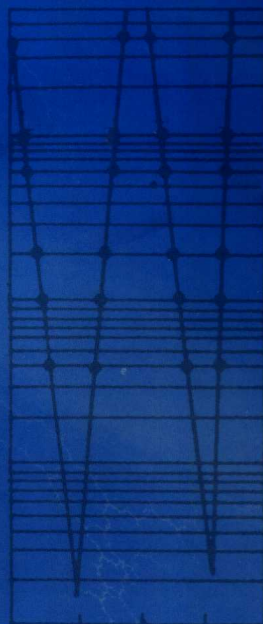
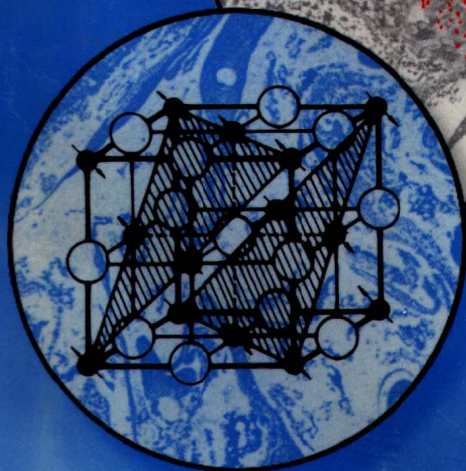
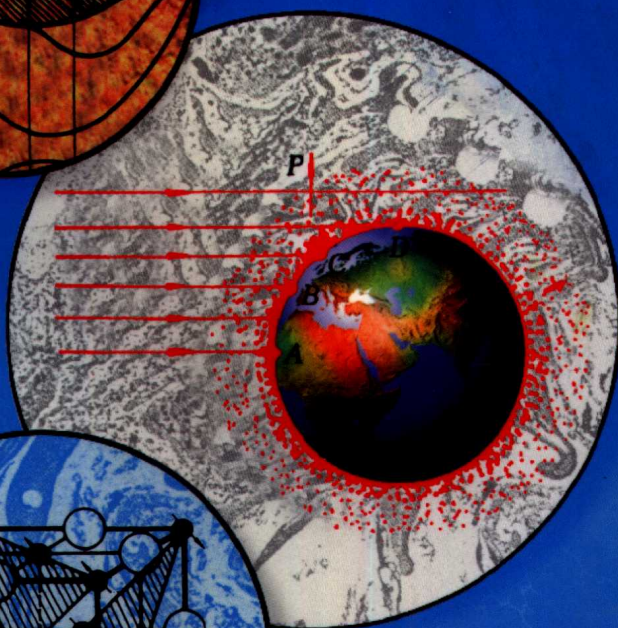


上海普通高校“九五”重点教材

材料物理性能

陈树川 陈凌冰

上海市教育委员会组编



上海交通大学出版社

上海普通高等学校“九五”重点教材

材料物理性能

陈树川 陈凌冰

上海交通大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

材料物理性能/陈树川,陈凌冰编. - 上海:上海交通大学出版社, 1999

上海市教委“九五”重点教材

ISBN 7-313-02186-0

I. 材… II. ①陈… ②陈… 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(1999)第 26260 号

材料物理性能

上海交通大学出版社出版发行

上海市番禺路 877 号 邮政编码 200030

电话 64281208 传真 64683798

全国新华书店经销

常熟市印刷二厂·印刷

开本:787×1092(mm) 1/16 印张:24 字数:596 千字

版次:1999 年 6 月 第 1 版

印次:1999 年 6 月 第 1 次

ISBN 7-313-02186-0/O·147

定价:38.00 元

本书任何部分文字及图片,如未获得本社书面同意,
不得用任何方式抄袭、节录或翻印。

(本书如有缺页、破损或装订错误,请寄回本社更换。)

前 言

《材料物理性能》介绍固体材料的电、磁、光、热、弹性与滞弹性等性能的物理模型、变化规律、影响因素以及基本的性能测试方法,是大学本科材料类专业高年级的必修课程。笔者在上海交通大学从事材料物理性能教学与研究工作 10 多年,感到为适应材料科学的发展和应用领域的需求,原工科《金属物理性能》课程的视域有必要拓宽,应当在共同的学科基础上将金属、半导体、电介质、聚合物等工程材料都作为本书的考察对象。为了让没有经过《量子力学》和《固体物理》系统学习的读者能够容易理解材料物理性能的微观机制,本书第一章以尽可能浅显的方式介绍了“固体的能量结构”。考虑到工科学生注重物理概念和潜在工程应用的特点,本书在注意知识衔接的条件下避免繁复的数学推导而强调关系式的物理意义,尽量采用形象的曲线图并提供一些必要的数据和实例。本书是在上海交通大学《材料物理性能与测试》讲义的基础上修改并充实而成的。书中第四章由复旦大学陈凌冰教授编写,其他各章由笔者编写。

编者感谢上海大学谢荣乾教授对全书进行了认真的审阅并提出许多宝贵意见,使本书增色不少。

由于编者学识浅薄,书中的疏漏与错误之处在所难免,欢迎读者批评指正。

陈树川

1998 年 6 月于上海

绪 论

作为一门学科,材料科学与工程的形成是金属材料、无机材料、有机高分子材料各学科发展过程的殊途同归。如果说以往机械工业的发展长期来追求材料的高强度、高韧性、耐高温、抗腐蚀等主要属材料结构抗力的话,在人类进入“信息社会”的今天,许多新兴企业正在替代原有的传统工业,音像市场已渗透到社会生活的各个角落,电子计算机和机器人正在努力实现智能化,人类对太空、海洋和人体自身的探索日益深入,这一切对材料提出的则是更高的功能性指标。

