

总主编 曹茂盛 蒋成禹 田永君

总主审 吴 林 马莒生 方洪渊

材料科学与工程系列教材(二)

根据1998年教育部颁布本科最新专业目录编写

邱成军 王元化 王义杰 主编

关振铎 杨尚林 主审

材料物理性能



哈尔滨工业大学出版社

材料科学与工程系列教材(二)

总主编 曹茂盛 蒋成禹 田永君

总主审 吴 林 马莒生 方洪渊

材料物理性能

邱成军 王元化 王义杰 主编

关振铎 杨尚林 主审

哈尔滨工业大学出版社

哈 尔 滨

内 容 提 要

本书介绍了固体材料的电、磁、光、热、弹性性能及固体材料物理检测方法等内容,主要阐述上述性能的物理模型、变化规律、影响因素以及和物理效应之间的关系。

本书是在金属物理性能的基础上按拓宽专业面的思路,将金属、半导体、电介质、聚合物等融入其中而编写的,旨在使学生尽可能地从物理效应和微观机制角度掌握固体材料。

本书可作为高等院校金属、无机非金属、高分子专业和材料物理、材料化学、材料科学基础等专业的教材,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/邱成军等主编. —哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,2003.7

材料科学与工程系列教材(二)

ISBN 7-5603-1827-4

I. 材… II. 邱… 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(2003)第 010883 号

出版发行 哈尔滨工业大学出版社

社 址 哈尔滨市南岗区教化街 21 号 邮编 150006

传 真 0451-86414749

印 刷 黑龙江省地质测绘印制中心印刷厂

开 本 787×1092 1/16 印张 18 字数 412 千字

版 次 2003 年 7 月第 1 版 2003 年 7 月第 1 次印刷

书 号 ISBN 7-5603-1827-4/TB·27

印 数 1~4 000

定 价 22.00 元

材料科学与工程系列教材(二)

总编审委员会

总 顾 问	萧纪美	徐滨士	杜善义
主任委员	吴 林	马莒生	曹茂盛
委 员	王 彪	方洪渊	田永君
	刘勇兵	吴 峰	吴杏芳
	李大勇	荆天辅	徐文国
	徐庭栋	徐惠彬	曹传宝
	蒋成禹		

序 言

材料科学与工程系列教材是由哈尔滨工业大学出版社组织国内部分高校专家学者共同编写的大型系列教学丛书,其中第一系列、第二系列教材已分别被列为国家新闻出版总署“九五”、“十五”重点图书出版计划。第一系列教材 9 种已于 1999 年陆续出版。编写本系列教材丛书的基本指导思想是:总结已有、通向未来、面向 21 世纪,以优化教材链为宗旨,依照为培养材料科学人才提供一个较为广泛的知识平台的原则,并根据培养目标,确定书目、编写大纲及主干内容。为确保图书品位,体现较高水平,编审委员会全体成员对国内外同类教材进行了细致的调查研究,广泛征求各参编院校第一线任课教师的意见,认真分析国家教育部新的学科专业目录和全国材料工程类专业教学指导委员会第一届全体会议的基本精神,进而制定了具体的编写大纲。在此基础上,聘请了国内一批知名的专家,对本系列教材书目和编写大纲审查认定,最后确定各册的体系结构。经过全体编审人员的共同努力,第二系列教材即将出版发行,我们热切期望这套大型系列教学丛书能够满足国内高等学校材料工程类专业教育发展的需要,并且在教学实践中得以不断充实、完善和发展。

在本书的编写过程中,注意突出了以下几方面特色:

1. 根据科学技术发展的最新动态和我国高等学校专业学科归并的现实需求,坚持面向一级学科、加强基础、拓宽专业面、更新教材内容的基本原则。
2. 注重优化课程体系,探索教材新结构,即兼顾材料工程类学科中金属材料、无机非金属材料、高分子材料、复合材料共性与个性的结合,实现多学科知识的交叉与渗透。
3. 反映当代科学技术的新概念、新知识、新理论、新技术、新工艺,突出反映教材内容的现代化。
4. 注重协调材料科学与材料工程的关系,既加强材料科学基础的内容,又强调材料工程基础,以满足培养宽口径材料科学人才的需要。
5. 坚持体现教材内容深广度适中、够用的原则,增强教材的适用性和针对性。
6. 在系列教材编写过程中,进行了国内外同类教材对比研究,吸取了国内外同类教材的精华,重点反映新教材体系结构特色,把握教材的科学性、系统性和适用性。

