



“十三五”国家重点图书出版规划项目
材料科学研究与工程技术系列

材料物理性能分析

Introduction to Physical Properties of Materials

● 何 飞 赫晓东 主编

哈尔滨工业大学出版社

M “十三五”国家重点图书出版规划项目
材料科学研究与工程技术系列

材料物理性能分析

Introduction to Physical Properties of Materials

● 何 飞 赫晓东 主编

常州大学图书馆
藏书章

哈尔滨工业大学出版社



内容提要

本书系统地介绍了材料的各种物理性能特点,内容包括:量子基础理论的相关知识、材料的导电性能、介电性能、热学性能、光学性能、磁学性能以及弹性和内耗。内容涵盖材料各种物理性能的物理学概念、物理学原理与机制、物理参量的影响规律分析、物理性能分析在材料的科研和生产中的应用,以及各种物理性能测试和分析方法等。本书涉及的内容知识面宽、信息量大、基础性强。

本书可作为材料科学与工程学科领域的专业基础教材,也可供相关高等院校师生和科研技术人员阅读参考。

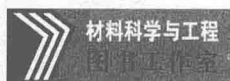
图书在版编目(CIP)数据

材料物理性能分析/何飞,赫晓东主编. —哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,2018.2

ISBN 978-7-5603-6465-0

I. ①材… II. ①何…②赫… III. ①工程材料—物理性能—性能分析 IV. ①TB303

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 025020 号



策划编辑 许雅莹 杨 桦 张秀华

责任编辑 范业婷 庞 雪

封面设计 卞秉利

出版发行 哈尔滨工业大学出版社

社 址 哈尔滨市南岗区复华四道街 10 号 邮编 150006

传 真 0451-86414749

网 址 <http://hitpress.hit.edu.cn>

印 刷 哈尔滨经典印业有限公司

开 本 787mm×1092mm 1/16 印张 18 字数 416 千字

版 次 2018 年 2 月第 1 版 2018 年 2 月第 1 次印刷

书 号 ISBN 978-7-5603-6465-0

定 价 38.00 元

(如因印装质量问题影响阅读,我社负责调换)

前言

材料科学和技术的发展与人类文明的进步息息相关。在科技日新月异的今天,材料研究的每一小步突破都有可能带动人类文明前进一大步,因此,材料科学的研究在国际科学研究领域占有重要的地位。

材料物理性能分析是材料研究和应用过程中非常重要的研究内容和手段,在材料科研的生产过程中起着非常重要的作用。掌握材料物理性能及其分析方法,可使材料研究的效率大为提高,克服传统材料分析手段的繁琐。例如,通过测定和分析材料的热膨胀系数随温度的变化关系,可建立共析碳钢过冷奥氏体的等温转变关系,相较于传统的金相法而言更为简便。材料物理性能分析还是某些特殊条件下的主要或唯一测试和评定方法。例如,高纯度金属的纯度表征,就可借助金属材料导电性的相关理论进行测定。材料物理性能分析是构成现代材料研究领域不可缺少的基础组成之一,在新型材料研究及各类材料生产领域发挥越来越重要的作用,先进性在一定程度上可标志研究或产品的水平。因此,在材料研究中,材料在不同物理环境下的宏观性能及其规律实际上都体现了材料的微观结构特征,是材料研究中建立宏观性能与微观结构特征之间关系的重要手段和研究内容。而在材料应用中,材料的各种物理性能数据是体现材料功能性优劣的重要参考。可以说,材料物理性能的研究既是材料研究的起点,更是材料应用的归属。

本书主要系统地介绍材料的导电性能、介电性能、热学性能、光学性能、磁学性能以及弹性和内耗等内容。第1章主要介绍与量子基础理论有关的知识,重点介绍用于描述固体中电子能量结构和状态的相关物理概念。这些基本概念和内容是后续讨论材料某一具体物理性能特征的基础知识。第2章主要介绍材料的导电性能,主要讨论导体和半导体材料的导电机理、影响材料导电的因素以及导电性能在材料科学研究中的应用。第3章主要介绍绝缘材料在外电场下的极化行为,以及与材料介电性能有关的物理概念、变化规律,揭示电介质材料宏观介电性能的微观机制,并对压电材料、热释电性材料和铁电材料等相关知识进行讨论。第4章主要介绍材料的热容、热膨胀、热传导、热电性等热学性能,重点介绍与材料热学性能相关的宏/微观本质、影响规律等。第5章根据光与物体相互作用的现象及原理,分别介绍了光的反射、折射、吸收、散射以及与材料发光相关的理论。第6章主要介绍各种磁性能参数及其物理学和材料学本质,分析材料的成分、微观组织结构对各种磁性能参数的影响规律,并讨论磁性分析在材料研究中的应用。第7章主要介绍引起材料弹性现象的物理本质,分析弹性模量的影响因素,讨论有关滞弹性和内耗的概念和机制,并介绍内耗在材料研究中的作用。本书每一章的内容都相对独立。除了第1章

作为材料物理性能分析的基础知识准备以外,其他章中每种材料物理性能的介绍基本涵盖物理参量的概念、物理原理和机制、材料成分和微观组织结构对物理参量的影响规律、物理性能分析在材料的科研和生产中的应用以及各种物理参量测试和分析方法等内容。