工程材料可以粗略地划分为结构材料和功能材料。功能材料涉及的范围很广,通常指那些具有特定物理、化学或生物学特性的材料。它可以作为一种将输入能量传递或转换成其他能量的功能元件。一般说来,材料的结构性以原子尺度内部不发生变化为特征,而材料的功能性通常为原子内部的电子以至原子核间的交互作用而表现出来的特性。譬如,电子能带结构的不同性质决定了材料的导电性差异,因而有良导体、半导体、电介质和超导体之分。材料的磁性决定于原子中次壳层电子是否被填满以及它们之间因“交换作用”产生不同原子取向的结果,因而有抗磁体、顺磁体和铁磁体之别。由于微观结构的差异,材料的铁磁性中又可区分为永磁、软磁、矩磁和旋磁等。材料在“非平衡”的情况下能够发光(如彩色显像管中那样的荧光),则是材料的透明基质中掺入微量杂质的电子被激发到高能态,从而成为发光中心的缘故。

毫无疑问,材料在工程应用中需要有综合性能,但其中某一项性能往往处于决定性的地位。材料物理性能是功能材料发展中受到特别关注的领域之一。它的进展凝聚着物理、化学、冶金、陶瓷和聚合物等领域科学工作者的成果,在人类科技发展史上已作出了醒目的记载。譬如,在第二次世界大战期间,德国以其首先研制成功的高保真录音磁带深夜里在电台播放时,曾经使英美的谍报人员迷惑不解,而今录音、录像的磁带或光盘已成为全世界普通人日常的生活用品。在 40 年代半导体材料尚未问世之前,世界上第一台电子计算机曾经是一座两层楼高的庞然大物,而今功能比它强得多的一台“ThinkPad - 600”笔记本电脑全都集成在一个厚度仅 35mm 的盒子里,整机重量仅 2.5kg。由于磁记录材料的进步,今天可以把整部百科全书都贮存在计算机中一个小小的硬盘里,供全世界的读者通过计算机国际互联网随时查阅。人们曾经幻想过能实现大功率的光发射,如今钕玻璃的成功应用使得激光器可以输出 $10^{12} \sim 10^{14} \text{W}$ 的脉冲功率。同样,正是由于高透明光导纤维玻璃的研制成功,才使远距离光通信成为现实。

在人类即将跨入 21 世纪的今天,科技的发展和生活质量的提高从各个领域对材料的性能都提出了新需求。譬如,随着机械功率的增大和速度的提高,有害的振动和噪声不可避免地随之增长,人们为了保护赖以生活的环境,就有必要研制高阻尼和消声材料以防止噪声的污染。可以设想,在不远的将来,港口、机场、泵房、机械加工和铸锻车间也将成为低噪声或无噪声环境。宇宙飞行器在返回大气层时,其前沿局部表面要达到数千摄氏度高温,为了进行太空探索就需要研制更优良的隔热材料和热防护材料。总之,人们需要更多具有电、磁、光、热和声学特殊性能的金属、陶瓷、半导体和聚合物材料。

在探索功能材料的同时,人们研究材料物理性能的另一个感兴趣领域是把物理性能测试作为材料研究的一种方法,即通过各种状态下所测得的材料参数,取得固体内部微观结构组态

的信息,以阐明材料的纯度、状态、相组成,精确判断相变过程的性质、数量和限度。这种方法在许多方面有独特的效果,称为“材料物理性能分析”。与金相分析、X-射线分析和电子显微分析相比,物理性能分析的特点是:

(1) 可以有效地进行材料试验的动态过程研究,较精确地判断材料中发生相变的温度、时间、数量和限度;

(2) 可以灵敏地确定一些微量元素对材料结构与性能的影响;

(3) 所得结果反映材料的整体效应,可以避免局部微观区域观察或测量可能造成的错觉。

应当看到,合理地选用物理性能参数是取得预期分析结果的前提。在材料研究中,针对所研究的问题有时可以选用不同参数进行综合分析,并用其他方法的研究结果予以补充和左证。只有合理地采用不同的研究方法,互相补充,才能有效地解决材料科学研究中提出的问题。

目 录

绪论	1
----	---

第 1 章 固体的能量结构	1
---------------	---

1.1 概述	1
1.2 电子的波粒二象性	1
1.3 薛定谔方程	3
1.4 定态波函数	4
1.5 核外电子的运动状态	8
1.6 原子的壳层结构与元素周期律	11
1.7 经典自由电子论	14
1.7.1 从理论上推导出欧姆定律	14
1.7.2 从理论上推导出焦耳-楞次定律	18
1.8 自由电子费米气体	19
1.9 点阵周期场中的电子状态	22
1.10 k 空间与布里渊区	25
1.11 费米面	29
1.12 点阵振动与声子	30
1.12.1 单原子点阵的振动	31
1.12.2 双原子点阵的振动	32
1.12.3 点阵振动的量子化	34
1.13 合金相与能带结构——休谟-饶塞里定律	34

第 2 章 电学性能	37
------------	----

2.1 概述	37
2.2 导体、绝缘体和半导体的能带	39
2.3 金属的导电性	40
2.3.1 金属导电机制与马基申定则	40
2.3.2 温度对金属电阻的影响	42

