

材料物理性能

田 蔚 编著

北京航空航天大学出版社

内 容 简 介

本书共分7章。第1章简明地论述了固体中的电子能量结构和状态,为没有学过固体物理的读者提供一些基础知识。其余各章集中介绍了材料的电、介电、光、热、磁、弹性和内耗(阻尼)性能及其发展,阐述了各种性能的重要原理及微观机制、各种材料成分、组织结构与性能关系及主要制约规律。介绍了表征物理性能主要参量的重要测试方法及其在材料科学与工程中的应用。列举了与各种物理性能相关的重要功能材料。本书每章都有复习题(含计算题)和小结。其特色是把金属材料、陶瓷材料与高聚物材料的物理性能做了扼要的对比,以利于读者掌握材料物理性能的一般规律和特殊性。本书最后以附录形式概述了核技术中的材料原子环境的三种研究方法。

本书可供大学材料科学与工程专业本科生或低年级硕士生选作教材或参考书,也可作为材料科学与工程领域的大专院校教师和科技工作者的参考资料。

图书在版编目(CIP)数据

材料物理性能/田蔚编著.—北京:北京航空航天大学出版社,2001.8

ISBN 7-81077-068-3

材... .田... 材料 物理性能
.TB303

中国版本图书馆CIP数据核字(2001)第047041号

材料物理性能

田 蔚 编著

责任编辑 刘宝俊

责任校对 陈 坤

*

北京航空航天大学出版社出版发行

北京市海淀区学院路37号(100083) 发行部电话:82317024 传真:82328026

<http://www.buaapress.com.cn>

E-mail: pressell@publica.bj.cninfo.net

北京宏文印刷厂印装 各地书店经销

*

开本:787×1092 1/16 印张:24 字数:641千字

2001年8月第1版 2001年8月第1次印刷 印数:2000册

ISBN 7-81077-068-3 TB·002 定价:28.00元

编者的话

根据高等教育要适应社会主义市场经济发展的需要和扩大专业面向的精神,以及执行北京航空航天大学 2000 年版教学计划的需要,作者编写了《材料物理性能》教材。这本书是在原《金属物理性能》教材基础上改编而成的。除把相应物理性能的载体扩大到无机非金属材料、个别聚合物外,还增加了两部分新内容:第 3 章材料的介电性能和第 4 章材料的光学性能。这些内容在高技术领域,特别是信息工程方面是绝对需要的,具有重要地位。

作为教材,除每章附有复习题外,本书各章增加了小结,意在指出本章主要内容,学习应注意的要点,特别是在小结中指出相应物理性能在高聚物材料中所具有的特殊性,以便为读者提供对金属材料、无机非金属材料、高聚物材料进行比较的空间,增加对物理性能规律普遍性和特殊性的认识。

书中带有 * 的节次可不讲授,视学生接受水平和学时数而定。

本书经王润教授认真审阅,提出不少宝贵意见;在编写过程中参考了已经出版的教材、参考书和论文,在此编者向王润教授和被引用参考文献的作者表示衷心感谢。

由于本人学识所限,加之赶时间,内容方面定有不妥,甚至错误之处,敬请读者批评指正。

田 蔚

2000 年 12 月 18 日

目 录

绪 言

第 1 章 固体中电子能量结构和状态

1.1 电子的波动性	(4)
1.1.1 微观粒子的波粒二象性	(4)
1.1.2 波函数	(5)
1.1.3 薛定谔(Schrödinger)方程	(6)
1.1.4 霍尔效应	(8)
1.2 金属的费密(Fermi)-索末菲(Sommerfel)电子理论	(9)
1.2.1 金属中自由电子的能级	(9)
1.2.2 自由电子的能级密度	(12)
1.2.3 自由电子按能级分布	(14)
1.3 晶体能带理论知识概述	(15)
1.3.1 周期势场中的传导电子	(16)
1.3.2 K 空间的等能线和等能面	(18)
1.3.3 准自由电子近似电子能级密度	(21)
1.3.4 能带和原子能级	(21)
1.4 晶体能带理论应用举例	(22)
1.4.1 导体、绝缘体、半导体的能带结构	(22)
1.4.2 能带理论对金属一些性质差异的解释	(24)
* 1.4.3 理解正霍尔系数的意义	(25)
* 1.5 非晶态金属、半导体的电子状态	(27)
1.5.1 非晶态金属、半导体及其特点	(27)
1.5.2 电子状态	(27)
本章小结	(29)
复习题	(29)

第 2 章 材料的电性能

2.1 引 言	(30)
2.2 电子类载流子导电	(32)
2.2.1 金属导电机制	(32)
2.2.2 电阻率与温度的关系	(33)
2.2.3 电阻率与压力的关系	(34)
2.2.4 冷加工和缺陷对电阻率的影响	(35)
* 2.2.5 电阻率的尺寸效应	(38)
* 2.2.6 电阻率的各向异性	(39)
2.2.7 固溶体的电阻率	(39)
* 2.2.8 化合物、中间相、多相合金的电阻率	(42)