此外,本系列教材还兼顾了内容丰富、叙述深入浅出、简明扼要、重点突出等特色,能充分满足少学时教学的要求。

参加本系列教材编审工作的单位有:清华大学、哈尔滨工业大学、北京科技大学、北京航空航天大学、北京理工大学、哈尔滨工程大学、北京化工大学、燕山大学、哈尔滨理工大

学、华东船舶工业学院、北京钢铁研究总院等多所院校 100 余名专家学者,他们为本系列教材的编审付出了大量心血。在此,编审委员会对这些同志无私的奉献致以崇高的敬意。

此外,编审委员会特别鸣谢中国科学院院士肖纪美教授、中国工程院院士徐滨士少将、中国工程院院士杜善义教授,感谢他们对本系列教材编审工作的指导与大力支持。

限于编审者的水平,疏漏和错误之处在所难免,欢迎同行和读者批评指正。

材料科学与工程系列教材编审委员会

2001 年 7 月

前 言

本书是根据国家教育部 1998 年调整的最新专业目录,根据高等学校材料科学与工程相关专业的教学需要,结合第二届材料科学与工程系列教材编审委员会会议精神,为适应“厚基础、宽专业、多方向、强能力”的新时期教育思想而编写的,本书适合作金属、无机非金属、高分子专业和材料物理、材料化学、材料科学基础等本科生教材。也可供工厂、研究部门科技人员参考。

全书共分六章。第一章为材料的热学性能,包括热容、热膨胀、热传导、热稳定性等;第二章为材料的电学性能,包括材料的导电性、超导电性、介电性、磁电性、热电性、接触电性、热释电性和压电性、光电性等;第三章为材料的磁学性能,介绍有关的磁性理论、磁性的测量和磁性分析法在材料研究中的主要应用;第四章为材料的光学性质,介绍光传播电磁理论、光的反射与折射、光的吸收和色散、晶体的双折射和二向色性、介质的光散射、发光材料等;第五章为材料的弹性与内耗分析,介绍弹性的物理本质、影响弹性模量的因素、弹性模量的测量及应用、滞弹性与内耗、内耗产生的机制、内耗的测量方法和度量、内耗分析的应用等;第六章为核物理检测方法,主要介绍穆斯堡尔效应、核磁共振、正电子湮没和中子散射等现代物理方法。

本书第一章、第五章 5.1 ~ 5.4 节由黑龙江大学邱成军编写,第二章由哈尔滨工程大学王元化编写,第三章由哈尔滨理工大学王义杰编写,第四、六章由黑龙江大学曲伟编写,第五章 5.5 ~ 5.8 节由哈尔滨工程大学刘红梅编写。全书由邱成军统稿,清华大学关振铎教授、哈尔滨工程大学杨尚林教授主审。

本书在编写过程中,参考并引用了一批国内外相关图书和重要文献的有关内容,并得到了材料科学与工程系列教材编审委员会的精心指导,得到了哈尔滨工业大学、哈尔滨工程大学、哈尔滨理工大学、黑龙江大学等院校的大力支持与协作,谨此一并致谢。

限于作者水平,不足与不妥之处在所难免,恳请使用本书的师生及读者批评指正。

编 者

2002 年 10 月

目 录

第一章 材料的热学性能

1.1 概述	1
1.2 材料的热容	2
1.3 材料的热膨胀	16
1.4 材料的热传导	33
1.5 材料的热稳定性	42

第二章 材料的电学性能

2.1 概述	47
2.2 导电性	47
2.3 晶体的能带	48
2.4 金属的导电性	49
2.5 合金的导电性	57
2.6 导电性的测量	63
2.7 电阻分析的应用	69
2.8 半导体的电学性能	72
2.9 绝缘体的电学性能	81
2.10 超导电性	86
2.11 接触电性	91
2.12 热电性	97
2.13 压电性	105
2.14 热释电性	107
2.15 铁电性	108
2.16 光电性	110
2.17 磁电性	116

第三章 材料的磁学性能

3.1 材料的磁化特征及其基本参数	120
3.2 物质的磁性及其物理本质	125
3.3 物质的铁磁性及其物理本质	132
3.4 磁晶各向异性和各向异性性能	135
3.5 磁致伸缩与磁弹性能	136
3.6 铁磁体的形状各向异性及退磁能	137

