

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 杨冀等编著 天津:天津大学出版社,2006.12

ISBN 7-304-04911-1

I. ①材… II. ①杨… III. ①工程材料—物理性能 IV. ①TB301.5

中国版本图书馆CIP数据核字(2006)第183316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 94号天津大学内(邮编 300072)

电话 发行部 022-27403671 邮购部 022-27403670

网址 <http://www.tjup.com>

短信网址 发送“天大”至 95501

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 15.5

字数 380千字

版次 2006年 01月第 1版

印次 2006年 01月第 1次

印数 10000册

定价 28.00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 章由梁辉编写,第 2 章由郑冀编写,第 3 章由马卫兵编写,第 4 章由许鑫华编写,第 5 章由刘晓非编写。王凤娟参与了第 4 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

此为试读,需要完整PDF请访问: www.ertongbook.com 2024年 12月

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 100 年的事情。1929 年美国贝尔研究所的 珀尔曼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 50 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 50 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。

良光电子信息材料

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。

圆功能陶瓷材料

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。

猿生物医学材料

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 圆年内,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。

源能源材料

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。

缘智能材料

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。

逐纳米材料

纳米材料是指材料的微观尺寸在 员- 员之间的材料。按照纳米结构被约束的空间维数,纳米材料可以分为 源种 ①圆维的纳米团簇 ;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 (Max 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 ϵ_0 的整数倍。也就是说,这些谐振子只能处于 $\epsilon_0, 2\epsilon_0, 3\epsilon_0, \dots, n\epsilon_0, \dots$ 状态中,并且得出这个最小能量 ϵ_0 与谐振子的固有频率 ν_0 成正比,即

$$\epsilon_0 = h\nu_0 \quad (1.1)$$

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

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

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 (Albert 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 1905 年被密立根的实验所证明，于是，能量

量子化的“光量子”概念被广泛地接受了。(4-1)

1905 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

$\frac{h\nu}{c}$ 的动量 (式中的 c 是光速)。(4-2)

1905 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 (经典力学) 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一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”。

1924 年法国年轻的物理学家德布罗意 (路易·维克多·德布罗意) 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：

即

式中 $\frac{h}{\lambda}$ 称为波数。(4-3)

可以看出式 (4-1) 和式 (4-2) 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 (4-1) “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 (克利夫顿·戴维逊) 和革末 (罗伯特·亨利·革末) 采用热发射的电子束在镍单晶上进行反射实

验,测得的入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(其子为诺贝尔物理学奖获得者)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(1.1.1)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(丹麦物理学家)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1.1.2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 x 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 C 和 D 分别为单缝的上缘和下缘, H 为缝的中点, E 和 F 为屏上的点, x_1 为 E 点到 H 点的距离,并设法使单缝和屏的距离 l 远大于 d 。通过 C 点的物质波到达 E 点的距离为 CH , 通过 D 点的物质波到达 E 点的距离为 DH , 则 CH 与 DH 之差即为路程差。如果这个路程差 $CH - DH$ 恰好等于一个波长 λ , 则从缝的中央发出的物质波到 E 点的距离即比从下缘(或上缘)到达 E 点的距离减少(或增加) λ , 于是在 E 点处即相互抵消。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 E 点处也会相互抵消,因此屏上 E 点就成为第一级极小的位置,并可由下式确定之:

$$CH - DH = \lambda \quad (1.1.2)$$

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

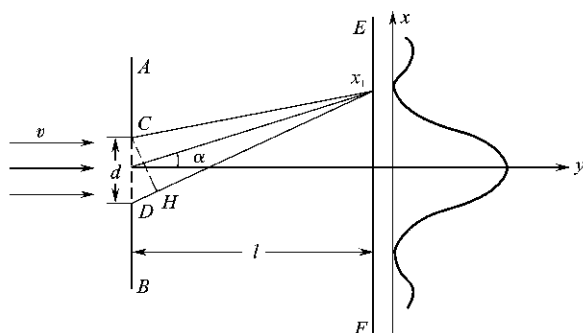


图 1.1.2 电子束单缝衍射

式(1.1.2)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,也就是粒子的动量在 x 方向上出现了分量 Δp_x 。假若只考虑在这个极小处和零级极大区间内的电子,则 Δp_x 的变化范围为 $-\Delta p_x \leq \Delta p_x \leq \Delta p_x$ 。由此可见,动量在 x 轴方向上的分量 Δp_x 是不确定的,其不确定程度为

