



普通高等教育“十一五”国家级规划教材
材料科学与工程专业系列教材

材料物理性能

郑冀 梁辉 马卫兵 许鑫华 刘晓非 编著

PHYSICAL PROPERTIES
OF MATERIALS



天津大学出版社
TIANJIN UNIVERSITY PRESS

普通高等教育“十一五”国家级规划教材
材料科学与工程专业系列教材

材料物理性能

郑冀 梁辉 马卫兵 许鑫华 刘晓非 编著

内容提要

本书为普通高等教育“十一五”国家级规划教材。全书以金属材料、无机非金属材料、高分子材料的物理性能为中心,从大材料的角度体现材料物理性能的本质规律。从材料的成分、组织结构和性能之间的关系出发,以固态材料的量子力学基础及电子能量理论为基础,分析材料的导电、介电、磁学、光学、热学、弹性和阻尼性能。在内容上突出微观结构与宏观物理性能的相互联系,结合性能详细介绍常用材料物理性能的测试方法和在材料科学与工程中的应用。

本书适用于材料科学与工程专业本科生教学,也可作为功能材料领域相关工程技术人员的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

材料物理性能/郑冀等编著. —天津:天津大学出版社, 2008.2

ISBN 978-7-5618-2623-2

I. 材… II. 郑… III. 工程材料 - 物理性能 IV. TB303

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 009973 号

出版发行 天津大学出版社

出版人 杨欢

地址 天津市卫津路 92 号天津大学内(邮编:300072)

电话 发行部:022-27403647 邮购部:022-27402742

网址 www.tjup.com

短信网址 发送“天大”至 916088

印刷 昌黎太阳红彩色印刷有限责任公司

经销 全国各地新华书店

开本 185mm × 260mm

印张 16.5

字数 412 千

版次 2008 年 2 月第 1 版

印次 2008 年 2 月第 1 次

印数 1 - 3 000

定价 26.00 元

凡购本书,如有缺页、倒页、脱页等质量问题,烦请向我社发行部门联系调换

版权所有 侵权必究

前 言

现代科学技术的日新月异和高速发展,对材料的性能提出了更高的要求。近年来,以电子、生物、航天和能源为应用对象的材料科学已经从过去的单一性金属材料、无机非金属材料和高分子材料转向以功能材料、复合材料、纳米材料等高性能、多功能材料为主的发展趋势,因此,对材料的性能提出了更高的要求。

当前材料科学发展的主要领域——功能材料,包含光学材料、电子材料、磁性材料、半导体材料、生物材料、力学功能材料、化学功能材料、纳米材料等。它们绝大多数是以材料的物理性能为重要指标,应用高技术研究开发出来的新型材料。材料物理性能为材料的研究和发展提供理论基础和应用基础,其目的在于通过材料设计,从原子、分子、量子级去组建材料,以达到要求的使用性能,而物性分析和测量在材料研究上也是必不可少的。

材料物理性能是材料类学科的重要基础课。本教材将立足于大材料这个根本点,在内容上重点阐述金属、无机非金属、高分子材料共有的物理性能,旨在使学生了解整个材料物理性能的基本原理以及材料成分、组织结构与性能的关系和规律。本教材力求使读者熟悉常用材料物理性能的测试方法及其在材料科学与工程中的应用;分清各种材料的物理性能特点,将材料物理性能的变化规律和具体材料结合起来学习,从而认识不同材料、不同环境条件下材料物理性能的应用规律,为今后从事新材料的研究与开发打下扎实、宽厚的基础。从材料发展的趋势来看,高新技术领域,信息和能源技术的发展,都离不开各种功能材料和复合材料,它们都是多学科的融合,不仅涉及金属和陶瓷材料,而且高分子材料也是必不可少的组成部分。

本课程以强化基础理论、突出共性和拓宽专业基础为主要目的。因此,教材中前两章重点介绍了微观粒子的运动规律,即量子力学和固体材料的电子理论,它们与固体材料的电、磁、光及热学性能密切相关;其后几章分别对材料的电学、介电、光学、热学、磁学、弹性和阻尼性能的理论、性能、影响因素、性能测定方法和功能材料应用等进行全面介绍。