2.3	离子类载流子导电	(43)
2.3.1	离子电导理论	(43)
2.3.2	离子电导与扩散	(46)
2.3.3	离子导电的影响因素	(47)
2.3.4	快离子导体	(48)
2.4	半导体	(51)
2.4.1	本征半导体	(51)
2.4.2	杂质半导体	(54)
2.4.3	导电性和载流子迁移率	(57)
* 2.4.4	少数载流子的行为	(58)
* 2.4.5	半导体接触	(60)
2.5	超导体	(64)
2.5.1	概 述	(64)
2.5.2	超导态特性和超导体的三个性能指标	(66)
2.5.3	超导体的应用	(69)
* 2.6	电导功能材料	(70)
2.6.1	导电材料	(70)
2.6.2	电阻材料	(71)
2.6.3	电触点材料	(74)
2.7	电性能测量及其应用举例	(75)
2.7.1	双电桥和电位差计测量方法	(75)
2.7.2	直流四探针法	(76)
2.7.3	电阻法分析应用举例	(78)
	本章小结	(80)
	复习题	(81)
第3章	材料的介电性能	
3.1	电介质及其极化	(83)
3.1.1	平板电容器及其电介质	(83)
3.1.2	极化相关物理量	(84)
3.1.3	电介质极化的机制	(85)
3.1.4	宏观极化强度与微观极化率的关系	(89)
3.2	交变电场下的电介质	(90)
3.2.1	复介电常数和介质损耗	(90)
3.2.2	电介质弛豫和频率响应	(92)
3.2.3	介电损耗分析	(94)
3.3	电介质在电场中的破坏	(95)
3.3.1	介电强度(介电击穿强度)	(95)
* 3.3.2	本征击穿机制	(96)
* 3.3.3	热击穿机制	(97)

* 3.3.4	雪崩式击穿机制	(98)
3.3.5	影响无机材料击穿强度的各种因素	(98)
3.4	压电性和热释电性	(100)
3.4.1	压电性 (piezoelectricity)	(100)
3.4.2	热释电性*	(107)
3.5	铁电性 (ferroelectricity)	(108)
3.5.1	铁电体、电畴	(108)
3.5.2	铁电体的起源与晶体结构	(110)
* 3.5.3	铁电体的临界性质	(112)
3.5.4	压电、铁电材料及其应用	(114)
3.6	介电测量简介	(118)
3.6.1	电容率 (介电常数)、介电损耗、介电强度的测定	(118)
3.6.2	电滞回线的测量	(119)
3.6.3	压电性的测量	(119)
	本章小结	(120)
	复习题	(121)
第 4 章	材料的光学性能	
4.1	光和固体的相互作用	(122)
4.1.1	光的波粒二象性	(122)
4.1.2	光通过固体现象	(122)
4.1.3	材料的透射及其影响因素	(127)
* 4.2	材料的不透明性与半透明性	(134)
4.2.1	不透明性	(134)
4.2.2	半透明性	(137)
* 4.3	透明材料的颜色和着色原理	(138)
4.3.1	透明材料的颜色	(138)
4.3.2	无机非金属材料的着色	(139)
4.4	材料的发光	(140)
4.4.1	发光和热辐射	(140)
4.4.2	激 光	(142)
4.5	无机材料的红外光学性能	(151)
4.5.1	红外技术的起源和应用	(151)
4.5.2	红外透过材料	(152)
4.5.3	红外探测材料	(156)
4.5.4	热探测器材料	(159)
4.6	电 - 光效应、光折变效应、非线性光学效应	(161)
4.6.1	相关预备知识	(161)
4.6.2	电光效应	(164)
* 4.6.3	非线性光学效应	(165)

* 4.6.4	光折变效应(photorefractive effect)	(166)
* 4.6.5	材料及其相关应用	(167)
4.7	磁光效应和光导纤维	(171)
4.7.1	磁光效应及其应用	(171)
4.7.2	光导纤维(光纤)	(172)
本章小结		(179)
复习题		(179)
第5章 材料的热性能		
5.1	材料的热容	(181)
5.1.1	固体热容理论简介	(181)
5.1.2	金属和合金的热容	(184)
5.1.3	陶瓷材料的热容	(187)
5.1.4	相变对热容的影响	(188)
5.1.5	热分析	(189)
5.1.6	热分析应用	(194)
5.2	材料的热膨胀	(196)
5.2.1	热膨胀来自原子的非简谐振动	(196)
5.2.2	膨胀系数	(198)
5.2.3	影响热膨胀的因素	(201)
5.2.4	多晶体和复合材料的热膨胀	(204)
5.2.5	热膨胀测试方法及其应用	(208)
* 5.2.6	膨胀合金	(217)
5.3	材料的导热性	(219)
5.3.1	热传导宏观规律及其微观机制	(219)
5.3.2	金属的热传导	(220)
5.3.3	无机非金属材料的热传导	(224)
5.4	热电性(thermoelectricity)	(228)
5.4.1	热电效应	(228)
* 5.4.2	绝对热电势系数(ATP)	(229)
5.4.3	热电性的应用及热电材料	(230)
5.5	材料的热稳定性	(238)
5.5.1	热稳定性的表征	(238)
5.5.2	热应力	(238)
5.5.3	抗热冲击性能	(240)
5.6	材料热导率的测量方法	(244)
5.6.1	稳态测试	(244)
5.6.2	动态测试	(246)
本章小结		(247)
复习题		(247)