3.7 磁畴的形成与磁畴结构	138
3.8 技术磁化和反磁化过程	143
3.9 影响金属及其合金铁磁性的因素	147
3.10 动态磁化特性	152
3.11 射频铁氧体	156
3.12 矩磁铁氧体	160
3.13 材料静态磁性能的测量	162
3.14 材料动态磁性能的测量	170
3.15 材料磁性分析的应用	174
第四章 材料的光学性质	
4.1 概述	180
4.2 光传播的基本理论	181
4.3 光的反射和折射	186
4.4 材料对光的吸收和色散	195
4.5 晶体的双折射和二向色性	200
4.6 介质的光散射	203
4.7 材料的光发射	208
4.8 材料的受激辐射和激光	213
第五章 材料的弹性及内耗分析	
5.1 概述	221
5.2 弹性的物理本质	223
5.3 影响弹性模量的因素	224
5.4 弹性模量的测量及应用	228
5.5 滞弹性与内耗	232
5.6 内耗产生的机制	236
5.7 内耗的测量方法和量度	244
5.8 内耗分析的应用	249
第六章 核物理检测方法及其应用	
6.1 概述	253
6.2 原子核的组成及核辐射	253
6.3 放射强度的测量及应用	257
6.4 穆斯堡尔效应及其应用	259
6.5 核磁共振及其应用	268
6.6 正电子湮没及其应用	271
6.7 中子散射及其应用	275
参考文献	278

第一章 材料的热学性能

1.1 概 述

材料的热学性能包括热容、热膨胀、热传导、热稳定性、热辐射、热电势,等等。在工程中,许多特殊场合对材料的热学性能提出特殊的要求,如微波谐振腔、精密天平、标准尺、标准电容等使用的材料要求的热膨胀系数低,而电真空封装材料要求具有一定的热膨胀系数,热敏元件却要求尽可能有高的热膨胀系数。而工业炉衬、建筑材料、以及航天飞行器重返大气层的隔热材料要求具有优良的隔热性能;燃气轮机叶片、晶体管散热器等材料又要求优良的导热性能;在设计热交换器时,为了计算效率,我们又必须准确地了解所用材料的导热系数;在某些领域热性能往往成为技术关键。

另一方面,材料的组织结构发生变化时常伴随一定的热效应。因此,在研究热函与温度的关系中可以确定热容和潜热的变化。热性能分析已成为材料科学研究中重要手段之一,特别是对于确定临界点并判断材料的相变特征时有重要的意义。本章就这些热性能和材料的宏观、微观本质关系加以探讨,以便在选材、用材、改善材质、探讨新材料和新工艺等方面打下基础。

材料是由晶体和非晶体组成的。材料的各种性能的物理本质,均与晶格热振动有关。晶体点阵中的质点(原子、离子)总是围绕着平衡位置作微小振动,称为晶格热振动。晶格热振动是三维的,可以根据空间力系将其分解成三个方向的线性振动。设每个质点的质量为 m ,在任一瞬间该质点在 x 方向的位移为 x_n ,其相邻质点的位移为 x_{n-1} 、 x_{n+1} 。根据牛顿第二定律,该质点的运动方程为

$$m \frac{d^2 x_n}{dt^2} = \beta(x_{n+1} + x_{n-1} - 2x_n) \quad (1.1)$$

式中, β 为微观弹性模量。

上述方程是简谐振动方程,其振动频率随 β 的增大而提高。对于每个质点, β 不同即每一个质点在热振动时都有一定的频率。某材料内 N 个质点,就有 N 个频率组合在一起。温度高时动能加大,所以振幅和频率均加大。各质点热运动时动能的总和,即为该物体的热量,即

$$\sum_{i=1}^N (\text{动能})_i = \text{热量} \quad (1.2)$$

由于材料中质点间有着很强的相互作用力,因此一个质点的振动会使临近质点随之振动。因相邻质点间的振动存在着一定的位相差,故晶格振动以弹性波的形式(又称为格波)在整个材料内传播。弹性波是多频率振动的组合波。

由实验测得弹性波在固体中的传播速度 $v = 3 \times 10^3 \text{ m/s}$, 晶格的晶格常数 a 约为 10^{-10} m 数量级, 而声频振动的最小周期为 $2a$, 故它的最大振动频率为

$$\nu_{\max} = \frac{v}{2a} = 1.5 \times 10^{13} \text{ Hz}$$

如果振动着的质点中包含频率甚低的格波, 质点彼此之间的位相差不大, 则格波类似于弹性体中的应变波, 称为“声频支振动”。格波中频率甚高的振动波, 质点间的位相差很大, 邻近质点的运动几乎相反时, 频率往往在红外光区, 称为“光频支振动”。

图 1.1 表示晶胞中包含了两种不同的原子, 各有独立的振动频率, 即使它们的频率都与晶胞振动频率相同, 由于两种原子的质量不同, 振幅也不同, 所以两原子间会有相对运动。声频支可以看成是相邻原子具有相同的振动方向, 如图 1.1(a) 所示。光频支可以看成相邻原子振动方向相反, 形成了一个