全书共8章,第1、4章由梁辉编写,第2、3章由郑冀编写,第5、7章由马卫兵编写,第6章由许鑫华编写,第8章由刘晓非编写。王凤娟参与了第6章的编写。

由于编者学识和经验有限,书中难免有不当之处,恳请读者批评指正。

编者

2007年6月

目 录

绪言	(1)
第1章 量子力学基础	(4)
1.1 波粒二象性	(4)
1.1.1 从光子说到概率波	(4)
1.1.2 波粒二象性的必然结果——“不确定关系”	(6)
1.2 波函数	(7)
1.2.1 波函数 Ψ	(7)
1.2.2 波函数的性质	(9)
1.3 薛定谔方程	(10)
1.3.1 含时薛定谔方程	(10)
1.3.2 定态薛定谔方程	(11)
复习题	(12)
第2章 固体材料的电子理论	(13)
2.1 固体电子模型	(13)
2.1.1 能带理论的一般性介绍	(13)
2.1.2 晶体中电子的运动	(14)
2.1.3 近自由电子近似的一维模型	(14)
2.1.4 周期势场中自由电子的运动	(15)
2.1.5 简并微扰理论	(17)
2.1.6 能带及其一般性质	(19)
2.2 三维周期场中电子运动模型	(20)
2.2.1 三维周期场中电子运动	(20)
2.2.2 三维周期场中电子运动的特殊性质	(21)
2.3 固体材料电子论基础	(22)
2.3.1 电子气的能量状态——金属中自由电子的能级和状态密度	(22)
2.3.2 电子气的费米能量及有关参量	(24)
2.3.3 费米能 E_F 的确定	(25)
2.3.4 费米参量	(26)
2.4 电子热容量	(27)
2.5 功函数和接触电势	(29)
2.5.1 热电子发射和功函数	(29)
2.5.2 不同金属中电子的平衡和接触电势	(29)
2.6 金属的电导理论	(30)
2.7 固体导电性能的能带论解释	(31)

2.7.1 能带电子填充情况与导电性	(31)
2.7.2 导体、绝缘体、半导体	(32)
复习题	(34)
第3章 材料的导电性能	(36)
3.1 材料的导电性	(36)
3.1.1 电导的定义	(36)
3.1.2 电阻率和电导率	(37)
3.2 金属的导电性	(39)
3.2.1 金属的导电机制	(39)
3.2.2 电阻率和温度的关系	(40)
3.2.3 固溶体与电阻率的关系	(41)
3.2.4 电阻率与应力的关系	(44)
3.2.5 冷加工对电阻率的影响	(44)
3.2.6 晶体缺陷对电阻率的影响	(45)
3.2.7 尺寸效应和晶体各向异性对电阻率的影响	(45)
3.3 半导体的电导	(46)
3.3.1 半导体的本征导电	(46)
3.3.2 载流子浓度	(47)
3.3.3 掺杂半导体	(49)
3.3.4 半导体的导电性与温度的关系	(50)
3.4 离子电导	(51)
3.4.1 离子载流子的浓度	(51)
3.4.2 离子电导机制	(51)
3.4.3 离子电导	(52)
3.4.4 影响离子电导的因素	(53)
3.4.5 快离子电导	(54)
3.4.6 高分子电导	(55)
3.5 无机非金属材料的电导	(57)
3.5.1 玻璃态的电导	(57)
3.5.2 多晶多相固体材料的电导	(57)
3.5.3 无机材料电导的混合法则	(58)
3.6 导电功能材料	(59)
3.6.1 半导体材料	(59)
3.6.2 超导体材料	(63)
3.6.3 电导功能材料	(67)
3.6.4 电接触材料	(70)
3.7 电性能测量及其应用	(73)
3.7.1 惠斯通(Wheatstone)单电桥法	(73)
3.7.2 双电桥法	(74)
3.7.3 电位差计法	(74)