第 6 章 材料磁性能

6.1 磁学基本量及磁性分类	(249)
6.1.1 磁学基本量	(249)
6.1.2 物质的磁性分类	(250)
6.1.3 原子本征磁矩、抗磁性和顺磁性	(251)
6.2 铁磁性和亚铁磁性材料的特性	(253)
6.2.1 磁化曲线	(253)
6.2.2 磁滞回线	(254)
6.2.3 磁晶各向异性和各向异性能	(254)
6.2.4 铁磁体的形状各向异性及退磁能	(255)
6.2.5 磁致伸缩与磁弹性能	(256)
6.3 磁性材料的自发磁化和技术磁化	(257)
6.3.1 自发磁化理论	(258)
6.3.2 技术磁化理论	(262)
6.4 磁性材料的动态特性	(269)
6.4.1 交流磁化过程与交流回线	(269)
6.4.2 复数磁导率	(270)
6.4.3 交变磁场作用下的能量损耗	(271)
6.5 磁性材料	(275)
6.5.1 软磁材料	(275)
6.5.2 硬磁材料	(281)
6.6 信息存储磁性材料	(289)
6.6.1 磁感应(盘、带)记录系统	(290)
6.6.2 磁(致)电阻效应和磁头材料	(301)
6.6.3 磁光记录材料	(305)
6.7 磁性测量及其在材料科学与工程中的应用	(307)
6.7.1 材料的直流磁性测量	(307)
6.7.2 材料的交流(动态)磁性测量	(317)
本章小结	(319)
复习题	(319)

第 7 章 材料弹性与内耗(阻尼)性能

7.1 胡克定律及弹性的表征	(321)
7.1.1 广义胡克定律	(321)
7.1.2 弹性的表征	(324)
7.2 弹性与原子间结合力等物理量的关系	(325)
* 7.2.1 弹性模量的微观分析	(325)
7.2.2 弹性模量与其他物理量的关系	(326)
7.3 弹性模量的影响因素	(328)
7.3.1 温度的影响	(328)

7.3.2	相变对弹性模量的影响	(329)
7.3.3	固溶体的弹性模量	(329)
7.3.4	晶体结构的影响	(331)
7.4	弹性的铁磁性反常现象(ΔE 效应)	(333)
7.5	无机材料的弹性模量	(334)
7.5.1	多孔陶瓷材料的弹性模量	(334)
7.5.2	双相陶瓷的弹性模量	(335)
7.6	弹性模量的动态法测量	(336)
7.6.1	动态法测弹性模量的原理	(336)
7.6.2	悬挂法测弹性模量	(338)
7.6.3	超声波脉冲法	(339)
7.7	材料滞弹性和内耗	(340)
7.7.1	粘弹性和滞弹性	(340)
7.7.2	滞弹性	(340)
7.7.3	内耗概述	(343)
7.7.4	弛豫型内耗	(344)
7.7.5	内耗的表征(量度)	(346)
7.7.6	静滞后型内耗	(347)
7.8	内耗产生的机制	(347)
7.8.1	点阵中原子有序排列引起内耗	(347)
7.8.2	与位错有关的内耗	(348)
7.8.3	与晶界有关的内耗	(349)
* 7.8.4	磁弹性内耗	(350)
* 7.8.5	热弹性内耗	(351)
7.8.6	伪弹性和相变内耗	(351)
7.9	内耗测量方法与应用	(355)
7.9.1	测量方法	(355)
7.9.2	内耗应用举例	(356)
* 7.10	弹性合金和高阻尼合金	(359)
7.10.1	高弹性合金	(359)
7.10.2	恒弹性合金	(360)
7.10.3	阻尼减振材料	(360)
	本章小结	(361)
	复习题	(362)
* 附录		
附录一	正电子湮没技术	(363)
附录二	穆斯堡尔效应	(364)
附录三	核磁共振	(366)
	各章主要参考文献	

绪 言

顾名思义,《材料物理性能》把本书研究的内容及其载体表述得十分清楚。显然,各种物理性能的载体是包括金属材料、无机非金属材料、高聚物材料的“大”材料类。因为当今人类社会已进入信息时代,过去那种单一类材料很难满足社会工程对材料性能的需求,结果必然是材料向复合化、多功能化、低维化,甚至智能化方向发展。本书把金属和无机非金属材料(主要是人工晶体和陶瓷)作为物理性能的主要描述对象,并在每章小结中与高聚物相应的物理性能(简称物性)特点做了对比,以便为读者提供材料相应物性规律的全貌。