本书是根据作者多年一线教学经验进行编写的。编写时,作者充分考虑了阅读群体的知识水平,尽量以较为平实易懂的文字介绍枯燥和深奥的理论知识。同时,作者还根据教学对象在学习时具备的知识衔接水平,对可能遗忘或欠缺的物理学基础知识进行了详细说明,并对文中可能出现的歧义知识点进行了进一步的解释。

“材料物理性能分析”是材料科学有关专业重要的专业基础课程之一。本书可供材料科学领域的科研人员和相关高等院校的师生阅读参考。本书的整体内容构架沿用了同类书籍传统的知识构架体系。在编写过程中,参考了大量国内外前辈和同行们的著作和发表的学术论文等资料。在此基础上,作者根据自身对本书内容的理解进行了重新整理和编写,使本书条理更加清晰、内容更加丰富,并更具可读性。这里作者对所引用和参考的相关文献的作者表示衷心感谢。

由于本书篇幅有限,且同类相关知识内容庞杂、涉及学科内容多、信息量大,许多内容还在不断更新中,因而无法囊括国内外众多学者的研究成果。同时,由于作者的知识范围和水平有限,书中难免有疏漏,敬请同行和广大读者批评指正。

作者
于哈工大科学园
2017年10月

目 录

第1章 材料物理基础知识	1
1.1 量子力学基础	1
1.2 量子自由电子理论基础	15
1.3 能带理论基础	28
习题	45
第2章 材料的导电性能	46
2.1 导电的基本特征	46
2.2 电子类载流子导电	49
2.3 离子类载流子导电	66
2.4 半导体导电	75
习题	84
第3章 材料的介电性能	86
3.1 电介质及其极化	86
3.2 交变电场下的电介质特性	95
3.3 电介质在电场中的破坏	102
3.4 功能性电介质及其材料性能	104
习题	117
第4章 材料的热学性能	118
4.1 热性能的物理基础	118
4.2 材料的热容	125
4.3 材料的热膨胀	139
4.4 材料的导热性	150
4.5 材料的热电性	164
习题	169
第5章 材料的光学性能	170
5.1 光传播的基本理论	170
5.2 光的反射和折射	174
5.3 光的吸收和色散	180
5.4 光的散射	187
5.5 材料的发光	192

习题.....	201
第 6 章 材料的磁学性能.....	203
6.1 磁学基本量及磁性分类	203
6.2 铁磁性和亚铁磁性材料的特性	211
6.3 磁性材料的自发磁化和技术磁化	217
6.4 铁磁体的动态特性	237
习题.....	245
第 7 章 材料的弹性与内耗.....	247
7.1 材料的弹性	247
7.2 材料的滞弹性	263
7.3 内耗及其产生机理	268
习题.....	278
参考文献.....	280

第1章 材料物理基础知识

各种材料在宏观上所表现出来的诸如电、光、磁、热等各种物理性能,与材料微观上原子间的键合形式、晶体结构以及电子的能量状态有关。人们通过各种实验手段获得材料的物理性能参数,借助微观的分析方法,可将宏观的信息与微观的机理建立联系,从而明确材料各种物理性能产生的原因和机理。因此,了解与材料微观机理方面有关的基础知识是进行材料物理性能分析的基础。

本章将围绕与材料相关的量子理论基础知识展开论述,重点介绍用于描述固体中电子能量结构和状态的相关物理概念。这些基本概念和内容将是后续讨论材料某一具体物理性能特征的基础,对理解和解释材料的宏观物理性能是必不可少的。

1.1 量子力学基础

量子力学是基于对微观粒子行为的描述而建立起来的。经典力学用于处理宏观物体运动的理论则是量子力学的一个成功近似。若用经典力学的相关方法描述微观粒子,往往得出错误的结果。因而,微观粒子运动的特殊性使其运动规律与宏观物体有着本质的区别。

为了清楚地介绍与本书关联的微观粒子相关基础知识,本节将按照量子力学的建立过程,针对每个关键理论节点,循序渐进地引入相关量子力学基础理论,为后续材料物理性能理论知识的学习做准备。

1.1.1 微观粒子的运动特征

微观粒子运动特征的研究是以光学研究为起点的。以英国物理学家牛顿(Isaac Newton)为代表的微粒学说认为光是微粒流,从光源发生,在均匀介质中遵守力学规律做匀速运动,对于光的反射用弹性球的反跳来解释,对于光的折射则用介质的吸引来阐释。另外,牛顿还对光的色散、衍射等现象也给出解释,尽管有些解释十分牵强,尤其是对光的衍射、色散、干涉的解释。荷兰物理学家惠更斯(Christiann Huygens)则是光学波动学说的代表。他从波阵面的观点出发,认为将光振动看作在一种特殊介质——“以太(ether)”中传播的弹性脉动,而“以太”这种介质充满了宇宙的全部空间,这便是著名的惠更斯原理。在惠更斯原理中,他未提出波长的概念,因而对光直线传播的解释十分勉强,而且无法解释偏振现象和光的色散现象。

牛顿为经典力学的建立做出了空前绝后的贡献,这就很容易使人们用经典力学中机械论的观点去理解光的本性;而惠更斯的波动学说尽管对光的干涉、衍射的解释比较完美,但其理论构架本身还很粗糙,在许多方面还不够完善。但由于牛顿在物理学界的泰斗地位,因而在19世纪长达100多年的时间里,微粒学说一直占据主导地位。值得一提的