3.7.4 直流四探针法	(75)
3.7.5 高电阻率测量	(76)
3.8 电阻分析法在材料中的应用	(77)
复习题	(78)
第4章 材料的介电性能	(79)
4.1 介质极化和静态介电系数	(79)
4.1.1 电极化的概念	(79)
4.1.2 电极化的微观过程	(82)
4.1.3 电介质中的有效场和克劳修斯-莫索提方程	(88)
4.2 交变电场中的电介质	(90)
4.2.1 介电弛豫现象	(90)
4.2.2 复介电系数和介质损耗	(91)
4.2.3 德拜方程	(93)
4.3 电介质的介电强度	(95)
4.3.1 电介质的电导和击穿	(95)
4.3.2 固体电介质的击穿理论	(96)
4.3.3 影响固体电介质击穿强度的主要结构因素	(99)
4.4 极性电介质	(101)
4.4.1 极性材料的小信号电学性质	(101)
4.4.2 极性材料的大信号电学性质	(103)
4.5 电介质材料的应用	(107)
复习题	(108)
第5章 材料的磁学性能	(110)
5.1 物质磁性概述	(110)
5.1.1 基本磁学量	(110)
5.1.2 材料磁性分类	(112)
5.2 物质铁磁性的微观本质	(114)
5.2.1 电子壳层与磁性	(114)
5.2.2 角动量耦合和原子总磁矩	(115)
5.2.3 洪德规则	(117)
5.3 铁磁性物质的基本特征	(118)
5.3.1 自发磁化及交换作用	(118)
5.3.2 磁化率和磁滞回线	(122)
5.4 磁各向异性与磁致伸缩	(123)
5.4.1 磁各向异性	(123)
5.4.2 磁致伸缩	(124)
5.5 铁氧体	(126)
5.5.1 亚铁磁性	(126)
5.5.2 尖晶石铁氧体	(126)
5.5.3 石榴石铁氧体	(128)

5.5.4 磁铅石铁氧体	(130)
5.6 磁性材料的典型应用	(133)
5.6.1 信息存储功能磁性材料	(133)
5.6.2 永磁材料	(136)
5.6.3 磁性微粒子功能材料——磁性流体材料	(138)
5.7 材料磁性能的测量	(140)
5.7.1 冲击法测量软磁环形试样的磁性	(140)
5.7.2 冲击法测量硬磁材料的磁性	(143)
5.7.3 硬磁材料退磁曲线的测量	(143)
5.7.4 交流磁性自动测量	(143)
复习题	(145)
第6章 材料的光学性能	(147)
6.1 光的本性	(147)
6.1.1 光的波粒二象性	(147)
6.1.2 光的干涉和衍射	(149)
6.2 材料对光传播的影响	(150)
6.2.1 材料的光反射、折射和透射	(150)
6.2.2 晶体的双折射与二向色性	(153)
6.2.3 光散射	(156)
6.2.4 材料对光的吸收和色散	(164)
6.2.5 材料的透射	(169)
6.3 材料颜色形成的化学机理	(170)
6.3.1 颜色的形成	(170)
6.3.2 变色材料	(171)
6.4 材料的光发射和受激辐射	(174)
6.4.1 能量注入	(174)
6.4.2 材料的发光	(175)
6.4.3 发光的物理过程	(176)
6.5 光学材料	(178)
6.5.1 光学功能材料	(178)
6.5.2 光电转换材料	(180)
6.5.3 光存储材料	(184)
复习题	(187)
第7章 材料的热学性能	(189)
7.1 晶格热振动	(189)
7.2 材料的热容	(195)
7.2.1 热容的概念	(195)
7.2.2 固体热容理论揭示	(196)
7.2.3 材料的德拜温度及其相变	(199)
7.3 材料的热膨胀性能	(201)

7.3.1 热膨胀系数	(201)
7.3.2 固体热膨胀机理	(202)
7.3.3 热膨胀系数的影响因素	(204)
7.3.4 多晶体复合材料热膨胀	(205)
7.3.5 固体材料热膨胀的影响因素	(207)
7.4 材料热传导	(209)
7.4.1 基本概念和基本定律	(209)
7.4.2 热传导理论	(210)
7.4.3 多相复合材料的导热系数	(215)
7.4.4 导热系数的影响因素	(215)
7.5 材料的抗热震性	(221)
复习题	(227)
第8章 材料弹性与阻尼性能	(228)
8.1 弹性与广义弹性	(228)
8.1.1 弹性参量	(228)
8.1.2 常规弹性的物理本质	(231)
8.1.3 高弹性的物理本质	(233)
8.1.4 黏弹性	(235)
8.2 阻尼与阻尼材料	(236)
8.2.1 材料阻尼的产生机理	(236)
8.2.2 阻尼的数学描述	(238)
8.2.3 表征材料阻尼性能的参量	(240)
8.2.4 阻尼材料的分类	(242)
8.2.5 阻尼结构	(247)
复习题	(250)
参考文献	(251)