$$\Delta p_x \geq \frac{h}{\Delta x} \quad (4.1)$$

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 Δx 因此有

$$\Delta p_x \Delta x \geq \frac{h}{2}$$

若将所有次级极大也考虑在内,则应有

$$\Delta p_x \Delta x \geq h \quad (4.2)$$

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(4.2)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 Δx 的空间内运动,故其动量方面的不确定程度达

$$\Delta p_x \sim \frac{h}{\Delta x}$$

其速度方面的不确定性达

$$\Delta v_x \sim \frac{h}{m \Delta x}$$

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。

4.1 波函数

4.1.1 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:

$$x = C_1 e^{i\omega t} + C_2 e^{-i\omega t}$$

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

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{曾越枣贼悦,悦} \\ \text{增越} \frac{\text{曾枣贼悦,悦}}{\text{曾贼}} \end{array} \right| \text{贼贼}$$

可以求出 悦和 悦的值,并用这个表示粒子运动轨迹的函数 曾越枣贼悦,悦) 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 贼时刻在(曾 赠 扎点的电场或磁场强度 哉(曾 赠 扎 贼来描述,而 渣渣就代表 贼时刻在该点波的强度。由于光的波粒二象性,渣渣也可以表示光子在 贼时刻、在(曾 赠 扎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 贼和空间位置(曾 赠 扎的函数,可以把它记作 Ψ (曾赠扎贼或 Ψ (则贼,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:

$$\Psi \text{ 越粤粤} \left\{ \frac{\text{蚤}}{h} (\text{责 则 原 贼}) \right\} \quad (5.5.1)$$

式中:责为电子的动量矢量;则内坐标矢量;耘为能量。类似于 渣渣,体系在时间 贼出现于空间某点(曾 赠 扎的几率也正比于波函数的绝对值平方 渣/渣(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 ψ (曾 赠 扎来表示体系的运动状态,渣(曾 赠 扎渣正比于粒子出现在空间某点(曾 赠 扎的几率,故在该点附近 曾 微体积内,粒子出现的几率

$$\text{曾曾越糟渣} (\text{曾 赠 扎 渣渣} \quad (5.5.2)$$

由于在体系的全空间内找到一个粒子的几率恒等于 员即

$$\int_{\text{肆}} \text{曾曾越糟渣} \text{ 渣} (\text{曾 赠 扎 渣渣} \text{ 越员} \quad (5.5.3)$$

于是

$$\text{糟越} \frac{\text{员}}{\int_{\text{肆}} \text{渣} (\text{曾 赠 扎 渣渣}$$

如果使

$$\int_{\text{肆}} \text{渣} (\text{曾 赠 扎 渣渣} \text{ 越员} \quad (5.5.4)$$

则 糟越员于是

$$\text{曾曾越渣} (\text{曾 赠 扎 渣渣} \quad (5.5.5)$$

式(5.5.5)中的 ψ 被称为归一化了的波函数,而 渣(曾 赠 扎渣则为几率密度。

由以上的讨论可以看出,用波函数 Ψ 来描述实物微粒的运动状态是必要的,也是可能的。在量子力学的书中常常把这个思想作为量子力学的第一个基本假设。事实上,除了上面所看到的关于波函数的“几率”的概念以外,波函数还隐含着它所描述的体系的很多重要的性质。