本课程研究的内容是材料的物理性能。物理性能的最初发展包括力学性能、热学性能、声学性能、光学性能、电学性能、磁学性能、辐照性能等,由于应用的广泛性,现已把力学性能(诸如韧性、强度、塑性等)从物性中独立出来,如同现在把力学从物理学中抽出并与之并列一样。本课程的情况也是如此。根据材料科学与工程专业的特点和教学大纲的安排,本教材中只初步介绍电、介电、光、热、磁、弹性和内耗的物理本质。这是本课程所涵盖的第一个内容。

第二,研究这些物理性能与材料的成分、结构、工艺过程的关系及其变化规律。物性是可以随材料的使用(或试验)环境变化的。这些环境包括温度、压力、电场、磁场、辐照、化学介质、力场等。本课程内容包括研究物性在这些条件下的稳定性及其变化过程。

第三,介绍了与物理性能相关的特殊材料,按现在人们的说法,它们都属于功能材料。因为人们侧重使用它们的物理性能,而不是力学性能(这一类材料通称结构材料)。例如,讲解材料的电性能时,在介绍离子导电理论之后,介绍了快离子导体;讲解材料的光性能时,在介绍激光之后介绍了激光晶体等。这种内容安排,使物理性能课更接近实际;反过来学习具体材料更加深了对物性规律性的认识。

第四,介绍与这些物性相关的测试技术与分析方法。物性总是要用参量来表征的,故总有一套定量测量的技术。本书介绍这些测量技术的测试原理、结果分析及其在材料科学与工程中的应用。例如,结合阐述热性能物理本质及其一般规律,介绍了热分析方法、膨胀分析法,从而了解了这些物性参量变化是怎样反映材料内部组织结构变化的。其他如磁性法、电位法(电阻法)等这些物性分析方法与材料的其他物理分析法如电镜、X光分析法一样,都是不可缺少的。可喜的是物性分析法总是定量分析的,微机的引入更使之自动化。最近发展起来的原子环境的物性分析方法是把核技术引入材料的研究中。这些技术包括正电子湮灭、核磁共振、穆斯堡尔效应等,由于篇幅所限,本书以附录形式予以简介。

研究材料物理性能的实际意义,可以从它研究的内容、载体以及与国民经济发展的相关性中得到确认。载体是材料,材料是国民经济发展的三大支柱之一,可见其重要性。纳米材料已成为21世纪发展的高技术之一。材料物理性能的研究可以为发展功能材料提供一些理论基础。

材料设计技术正在兴起。材料设计正是从原子、分子量级去组建材料,以达到人们要求的使用性能。要实现这一目标,除应具有合金热力学、界面、缺陷等理论外,还必须具有电子论方面的知识,因为功能材料的性能大部分是直接与电子组态和费密能相关的。根据对物性参量

的分析,可以把它们分为两类:一类是非组织敏感性能,如弹性模量、热膨胀系数、居里点等,它们主要决定于材料的成分,通常称为内禀特性;另一类是组织敏感性能,如内耗、电阻率、磁导率等,这些性能参量不只是与材料成分有关,而且更取决于材料的组织。我们的工作,一方面要掌握内禀特性的数据,同时还要认识组织敏感的物理性能参量与组织结构的关系,为合理制定生产工艺提供规律性的指导,在实践的基础上建立材料特性数据库。材料设计需要物理性能,材料物理性能的研究正是为实现材料设计提供这方面的基础。

国民经济发展和国防建设都需要建造大型机电设备和批量生产新的机电产品以及电子集成电路和器件,这些都要进行系统的可靠性分析和失效分析,以提高经济效益。材料物理性能正是为正确建立产品的可靠性分析模型(或者失效分析物理模型)提供必要的物理性能知识。

本课程一般安排是前接普通物理、化学、物理冶金、晶体学等,后续课是毕业论文实践。物性分析技术可直接应用于毕业论文的课题研究中。固体中的电子状态是这门课较难的部分,因为大多数人都缺少量子力学、理论物理的基础,因此难于接受。如果从材料科学特别是半导体材料和器件的发展来认识电子论的客观正确性,是可以接受电子论对宏观物性的解释和预测的。

把物性的变化规律和具体材料结合起来学习,易于认识不同环境条件下物性(使用性能)的实际应用。

物性分析方法在教材中做了一些介绍,但方法的应用是千变万化的,除了认真做好实验之外,重要的是按照生产或科研的实际来处理综合性的难题,以提高分析问题和解决问题的能力。

总之,材料物理性能涉及到材料科学和工程两部分内容。性能的物理本质部分告诉我们“为什么”,工艺-结构、性能及其测试分析技术告诉我们“如何做”,其载体和桥梁就是具体的功能材料。学习过程中把这两部分有机结合起来,有利于读者掌握材料物理性能这个领域的整体,有利于促进读者的积极思维和创造精神。

第 1 章 固体中电子能量结构和状态

材料物理性能强烈依赖于材料原子间的键合、晶体结构和电子能量结构与状态。已知原子间的键合类型有:金属键、离子键、共价键、分子键和氢键,它们存在的实体代表、结合能及主要特点,列于表 1 .1。晶体结构更是复杂,仅抽象出空间点阵,便有 14 种类型 (Bravais 点阵)。原子间键合方式、晶体结构都会影响固体的电子能量结构和状态,从而影响材料物理性能。因此,键合、晶体结构、电子能量结构三方面都是理解和创新一种材料的物理性能的理论基础。