2.3.3 压力对材料电阻的影响	46
2.3.4 固溶体的导电性	48
2.3.5 金属间化合物	55
2.3.6 多相合金的导电性	58
2.4 半导体的电学性能	60
2.4.1 半导体的电学性能开发	60
2.4.2 本征半导体和杂质半导体	61
2.4.3 电导率和霍尔效应	64
2.4.4 半导体的能带结构	66
2.4.5 $p-n$ 结的整流特性	69
2.4.6 晶体管的放大特性	70
2.5 电介质性能	71
2.5.1 静态介电系数	71
2.5.2 电极化机制	72
2.5.3 交变电场中的介电损耗	74
2.5.4 铁电性	76
2.6 超导电性	81
2.6.1 超导电性的发现与进展	81
2.6.2 温度、压力和磁场的影响	83
2.6.3 两类超导体	84
2.6.4 超导现象的物理本质	86
2.7 导电性的测量	87
2.7.1 指示仪表间接测量法	87
2.7.2 直流电桥测量法	88
2.7.3 直流电位差计测量法	91
2.7.4 用冲击检流计法测量绝缘体电阻	93
2.7.5 直流四探针测量法	93
2.8 电阻分析	95
2.8.1 固溶体有限溶解度的测定	95
2.8.2 合金时效的研究	96
2.8.3 回归现象的研究	97

2.8.4 材料疲劳过程的研究	97	3.7.4 不均匀物质中的磁畴	140
2.8.5 马氏体相变的研究	98	3.7.5 单畴颗粒	141
第3章 磁学性能	100	3.7.6 磁泡畴	142
3.1 概述	100	3.8 技术磁化和反磁化过程	142
3.2 磁性的宏观特征	103	3.8.1 技术磁化的两种机制	142
3.2.1 材料的磁化现象	103	3.8.2 壁移的动力与阻力	144
3.2.2 磁化率和磁导率	104	3.8.3 壁移的两种理论模型和起始 磁化率	146
3.2.3 磁化曲线和磁滞回线	106	3.8.4 反磁化过程和磁矫顽力	149
3.2.4 静磁能和退磁能	108	3.9 金属与合金的铁磁性	151
3.2.5 温度对材料磁性的影响	111	3.9.1 温度的影响	151
3.2.6 铁磁体的非磁性能反常	112	3.9.2 加工硬化和晶粒细化	152
3.3 抗磁性和顺磁性	112	3.9.3 磁场退火	153
3.3.1 原子磁性	112	3.9.4 合金化	153
3.3.2 抗磁性	113	3.9.5 有序化	154
3.3.3 顺磁性	115	3.9.6 Spinodal 分解	155
3.3.4 金属的抗磁性和顺磁性	117	3.10 动态磁化特性	156
3.3.5 影响金属抗磁性与顺磁性的 因素	118	3.10.1 磁滞和涡流损耗	156
3.3.6 抗磁和顺磁磁化率的 测量	121	3.10.2 复数磁导率	158
3.4 铁磁性的物理本质	121	3.10.3 铁磁材料的 Q 值和磁损耗 系数 $\tan\varphi$	160
3.4.1 外斯假说	121	3.10.4 磁后效及其对永久磁铁的 影响	161
3.4.2 自发磁化	122	3.10.5 磁导率减落	162
3.4.3 铁磁性的判据	125	3.10.6 共振损耗	163
3.4.4 反铁磁性和亚铁磁性	126	3.11 射频铁氧体	164
3.5 晶体磁各向异性和磁晶能	130	3.11.1 射频铁氧体按其用途的 分类	165
3.5.1 磁各向异性及其解释	130	3.11.2 低频铁氧体	166
3.5.2 磁各向异性常数	131	3.11.3 高频铁氧体	168
3.5.3 磁各向异性的图形表示	132	3.12 矩磁铁氧体	169
3.6 磁致伸缩效应和磁弹性能	133	3.12.1 矩形性	170
3.6.1 磁致伸缩及其起因	133	3.12.2 开关时间与峰值时间	171
3.6.2 磁致伸缩系数的理论 计算	135	3.12.3 输出电压	171
3.6.3 磁弹性能	136	3.12.4 干扰特性	172
3.7 磁畴结构	137	3.12.5 矫顽力	173
3.7.1 磁畴的观察	137	3.12.6 温度系数	173
3.7.2 磁畴的起因	138	3.13 铁磁材料静态磁特性的 测量	174
3.7.3 畴壁	139		