4.1 波函数的性质

基于用波函数 ψ 可以全面地描述具有统计规律性的物质波的状态,又通过它的平方来代表体系的粒子的几率密度分布的性质,波函数本身应该具有以下性质。

4.1.1 合格波函数的条件

① ψ 必须是连续的。因为粒子在空间各点出现的几率是连续变化的,而且在某一点上几率的值应为一个确定的值,故 ψ 本身以及 ψ 随坐标的变化都应是坐标的连续函数。

② ψ 必须是单值的。因为 ψ^2 表示几率密度,实物微粒在 Δx 内出现的几率 $\psi^2 \Delta x$ 应该只有一个值,而不能同时取几个值。

③ ψ 必须是有限的。这是指在全空间中,任一点波函数 ψ 的值必须是有限的,否则就会得出,由 ψ^2 所代表的某点附近 Δx 内,粒子出现的几率为无限大的结果,而这个结果显然是不符合实际情况的。这里的“合格波函数的条件”实际上就是指 ψ 必须是平方可积的。在实际问题的讨论中常使它满足式 (4.1) 的归一化条件。

4.1.2 ψ 和 $c\psi$ 描写同一个状态 (c 为常数)

既然 ψ^2 所代表的是粒子在空间某点附近出现的几率密度,所以起决定作用的是 ψ^2 在空间不同点的比值,而不是各点 ψ 的绝对值的大小。粒子在空间各点出现的几率密度之比等于波函数 ψ 在这些点的模的平方比,故 ψ 乘上一个常数 c 后,粒子在空间各点出现的几率密度之比不变,于是粒子所处的物理状态也不会改变。这和经典物理的波中,波函数乘以常数 c 后,振幅将改变 c 倍,能量将改变 c^2 倍就完全不同了。

波函数 ψ 乘以一个数 c (c 为常数),不会影响它所表示的物理状态

设 ψ 为已经归一化的波函数,当用一个数 c (c 为实数) 去乘这个波函数时,就会得到一个新的波函数 $c\psi$ 。

对于原来的波函数 ψ ,在空间各点找到粒子的几率为

$$\Delta x \psi^2 \quad (4.2)$$

对于新的波函数 $c\psi$,在空间各点找到粒子的几率为

$$\Delta x (c\psi)^2 = c^2 \Delta x \psi^2 \quad (4.3)$$

比较式 (4.2) 和式 (4.3),显然 $c\psi$ 和 ψ 所表示的物理状态是一样的。这就是说,波函数 ψ 乘上一个数 c ,不会影响其所表示的物理状态。 c 称为相因子。

从这个分析可以看到,波函数能唯一地确定微观粒子的物理状态;但是反过来,同一种物理状态却可以写出不止一个波函数,或者说不同的波函数可以代表同一种物理状态。

4.2 波函数的叠加原理

这个原理是 如果一个体系 (粒子或粒子的集合) 能在由波函数 ψ_1 所表示的态中找到,又能在 ψ_2 所表示的态中找到,则它也能在 $\psi_1 + \psi_2$ 的态中找到。其中 c_1 和 c_2 是任意常数。这个原理说明波函数可以作为线性微分方程的解而求得。

薛定谔方程

对于每一种波,都会有能描写其运动状态的方程式,例如对于平面波有

$$\frac{\partial \psi}{\partial x} = \frac{2\pi i}{\lambda} \psi$$

(1.1.1)

式中 v 为波传播的速度。有了波动方程和初始条件,就能够研究该平面波中的质点运动随着时间变化的规律。

在前面的讨论中,已经知道了微观粒子的运动也具有波动性,可以用波函数来表示它们的运动状态,量子力学通过建立关于这种波函数的波动方程来研究在某种环境下的微观粒子的运动规律。在实际问题中的微观粒子通常都不是简单的自由运动,而是在一定的势场中的运动。例如,原子中的电子是受原子核的库仑引力束缚的。因此研究在一定的势场中运动的电子的物理状态就显得尤为重要,也就是说,建立关于在一定的势场中运动的微观粒子的波函数的波动方程是研究微观粒子运动规律的有效方法。奥地利物理学家薛定谔(1887—1961)在德布罗意关于物质波的概念的启发下,通过对经典力学和光学的分析对比后,提出了关于波函数的微分方程,用以研究微观粒子的运动规律。这里,只介绍薛定谔方程建立的思路。