绪 言

材料的作用和意义是不言而喻的,可以说人类的历史就是一部材料及其技术演变史。

人们利用材料时,有的是利用其具有抵抗外力的作用而保持自己的形状和结构不变的优良的力学性能,用来制造工具、机械、车辆、房屋、桥梁等,这些材料统称为结构材料。最早的结构材料是木材、石头等天然材料,随着青铜器和铁器出现,金属成了主要结构材料之一,至今仍然在广泛地应用。结构材料的特征是以强度、刚度、韧性、耐磨性、疲劳强度等力学性能为特征的材料。

还有一类材料,人们在使用的过程中主要是利用其某些特殊的性能,如通过光、电、磁、声、热、化学、生物化学等作用,材料具有特定的功能,包括光学功能、电磁功能、声学功能、分离功能、形状记忆功能、自适应功能,等等,人们将这种材料统称为功能材料。

根据材料的应用领域不同,常把材料分为结构材料和功能材料两大类。结构材料主要是以材料的力学性能为主要衡量指标,这类材料应用于机械制造、交通运输、航天航空、建筑工程等基础工业领域。功能材料主要是以材料的物理性能为主要衡量指标,具有优良的电学、声学、热学、光学、磁学、力学、化学、生物化学等功能及其相互转化的功能,并且用于非结构目的的材料。

功能材料的使用和结构材料一样有着悠久的历史,但是人们使用功能材料这个概念还是近 40 年的事情。1965 年美国贝尔研究所的 Morton 博士率先采用这一名词,以后得到广大学者的认同。随着 20 世纪高技术产业的迅猛发展,各种各样的新型功能材料大量出现,同时也进一步推动科学技术的发展。

近年来,功能材料取得了迅猛发展,现已开发的物理功能材料主要有:①单功能材料,如导电材料、介电材料、铁电材料、磁性材料、磁信息材料、光学材料、非线性光学材料、红外材料、光信息材料、发热材料、隔热材料、弹性材料和阻尼材料等;②功能转换材料,如压电材料、光电材料、热电材料、磁光材料、磁电材料、磁敏材料、声光材料、电流变体和磁流变体、磁致伸缩材料、电致伸缩陶瓷、光致变色玻璃、电致变色材料等;③复合功能材料,如形状记忆材料、梯度材料、隐身材料、传感材料、智能材料、环境材料等。除此之外,化学和生物医药材料、仿生材料、储氢材料等也正在迅速发展,并取得越来越广泛的应用。

自从 20 世纪 70 年代以来,日本和欧美各国对功能材料的研究十分重视,因为功能材料在未来社会发展中具有重大战略价值。可以说,功能材料是能源、计算技术、通信、电子、激光和空间科学等现代技术的基础。近 10 多年来,功能材料成为材料科学和工程领域中最活跃的部分。

种类繁多的功能材料正在渗透到科技、社会生活中的各个领域,未来世界需要各种性能优异的功能材料,而且要求使用的材料多功能化、智能化,人们正在朝着这个方面不断探索。

当前新型功能材料涉及的基础科学领域范围很广,在此做一下简单的介绍。

1) 光电子信息材料

光电子信息材料是指光电技术中所需的材料,它对于满足计算机、通信、国防、航空工业等领域的应用至关重要。光电子技术是现代信息科学技术的重要组成部分,信息的传输由光子负担,而信息的产生、处理、检测、存储和显示等功能由电子和光子共同完成,如晶体激光材料、光存储介质材料、光纤材料等。

2) 功能陶瓷材料

功能材料包括高介电系数、低损耗、大容量的陶瓷电容器材料,高性能敏感陶瓷材料,用于微型机械驱动的压电陶瓷材料,等等。

3) 生物医学材料

随着人们物质文明和生活质量提高以及人类社会逐渐进入老龄化社会,生物技术得到较快的发展,而生物医用材料技术也进入了一个快速发展的阶段。预计 20 年内,生物材料所占的市场份额会赶上药物市场,成为国民经济的一个支柱产业。生物材料必须具有优秀的生物功能性和生物相容性。