表 1 1 原子键合及特性

类型	实体代表	结合能/ (eV/ mol)	主 要 特 点
离子键	LiCl	8 .63	高配位数,非方向键,低温不导电,高温离子导电
	NaCl	7 .94	
	KCl	7 .20	
	RbCl	6 .90	
共价键	金刚石	7 .37	低配位数,空间方向键,纯晶体在低温下导电率很小
	Si	4 .68	
	Ge	3 .87	
	Sn	3 .14	
金属键	Li	1 .63	高配位数,高密度,无方向性键,导电率高,延性好
	Na	1 .11	
	K	0 .934	
	Rb	0 .852	
分子键	Ne	0 .020	低熔点和沸点,压缩系数大,保留了分子的性质
	Ar	0 .078	
	Kr	0 .116	
	Xe	0 .170	
氢 键	H ₂ O (冰)	0 .52	结合力高于无氢键的类似分子
	HF	0 .30	

根据课程分工和教学大纲要求,本章仅就固体中电子能量结构和状态作初步的介绍,建立起现代固体电子能量结构的观念,包括德布罗意波;费密-狄拉克分布函数;禁带起因、能带结构及其与原子能级的关系,以及非晶态金属、半导体的电子状态等。

1.1 电子的波动性

1.1.1 微观粒子的波粒二象性

19 世纪末,人们确认光具有波动性,服从麦克斯韦(Maxwell)的电磁波动理论。利用波动学说解释了光在传播中的偏振、干涉、衍射现象,但不能解释光电效应。1905 年爱因斯坦(Einstein)依照普朗克(Planck)的量子假设提出了光子理论,认为光是由一种微粒——光子组成的。频率为 ν 的光,其光子具有的能量为

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

式中, $h = 6.6 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$, 为普朗克常量。

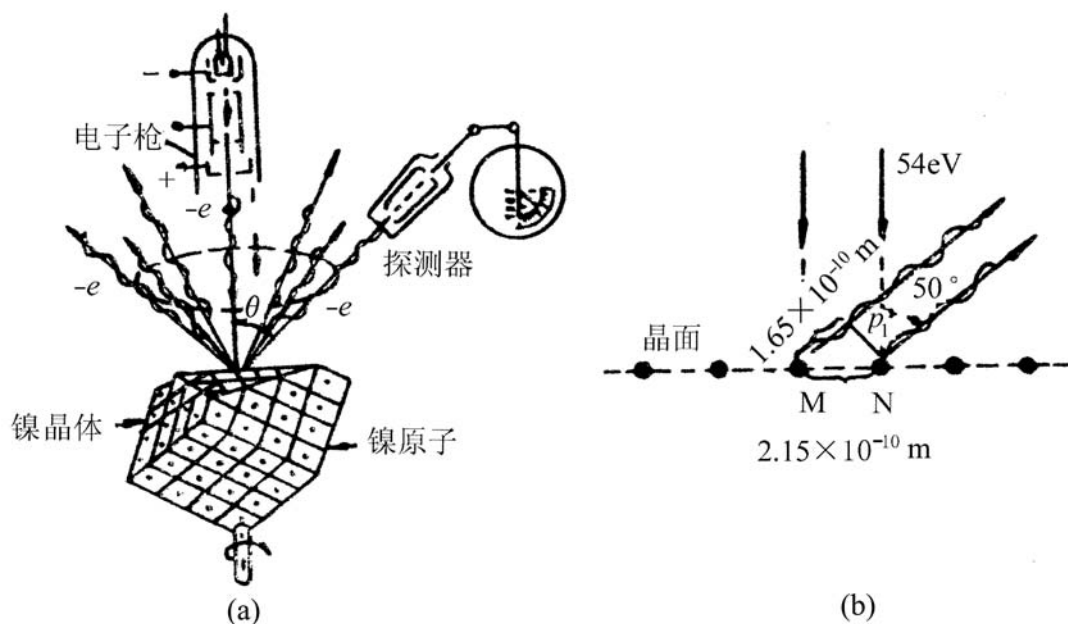
利用光子理论成功地说明了光的发射和吸收现象。从对光的本性研究中发现,像光子这种微观粒子表现出双重性质——波动性和粒子性。这种现象叫二象性。在爱因斯坦光子理论和其他人工作的启发下,1924 年法国物理学家德布罗意(de Broglie)大胆提出一个假设,即“二象性”并不只限于光而具有普遍意义。他提出了物质波的假说:一个能量为 E 、动量为 p 的粒子,同时也具有波性,其波长 λ 由动量 p 确定,频率 ν 则由能量 E 确定:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{m\nu}$$

$$\nu = E/h \quad (1.2)$$

式中: m 为粒子质量; ν 为自由粒子运动速度。由(1.2)式求得的波长,称为德布罗意波波长。

德布罗意的假设,在 1927 年被美国贝尔电话实验室的戴维森(Davisson)和革末(Germer)的电子衍射实验所证实。他们发现电子束在镍单晶表面上反射时有干涉现象产生,提供了电子波性的证据。图 1.1(a)是该实验的电子衍射装置示意图。一束 54eV 的电子束垂直射在镍