含时薛定谔方程

既然物质波的波函数的概念来自于经典物理学中的波函数,那么,从经典物理学中的平面波波函数移植得来的自由粒子的平面单色波波函数便可以采取下列的形式:

$$\psi = A e^{i(kx - \omega t)}$$

(1.1.2)

希望这一形式的函数能够描写具有确定动量 p 值的单粒子的自由状态。就像在电学理论的类似计算所做过的那样,容易看出: ψ 对时间 t 求微商,相当于对 ψ 乘以因子 $-i\omega$, 即

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = -i\omega \psi$$

$$\psi \frac{\partial}{\partial t} = -i\omega \psi$$

(1.1.3)

ψ 对坐标 x 求梯度,相当于对 ψ 乘以因子 ik , 即

$$\nabla \psi = ik \psi$$

(1.1.4)

$$\nabla^2 \psi = -k^2 \psi$$

(1.1.5)

式中 ∇ 是梯度运算符号,例如,在三维坐标系里有

$$\nabla = \frac{\partial}{\partial x} \mathbf{i} + \frac{\partial}{\partial y} \mathbf{j} + \frac{\partial}{\partial z} \mathbf{k}$$

(1.1.6)

式(1.1.5)中的 ∇^2 是拉普拉斯算符,例如,在三维坐标系里有

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

(1.1.7)

运用自由粒子的非相对论性能量—动量关系

$$\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi$$

(4.1.1)

式(4.1.1)的两端乘以 ψ^* , 运用式(4.1.2)和式(4.1.3), 可以得到

$$\frac{\partial}{\partial t} \psi^* \left(\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi \right) + \psi^* \left(\frac{\partial}{\partial t} \psi \right) = 0$$

(4.1.4)

现在, 假设在量子力学中, 自由粒子的运动方程采取与式(4.1.4)相同的形式

$$\frac{\partial}{\partial t} \psi \left(\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi \right) + \psi \left(\frac{\partial}{\partial t} \psi \right) = 0$$

(4.1.5)

那么, 满足式(4.1.5)的特定形式的 ψ , 一定是方程(4.1.5)的一个解, 但是, 不应该因此认为 ψ 是方程(4.1.5)的唯一解。也就是说, 如果以上的假设成立, 那么就可以确定 ψ 是描写一种自由粒子的态函数, 但是在量子力学里, 它不是自由粒子的唯一的态函数。事实上, 凡是满足式(4.1.5)的 ψ , 都是在量子力学里描写自由粒子的态函数。

下面推广讨论到非自由粒子的一般情况。式(4.1.1)里的 $\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2$ 实际上只是粒子的动能, 如果粒子在一定的位势场 $V(\mathbf{r})$ 中运动, 经典物理学里的单粒子能量式变成

$$\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + V(\mathbf{r}) \psi = E \psi$$

(4.1.6)

同样, 运用微分运算规则式(4.1.2), 可以将方程(4.1.6)式扩展为

$$\frac{\partial}{\partial t} \psi \left(\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + V(\mathbf{r}) \psi \right) + \psi \left(\frac{\partial}{\partial t} \psi \right) = 0$$

(4.1.7)

式(4.1.7)就是含时的薛定谔方程。以上的阐述不应该看成是薛定谔方程的推导, 薛定谔在提出这个波动方程时, 大胆地把自由粒子的平面波函数的表达式推广到微观粒子受任意力场的作用下的一般情况, 写出了在一定的位势场中的微观粒子的运动所应满足的波动方程。所以, 从逻辑的角度看, 应该认为薛定谔方程是量子力学里的基本假设之一。