是,牛顿并未从根本上否定波动学说,他曾多次提到光可能是一种振动并与声音相类比,他说当光投射到一个物体上时,可能会引起物体中以太粒子的振动,就好像投入水中的石块在水面激起波纹一样,并设想可能正是由于这种波引起了干涉现象。但总的来看,他仍对波动学说持否定态度。牛顿力学的统治地位直到 20 世纪初,随着量子力学的建立才被动摇。

1. 光的波粒二象性

量子力学是在众多物理学家的共同努力下建立起来的,其理论的建立是从与光相关的研究开始的。19 世纪末之前,光的干涉和衍射现象以及光的电磁理论从实验和理论上都肯定了光的波动性。但黑体辐射(black-body radiation)和光电效应(photoelectric effect)等现象揭示了光波动性的局限性。

针对黑体辐射这一问题,1900 年,德国物理学家普朗克(Max K. E. L. Planck)首次引入了量子(quantum)的概念。普朗克假定认为,黑体是以能量为单位不连续地发射和吸收一定频率的辐射,而不是经典理论所认为的可以连续地发射和吸收辐射能量。这一结果严重背离了经典物理学包括能量在内的物理量都是连续的原则。普朗克的量子概念完全脱离了经典物理,是一场自然科学的革命。

光电效应的发现是物理学中一个重要而奇妙的现象。在高于某特定频率的电磁波照射下,某些物质内部的电子(electron)会因光的照射激发出来形成电流。这一光照射引起物质电性质发生变化的光致电的现象被统称为光电效应,如图 1.1 所示。针对光电效应这一问题,1905 年,美国物理学家爱因斯坦(Albert Einstein)引进光子(photon)的概念,并给出了光子的能量、动量与辐射的频率和波长的关系,成功地解释了光电效应。其后,他又提出固体的振动能量也是量子化的,从而解释了低温下固体比热问题。这一研究使物理学家对光的量子性质有了更加深入的了解,并对波粒二象性概念的提出有重大影响。



图 1.1 光电效应示意图

爱因斯坦关于光电效应的解释,首次肯定了光具有波粒二象性,同时建立了光子的能量与频率、动量与波长之间的关系,表示如下:

$$E = h\nu \quad (1.1)$$

$$p = \frac{h}{\lambda} \quad (1.2)$$

式中 E ——能量;

ν ——频率;

p ——动量;

λ ——波长;

h ——普朗克常量,其数值为 $6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ 。这里需要说明的是,式(1.1)和式(1.2)等号左边的物理量 E 和 p 表示了光所具有的

粒子性,而右边的物理量 γ 和 λ 则表示了光所具有的波动性。粒子性和波动性通过这个微小的普朗克常量 h 联系起来,体现出光同时具有粒子性和波动性两种性质,因而是波粒二象性(wave-particle duality)的统一。

2. 德布罗意关系

在光波粒二象性的启示下,1924年法国物理学家德布罗意(de Broglie)大胆提出一个假设,认为“二象性”并不只限于光而具有普遍意义,即一切微观粒子都具有波粒二象性。这一假设认为,具有确定能量 E 和确定动量 p 的自由粒子,相当于频率为 γ 和波长为 λ 的平面波,二者之间的关系如同光子与光波的关系一样,也满足式(1.1)和式(1.2)的关系。德布罗意假设把实物粒子的波动性和粒子性联系起来,称为德布罗意波或物质波,其波长 λ 称为德布罗意波长。

在量子力学中,德布罗意关系还常以式(1.3)和式(1.4)的形式出现:

$$E = h\gamma = \hbar\omega \quad (1.3)$$

$$p = \frac{h}{\lambda} = \hbar k \quad (1.4)$$

式中 $\hbar$ ——约化普朗克常量(reduced planck constant),又称合理化普朗克常数,满足

关系: $\hbar = \frac{h}{2\pi}$,其数值为 $1.054\,5 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$,是量子力学中常用的符号,为纪念英国理论物理学家保罗·狄拉克(Paul Adrien Maurice Dirac),有时也称为狄拉克常数(Dirac Constant);

ω ——角频率,与频率 γ 之间满足关系: $\omega = 2\pi\gamma$;

k ——波矢(wave vector),其数值大小称为波数(wave number),与波长 λ 之间满

足关系: $k = \frac{2\pi}{\lambda}$,表示距离 2π 范围内波的个数。

对于质量为 m ,运动速度为 v 的粒子,其动量满足关系: $p = mv$ 。将该动量关系代入式(1.4)后,德布罗意波长 λ 可表示为

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} \quad (1.5)$$

由式(1.5)可计算出目标粒子的德布罗意波长。可以通过一个例子,分别计算宏观物体与微观物体的德布罗意波长,进而比较经典理论和量子理论的差别。

对宏观物体而言,例如,一个质量为 0.02 kg 、运动速度为 500 m/s 的子弹,根据式(1.5),其德布罗意波长 λ 为

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}}{0.02 \text{ kg} \times 500 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}} = 6.626 \times 10^{-35} \text{ m}$$