(a) 电子衍射实验装置示意图; (b) 相邻原子散射电子波相干示意图

图 1.1 电子衍射

单晶面上,反射出来的电子表现出显著的方向性,在同入射束成 50° 角的方向上反射出来的电子数目极大。设入射电子波的波长为 λ , 则衍射花样的第一极大角度 θ_m 由下式给出:

$$d \sin \theta_m = \lambda \quad (1.3)$$

式中, d 是晶格常数。我们知道, 从晶体表面相邻两原子(离子)所散射出来的波, 如果在 θ_m 方向上光程差为 λ , 就会加强, 产生极大。从图 1.1(b) 中便可得到(1.3)式, 图中 $d = 2.1 \times 10^{-10} \text{ m}$ 。由(1.3)式可以算出 54eV 电子束相应波长

$$\lambda = 2.15 \times 10^{-10} \text{ m} \sin 50^\circ = 1.65 \times 10^{-10} \text{ m}$$

由(1.2)式计算电子的波长: 电子质量 $m = 9.1 \times 10^{-31} \text{ kg}$, 电子能量 $E = 54 \text{ eV}$, 则电子动量 $p = (2mE)^{\frac{1}{2}} = (2 \times 9.1 \times 10^{-31} \times 54 \times 1.6 \times 10^{-19})^{\frac{1}{2}} \text{ kg} \cdot \text{m/s} = 3.97 \times 10^{-24} \text{ kg} \cdot \text{m/s}$ 式中 1.6×10^{-19} 为电子伏特向焦耳转换因子。

$$\lambda = \frac{h}{p} = [6.6 \times 10^{-34} / 3.97 \times 10^{-24}] \text{ m} = 1.66 \times 10^{-10} \text{ m}$$

比较两个结果基本一致, 说明德波罗意假设的正确性。

1928 年以后的进一步实验证明, 不仅电子具有波性, 其他一切微观粒子如原子、分子、质子等都具有波性。其波长与(1.2)式计算出来的完全一致, 从而肯定了物质波的假说。波粒二象性是一切物质(包括电磁场)所具有的普遍属性。

1.1.2 波函数

微观粒子具有波性。实验证明, 电子的波性就是电子波, 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。既然几率波决定微观粒子在空间不同位置出现的几率, 那么, 在 t 时刻, 几率波应当是空间位置 (x, y, z) 的函数。此函数写为 $\Phi(x, y, z, t)$ 或 $\Phi(r, t)$, 并称之为波函数。

在光的电磁波理论中, 光波是由电磁场的电场矢量 $\mathbf{E}(x, y, z, t)$ 和磁场矢量 $\mathbf{H}(x, y, z, t)$ 来描述的。光在某处的强度与该处的 $|\mathbf{E}|^2$ 或 $|\mathbf{H}|^2$ 成正比。依此类推, 几率波强度应与 $|\Phi(r, t)|^2$ 成正比, 因此, $|\Phi(r, t)|^2$ 正比于 t 时刻粒子出现在空间 (x, y, z) 这一点的几率。假设 t 时刻空间某一点 (x, y, z) 小体积元 $d\tau = dx dy dz$ 发现粒子的几率为 dW , 则

$$\begin{aligned} dW &= |\Phi|^2 d\tau \\ dW &= C |\Phi|^2 d\tau \end{aligned} \quad (1.4)$$

由此可见, $|\Phi(r, t)|^2$ 为几率密度。

那么, 粒子在一个有限体积内, 找到它的几率为

$$W = \int_V dW = \int_V C |\Phi|^2 d\tau = C \int_V |\Phi|^2 d\tau$$

如果把体积扩大到粒子所在的整个空间, 由于粒子总要在该区域出现, 故在整个空间内找到粒子的几率为 $100\% = 1$, 即

$$W = \int_{\infty} dW = \int_{\infty} |\Phi|^2 d\tau = 1 \quad (1.5)$$

于是

$$C = \frac{1}{\int_{\infty} |\Phi|^2 d\tau} \quad (1.6)$$

令

$$\Psi = C\Phi$$

则

$$\int_{\infty} |\Psi|^2 d\tau = 1 \quad (1.7)$$

式中, $\Psi(x, y, z, t)$ 称为归一化波函数。此过程叫归一化。

波函数 Ψ 本身不能和任何可观察的物理量直接相联系, 但波函数 $|\Psi|^2$ 可以代表微观粒子在空间出现的几率密度。若用点子的疏密程度来表示粒子在空间各点出现的几率密度, $|\Psi|^2$ 大的地方点子较密, $|\Psi|^2$ 小的地方点子较疏, 这种图形叫“电子云”。如果我们设想电子是绵延地分布在空间的云状物——“电子云”, 则 $\rho = -e|\Psi|^2$ 是电子云的电荷密度。这样, 电子在空间的几率密度分布, 就是相应的电子云电荷密度的分布。当然电子云只是对电子运动波性的一种虚设图像性描绘, 实际上电子并非真像“云”那样弥散在空间各处。但这样的图像对于讨论和处理许多具体问题, 特别是对于定性方法, 很有帮助, 所以一直沿用着。