这个方程提供了求解在一定条件下运动的微粒的波函数 ψ 的途径。对于运动的微观粒子来说, 知道了它的波函数也就唯一地确定了它的物理状态。但事实上, 除了一些较简单的情况以外, 要解这个偏微分方程还是比较困难的。

4.2 定态薛定谔方程

假若在粒子运动的整个过程中, 总的能量项 E 始终是确定不变的, 即 E 不随时间而变化, 这种类型的问题称之为定态。最简单的例子是氢原子中电子结构的问题, 就是一个定态的问题。下面介绍定态薛定谔方程是如何建立的。

对于定态的情况, 可以认为表示粒子运动状态波函数只是坐标的函数, 这时式(4.1.7)可以写成如下的形式:

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right) \psi = E \psi$$

(4.2.1)

两边同除以 ψ , 可得到

$$\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + V(\mathbf{r}) \psi = E \psi$$

(4.2.2)

因为粒子的总能量 $E = \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + V(\mathbf{r}) \psi$ 即 $E = \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + V(\mathbf{r}) \psi$ 代入式(4.2.2)得到

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right) \psi = E \psi$$

(4.2.3)

这就是质量为 m 的粒子在三维空间运动的定态薛定谔方程, 或称为不含时的薛定谔方程。

方程(5.1.1)的等号左边括号内的部分包含对 ψ 进行二次求导运算的符号,所以可以用一个算符 $\hat{H}$ 来表示, $\hat{H}$ 称为哈密顿算符(与经典力学中的哈密顿函数相对应,即

$$\hat{H} = \frac{p^2}{2m} + V$$

(5.1.2)

式(5.1.1)因此可以写成下面简单的形式

$$\hat{H}\psi = E\psi$$

(5.1.3)

式(5.1.3)就是定态薛定谔方程的算符表达式。它表示哈密顿算符作用到波函数 ψ 就等于粒子的总能量 E 乘以 ψ 。因此哈密顿算符又称为能量算符。经典力学中的物理量如动量、速度、能量等在量子力学中都有相应的算符来表示。关于力学量的算符及其性质的理论在量子力学中是很重要的,这里不能作详细介绍。

定态薛定谔方程的物理意义 对于一个质量为 m 的粒子来说,当它处于位能为 V 的位场中运动时,其每一个定态可以用满足这个方程合理解的波函数 ψ 来描述,与每一个 ψ 相应的常数 E 就是粒子处在该定态时的总能量。由于边界条件的要求,能量 E 常常只能取一系列特定分立值,满足薛定谔方程的这些特定的 E 值称为能量的本征值,与这些本征值相应的波函数 ψ 称为本征函数。本征态也就是物理量有确定值的状态。

若几个不同的状态所对应的能量值是同一个 E , 那么这几个状态称为简并化状态,对应于同一个本征值 E , 这样状态的数目称为简并度。

以上是针对总能量 E 来讨论的,但是所涉及的这些概念对于其他的力学量,例如对于动量 p 也是合适的,而且方程(5.1.3)的形式也是类似的,只要把总能量算符 $\hat{H}$ 换成动量算符 $\hat{p}$ 把方程右边的 E 换成 p 即可。

薛定谔方程是量子力学研究中的重要成果,对于研究材料中的微观粒子的运动状态具有重要的作用。

复习题

1. 经典物理学研究微观物体的运动时遇到过哪些困难? 举例说明之。

2. 实物微粒兼具波动性的实验基础是什么? 宏观物体有没有波动性?

3. 怎样描述微观质点的运动状态? 为什么? 波函数有哪些重要的性质? 为什么?

4. 写出薛定谔方程的算符表达式。怎样理解这个表达式?

5. 量子力学中的算符和力学量的关系是怎样的?

6. 如何理解海森堡的测不准关系?