4) 能源材料

能源材料是当今材料发展的三大领域之一。目前,最主要的能源还是石油和煤炭这类不可再生的能源(一次能源)。能源需求量的增加和现存能源的减少,迫使人类必须寻找新的能源。师昌绪先生称:新能源快速的发展在于新能源材料的突破,能源材料是支撑新能源体系的建立、满足各种新能源及节能技术所要求的一类材料,可分为新能源材料、节能材料和储能材料。

太阳能电池材料是新能源材料开发的热点,是一种光电转化功能材料。

氢能是人类未来的理想能源,资源丰富、干净、无污染。其关键技术在于制备和储存。储氢材料,如储氢合金、碳纳米管是一个研究的热点。

燃料电池材料、可控核能源材料、惯性约束聚变材料的研究也取得重大进展。

5) 智能材料

智能材料是指能够感知环境变化并通过自我判断,得出结论并执行相应指令的材料。它是继天然材料、合成材料、人工设计材料之后的第四代材料,是现代材料科学发展的重要方向之一,将支撑着未来高新技术的发展,使传统意义上的功能材料和结构材料的界限逐渐消失,实现结构功能化,功能多样化。目前,研究开发的智能材料系统和结构主要有形状记忆材料、压电材料、电致伸缩材料等。这些只能算作机敏材料,通过对这些机敏材料的复合和仿生设计,可使其具有智能属性。

目前智能材料的研究还处于初级阶段,可以称为刺激响应材料,如变色窗等。

6) 纳米材料

纳米材料是指材料的微观尺寸在 10 ~ 100 nm 之间的材料。按照纳米结构被约束的空间维数,纳米材料可以分为 4 种:①0 维的纳米团簇;②一维的纤维状纳米结构,长度明显大于宽度,如碳纳米管;③二维的纳米结构,材料的两个尺度比另一个尺度大许多,晶粒在一个尺寸上属于纳米级,如层状纳米结构;④三维纳米结构。

纳米材料的晶体尺寸小于纳米量级时,材料性质的改变不是渐变的,而是一种质变,传统意义上的材料科学的理论基础可能都不太适用,纳米材料的研究会为基础科学带来新的研究内涵。

目前研究较多的是纳米磁性材料、纳米相复合材料、碳纳米管、纳米半导体材料、纳米陶

瓷,等等。

材料科学的主要研究目标是材料的成分、结构、性能、应用及其相互之间的关系。结构和成分是材料物理性质的基础,而材料的物理性能取决于成分、结构、工艺以及材料对外部刺激的反应或抵抗。有人认为,21 世纪将逐渐实现按需要设计材料。设计材料是个很复杂的过程,如材料的制备与存在状态往往属于非平衡的热力学状态;有些材料是结构敏感材料,微小的缺陷对其功能的实现会产生很大的影响等。因此,材料设计的实现是一个长期的过程。材料物理性能反映了材料结构与材料电学、磁学、光学和热学性能之间的相互联系和作用。

第 1 章 量子力学基础

从 17 世纪末牛顿力学的建立开始到 19 世纪末,近 200 年的时间内,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,到了 19 世纪末、20 世纪初,随着实验物理的进展和科学家们对于原子结构的深入研究,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,其中包括固体的比热问题、黑体辐射问题、光电效应的实验现象、原子光谱的发现等。至此,科学家们认识到,经典物理学的理论无法解释“高速运动和小线度范围”的物质世界的运动规律。

1900 年普朗克(Planck)在研究黑体辐射时的辐射能量按照频率分布的实验规律时,发现用经典的热力学理论无法解释这些规律,因此提出:吸收与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 $E_0, 2E_0, 3E_0, \dots, nE_0, \dots$ 状态中,并且得出这个最小能量 E_0 与谐振子的固有频率 ν_0 成正比,即