上述结果说明,对于宏观物体来说,其物质波波长的数量级只有 10^{-35} m ,通常观察不到波动性,因而波动性可以忽略不计。所以,宏观物体的运动特征用经典力学来处理是合适的。

对微观物体而言,例如,一个质量 m 为 $9.1 \times 10^{-31} \text{ kg}$ 的电子,被 U 伏的电势差加速后,具有的动能 E 为 eU 电子伏。其中,动能 E 满足 $E = \frac{1}{2}mv^2$; e 为电子的带电量,其数值为

$1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$ 。如果该电子经 100 V 电压加速后,其德布罗意波长 λ 可按下式计算得到:

$$\begin{aligned}\lambda &= \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} = \frac{h}{\sqrt{2mE}} = \frac{h}{\sqrt{2meU}} \\ &= \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}}{\sqrt{2 \times 9.1 \times 10^{-31} \text{ kg} \times 1.602 \times 10^{-19} \text{ C} \times 100 \text{ V}}} \\ &\approx 1.22 \times 10^{-10} \text{ m}\end{aligned}$$

虽然这一计算所得的波长仍很短,但其 10^{-10} m 的数量级已经与 X 射线波长相当。对微观粒子而言,这一数量级的波长足以使这一微小粒子的波动性在一定条件下体现出来。因此,像电子这样的微观粒子运动状态,通常不能用经典力学处理,而要用量子力学处理。

3. 德布罗意关系的典型验证实验 —— 电子衍射实验

德布罗意的物质波虽然以假设的形式提出,但这一假设随后即被实验所证实。其中,最著名的就是 1927 年美国物理学家戴维森 (Clinton Joseph Davission) 和革末 (Laster Halbert Germer) 合作完成的电子束在镍单晶上的散射实验,以及英国物理学家汤姆孙 (George Paget Thomson) 在多晶体上完成的电子衍射实验。戴维森—革末实验是将样品从晶体生长的单晶镍切割下来的,经过研磨并腐蚀后,取晶体点阵最为密集的方向 (111) 面正对电子束,记录不同加速电压下,电子束最大值所在的散射角数值,从而发现了散射束强度随空间分布的不连续性,即晶体对电子的衍射现象。这一结果与德布罗意公式计算的结果基本相符。图 1.2 是戴维森—革末电子衍射实验中低能电子束以不同方向射向镍晶体 (111) 面造成电子散射的示意图。几乎与此同时,汤姆孙采用高能电子束透过金、铝、铂等金属多晶体薄膜为光栅的电子衍射实验时,在底片上也获得了透射电子衍射图样。图 1.3 为汤姆孙电子衍射实验示意图,图 1.4 为铝的电子衍射图样。由该实验所得的电子波波长与德布罗意关系计算结果相符合。这些电子衍射现象的发现证实了德布罗意提出的电子具有波动性这种设想的正确性,并奠定了现代量子物理学的实验基础。随后发现质子、中子、原子和分子等微观粒子都有衍射现象,并且都符合德布罗意关系式,这说明波粒二象性是微观世界的普遍现象。

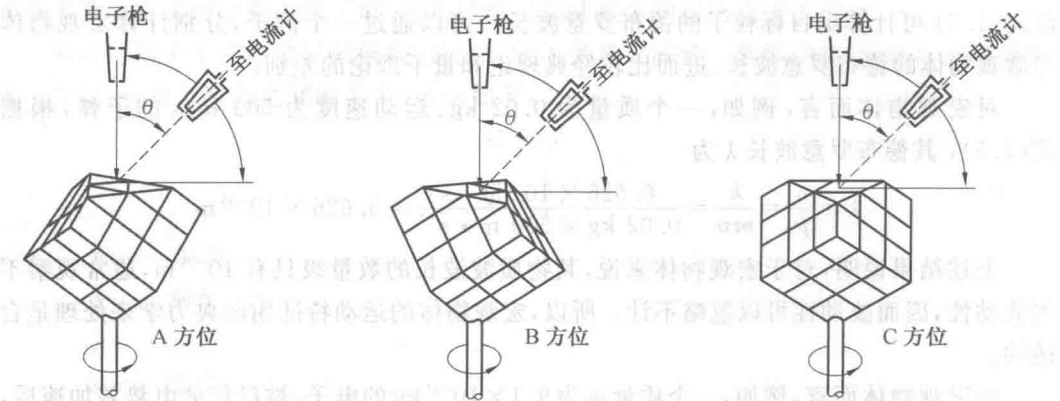


图 1.2 戴维森—革末电子衍射实验中低能电子束以不同方向射向镍晶体 (111) 面造成电子散射

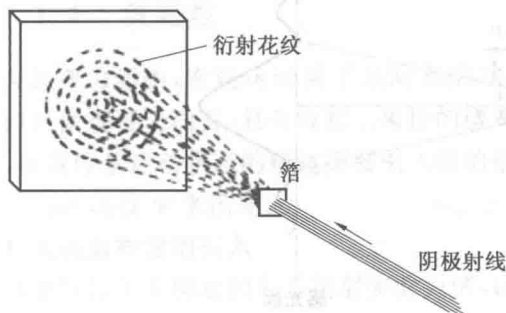


图 1.3 汤姆孙电子衍射实验示意图

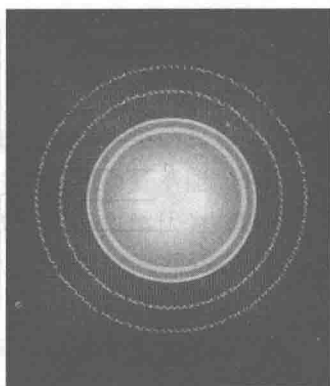


图 1.4 铝的电子衍射图样

4. 海森堡测不准原理

波粒二象性是微观粒子的重要特性,是区别于宏观物体运动规律的根本原因。也就是说,当描述微观粒子的运动状态时,波粒二象性在微观粒子上同时起作用,将造成微观粒子与宏观物体不同的运动规律。