3.13.1 静态磁特性的冲击法 测量	174	4.5.4 偏振元件	217
3.13.2 静态磁特性的自动 测量	180	4.5.5 二向色性	217
3.14 铁磁材料动态磁特性的 测量	183	4.6 介质的光散射	218
3.14.1 动态磁测量技术的 发展	183	4.6.1 散射与其他光学现象 的关系	218
3.14.2 指示仪表测量法	183	4.6.2 弹性散射	219
3.14.3 示波器法	186	4.6.3 非弹性散射	220
3.14.4 电桥法	187	4.7 材料的光发射	222
3.14.5 动态磁特性的自动 测量	188	4.7.1 激励方式	222
3.15 磁定量相分析	190	4.7.2 材料发光的基本性质	222
3.15.1 磁参数的选择	190	4.7.3 发光的物理机制	226
3.15.2 多相合金的性质	192	4.8 材料的受激辐射和激光	229
3.15.3 磁转矩仪测量法	193	4.8.1 受激辐射	229
第4章 光学性能	195	4.8.2 激活介质	231
4.1 概述	195	4.8.3 光学谐振腔和模式	232
4.2 光的本性	195	4.8.4 激光振荡条件	233
4.2.1 波粒二象性	195	4.8.5 激光器件简介	235
4.2.2 光是电磁波	196	第5章 热学性能	237
4.2.3 光波的干涉和衍射	198	5.1 概述	237
4.2.4 光子的能量和动量	199	5.2 热容和热函	237
4.3 介质对光的反射和折射	199	5.2.1 基本参量及其关系	237
4.3.1 反射定律和折射定律	199	5.2.2 固体热容理论	239
4.3.2 折射率与传播速度的 关系	201	5.2.3 金属与合金的热容	242
4.3.3 反射率和透射率	202	5.2.4 合金相的形成热	243
4.3.4 光的全反射和光导纤维	204	5.2.5 相变对热容和热函的 影响	246
4.3.5 棱镜、透镜和反射镜	206	5.2.6 热分析及其应用	248
4.4 材料对光的吸收和色散	206	5.3 热膨胀	252
4.4.1 光的吸收	206	5.3.1 热膨胀系数	252
4.4.2 光的色散	209	5.3.2 热膨胀的微观解释	253
4.5 晶体的双折射和二向色性	213	5.3.3 热膨胀系数的影响因素	255
4.5.1 双折射	213	5.3.4 铁磁状态的热膨胀反常	258
4.5.2 双折射现象的解释	214	5.3.5 热膨胀的测量	261
4.5.3 折射率椭球	216	5.3.6 热膨胀分析的应用	265
		5.4 热传导	271
		5.4.1 导热系数、导温系数和 热阻	271
		5.4.2 魏德曼-弗朗兹定律	272

5.4.3 热传导的物理机制	273	6.11 弛豫型内耗和金属弛豫谱	327
5.4.4 热传导的影响因素	274	6.11.1 内耗和模量亏损	327
5.4.5 热导率的测量	280	6.11.2 金属弛豫谱	328
5.5 热电性	281	6.12 静滞型内耗	329
5.5.1 热电效应及其规律	281	6.13 阻尼共振型内耗	330
5.5.2 金属的热电势	283	6.14 内耗的测量方法和量度	331
5.5.3 影响金属热电势的因素	285	6.14.1 扭摆法——低频下内耗的 测量	331
5.5.4 热电势的测量和应用	286	6.14.2 共振棒法——中频下内耗 的测量	333
5.5.5 热电性在测温上的应用	288	6.14.3 超声脉冲回波法——高频 下内耗的测量	335
第6章 弹性与滞弹性	290	6.15 内耗与材料结构的关系	336
6.1 概述	290	6.15.1 点缺陷引起的内耗	337
6.2 广义胡克定律	292	6.15.2 与位错有关的内耗	342
6.3 各向同性体的弹性系数	294	6.15.3 与界面有关的内耗	351
6.4 材料中应力波的传播	295	6.16 马氏体相变内耗	354
6.5 弹性的物理本质	297	6.16.1 马氏体相变的内耗 特征	354
6.5.1 弗朗克尔双原子模型	297	6.16.2 马氏体相变的阻尼 机制	356
6.5.2 模量与熔点和蒸发热的 关系	299	6.17 热弹性内耗	357
6.6 弹性模量的影响因素	300	6.18 磁弹性内耗	358
6.6.1 原子结构的影响	300	6.19 伪弹性与形状记忆效应	359
6.6.2 温度的影响	300	6.19.1 聚合物材料的粘弹性	359
6.6.3 相变的影响	302	6.19.2 相变伪弹性	361
6.6.4 合金元素的影响	303	6.19.3 形状记忆效应	363
6.7 弹性模量的各向异性	305	6.20 内耗法的应用实例	366
6.8 铁磁状态的弹性反常	306	6.20.1 测定扩散参数	366
6.9 弹性常数的测定	309	6.20.2 研究过饱和和固 溶体的沉淀	368
6.9.1 共振棒分析	311	6.20.3 研究金属的疲劳	369
6.9.2 共振棒法的计算误差	316	附录 物理量符号表	371
6.9.3 共振棒法实例	318	参考资料	373
6.9.4 超声脉冲回波法	320		
6.10 滞弹性与内耗	321		
6.10.1 滞弹性弛豫	321		
6.10.2 内耗、模量亏损与非弹性 应变的关系	324		

第 1 章 固体的能量结构

1.1 概 述

“材料物理性能”通常讨论物理效应在材料领域得到应用或有潜在应用前景的那部分性能,它们与物质结构密切相关。众所周知,物质结构、天体演化和生命起源的知识已成为现代科学的三大支柱。人类对于物质结构的探索已取得了如此巨大的成就,以至于今天我们对周围世界发生的种种现象都可以从微观的角度得到大体满意的解释。这在很大程度上要归功于人类对物质结构的了解。现已知道,材料的电学、磁学、光学、热学、力学、化学、以至生物学的性能,都是由物质不同层次的结构所决定的。

卢瑟福(Rutherford)用 α 粒子轰击金(Au)的实验表明,在占据空间很小、带正电的原子核里,几乎集中了原子的全部质量;质量很轻、带负电的电子则在核外广阔的空间里运动。现已知道,电子的质量 m_e 为 $9.11 \times 10^{-31} \text{ kg}$,其基本电荷 e 为 $1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$ 。对于一个原子序数为 Z 的元素,原子核的正电荷等于 Ze ,与 Z 个电子电荷 $-Ze$ 的绝对值相等,构成原子的电中性。原子核的直径大约在 10^{-15} m 数量级,可见原子核所占据的空间是多么小。

