\varphi_y(y) \frac{\partial^2 \varphi_z}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} E \varphi_x(x)\varphi_y(y)\varphi_z(z) = 0 \quad (1-46)$$

两端同时除以 $\varphi_x(x)\varphi_y(y)\varphi_z(z)$ 得：

$$\frac{1}{\varphi_x(x)} \times \frac{\partial^2 \varphi_x}{\partial x^2} + \frac{1}{\varphi_y(y)} \times \frac{\partial^2 \varphi_y}{\partial y^2} + \frac{1}{\varphi_z(z)} \times \frac{\partial^2 \varphi_z}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} E = 0 \quad (1-47)$$

式(1-47) 中的前三项都是单变量函数，且其和为常数。这只有当其中每一项都是常数时才成立，所以：

$$\frac{1}{\varphi_x(x)} \times \frac{\partial^2 \varphi_x}{\partial x^2} = -\frac{8\pi^2 m}{h^2} E_x \quad (1-48)$$

$$\frac{1}{\varphi_y(y)} \times \frac{\partial^2 \varphi_y}{\partial y^2} = -\frac{8\pi^2 m}{h^2} E_y \quad (1-49)$$

$$\frac{1}{\varphi_z(z)} \times \frac{\partial^2 \varphi_z}{\partial z^2} = -\frac{8\pi^2 m}{h^2} E_z \quad (1-50)$$

且有：

$$E_x + E_y + E_z = E \quad (1-51)$$

这些方程与一维势阱中的自由电子的运动方程相同，因此可分别解出：

$$\varphi_x(x) = A_x \sin \frac{\pi n_x}{L} x \quad (1-52)$$

$$\varphi_y(y) = A_y \sin \frac{\pi n_y}{L} y \quad (1-53)$$

$$\varphi_z(z) = A_z \sin \frac{\pi n_z}{L} z \quad (1-54)$$

$$\varphi(x,y,z) = A \sin \frac{\pi n_x}{L} x \sin \frac{\pi n_y}{L} y \sin \frac{\pi n_z}{L} z \quad (1-55)$$

式中， $A=A_x A_y A_z$ 是归一化常数，由于电子在整个体积 V 中分布的几率为 100%， A 可由下式求得：

$$\int_0^V |\varphi^2(x,y,z)| dV = 1 \quad (1-56)$$

式(1-56)中的 $\varphi(x, y, z)$ 即 $\varphi(r)$, 是自由电子的定态波函数, 应具有式(1-17)的形式, 因此:

$$\int_0^V |\varphi^2(x, y, z)| dV = \int_0^V |\varphi(r)\varphi^*(r)| dV = \int_0^V |Ae^{\frac{i}{\hbar}pr} A e^{-\frac{i}{\hbar}pr}| dV = A^2 L^3 = 1 \quad (1-57)$$

解出 $A = \frac{1}{\sqrt{L^3}}$ 。同样, 电子在 x 、 y 、 z 方向运动的能量分别为:

$$E_x = \frac{\hbar^2}{8mL^2} n_x^2 \quad (1-58)$$

$$E_y = \frac{\hbar^2}{8mL^2} n_y^2 \quad (1-59)$$

$$E_z = \frac{\hbar^2}{8mL^2} n_z^2 \quad (1-60)$$

所以:

$$E_n = \frac{\hbar^2}{8mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (1-61)$$

即决定自由电子在三维空间中运动状态需要三个量子数 n_x 、 n_y 、 n_z , 他们可以独立地取 1、2、3 等。

可见金属晶体中自由电子的能量是量子化的。还应注意到的是, 具有不同量子数的波函数可以对应同一能级。例如对应于量子数 n_x 、 n_y 、 n_z 分别等于 1、1、2, 1、2、1 和 2、1、1 的三组波函数分别是:

$$\varphi_{112}(x, y, z) = A \sin \frac{\pi}{L} x \sin \frac{\pi}{L} y \sin \frac{2\pi}{L} z \quad (1-62)$$

$$\varphi_{121}(x, y, z) = A \sin \frac{\pi}{L} x \sin \frac{2\pi}{L} y \sin \frac{\pi}{L} z \quad (1-63)$$

$$\varphi_{211}(x, y, z) = A \sin \frac{2\pi}{L} x \sin \frac{\pi}{L} y \sin \frac{\pi}{L} z \quad (1-64)$$

但他们所对应的能级都是:

$$E = \frac{\hbar^2}{8mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) = \frac{6\hbar^2}{8mL^2} \quad (1-65)$$

如果几个状态对应于同一能级则称这些能级是简并的。例如上述对应于 $\frac{6\hbar^2}{8mL^2}$ 能量的三种状态是三重简并态。考虑到自旋, 则金属中的自由电子至少处于二重简并态。

1.3.2.2 自由电子的能级密度

自由电子的能级密度亦称为状态密度, 即单位能量范围内所能容纳的自由电子数。定义为:

$$Z(E) = \frac{dN}{dE} \quad (1-66)$$

式中, dN 为能量间隔 $E \sim (E+dE)$ 内的状态数。

前面对薛定谔方程求解时所应用的边界条件是 $\varphi(0) = \varphi(L) = 0$, 固体表面与内部不同, 薛定谔方程的解是驻波, 其物理意义是电子不能溢出固体表面, 可视为电子波在固体内部来回反射。采用这种模型可以反映出电子未溢出固体表面。但实际晶体是在三维空间有周期性的, 这一模型不能反映这一特点。采用这一模型还必须考虑与内部不同的表面状态对固体内部的电子状态的影响, 这一处理使问题复杂化。因此采用下述模型用行波处理状态密度的方法求解。