$$E_0 = h\nu_0 \quad (1-1)$$

普朗克把上式中的比例常量 h 称为“作用量子”,后来又被称作普朗克常数,它的测量值是

$$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$$

普朗克常数是量子效应尺度的表征。普朗克的这一工作,第一次在物理学里引进了物理量的不连续性的概念,标志着量子论的诞生。

1.1 波粒二象性

1.1.1 从光子说到概率波

普朗克的能量量子化理论冲击了经典物理学对微观领域的束缚。尽管普朗克本人起初并不明确常数 h 究竟只是一个数学上的巧合还是有深刻的物理意义,并试图使量子概念适合经典理论,但是,却受到了爱因斯坦(A. Einstein)的重视。1905 年,爱因斯坦对黑体辐射进行理论分析时提出,不仅腔壁振子的能量分布是不连续的,而且光(即电磁辐射)本身就是由大小为 $h\nu$ 的“量子”所组成的;然后他进一步研究“是否光的产生和转化也具有这样的性质,就像光是由这样一些‘量子’所组成的一样”。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微粒流。爱因斯坦的工作表明,光和物质相互作用时,“光的能量在空间中不是连续分布的”,而是表现为“个数有限的、局限在空间各点的能量子”,“这些量子不能再分割,而只能整个地被吸收和产生出来”。

爱因斯坦在解释光电效应时提出的“光电子的动能与电磁辐射频率的线性关系定律”，于1916年被密立根的实验所证明，于是，能量

$$E = h\nu \quad (1-2)$$

的“光量子”概念被广泛地接受了。

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

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

的动量(式中的 c 是光速)。

1923年前后，康普顿的实验(康普顿散射)亦证实了这种设想的正确性。

上述这些研究结果表明，表征波的波动性的量(振动频率 ν 和波长 λ)可以通过普朗克常数 h 与表征粒子性的量(能量 E 和动量 p)定量地联系起来。也就是说，这种“波”具有粒子性，但是它又不服从经典的牛顿(Newton)定律(例如，光在真空中的运动速度是一常数，永远为 c ，所以加速度对它根本没有意义)，也没有经典的运动轨迹。这种概念建立以后，就可以把频率一定的光量子看作是具有确定能量和动量的一种粒子。不久之后，人们把这种新认识到的粒子起名为“光子”。

1923年法国年轻的物理学家德布罗意(L. de Broglie)在光的波粒二象性思想的启发下，指出：“几个世纪以来，在光学方面，人们过于重视波动的研究方法，而过于忽视粒子的研究方法；在实物的理论(例如原子结构的理论)方面，是否犯了相反的错误呢？是否我们过多地围绕着粒子的图像做思考，却忽视了波的图像？”于是他提出：“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分拆开来。”他把这种设想的波动称为“相位波”，并且认为，为了使实物粒子的能量和动量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着粒子的相位波。基于这种设想，他推导出了德布罗意关系式如下：

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} \quad (1-4)$$

即

$$p = \frac{h}{\lambda} = \frac{2\pi\hbar}{\lambda} = \hbar k \quad (1-5)$$

式中 $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ ， $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ 称为波数。

可以看出式(1-3)和式(1-4)没有本质的区别，因此后来有一种说法是：德布罗意所做的，不过是简单地把关于光子的波长公式(1-4)“推广”给了电子。然而事实上，德布罗意当时并不是简单地套用光量子的概念及规律，而是进行过一种以相对论和量子论为基础的具体推导。德布罗意的原意并不是认为电子有波长，它的波长公式是属于伴随着电子的“相位波”的。按照德布罗意的设想，相位波本身并不携带能量，只是起到引导电子运动的作用。德布罗意还证明了在他的理论中，当满足波尔-索末菲量子化条件时，原子中电子轨道的周长，正好等于伴随着电子的相位波的波长的整数倍，即当相位波沿着闭合的电子轨道形成驻波时，电子的运动状态就达到了稳定。德布罗意由此宣称：“我们相信这是对波尔-索末菲稳定性法则合理的第一个物理学的解释。”

1927年戴维逊(Davisson)和革末(Geimer)采用 54 eV 的电子束在镍单晶上进行反射实

验,测得的人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。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的事实。后来,人们进一步测定了其他基本粒子(如原子、分子和质子等)的德布罗意波长都与式(1-4)相符合。这些实验都证实了“波粒二象性”是微观世界物质运动的基本规律。

随着量子力学的诞生和发展,人们普遍地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”。事实上,基于电子衍射实验使人们对于这种物质波的理解,可知所谓德布罗意波的实际意义,指的是电子运动的波动性,反映了它在空间不同区域出现的几率。正是在这种意义上,在现代量子力学的教科书中,把它当作一种“概率波”来理解。

1.1.2 波粒二象性的必然结果——“不确定关系”