近代物理告诉我们,把原子看成沿不同轨道绕核转动、类似太阳系那样的结构是不确切的。根据经典力学的观点,一个一定的质点在任何时刻都具有一个确定的位置和动量。但是,对微观世界的电子要同时准确测定位置和动量是不可能的。我们可以测定这两者之一准确到任何程度,但与此同时对另一个量测定的准确度就要降低。这就是所谓“测不准原理”。据此,我们不能说在某一时刻电子确定在原子周围的某一位置上并以某一速度运动,我们只能说电子出现在某一位置的概率是多少,即把电子在原子核周围的运动状态看作在核外带负电的“电子云”。电子云密度最大的地方,也就是电子出现概率最大的地方。这一模型给了我们一个形象的描述。但是,电子的运动所表现出来的性质远非一团“云雾”能够解释清楚。它遵循的是质量很小、速度很高的基本粒子运动规律。

关于不同层次的物质结构,已经有许多专著进行了很深入的讨论,本章不准备对上述领域做全面的探讨,而仅就材料的电、磁、光、热以及弹性与滞弹性等物理性能所涉及的基础问题,从能量的观点对固体的结构做一简明扼要的论述。

1.2 电子的波粒二象性

19 世纪末叶人们已经认识到,光是一种电磁波,这种波服从麦克斯威(Maxwell)方程。波动学说解释了光传播中的偏振、干涉和衍射现象,但却不能解释光电效应。这使人们又想到,光仍然有粒子的性质。

1905 年,爱因斯坦(Einstein)在普朗克(Planck)量子假说的基础上进一步提出,电磁场能量

本身也是量子化的,对于频率为 ν 的电磁场能量 E 可写成

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

这里, $h = 6.6 \times 10^{-34} \text{J}\cdot\text{s}$, 即普朗克常数; $h\nu$ 则是频率为 ν 的电磁场能量的最小单位。这一事实正说明能量的不连续性, 由于不连续而成为一份一份的电磁辐射能, 后来被称为“光子”。这种在新的意义上的“微粒”被发现, 解释了光电效应。对于受激发的原子, 假设它有两个能级, 下面一个能级为 E_1 , 上面一个能级为 E_2 , 则当原子由 E_2 向下“跃迁”到 E_1 能级时, 便会放出一个光子, 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。如果一个光子被原来的 E_1 能级吸收, 则原子也可以向上跃迁到 E_2 能级。但这种光子的吸收过程只有当 $h\nu$ 刚好等于 $(E_2 - E_1)$ 时才能发生, 称为“共振吸收”, 如图 1-1(b) 所示。在某种意义上讲, 上述两个过程是可逆的。正因为原子存在 E_1 和 E_2 两个能级, 才能既发射能量为 $h\nu$ 的光子, 又能吸收这种能量的光子。如果 $h\nu$ 不是电磁辐射能量的最小单位, 原子可以吸收几分之一 $h\nu$ 的能量, 那么高频电磁辐射的吸收将很容易发生, 也就不存在这种吸收与发射间的可逆性。更有趣的是, 一个能量为 $h\nu$ 的光子, 可以使处于高能级 E_2 的原子“退激”向下跃迁到 E_1 能级。此时入射光子非但未被吸收, 而且还带出一个能量也为 $h\nu$ 的光子。这种“一个变两个”的过程称为“受激辐射”或“诱发辐射”, 如图 1-1(c) 所示。由于受激辐射所产生的光子与入射光子频率相同、偏振态一样、方向一致, 而且电磁波的位相十分协调, 因而这种过程对产生激光十分重要。

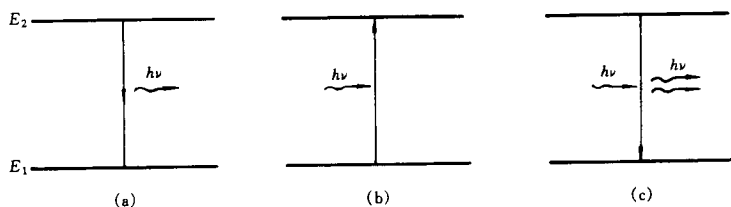


图 1-1 光子和二能级原子的作用过程

既然属于电磁波的光具有粒子(光子)的性质, 那么为什么原来只有粒子性质的电子运动不可以也有波动性呢? 年轻的德国物理学家德布罗意(De Broglie)思考了这个问题。在量子学说和相对论的启发下, 他认为“波粒二象性”并不仅限于光这类电磁波, 而是具有更普遍的意义, 从而大胆地提出物质波的假说。如果承认与粒子运动相联系的这个波频率为 ν , 粒子的总能量 E 按爱因斯坦关系应为

$$E = h\nu = \hbar\omega,$$

式中 $\hbar = \frac{h}{2\pi}$; ω 为角频率。由于波长决定于粒子的动量 p , 两者有如下关系

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv}, \quad (1-3)$$

即

$$p = \frac{h}{\lambda} = \frac{2\pi\hbar}{\lambda} = \hbar k, \quad (1-4)$$

这里, $k = 2\pi/\lambda$ 称为波数, 考虑方向, 亦称波矢。

简言之, 德布罗意假设有一种与静止质量 m_0 不为零的粒子相伴随的波, 利用狭义相对论

结合 $E = \hbar\omega$ 的量子关系推得另一个量子关系式(1-4),称为德布罗意关系。式(1-4)表明,德布罗意波的波长由粒子动量决定,动量越大波长越短。如果微观粒子的质量很小,即动量很小,这一物质波的波长便大到可以被观察的程度。例如质量为 $m_e = 9.1 \times 10^{-28} \text{g}$ 的电子在电压 V 的加速下获得动能 $m_e v^2/2$,则相应的电子德布罗意波长为