对我们所熟知的宏观物体而言,基于经典力学的概念,一个物体或质点在任意时刻 t ,其坐标和速度将同时具有确定值。为简化描述,这里只考虑一维 x 方向上的某一质量为 m 的质点。在任意时刻 t ,该质点的坐标 x 和速度 v 同时具有确定值。其动量 p 满足 $p = mv$,所以 t 时刻该质点的坐标 x 和动量 p 同时具有确定值。在此基础上,可以认为经间隔 dx 之后,质点的位置可以表示为

$$x + dx = x + \frac{dx}{dt} dt = x + \frac{p}{m} dt \quad (1.6)$$

式(1.6)说明,质点在某一时刻后的位置是可以确定的,这样可以得出质点的运动轨迹。

与宏观物体不同,由于电子等微观粒子具有波粒二象性,其坐标和动量则不能同时具有确定值。针对这一难以理解的问题,下面以电子束通过狭缝的衍射实验进行形象地说明。图 1.5 为通过狭缝的电子衍射实验的示意图。该实验是将一条带有狭缝的隔板平行于 x 轴放置,狭缝的宽度为 d ,隔板后的一段距离放置一感光板。一束电子以动量 p 沿 y 轴方向运动。电子束通过狭缝后,将在感光板上产生衍射花样。感光板上的衍射强度分布如图 1.5 所示。峰值越高,代表衍射强度越大,电子越多地落在峰值范围内。从实验结果来看,衍射强度的主峰位于感光板正对着狭缝方向的不大范围内。图中的衍射角 α 为衍射强度主峰偏离入射 y 方向的角度,表示电子通过狭缝后的偏离程度。这是由于衍射使电子的运动方向发生了变化,也就是电子的动量发生了变化。正是由于存在电子衍射后运动方向的变化,才造成感光板在不同位置具有不同的衍射强度。衍射实验结果表明,电子束通过狭缝的宽度 d 越小,衍射角 α 越大,产生的衍射主峰范围越大,即电子运动方向的变化范围 p (动量)越大。其中,电子位置的不确定范围 Δx 就是狭缝宽度 d ;动量的不确定范围 Δp 就是电子运动方向的变化范围。也就是说,狭缝 d 越小,电子通过狭缝时的位置确定性越高;但随后该电子落在感光板上可能的位置范围越大,即电子运动方向偏离入射方向的可能性越大。这一实验结果说明,电子位置测得越精确,则电子的动量就测定得越不精确。

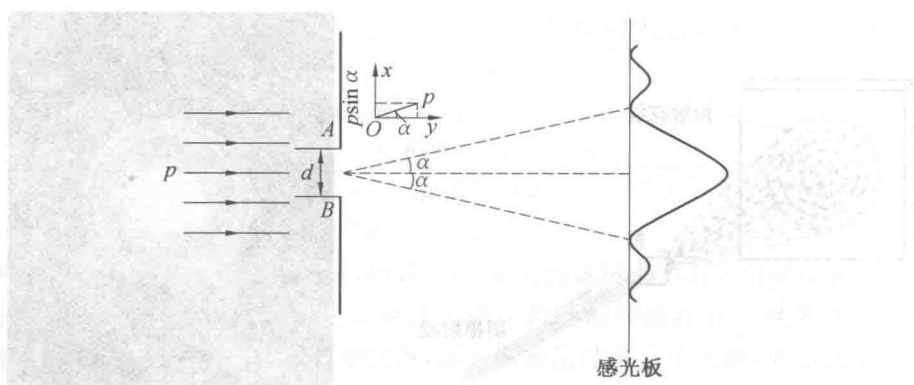


图 1.5 通过狭缝的电子衍射实验

针对这一问题,德国物理学家沃纳·海森堡(Werner Karl Heisenberg)在1927年提出了深具影响力的“测不准原理(uncertainty principle)”,奠定了从物理学上解释量子力学的基础。海森堡测不准原理表明:一个微观粒子的位置和动量不可能同时具有确定的数值,其中一个量越确定,另一个量的不确定程度就越大。也就是说,测量1个粒子的位置不确定范围是 $\Delta\delta$,那么同时测得的动量也有1个不确定范围 Δp ,并且 $\Delta\delta$ 和 Δp 的乘积总是大于一定的数值,即满足

$$\Delta\delta \cdot \Delta p \geq \frac{\hbar}{2} \quad (1.7)$$

测不准关系表明:具有波动性的粒子,位置和动量不能同时具有精确值。类似的不确定性关系式也存在于能量和时间、角动量和角度等物理量之间。

值得注意的是,测不准原理不仅适用于微观粒子,同样也适用于宏观物体。下面通过一个例子对此进行说明。

例如,一个质量为0.02 kg,运动速度为500 m/s的子弹,如果速度测量准确到运动速度的十万分之一,则其位置的不确定程度 $\Delta\delta$ 为

$$\Delta\delta = \frac{\hbar}{2m \cdot \Delta v} = \frac{1.05 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}}{2 \times 0.02 \text{ kg} \times 500 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} \times 10^{-5}} = 5.3 \times 10^{-31} \text{ m}$$