1.1.3 薛定谔(Schrödinger)方程

几率波的波函数可以描写微观粒子运动的状态。欲得到各种不同情况下描述微观粒子运动的波函数, 须要知道此粒子随时间和空间变化的规律。这种规律通常表现为一个或一组偏微分方程。例如, 在光波中这种规律表现为麦克斯韦方程组或由它导出的波动方程。那么, 描述电子运动的几率波的波动方程是什么呢? 电子的波动方程就是薛定谔方程。在德布罗意关于物质波的启发下, 奥地利物理学家薛定谔通过对力学和光学的分析对比后, 首先提出这个方程式。物理学的发展史表明, 代表新的规律的方程式, 往往总是根据大量的实验事实总结出来的, 而不是由旧的公式直接导出的。代表电子波运动规律的薛定谔方程也在此列。我们不介绍薛定谔当时的类比推证, 只是以建立满足自由电子运动的平面波波动方程为例, 介绍一下薛定谔方程建立的思路, 然后再推广到普遍的波动方程。

由物理学知, 频率为 ν , 波长为 λ , 沿 x 方向(一维)传播的平面波可以表示为

$$Y(x, t) = A \cos 2\pi \frac{x}{\lambda} - \nu t \quad (1.8)$$

(1.8)式所表示的平面波初相位角为零。引入波数 K , $K = \frac{2\pi}{\lambda}$ 。考虑方向时, K 为矢量, $|K| = \frac{2\pi}{\lambda}$, 称 K 为波矢量(简称波矢)。又 $\omega = 2\pi\nu$, 则

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

写成复数形式

$$Y = A e^{i(Kx - \omega t)} \quad (1.9)$$

将德布罗意假设, 即(1.2)式代入(1.9)式, 把 Y 改写成 Ψ , 则(1.9)式为

$$\Psi = A e^{\frac{2\pi i}{h}(px - Et)} = A e^{\frac{i}{h}(px - Et)} \quad (1.10)$$

式中, $\hbar = h/2\pi = 1.05 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ 。

(1.10)式代表一个动量为 p 、能量为 E 的自由电子沿 x 方向运动的电子波函数。同理上述结果很容易推广到三维空间, 这时自由电子的波函数可表示为

$$\Psi(r, t) = A e^{\frac{i}{\hbar}(pr - Et)} \quad (1.11)$$

我们还可以把(1.10)式写成

$$\Psi(x, t) = \varphi(x) e^{-\frac{i}{\hbar}Et} \quad (1.12)$$

式中, $\varphi(x) = A e^{\frac{i}{\hbar}px}$ 称为振幅函数, 它是波函数中只与坐标有关, 而与时间无关的部分。有时也把它称为波函数。那么, 三维情况下自由电子的振幅函数可写成

$$\varphi(r) = A e^{\frac{i}{\hbar}pr} \quad (1.13)$$

凡是可写成(1.13)式形式的波函数叫定态波函数。这种波函数所描述的状态称为定态。如果电子运动所在的势场其势能只是坐标的函数 $U = U(x)$, 则电子在其中的运动状态总会达到一稳定态。例如, 一稳定的自由原子, 有一绕核运动的电子, 当电子只受到核的静电力作用而没有其他外力作用时的运动状态, 就是一种定态。表征电子这种运动状态的定态波函数表明, 电子在空间出现的几率密度与时间无关。即

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

这样, 在解定态波函数时, 往往先解出 $\varphi(x)$, 然后利用(1.12)式, 便可找到 $\Psi(x, t)$ 。

下面介绍建立薛定谔方程的主要思路。

将(1.12)式中的振幅函数对 x 取二阶导数得

$$\frac{d^2\varphi(x)}{dx^2} = \frac{i}{\hbar} p^2 A e^{\frac{i}{\hbar}px} = -\frac{1}{\hbar^2} p^2 \varphi = -\frac{4\pi^2}{h^2} p^2 \varphi \quad (1.14)$$

因为 $p^2 = 2mE$, 代入(1.14)式整理得

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} + \frac{2mE}{\hbar^2} \varphi = 0 \text{ 或 } \frac{d^2\varphi}{dx^2} + \frac{8\pi^2 mE}{h^2} \varphi = 0 \quad (1.15)$$

(1.15)式是一维空间自由电子的振幅函数所遵循的规律, 称为一维空间自由粒子的振幅方程, 即一维条件下自由电子的薛定谔方程。如果电子不是自由的, 而是在确定的势场中运动, 振幅函数所适合的方程也可用类似的方法建立起来。考虑到电子的总能量 E 应是势能 $U(x)$ 和动能 $\frac{1}{2}mv^2$ 之和, 则(1.14)式中的 p^2 用关系式 $p^2 = 2m(E - U)$ 代入, 则得

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}(E - U)\varphi = 0 \text{ 或 } \frac{d^2\varphi}{dx^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E - U)\varphi = 0 \quad (1.16)$$