在经典力学中,质点的运动总是有一个确定的可以预测的轨迹存在。因此人们常常用它在任意瞬间,同时具有的确定的坐标、速度或动量来描述其运动状态。量子力学建立以后,人们认识到,实物微粒的运动具有波粒二象性的规律。基于这种认识,海森堡(W. Heisenberg)首先提出,具有波动性的粒子不能同时具有确定的坐标和动量。

下面通过电子束的单缝衍射来说明这种“不确定关系”的存在。

如图 1-1 所示,当速度为 v 的一束电子沿着 y 方向通过宽度为 d 的狭缝后,就会在 EF 屏上观察到和光的单缝衍射相似的衍射花样的强度分布。其零级极大在 $\alpha = 0$ 的方向上,在其他方向上也有强度分布,但是和中心极大处相比,一些次级的极大都可以略而不计。假设 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,并设法使单缝和屏的距离 $l \gg d$,通过 C 作 Dx_1 的垂线,并与 Dx_1 相交于 H 点,则可以认为 $Cx_1 \approx Hx_1$,因此 DH 就可以近似地看作是物质波通过单缝时,缝的上缘和下缘到达屏上同一点 x_1 时所走过的路程差。如果这个路程差 DH 恰好等于一个波长 λ ,则从缝的中央发出的物质波到 x_1 的距离即比从下缘(或上缘)到达 x_1 的距离减少(或增加) $\lambda/2$,于是在 x_1 处即相互抵消。同样从中心和下缘同时向上移动相等的距离,所得各对应点发出的物质波在 x_1 处也会相互抵消,因此屏上 x_1 处就成为第一级极小的位置,并可由下式确定之:

$$DH = d \sin \alpha = \lambda \quad (1-6)$$

$$\sin \alpha = \frac{\lambda}{d}$$

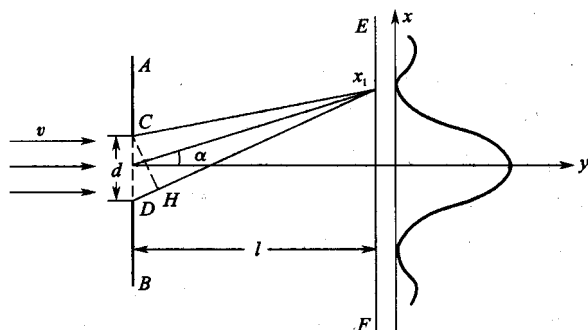


图 1-1 电子束单缝衍射

式(1-6)表明, d 越小, α 越大。这说明,狭缝越小,电子经狭缝后散射得越厉害。这种

散射实际上表明了由于电子的衍射而使粒子的速度发生了方向的改变,也就是粒子的动量 p 在 x 方向上出现了分量 p_x 。假若只考虑在这个极小处和零级极大区间内的电子,则 p_x 的变化范围为 $0 \leq p_x \leq p \sin \alpha$ 。由此可见,动量在 x 轴方向上的分量 p_x 是不确定的,其不确定程度为

$$\Delta p_x = p \sin \alpha = \frac{h}{\lambda} \sin \alpha = \frac{h}{d} \quad (1-7)$$

就在电子通过单缝而引起动量不确定的同一时刻,它们的位置也有一个不确定程度 Δx ,即为单缝的宽度 d 。因此有

$$\Delta x \cdot \Delta p = d \cdot \frac{h}{d} = h$$

若将所有次级极大也考虑在内,则应有

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq h \quad (1-8)$$

这就是所谓的“不确定关系”,也被称为“测不准原理”。它是由海森堡首先提出来的。式(1-8)说明,具有波动性的粒子,不能同时有确定的坐标和动量,当它的某个坐标被确定得越精确,则其相应的动量就越不确定,反之亦然。

例如,在原子或分子内运动的电子,由于它被局限在 10^{-8} cm 的空间内运动,故其动量方面的不确定程度达

$$\Delta p_x \approx \frac{h}{\Delta x} = 6.626 \times 10^{-24} \text{ kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$$

其速度方面的不确定性达

$$\Delta v_x = \frac{\Delta p_x}{m} \approx \frac{6.626 \times 10^{-24}}{0.9109 \times 10^{-31}} \approx 7.274 \times 10^6 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