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{m_e v} = \frac{12.25}{\sqrt{V}} \text{ \AA}。$$

当加速电压 $V \approx 150 \text{V}$ 时, $\lambda \approx 1 \text{ \AA}$ 相当于晶体的点阵常数。根据光学中的衍射原理,晶体将成为电子束的一种天然光栅,得到特定的衍射花样。1927年戴维逊(Davisson)和革末(Germer)在美国的贝尔实验室采用 54eV 电子束以 Ni 单晶进行衍射实验测得的点阵波长与计算值吻合得很好,证实了电子束德布罗意波的存在。后来人们进一步测定了其他基本粒子如原子、分子和质子的德布罗意波长,都与式(1-4)相吻合。这更证实了“波粒二象性”是微观世界物质运动的普遍属性。

1.3 薛定谔方程

前面已经看到,微观粒子(如电子)的确具有波动性。电子的波动性表现为 t 时刻在空间 (x, y, z) 或 (r) 位置,其出现的概率在变化,这是一种服从统计规律的概率波,写成 $\Psi(x, y, z, t)$ 或 $\Psi(r, t)$ 的波函数。

在经典力学中常将一个沿 x 轴方向传播的“平面波”写成复数的形式

$$\cos(kx - \omega t) + i \sin(kx - \omega t) = \exp[i(kx - \omega t)], \quad (1-5)$$

这里, k 为波数; ω 为角频率。指数函数 $\exp(i\xi) = e^{i\xi} = \cos\xi + i\sin\xi$ 是数学中著名的欧勒(Euler)公式, $\cos\xi$ 和 $\sin\xi$ 分别为其实部和虚部。

现在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。参照式(1-5)其函数应写成

$$\Psi(x, t) = A \exp[i(kx - \omega t)],$$

或

$$\Psi(x, t) = A \exp[i(px - Et)/\hbar], \quad (1-6)$$

这里,以 $p = mv$ 表示粒子沿 x 轴运动的动量; $E = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{p^2}{2m}$ 为粒子动能。将式(1-6)对时间 t 求一次偏微商,得

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{iE}{\hbar} \Psi, \quad (1-7)$$

以 $(i\hbar)$ 乘以式(1-7),则

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = E\Psi, \quad (1-8)$$

再将式(1-6)对 x 求二次偏微商,得

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = \left(i\frac{p}{\hbar}\right)\left(i\frac{p}{\hbar}\right)\Psi = -\frac{p^2}{\hbar^2}\Psi, \quad (1-9)$$

以 $\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\right)$ 乘以式(1-9),则

$$-\frac{\hbar^2 \partial^2 \Psi}{2m \partial x^2} = \frac{p^2}{2m} \Psi, \quad (1-10)$$

因 $E = \frac{p^2}{2m}$, 比较式(1-8)和式(1-10)得

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2}. \quad (1-11)$$

式(1-11)即为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,对应于一个自由运动粒子的德布罗意波在时间上的变化是如何与空间上的变化联系在一起的。在低速运动的空间里,经典力学描述一个自由运动粒子的方程式 $dx^2/dt^2 = 0$ (加速度为零)表示,物体在不受外力的条件下“动者恒动,静者恒静”,具有保持其原有速度的能力,称为惯性。而今,在高速运动的空间里,粒子的运动以波函数 $\Psi(x, t)$ 表示,必须兼有实部和虚部。量子力学描述物质在不同时间和空间存在的概率,反映了物质更普遍的属性,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。在不随时间改变的静电场中,一个电子的势能可以写成 $U(x, y, z)$, 则它的总能量由动能和势能两部分组成

$$E = \frac{p^2}{2m} + U(x, y, z), \quad (1-12)$$

这时式(1-11)应推广为

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \Psi + U(x, y, z) \Psi, \quad (1-13)$$

这就是薛定谔建立的微观粒子运动状态随时间变化的更普遍方程。

1.4 定态波函数

定态是微观粒子运动的一种可能状态,对应于波函数可分离变量的情况。下面的推导将说明,在一定条件下,薛定谔方程将得到具有分立能量值的定态解。如果没有外来动力的作用,微观粒子实际上只可能处于其中的一个稳定状态。定态下的薛定谔方程之所以令人感兴趣,是因为在许多情况下微观粒子可以作为定态问题来处理。具体地说,定态是指波函数 $\Psi(x, y, z, t)$ 能够分离为两部分函数的乘积:一部分是 $\varphi(x, y, z)$, 只是空间坐标 (x, y, z) 的函数,不包含时间 t ; 另一部分 $f(t)$ 只是时间 t 的函数,不包含空间坐标 (x, y, z) , 即定态函数可以写成

$$\Psi(x, y, z, t) = \varphi(x, y, z) f(t), \quad (1-14)$$

将式(1-14)代入式(1-13)得

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

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。上式经移项得

$$i\hbar \frac{1}{f(t)} \frac{df(t)}{dt} = \frac{1}{\varphi(x, y, z)} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U \right] \varphi(x, y, z), \quad (1-15)$$