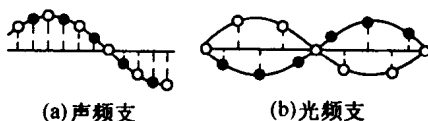


图 1.1 一维双原子点阵中的格波

范围很小、频率很高的振动, 如图 1.1(b) 所示。如果是离子型晶体, 就是正、负离子间的相对振动, 当异号离子间有反向位移时, 便构成了一个偶矩极子, 在振动过程中此偶极子的偶极矩是周期性变化的。根据电动力学可知, 它发生电磁波, 其强度决定于振幅大小。在室温下, 所发射的这种电磁波是微弱的, 如果从外界辐射相应的红外光, 则立即被晶体强烈吸收, 从而激发总体振动。这表明离子晶体具有很强的红外光吸收特性, 这也就是该支格波被称为光频支的原因。

由于光频支是不同原子相对振动引起的, 所以如果一个分子中有 n 个不同的原子, 则会有 $(n - 1)$ 个不同频率的光频波。如果晶格有 N 个分子, 则有 $N(n - 1)$ 个光频波。

1.2 材料的热容

当加热一个物体时, 它的温度将会升高。不同物体升高相同温度所需要的热量是不一样的, 有的物体加热到某一温度比较容易, 而另一些物体却需要较大的功率和较长的时间。显然, 质量大的物体比质量小的物体难以升温, 其所需要的热量与质量有关。不同的物质即使有相同的质量, 升温的难易也是不同的, 这就取决于物质的性质。热容是分子热运动的能量随温度而变化的一个物理量。它是物体温度升高 1K 所需要增加的能量。热容以数学形式表示为

$$C = \frac{\Delta Q}{\Delta T} \quad (1.3)$$

对于一个指定的物体来说, 升高 1K 所需要的热量并不是确定的, 还与过程有关。如果在加热过程中体积不变, 则所供给的热量只需要满足升高 1K 时物体内能增加, 而不必再以做功的形式传出去。这种条件下的热容成为定容热容 (C_V)。假定在加热过程中保持压力不变, 而体积则自由向外膨胀, 那么, 这时升高 1K 时供给物体的热量, 除了满足内能增加需要外, 还必须补充对外做功的损耗, 称为定压热容 (C_p)。

$$\text{定容热容} \quad C_V = \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T} \right)_V = \left(\frac{\Delta U + p\Delta V}{\Delta T} \right)_V = \frac{\Delta U}{\Delta T} \quad (1.4)$$

$$\text{定压热容 } C_p = \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T} \right)_p = \left(\frac{\Delta U + p\Delta V}{\Delta T} \right)_p = \frac{\Delta U}{\Delta T} + p \frac{\Delta V}{\Delta T} = \left(\frac{\Delta H}{\Delta T} \right)_p \quad (1.5)$$

式中, Q 为热量, U 为内能, $H = U + pV$ 为焓。由此可见, $C_p > C_v$, C_p 比 C_v 多了与体积膨胀有关的一项 $p \frac{\Delta V}{\Delta T}$ 。 C_p 的测定比较简单, 但 C_v 更有理论意义, 因为它可以直接由系统的能量增量计算。实验中很难保持体积不变, 因而实际测量得到的都是定压热容 C_p 。不过对于物质的凝聚态来讲, 加热过程的体积变化甚微, C_p 和 C_v 的差异可以忽略。但在高温时二者的差别增加很快。

热焓与温度的关系是

$$H = mcT \quad (1.6)$$

式中, $\bar{c}$ 为从 $0\text{ K} \sim T$ 温度区间的平均比热容。质量为 1 kg 的物质在没有相和化学反应的条件下升高 1 K 所需的热量称为比热容。它与物质的本性有关, 通常用小写的英文字母 c 表示, 单位为 $\text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$ 。

每种物质均有两种比热容, 即定压比热容 c_p 和定容比热容 c_v 。因为定压比热容中同样含有体积膨胀功, 所以 $c_p > c_v$ 。对于固体材料而言, c_v 不能直接测量, 只有 c_p 可用实验的方法测得, 因此, 以后出现的比热容测量值都是指 c_p 。

质量为 m 的物体, 温度从 T 升高到 $T + \Delta T$, 它的热量从 Q 升高到 $Q + \Delta Q$ 。在 $T \sim T + \Delta T$ 温度范围内的平均比热容为

$$\bar{c}_p = \frac{1}{m} \frac{\Delta Q}{\Delta T} \quad (1.7)$$

物体的真实比热容是随温度而变化的。为了得到某种温度下物质的真实比热容, 测量时, 要把温度范围 $T \sim T + \Delta T$ 减小到无限小, 即

$$c_p = \frac{1}{m} \frac{dQ}{dT} \quad (1.8)$$

在固体材料的研究中, 通常使用摩尔热容表示热容。 1 mol 的物质在没有相和化学反应的条件下升高 1 K 所需的热量称为摩尔热容, 用 C_m 表示, 单位为 $\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ 。