因 $\varphi(x)$ 只是坐标的函数, 与时间无关, 故 φ 所描述的是电子在空间的稳定态分布。(1.16)式即为一维空间电子运动的定态薛定谔方程。如果电子在三维空间运动, 则上式推广为

$$\frac{\partial^2\varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\varphi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\varphi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E - U)\varphi = 0 \quad (1.17)$$

式中, φ 为 $\varphi(x, y, z)$, 如果采用拉普拉斯 (Laplace) 算符, $\nabla^2 \equiv \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$, 则(1.17)式为

$$\nabla^2 \varphi + \frac{2m}{\hbar^2}(E - U)\varphi = 0 \quad (1.18)$$

这便是定态薛定谔方程的一般式。

对于薛定谔方程可以这样理解: 一质量为 m 并在势能为 $U(x, y, z)$ 的势场中运动的微观粒子, 其运动的稳定状态必然与波函数 $\varphi(x, y, z)$ 相联系。这个方程的每一解 $\varphi(x, y, z)$ 表示粒子运动可能有的稳定态, 与这个解相对应的常数 E , 就是粒子在这种稳态下具有的能量。求解方程时, 不仅要根据具体问题写出势函数 U , 而且为了使 $\varphi(x, y, z)$ 是合理的, 还必须要求 φ 是单值、有限、连续、归一化的函数。由于这些条件的限制, 只有当薛定谔方程式中能量 E 具有某些特定值时才有解。这些特定的值叫本征值, 而相应的波函数叫本征函数。

如果不是研究定态问题, 则应运用含时间的薛定谔方程式 (非相对论的):

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(x, y, z, t)}{\partial t} = \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi(x, y, z, t) + U(x, y, z) \Psi(x, y, z, t) \quad (1.19)$$

(1.19)式为一般性薛定谔方程式。它适用于当运动速度小于光速的电子、中子、原子等微观粒

子。定态薛定谔方程式只是(1.19)式的一特例。由于在此只研究电子的定态运动问题,故对(1.19)式不做深入讨论。薛定谔方程在量子力学中占有重要的位置;在以后的讨论中,应注意它是如何被运用的。

1.1.4 霍尔效应

前面谈的是电子属性的一个方面——波性。它的粒子性较早地就由金属晶体存在的霍尔效应所证实。取一金属导体,放在与它通过的电流方向相垂直的磁场内,则在横跨样品的两面产生一个与电流和磁场都垂直的电场。此现象称为霍尔效应(hall effect)。如图1.2所示。图中样品两端面: $abcd$ 面带负电; $efgh$ 面带正电。下面说明一下该实验证明金属中存在自由电子的原理。

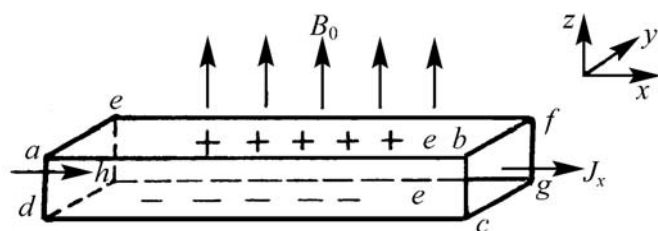


图 1.2 霍尔效应示意图

在厚度为 d 、宽度为 b 的金属导体上,沿 x 方向流过电流 I_x ,其电流密度为 J_x ,沿 z 方向加一磁场 B_0 ,这时发现导体沿 y 方向,产生电位差 $V_A - V_B$,令其为 E_H 。产生这个电场的原因是,垂直于电子运动方向的磁场使电子受到洛伦兹力而偏转,并向某一面积聚,结果使该面带负电,而在对面带正电,从而形成电场 E_H ,称之为霍尔场。表征霍尔场的物理参数称为霍尔系数,定义为

$$R_H = \frac{E_H}{J_x B_0} \quad (\text{SI}) \quad (1.20)$$

式中: E_H 为霍尔场强度; J_x 为电流密度; B_0 为外加磁场。经简单计算便可求出 $E_H = \frac{J_x B_0}{ne}$,从而由(1.20)式得到

$$R_H = \frac{1}{ne} \quad (\text{SI}) \quad (1.21)$$

式中, n 为电子密度。由(1.21)式可见,霍尔系数只与金属中的自由电子密度有关。霍尔效应证明了金属中存在自由电子,它是电荷的载体。 R_H 值的理论计算与实验测定结果对于典型金属是一致的(见表1.2)。

根据金属的原子价和密度,可以算出单位体积中的自由电子数。设金属密度为 ρ ,原子价为 Z ,相对原子质量为 A_r ,则电子密度 n 为

$$n = Z \frac{\rho N_0}{A_r} \quad (1.22)$$

式中, N_0 为阿伏加德罗常数。

根据计算,如果金属中只存在自由电子一种载流子,那么,只能 $R_H < 0$,但实验测得某些金属 R_H 反常($R_H > 0$,表1.2中的锌金属正是这样)。正是这些实际问题推动了对金属晶体中电