由于式(1-15)左边只是时间 t 的函数,右边只是坐标 (x, y, z) 的函数,要保持恒等只能等于一个与变量 x, y, z, t 都没有关系的常数 E ,即

$$i\hbar \frac{1}{f(t)} \frac{df(t)}{dt} = E, \quad (1-16)$$

解得

$$f(t) = \exp(-iEt/\hbar), \quad (1-17)$$

由此可见,常数 E 正是粒子的能量。

从式(1-15)右边也等于 E 得到

$$\nabla^2 \varphi + \frac{2m}{\hbar^2} (E - U) \varphi = 0, \quad (1-18)$$

称为定态薛定谔方程,只是空间坐标 (x, y, z) 的函数,与时间 t 无关。

现在利用式(1-18)来分析一维深势阱问题,这时的 $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2}$,而外势场可以写成

$$U(x) = \begin{cases} \infty & x \leq 0 \\ 0 & 0 < x < L, \\ \infty & x \geq L \end{cases} \quad (1-19)$$

在 $x \leq 0$ 和 $x \geq L$ 处,势能为 ∞ 是因为粒子被关在势阱中,跑不出两面的壁垒,所以两端的波函数都是零。只有中间一段 $U=0$,表示为

$$\frac{d^2 \varphi}{dx^2} + \frac{2mE}{\hbar^2} \varphi = 0. \quad (1-20)$$

这是一个二阶线性齐次常微分方程,其通解为

$$\varphi(x) = A \sin kx + B \cos kx, \quad (1-21)$$

其中

$$k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}. \quad (1-22)$$

把 $x=0$ 处 $\varphi(x)=0$ 的边界条件代入方程(1-21)得

$$A \sin kx + B \cos kx = 0.$$

显然, $B=0$ 。再从 $x=L$ 处,使 $\varphi(x)=0$,得

$$A \sin kx = 0,$$

只能

$$\sin kx = 0,$$

即

$$kL = n\pi, \quad (n=1, 2, \cdots)$$

$$k = \frac{n\pi}{L}. \quad (1-23)$$

将式(1-23)代入式(1-22)得到电子的能量

$$E = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2mL^2}. \quad (1-24)$$

从式(1-24)可知,被关在长度为 L 的一维势阱内的电子能量是量子化的。如 $L=4\text{\AA}$,则可算出: $E_1 \approx 2.3\text{eV}$, $E_2 = 4E_1$, $E_3 = 9E_1$, $\cdots$ 。可见,能量的不连续十分明显,两个能级相差几个电子

伏特,这在实验上易于测定。以基态能量 E_1 计算出来的速度接近光速。如果把这种量子化推广到宏观尺度,假设粒子质量 $m = 9.1\text{mg}$, $L = 4\text{cm}$,则可算出能量

$$E_1 = \frac{1}{2}mv^2 = 2.3 \times 10^{-41} \text{ eV}, \dots$$

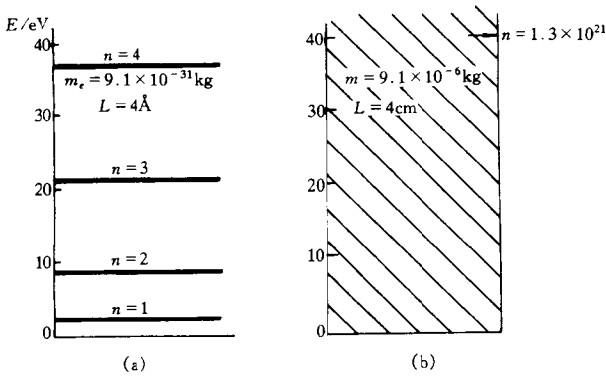


图 1-2 一维深势阱中粒子的能量
(a) 微观尺度; (b) 宏观尺度

这个能量小得无法测定, E_1, E_2, E_3 等间隔也微乎其微, 各能级几乎连成一片。图 1-2 表示了对于 (a) 微观世界和 (b) 宏观世界, 同样被关在一维深势阱中粒子能量结构的悬殊差异。图 1-2(a) 表示, 被关在 $L = 4 \text{ Å}$ 箱子内电子的能量处于 40 eV 以下只有 4 个能级, 而图 1-2(b) 则表示被关在 $L = 4 \text{ cm}$ 箱内, $m = 9.1 \text{ mg}$ 的粒子处于 40 eV 以下的能量竟有 1.3×10^{21} 个能级。此外, 还可以看到, 上例中电子的基态能量 $E_1 = 2.3 \text{ eV}$

(动能), 是相当可观的, 由此算出的速度接近于光速。而对于一个 $m = 9.1 \text{ mg}$ 的粒子, 根据其关在 4 cm 宽箱内的粒子动能 $E = 2.3 \times 10^{-41} \text{ eV}$ 算出的速度 $v = 9.0 \times 10^{-28} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 是如此之小, 怪不得在经典力学中该宏观粒子被看成静止不动。但是, 从量子力学的观点看, 物质的存在本身就伴随着运动。宏观世界中的“静止”只不过是因粒子的质量大, 运动的范围广, 以至于量子效应太小而不易被观察到罢了。