摩尔热容也有定压和定容摩尔热容之分, 它和比热容的关系为

$$C_{pm} = c_p M \quad C_{vm} = c_v M \quad (1.9)$$

式中, M 为摩尔质量。

测得定压摩尔热容 C_{pm} 之后, 通过热力学第二定律可以导出 C_{vm} 与 C_{pm} 的关系为

$$C_{pm} - C_{vm} = \frac{\alpha_v^2 V_m T}{K} \quad (1.10)$$

式中, α_v 为体膨胀系数, 单位为 K^{-1} ; V_m 为摩尔体积, 单位为 m^3/mol ; K 为三向静力压缩系数, 单位为 m^2/N 。

后面所用 C_{vm} 的实验值, 实际上是指用实验测得的 C_{pm} 值再通过式(1.10) 换算获得的 C_{vm} 值。

热容是随温度而变化的, 在不发生相变的条件下, 多数物质的摩尔热容测量表明, C_v 和温度的关系与热容有相似的规律, 见图 1.2。在高温区 C_v 的变化很平缓; 低温区 $C_v \propto T^3$; 温度接近 0 K 时, $C_v \propto T$; 0 K 时, $C_v = 0$ 的热容来源于受热后点阵离子的振动加剧和

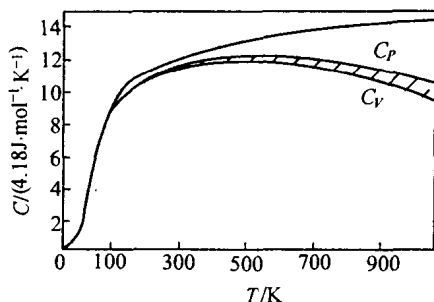


图 1.2 NaCl 的摩尔热容 - 温度曲线

体积膨胀对外做功,此外还和电子贡献有关,后者在温度极高(接近熔点)或极低(接近 0 K)的范围内影响较大,在一般温度下则影响很小。为了弄清热容 C_v 随温度变化的实质,下面简要介绍固体的热容理论。

1.2.1 晶态固体热容的经验定律和经典理论

19 世纪已发现了两个有关晶体热容的经验定律。一是元素的热容定律——杜隆 - 珀替定律:恒压下元素的原子热容为 $25\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ 。

实际上,大部分元素的原子热容都接近该值,特别在高温时符合得更好。但轻元素热容需改用下值:

元素	H	B	C	O	F	Si	P	S	Cl
$C_p/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	9.6	11.3	7.5	16.7	20.9	15.9	22.5	22.5	20.4

另一个是化合物的热容定律——奈曼 - 柯普定律(Neumann-Kopp):化合物分子热容等于构成此化合物各元素原子热容之和。根据晶格振动理论,在固体中可以用谐振子代表每个原子在一个自由度的振动,按照经典理论,能量按自由度均分,每一振动自由度的平均动能和平均位能都为 $(1/2)kT$,一个原子有三个振动自由度,平均动能和位能就等于 $3kT$ 。1 mol 固体中有 N 个原子,总能量为

$$E = 3NkT = 3RT \quad (1.11)$$

式中, $N = 6.023 \times 10^{23}/\text{mol}$, 为阿佛加德罗常数; T 为热力学温度(K); k 为玻尔兹曼常数, $k = R/N = 1.38 \times 10^{-23}\text{J/K}$; $R = 8.314\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ 。

按热容定义,有

$$C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_v = \left(\frac{\partial (3NkT)}{\partial T} \right)_v = 3Nk = 3R = 24.91 \approx 25\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K}) \quad (1.12)$$

由式(1.12)可知,热容是与温度无关的常数,这就是杜隆 - 珀替定律。对于双原子的固态化合物,1 mol 物质中的原子数为 $2N$,故摩尔热容为 $C_v = 2 \times 25\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$,三原子固态化合物的摩尔热容 $C_v = 3 \times 25\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$,余类推。实验表明,在室温以上除了 Si、C、B 以外,大多数单原子金属的热容值与这一结果相当接近。但是,在低温区热容随温度下降而减小,当温度接近绝对零度时热容趋于零。杜隆 - 珀替定律之所以在低温完全不能适用是因为其模型过于简单,也表明经典力学遇到了困难,需要用量子理论来解释。

1.2.2 晶态固体热容的量子理论回顾

普朗克在研究黑体辐射时,提出振子能量的量子化理论。他认为在一物体内部,即使温

度 T 相同,但在不同质点上所表现的热振动(简谐振动)的频率 ν 也不尽相同。因此在物体内部,质点热振动时所具有的动能也是有大有小。即使同一质点,其能量有时大有时小,但无论如何,它们的能量是量子化的,都是以 $h\nu$ 为最小单位。 $h\nu$ 称为量子能阶,通过实验测得普朗克常数 h 的平均值为 $6.626 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}$ 。所以,各个质点的能量只能是 $\nu, h\nu, 2h\nu, \dots, nh\nu, n = 0, 1, 2, \dots$ 称为量子数。