对于电子(质量为 $9.1 \times 10^{-31} \text{ kg}$)来说,以同样的速度和速度测量精度引起的位置不确定程度 $\Delta\delta$ 为

$$\Delta\delta = \frac{\hbar}{2m \cdot \Delta v} = \frac{1.05 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}}{2 \times 9.1 \times 10^{-31} \text{ kg} \times 500 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} \times 10^{-5}} = 1.2 \times 10^{-2} \text{ m}$$

上述计算结果说明,对于宏观物体来说,在子弹的速度具有高度精确性的同时,其位置测量同样具有高度的精确度,其数量级达到 10^{-31} m 。这一不确定性对宏观物体而言可以忽略不计。但对于微观粒子而言,以相同精度的速度测量精度则引起很高的位置不确定性。数量级为 10^{-2} m 的位置测量精度,远大于微观粒子(如电子、原子或分子)的自身尺寸,即不可能同时精确测量其位置和动量。这一不确定性对微观粒子而言是不可忽略的。

测不准原理限制了经典力学的适用范围。当不确定关系施加的限制可以忽略时,则可以用经典理论来研究粒子的运动;当不确定关系施加的限制不可以忽略时,那只能用量

子理论来处理问题。

1.1.2 波函数

在经典力学中,宏观运动粒子某时刻的状态可用此时刻粒子的坐标和动量精确确定。但对微观粒子而言,具有波粒二象性的微观粒子的坐标和动量不能同时具有确定值,因此,微观体系运动状态的描述需要引入新的描述方式。量子力学认为,微观体系的运动状态可用波函数 Ψ 来描述。

1. 波函数概念的引入

这里以图 1.5 所示的电子衍射实验为例,讨论波函数概念的引入。

在电子衍射实验中,当以一束强度较大的电子束射向光栅时,单位时间内大量电子通过狭缝,感光板上很快出现了衍射花纹图样。当降低入射电子流的强度时,使电子一个一个通过狭缝,最初感光板上只能出现一个个无规则的电子撞击的孤立斑点,如图 1.6(a) 所示,这显示了电子的粒子性。随着实验时间的延长,感光板上的斑点增多,并逐渐显示出规律性。最后得到的衍射图样和用强电子束衍射的结果一样,如图 1.6(b) 所示。衍射现象是波动性的特征,这显示了电子的波动性。逐个通过狭缝的电子在感光板上形成的衍射图样与大量电子同时通过狭缝形成的衍射图样相同,说明电子衍射不是大量电子相互作用的结果。这两个实验证明,电子的波动性是许多电子在同一实验中的统计结果,或者是一个电子在许多相同实验中的统计结果。

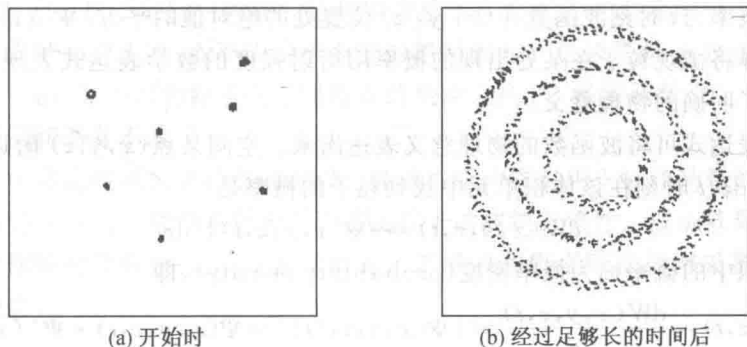


图 1.6 慢速电子衍射实验结果

由电子衍射实验的结果分析可知,感光板上衍射强度大,该处的电子出现数目多;衍射强度小,该处的电子出现数目少。而某处电子出现数目多,则电子在该处出现的概率大;电子出现数目少,则电子在该处出现的概率小。因此,电子的波动性是和微观粒子在某处出现的统计规律性(即电子在该处的出现概率)联系在一起的。如果统一电子的波和粒子的概念,则电子的波动性是许多电子在同一实验中的统计结果,或一个电子在许多相同实验中的统计结果。所以,某一时刻、某位置电子的衍射强度和电子在该处出现的概率具有一定的联系。

微观粒子(如电子)的波粒二象性决定其不可能用经典力学的方式描述其运动特征。从上述分析中,可以隐约感觉到,微观粒子在某处出现的概率和粒子在该处的衍射强度间存在一定的联系。如果用描述微观粒子衍射强度的方式描述其在某处出现的概率,