与经典力学相比, 量子力学认识到微观世界中的波粒二象性, 似乎对粒子状态的描述变得更不确定了。但是, 事实上量子力学用一些不连续的“量子数”来标记粒子状态, 比起经典力学描述的状态更加稳定, 对称性也更高, 这用一维势阱的定态问题就可以说明。式 (1-24) 中那些分立的能量值称为“能量本征值”, 与其对应的波函数

$$\varphi_n(x) = A_n \sin \frac{n\pi x}{L} \quad (1-25)$$

称为“本征函数”。当 $x = 0$ 时, $\varphi_n(x) = 0$; $x = L$ 时, $\varphi_n(x) = 0$; 两端为电子波不可超越的节点。所以, 当 $n = 1$ 时, 在 $0 < x < L$ 之间, 波函数 $\varphi_n(x)$ 有一个极值, 称为“波腹”; 当 $n = 2$ 时, 在 $0 < x < L$ 之间, 波函数 $\varphi_n(x)$ 有两个波腹; 依此类推, n 值越大, 波腹数也越多。可见, 本征函数分别对应于不同定态的德布罗意驻波, 如图 1-3 所示。

定态波函数之所以存在各种能量的本征值, 是因为粒子运动达到了一种稳定的状态。假如没有足够大的外来干扰, 一个由确定量子数 n 标记的定态, 不会在同一势场中自动地转移到量子数不同的另一个状态, 本征函数的这一性质在数学上称为“正交”。例如, 两个一维的波函数 $\varphi_n(x)$ 和 $\varphi_m(x)$ “正交”意味着积分

$$\int_0^L \varphi_n^*(x) \varphi_m(x) dx = 0, (n \neq m) \quad (1-26)$$

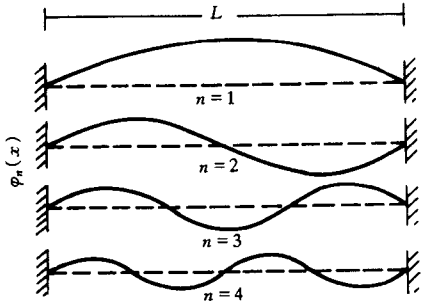


图 1-3 一维势阱中的驻波

这里, $\varphi_n^*(x)$ 为波函数 $\varphi_n(x)$ 的共轭复数。

本征函数的另一个性质是, 所有对应于各本征值的束缚态波函数都可以“归一化”。所谓归一化是指

$$\int_0^L \varphi_n^*(x) \varphi_n(x) dx = 1. \quad (1-27)$$

我们知道, 在电磁场理论中, 光波是由电场强度 $E(x, y, z, t)$ 和磁场强度 $H(x, y, z, t)$ 来描述的。光在某处的强度与该处的 E^2 或 H^2 成正比。与此相对应, 以复数表示的物质波强度正比于波函数“模”的平方。由于复数 $c = a + ib$ 的模的平方 $|c|^2 = c^* c$, 故 $\varphi_n^*(x) \varphi_n(x) = |\varphi_n(x)|^2$ 代表空间 x 处的电子波强度或粒子出现的概率。式(1-27)表示, 如果把全部空间粒子出现的概率都加起来, 则粒子出现的总概率就是 100%。换言之, 把束缚态的空间都找遍了, 粒子也就跑不掉了。

现在我们来分析电子在边长 L 的三维势阱中运动的波函数。由于电子在边长 L 的立方体内 $U(x, y, z) = 0$, 在立方体外 $U(x, y, z) = \infty$, 运用薛定谔方程(1-18)应为

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} E \varphi = 0, \quad (1-28)$$

令

$$\varphi(x, y, z) = \varphi(x) \varphi(y) \varphi(z), \quad (1-29)$$

并分别对 x, y, z 求二次偏微商得

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} = \varphi(y) \varphi(z) \frac{\partial^2 \varphi(x)}{\partial x^2}, \quad (1-30)$$

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} = \varphi(x) \varphi(z) \frac{\partial^2 \varphi(y)}{\partial y^2}, \quad (1-30a)$$

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} = \varphi(x) \varphi(y) \frac{\partial^2 \varphi(z)}{\partial z^2}. \quad (1-30b)$$

将式(1-30)、式(1-30a)和式(1-30b)代入式(1-28)后除以 $\varphi(x) \varphi(y) \varphi(z)$ 得

$$\frac{1}{\varphi(x)} \frac{\partial^2 \varphi(x)}{\partial x^2} + \frac{1}{\varphi(y)} \frac{\partial^2 \varphi(y)}{\partial y^2} + \frac{1}{\varphi(z)} \frac{\partial^2 \varphi(z)}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} E = 0, \quad (1-31)$$

式(1-31)中三个单变量函数之和为一常数, 只有在每一项均为常数时才能成立, 即

$$\frac{1}{\varphi(x)} \frac{\partial^2 \varphi(x)}{\partial x^2} = -\frac{8\pi^2 m}{h^2} E_x, \quad (1-31a)$$

$$\frac{1}{\varphi(y)} \frac{\partial^2 \varphi(y)}{\partial y^2} = -\frac{8\pi^2 m}{h^2} E_y, \quad (1-31b)$$

$$\frac{1}{\varphi(z)} \frac{\partial^2 \varphi(z)}{\partial z^2} = -\frac{8\pi^2 m}{h^2} E_z, \quad (1-31c)$$

这里 $E_x + E_y + E_z = E$ 。与式(1-20)一样, 解以上二阶线性齐次微分方程可得电子在 x, y, z 方向上的运动能量分别为

$$E_x = \frac{h^2}{8mL^2} n_x^2, \quad E_y = \frac{h^2}{8mL^2} n_y^2, \quad E_z = \frac{h^2}{8mL^2} n_z^2,$$

则