如果上述频率 ν 改为以圆频率 ω 计,则

$$h\nu = h \cdot \frac{\omega}{2\pi} = \hbar \omega$$

式中, $\hbar$ 也称为普朗克常量, $\hbar = 1.055 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}$ 。

频率为 ω 的谐振子的能量也具有统计性,按照统计热力学的原理,在温度为 T , 谐振子的频率为 ω 时,它所具有的能量为 $n\hbar\omega$ 值的几率与 $e^{-\frac{n\hbar\omega}{kT}}$ 成正比,即

$$\frac{N_n}{\sum_{i=0}^{\infty} N_i} = \frac{e^{-\frac{n\hbar\omega}{kT}}}{\sum_{i=0}^{\infty} e^{-\frac{i\hbar\omega}{kT}}}$$

根据麦克斯韦-波尔兹曼分配定律可推导出,在温度为 T 时,一个振子的平均能量 $\bar{E}$ 为

$$\bar{E} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n\hbar\omega e^{-\frac{n\hbar\omega}{kT}}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{n\hbar\omega}{kT}}} \quad (1.13)$$

将上式中多项式展开后,取前几项,化简得

$$\bar{E} = \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1} \quad (1.14)$$

在高温时, $kT \gg \hbar\omega$, 所以, $\bar{E} = \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1} = kT$, 即每个振子单向振动的总能量与经典理论一致。例如,晶格热振动的最大频率 $\omega_{\max}$ 在红外区,即大约为 $6 \times 10^{13} \text{rad/s}$, 所以 $(h\nu)_{\max} = 9.93 \times 10^{-21} \text{J}$ 。室温时 $kT = 4.14 \times 10^{-21} \text{J}$, $kT < \hbar\omega$, 因此 $\bar{E}$ 与 kT 相差较大。只有当温度稍高时, kT 将比 $\hbar\omega$ 大得多,可按经典理论计算热容。

由于 1 mol 固体中有 N 个原子,每个原子的热振动自由度是 3, 所以 1 mol 固体的振动可看成 $3N$ 个振子的合成振动,则 1 mol 固体的平均能量为

$$\bar{E} = \sum_{i=1}^{3N} \bar{E}_{\omega_i} = \sum_{i=1}^{3N} \frac{\hbar\omega_i}{e^{\frac{\hbar\omega_i}{kT}} - 1} \quad (1.15)$$

因而固体的摩尔热容为

$$C_V = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V = \sum_{i=1}^{3N} k \left(\frac{\hbar\omega_i}{kT} \right)^2 \frac{e^{\frac{\hbar\omega_i}{kT}}}{(e^{\frac{\hbar\omega_i}{kT}} - 1)^2} \quad (1.16)$$

这就是按照量子理论求得的热容表达式。但是由此式计算 C_V 必须知道谐振子的频谱,这是非常困难的。实际上,可采用简化的爱因斯坦模型和德拜模型。

1. 爱因斯坦模型

1906年,爱因斯坦引入点阵振动能量量子化概念,把晶体点阵上的每一个原子都看做是一个独立的振子,原子间彼此无关,而且都是以相同的角频率振动。这样式(1.16)变为

$$\bar{E} = 3N \times \frac{\hbar \omega}{e^{\frac{\hbar \omega}{kT}} - 1} \quad (1.17)$$

$$C_V = \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} = 3Nk \left(\frac{\hbar \omega}{kT} \right)^2 \frac{e^{\frac{\hbar \omega}{kT}}}{(e^{\frac{\hbar \omega}{kT}} - 1)^2} = 3Nk f_E \left(\frac{\hbar \omega}{kT} \right) \quad (1.18)$$

$f_E \left(\frac{\hbar \omega}{kT} \right)$ 称为爱因斯坦比热函数。选取适当的角频率可以使理论上的 C_V 值与实验值吻合得很好。

令 $\theta_E = \frac{\hbar \omega}{k}$, θ_E 称为爱因斯坦温度,则 $f_E \left(\frac{\hbar \omega}{kT} \right) = f_E \left(\frac{\theta_E}{T} \right)$ 。从式(1.18)可以得出:

(1) 当 $T \gg \theta_E$ 或 $\theta_E/T \ll 1$, 即高温时, $e^{\frac{\theta_E}{T}} \approx 1 + \frac{\theta_E}{T}$, 所以

$$C_V = 3Nk \left(\frac{\theta_E}{T} \right)^2 \frac{1 + \frac{\theta_E}{T}}{(1 + \frac{\theta_E}{T} - 1)^2} = 3Nk = 3R$$