显然,由于电子的运动的波动性在起着重要的作用,故不可能再用轨道的概念来描述它的运动状态。这正是量子力学得以建立和发展的客观要求。

1.2 波函数

1.2.1 波函数 Ψ

在经典力学中,任何质点的运动都有一定的轨迹。在每一个时刻,它的坐标和动量都同时具有确定的值。因此如果知道了某一时刻质点的运动状态,就可以计算出其在另一时刻的状态。例如,在经典力学中,粒子的一维运动服从牛顿第二定律

$$F = m \frac{d^2 x}{dt^2}$$

式中: F 为作用于质量为 m 的粒子的力。这是一个二阶微分方程,它的通解包含两个待定常数 C_1 和 C_2 ,因此粒子的坐标 x 可以以如下的形式写成时间 t 的函数:

$$x = f(t, C_1, C_2)$$

如果知道有关粒子运动的两个边界条件,如粒子在 t_0 时刻的位置 x_0 和速度 v_0 ,则解下面的联立方程

$$\begin{cases} x_0 = f(t_0, C_1, C_2) \\ v_0 = \left. \frac{df(t, C_1, C_2)}{dt} \right|_{t=t_0} \end{cases}$$

可以求出 C_1 和 C_2 的值,并用这个表示粒子运动轨迹的函数 $x = f(t, C_1, C_2)$ 来确定粒子的运动状态,从而计算粒子处于某种运动状态时的各种力学参量,如能量、动量等。

对于具有波粒二象性的微观粒子的运动来说,情况就不一样了。因为受到不确定关系的限制,使微观粒子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几率,而不能确定它在什么时候究竟到达什么地方。为此,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。

在经典物理学中,一般通过一个函数的形式来描述波的运动状态。例如,弦上的驻波就是用弦上各点的位移随时间和位置而变的函数来表示,电磁波则可以用 t 时刻在 (x, y, z) 点的电场或磁场强度 $U(x, y, z, t)$ 来描述,而 $|U|^2$ 就代表 t 时刻在该点波的强度。由于光的波粒二象性, $|U|^2$ 也可以表示光子在 t 时刻、在 (x, y, z) 位置上出现的几率密度。实物微粒的波虽然和经典的波有所不同,但是凭其所代表的几率意义,可以决定微观粒子在空间不同地点出现的几率。当然这种波也应该是时间 t 和空间位置 (x, y, z) 的函数,可以把它记作 $\Psi(x, y, z, t)$ 或 $\Psi(\mathbf{r}, t)$,称作波函数,用波函数 Ψ 来描述任何微观体系的运动状态,以此作为对物质波的定量数学表示。例如,对于一个自由运动的电子的平面波,量子力学假定其波函数可以写成下列复函数的形式:

$$\Psi = A \exp\left\{\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p} \cdot \mathbf{r} - Et)\right\} \quad (1-9)$$

式中: $\mathbf{p}$ 为电子的动量矢量; $\mathbf{r}$ 为坐标矢量; E 为能量。类似于 $|U|^2$,体系在时间 t 出现于空间某点 (x, y, z) 的几率也正比于波函数的绝对值平方 $|\Psi|^2$ (当波函数为复数时,即为负数的模的平方)。

对于化学上常见的稳定态的原子、分子体系,其能量具有确定的值,其粒子在系统中出现的几率也不随时间而变化,于是可以用不包含时间的波函数 $\psi(x, y, z)$ 来表示体系的运动状态, $|\psi(x, y, z)|^2$ 正比于粒子出现在空间某点 (x, y, z) 的几率,故在该点附近 $d\tau$ 微体内,粒子出现的几率

$$dw = c |\psi(x, y, z)|^2 d\tau \quad (1-10)$$

由于在体系的全空间内找到一个粒子的几率恒等于 1,即

$$\int_{\infty} dw = c \int_{\infty} |\psi(x, y, z)|^2 d\tau = 1 \quad (1-11)$$

于是

$$c = \frac{1}{\int_{\infty} |\psi(x, y, z)|^2 d\tau}$$

如果使

$$\int_{\infty} |\psi(x, y, z)|^2 d\tau = 1 \quad (1-12)$$

则 $c = 1$, 于是

$$dw = |\psi(x, y, z)|^2 d\tau \quad (1-13)$$

式(1-13)中的 ψ 被称为归一化了的波函数,而 $|\psi(x, y, z)|^2$ 则为几率密度。