则可采用一种新的方式,建立微观粒子运动特征的描述方法。这种描述方法与经典力学关注某一质点在某一时刻具有什么样的运动状态的描述方法不同,该方法关注的是大量相同粒子在某一时刻某一位置出现的概率。这一出现概率的高低可从该位置处粒子衍射强度的大小得知。也就是说,衍射强度大,粒子出现概率高;衍射强度小,粒子出现概率低。如此,可用微观粒子衍射强度的数学表达方式描述粒子在该处出现的概率大小。这种用衍射强度描述概率大小的方法,将微观粒子的波动性和粒子性建立了统一,从而对微观粒子的波粒二象性形成了清晰的物理图像。微观粒子在空间各处出现的概率反映了大量电子的运动服从一种统计规律。这种由大量单个微观粒子集中反映出的规律,并没有确认每个微观粒子在某时刻必定在哪里出现,而是反映出微观粒子可能在哪里出现,即衍射强度大的地方,粒子出现的概率高;衍射强度小的地方,粒子出现的概率低。

接下来的问题就是,如何用衍射强度的数学表达方式来描述微观粒子出现的概率。事实证明,微观粒子某时刻在某处德布罗意波(也就是物质波)的强度与粒子在该处出现的概率成正比,这就是德布罗意波的统计解释。在量子力学中,用来描述微观粒子的德布罗意波的函数就是波函数(wave function)。

2. 波函数的数学表述

根据波动力学,波函数 $\Psi(x, y, z, t)$ 是描写微观粒子状态的时间 t 与坐标 (x, y, z) 的函数。衍射花样的强度分布可用波函数绝对值的平方 $|\Psi(x, y, z, t)|^2$ 表示。在此基础上,德国物理学家波恩(Max Born)提出了波函数的统计解释: t 时刻在空间 (x, y, z) 位置处找到粒子的概率与 t 时刻波函数在 (x, y, z) 位置处的绝对值的平方 $|\Psi(x, y, z, t)|^2$ 成正比。这一解释将微观粒子在某处出现的概率用衍射强度的数学表达式表现出来,从而为波函数赋予了明确的物理意义。

用数学表达式可将波函数的物理意义表达出来。空间某点 (x, y, z) 附近小体积单元为 $d\tau = dx dy dz$, t 时刻在该体积单元中找到粒子的概率是

$$dW(x, y, z, t) = |\Psi(x, y, z, t)|^2 d\tau \quad (1.8)$$

单位体积中的概率称为概率密度(probability density),即

$$w(x, y, z, t) = \frac{dW(x, y, z, t)}{d\tau} = |\Psi(x, y, z, t)|^2 = \Psi(x, y, z, t) \cdot \Psi^*(x, y, z, t) \quad (1.9)$$

式中 $\Psi^*(x, y, z, t)$ —— $\Psi(x, y, z, t)$ 的共轭复数(conjugate complex number);

$|\Psi(x, y, z, t)|^2$ —— 概率密度,代表粒子在时空中的概率密度分布。

下面用一个最简单的自由粒子的例子来建立波函数的直观表达。自由粒子是不受外力作用的粒子,其能量 E 和动量 p 是不随时间 t 变化的常量。根据德布罗意关系,如式(1.3)和式(1.4)所示,相应的自由粒子的波的角频率 $\omega = \frac{E}{\hbar}$ 和波矢 $k = \frac{p}{\hbar}$ 均是常量。为简便起见,将空间坐标 (x, y, z) 由矢量 $\mathbf{r}$ 代表。由波动力学可知,这样的波是单色平面波,这一平面波的波函数可表示为

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = A e^{i(k\mathbf{r} - \omega t)} = A e^{\frac{i}{\hbar}(p\mathbf{r} - Et)} \quad (1.10)$$

式中 A —— 函数 $\Psi(\mathbf{r}, t)$ 的振幅;

i ——虚数单位, $i = \sqrt{-1}$ 。

式(1.10) 是描述自由粒子状态的波函数,它是时间 t 和坐标 $\mathbf{r}$ 的复函数。

由上述概率密度的表述可知,波函数绝对值的平方 $|\Psi(x, y, z, t)|^2$ 即为概率密度,表示粒子出现的概率。式(1.10) 波函数绝对值的平方 $|\Psi(x, y, z, t)|^2$ 由于共轭复数的关系,实际等于波函数振幅 A 的平方。在量子力学中,物质波不代表任何实在的物理量的波动,它是借助于物理学有关波动学中波的描述方式表达粒子出现的概率,即用波的振幅的平方 $|\Psi(x, y, z, t)|^2$ 表示粒子于 t 时刻在 (x, y, z) 处的单位体积中出现的概率。因此,物质波乃是概率波。

波函数用于描述微观粒子状态时,由于 $|\Psi(x, y, z, t)|^2$ 表示粒子于 t 时刻在 (x, y, z) 处的单位体积中出现的概率,因此波函数应该满足一定的条件。第一,波函数必须满足“单值、有限、连续”的条件,称为波函数的标准条件。这是由于粒子在某一个时刻 t 、在空间某点 (x, y, z) 上出现的概率应该是唯一的、有限的,所以波函数必须是单值的、有限的;又因为粒子在空间的概率分布不会发生突变,所以波函数还必须是连续的。也就是说,波函数必须连续可微,且一阶导数也连续可微。第二,由于粒子必定要在空间中的某一点出现,所以,任意时刻在整个空间发现粒子的总概率应为 1,这称为波函数的归一化条件,即