表明,高温时爱因斯坦理论回到杜隆 - 珀替定律,与实验结果相符合。

(2) 当 $T \ll \theta_E$, 即低温时, $e^{\frac{\theta_E}{T}} \gg 1$, 所以

$$C_V = 3Nk \left(\frac{\theta_E}{T} \right)^2 e^{-\frac{\theta_E}{T}}$$

式中, C_V 随 T 变化的趋势与实验相符,但比实验更快地趋近于零,如图 1.3 所示。

(3) $T \rightarrow 0K$ 时, C_V 也趋近于零,又与实验相符。

从以上分析可以看出,爱因斯坦理论不足之处是,在 II 温区理论值较实验值下降得过快。原因在于爱因斯坦模型假定原子振动不相关,且以相同频率振动,而实际晶体中,各原子的振动不是彼此独立地以同样频率振动,而是原子振动间有耦合作用,点阵波的频率也有差异。温度低时这一效应尤其显著。此外爱因斯坦也没有考虑低频率振动对热容的贡献。

德拜模型在这一方面作了改进,故能得到更好结果。

2. 德拜模型

1912年,德拜考虑了晶体中原子的相互作用。因为晶格中对热容的主要贡献是弹性波的振动,也就是波长较长的声频支在低温下的振动占主导地位,并且声频波的波长远大于晶体的晶格常数,可以把晶体近似为连续介质,所以声频支的振动也近似地看做是连续的,具有 $0 \sim \omega_{\max}$ 的谱带。高于 $\omega_{\max}$ 不在声频支而在光频支范围,对热容贡献很小,可以忽略不计。 $\omega_{\max}$ 由分子密度及声速决定。由上述假定导出了热容的表达式

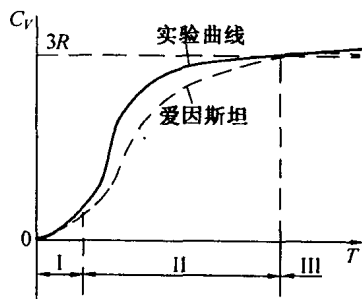


图 1.3 热容的爱因斯坦模型理论与实验值比较

$$C_V = 3Nk f_D \left(\frac{\theta_D}{T} \right) \quad (1.19)$$

式中, $\theta_D = \frac{\hbar \omega_{\max}}{k} \approx 0.76 \times 10^{-11} \omega_{\max}$ 称为德拜特征温度; $f_D \left(\frac{\theta_D}{T} \right) = 3 \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \cdot$

$\int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{e^x x^4}{(e^x - 1)^2} dx$ 称为德拜比热函数, $x = \frac{\hbar \omega}{kT}$ 。

根据式(1.19) 还可以得到如下结论:

(1) 当 $T \gg \theta_D$, 即高温时, $e^x = 1 + x$, 所以

$$C_V = 3Nk \left[12 \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^3}{1+x-1} dx - \frac{3 \left(\frac{\theta_D}{T} \right)}{1 + \frac{\theta_D}{T} - 1} \right] =$$

$$3Nk \left[12 \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \frac{\left(\frac{\theta_D}{T} \right)}{3} - 3 \right] = 3Nk = 3R$$

可见, 在高温区德拜理论的结果与杜隆 - 珀替定律相符。

(2) 当 $T \ll \theta_D$, 即低温时, 有

$$C_V = \frac{12}{5} \pi^4 R \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3$$

对于一定的材料 θ_D 为常数, 所以 C_V 与 T^3 成正比, 这就是著名的德拜 T^3 定律。可见在 II 温区与爱因斯坦理论相比更符合实验测定的结果说明, 晶体温度升高时所吸收的热量主要在于加剧点阵的振动。

(3) 当 $T \rightarrow 0$ 时, $C_V \rightarrow 0$, 与实验大体相符。图 1.4 为德拜理论计算与实验曲线的比较。

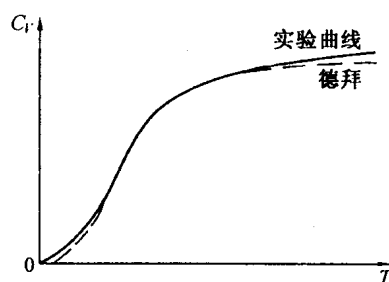


图 1.4 德拜模型理论值与实验的比较

德拜模型比起爱因斯坦模型有了很大的进步, 但由于德拜把晶体看成连续介质, 对于原子振动频率较高的部分不适用, 故德拜理论对一些化合物的热容计算与实验不符。随着科学的发展, 实验技术和测量仪器的不断完善, 人们发现了德拜理论在低温下还不能完全符合事实。这还是由于晶体毕竟不是一个连续体。对于金属类的晶体, 没有考虑自由电子的贡献。在一般的场合下, 德拜模型已是足够精确了, 但德拜模型解释不了超导现象。

以上有关热容的量子理论, 对于原子晶体和一部分较简单的离子晶体, 如 Al、Ag、C、KCl、Al₂O₃, 在较宽广的温度范围内都与实验结果符合得很好, 但并不完全适用于其他化合物。因为较复杂的分子结构往往会有各种高频振动耦合。至于多晶、多相体系材料情况还复杂得多。

1.2.3 无机材料的热容

根据德拜热容理论, 在高于德拜温度 θ_D 时, 热容趋于常数 25J/(K·mol), 低于 θ_D 时与 T^3 成正比。不同材料的 θ_D 是不同的。例如, 石墨为 1973K、BeO 为 1173K、Al₂O₃ 为 923K 等。

它取决于键的强度、材料的弹性模量、熔点等。图 1.5 是几种材料的热容 - 温度曲线。这些材料的 θ_D 约为熔点(热力学温度)的 0.2 ~ 0.5 倍。对于绝大多数氧化物、碳化物,热容都是从低温时的一个低的数值增加到 1 273K 左右的近似于 25J/(K · mol) 的数值。温度进一步增加,热容基本上没有什么变化。图中几条曲线不仅形状相似,而且数值也很接近。

无机材料的热容与材料结构的关系是不大的,如图 1.6 所示。CaO 和 SiO₂ 1 : 1 的混合物与 CaSiO₃ 的热容 - 温度曲线基本重合。

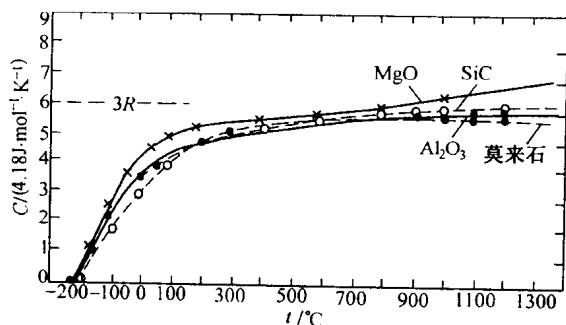


图 1.5 一些无机材料在不同温度下的热容

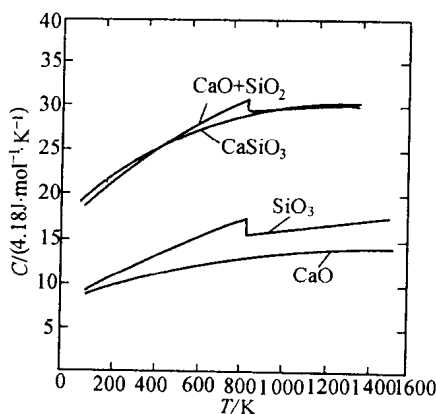


图 1.6 摩尔比为 1 : 1 的不同形式的 CaO + SiO₂ 的热容

相变时,由于热量的不连续变化,所以热容也出现了突变,如图 1.6 中 α 型石英转化为 β 型时所出现的明显变化。其他所有晶体在多晶转化、铁电转变、有序 - 无序转变等相变情况下都会发生类似的情况。

虽然固体材料的摩尔热容不是结构敏感的,但是单位体积的热容却与气孔率有关。多孔材料因为质量轻,所以热容小,因此提高轻质隔热砖的温度所需要的热量远低于致密的耐火砖所需要的热量。

材料热容与温度关系应由实验精确测定。根据某些实验结果加以整理,可得经验公式

$$C_p = a + bT + cT^{-2} + \dots \quad (1.20)$$

式中, C_p 的单位为 4.18J/(mol · K), 一些无机材料在不同温度范围的 a 、 b 、 c 系数可以通过相关资料给出。

周期加热的窑炉,用多孔的硅藻土砖、泡沫刚玉等,因为重量轻可减少热量损耗,加快升降温速度。实验室炉用隔热材料,如用质量小的钼片、碳毡等,可使质量降低,吸热少,便于炉体迅速升降温,同时降低热量损耗。

1.2.4 金属材料热容

1. 自由电子对热容的贡献

金属态物质的特征是其内部有大量的自由电子。经典电子论估计自由电子对热容的贡献在 $3/2k$ 数量级,且与温度无关。但是,实验得到常温下电子对热容的贡献只有理论的 1/100。

在低温时几乎所有的金属化合物、固溶体和中间相的热容由点阵振动和自由电子两