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\Psi(x, y, z, t)|^2 d\tau = 1 \quad (1.11)$$

量子力学中的波函数还具有一个独特的性质,即波函数 Ψ 与波函数 $\Psi' = c \cdot \Psi$ (c 为任意常数) 所描写的是粒子的同一状态。这是因为粒子在空间各点出现的概率只决定于波函数在空间各点的相对强度,而不决定于强度的绝对大小。如果把波函数在空间各点的振幅同时增大一倍,并不影响粒子在空间各点的概率。所以,将波函数乘上一个常数后,所描写的粒子的状态并不改变。

量子力学中描述微观粒子状态的方式与经典力学中同时用坐标和动量的确定值来描述质点的状态完全不同。这种差别来源于微观粒子的波粒二象性。波函数概念的形成是量子力学完全摆脱经典观念、走向成熟的标志。波函数和概率密度是构成量子力学理论的最基本的概念。

1.1.3 薛定谔方程

量子力学中最核心的问题就是要解决这两个问题:① 在各种情况下,找出描述系统的各种可能的波函数;② 波函数如何随时间演化。微观粒子某一时刻所具有的量子状态可用波函数完全描述。而要知道波函数随时间和空间的变化规律,则需要用薛定谔方程(Schrödinger equation) 进行描述。薛定谔方程是由奥地利物理学家薛定谔(Erwin Schrödinger) 在 1926 年提出的有关量子力学中的一个基本方程,是量子力学的基本假设之一,其正确性只能靠实验来检验。该方程反映了描述微观粒子的状态随时间变化的规律,它在量子力学中的地位相当于牛顿定律对于经典力学一样。图 1.7 形象地给出了经典力学和量子力学关于研究对象的状态和运动方程所采用的描述方式。

1. 薛定谔方程的引入

经典力学和量子力学都可描述研究对象的状态和运动方程,这两者间的对应关系,说

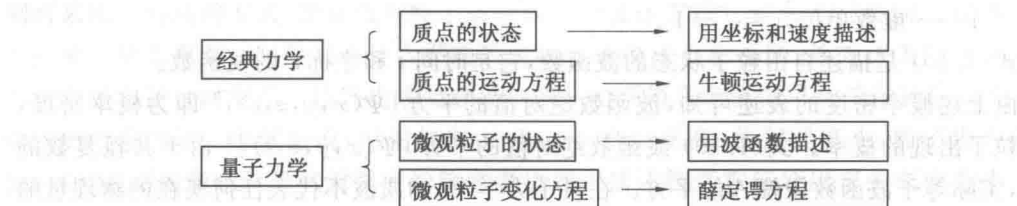


图 1.7 经典力学和量子力学关于研究对象的状态和运动方程所采用的描述方式

明薛定谔方程在量子力学中的地位与牛顿运动方程在经典力学中的地位相仿。在引入薛定谔方程之前,先回顾一下经典粒子运动方程,看是否能得到启发。

对经典力学而言,经典粒子在 $t=t_0$ 时刻,初态是 $\mathbf{r}_0$ 时的运动状态为

$$\mathbf{p}_0 = m \frac{d\mathbf{r}}{dt} \Big|_{t=t_0} \quad (1.12)$$

粒子满足牛顿运动方程,即

$$\mathbf{F} = m \frac{d^2 \mathbf{r}}{dt^2} \quad (1.13)$$

从上述两个公式可以看出,经典粒子某一时刻的运动状态是坐标 $\mathbf{r}$ 及其对时间 t 的一阶导数,而牛顿运动方程是坐标 $\mathbf{r}$ 对时间 t 的二阶微分方程。也就是说,如果已知经典粒子的初始条件 t_0 和 $\mathbf{r}_0$,求解牛顿运动方程后所得的解,即为粒子在以后任何时刻 t 时的状态 $\mathbf{r}$ 和 $\mathbf{p}$ 。

对量子力学而言,以自由粒子的波函数为例,介绍薛定谔方程建立的思路,然后再推广到普遍的薛定谔方程。

如前所述,对自由粒子(不受外力作用的粒子)来说, E 和 p 是不随时间 t 变化的常量,由波动学可知,这样的波是平面波,其波函数满足式(1.10)。此处只考虑一维方向(如 x 方向)传播的平面波,则其波函数可简化为

$$\Psi(x, t) = A e^{i(kx - \omega t)} = A e^{\frac{i}{\hbar}(px - Et)} \quad (1.14)$$

该式表示一个动量为 p 、能量为 E 的自由粒子沿 x 方向运动的波函数。

波函数是薛定谔方程的解。现已知自由粒子的波函数如式(1.14),下面对该式做相应变换,从而建立自由粒子的薛定谔方程。

首先,对式(1.14)的时间分量求偏导,则

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} E \Psi \quad (1.15)$$

其次,对坐标 x 求二次偏导,则

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = -\frac{p^2}{\hbar^2} \Psi \quad (1.16)$$

自由粒子的动量 p 和能量 E (仅为动能) 之间满足关系:

$$E = \frac{p^2}{2m} \quad (1.17)$$

结合式(1.15) ~ 式(1.17) 可得到一维条件下自由粒子的薛定谔方程:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} \quad (1.18)$$