第 0 章 固体材料的电子理论

材料物理性能与材料的晶体结构、电子能量状态以及原子间的键合方式有密切的关系。由于固体中原子、分子、离子的排列方式不同,因此固体材料的电子结构和能量状态呈现不同的运动状态,这也就对材料的电学、光学和磁学性质将产生很大影响。固体材料的电子理论从微观上探讨了原子和电子的结构与宏观物理性质之间的关系及其相应机制,能够更深入地理解各种材料物理性质的起因。例如:金属、半导体、绝缘体的电阻率相差 $10^{10} \sim 10^{20} \Omega \cdot \text{cm}$ 。为什么会有如此大的差别呢?主要是由于晶体中的电子分布在各个能带上,而在能带和能带之间存在着带隙。本章以在周期势场中电子的运动状态,推导出能带理论的主要结果,通过介绍固体电子的能量结构与状态,给出了金属、半导体、绝缘体的导电基础。

0.1 固体电子模型

固体是由很多原子组成的复杂体系。在考察材料的宏观物理性质时,通常涉及的是大量原子所组成的统计平均值。能带理论是目前研究固体中电子运动的一个主要理论基础。除晶格振动外,固体中电子的运动状态同样对固体的力学、热学、电磁学、光学等物理性质有重要影响。材料的能带结构以及相关的费米面、能态密度和电子云的分布,总称为材料的能带结构或电子结构。周期场中运动的电子的能量状态形成一系列被禁带隔开的能带,这是能带理论中最重要的结论,它提供了导体和非导体的理论说明。

0.2 能带理论的一般性介绍

能带理论是关于材料中电子运动规律的一种量子力学理论。它是在量子力学研究金属导电理论的基础上发展起来的,它的成功之处在于定性地阐明了晶体中的电子运动的规律。

在固体中存在着大量的电子,它们的运动都是互相关联的,每个电子运动都要受到其他电子运动的牵连,因此要想严格求解多电子系统几乎不可能。所以能带理论是一个近似理论。它采用单电子近似的方法来处理复杂的多电子问题。

所谓单电子近似就是把每个电子的运动看成是独立的在一个等效势场中运动。等效势场是指在原子结合成固体的过程中,变化最大的是价电子,而内层电子的变化较小,所以可以把原子核和内层电子看成是一个离子实(正电荷)与价电子(负电荷)构成的等效势场。金属自由电子理论中忽略了离子的作用,认为电子是在金属内部的均匀势场中运动。事实上,固体中电子是在由离子组成的非均匀势场中运动。

我们知道,晶体中原子排列具有周期性,那么晶体中的势场也具有周期性,称为周期性势场。在周期性势场中运动的电子的能量状态受到周期性势场的影响,将产生一系列变化。

周期性势场具有以下特点。

①能带理论的出发点是固体中的电子不再束缚于个别的原子,而是在整个固体内运动,称为共有化电子。

②在讨论共有化电子的运动状态时,假定原子实处在平衡位置,而把原子实偏离平衡位置的影响看成微扰。

根据不同的处理方法,能带理论主要有三种近似理论,它们分别是 近自由电子近似 紧束缚近似法。本章只介绍近自由电子近似模型。因为这个模型给出了固体中电子运动行为的几乎所有定性问题的答案,而且,近自由电子理论能满意地解释绝大多数金属、半导体的导电特性,但不能正确解释绝缘体。

图 1-1 晶体中电子的运动

对于理想晶体,原子规则排列成晶格,晶格具有周期性,使得晶体中产生周期性场势,因而它的等效势场 灾(则也具有周期性。晶体中的电子就是在一个具有周期性的等效势场中运动,其波动方程可用薛定谔方程表示

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \psi = E \psi \quad (1-1)$$

由于势场具有周期性,势能

$$V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \quad (1-2)$$

灾(为任意晶格矢量,反映晶体的平移对称性。波矢 噪和相差任意倒易晶格矢量 罅有

$$V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \quad (1-3)$$

由薛定谔方程可知,相应的本征方程和本征值,均描写同一状态,即

$$\psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \quad (1-4)$$

$$E(\mathbf{k}) = E(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \quad (1-5)$$

上式说明,能量 耘(噪是波矢 噪的周期函数,只能在一定范围变化,有能量的上、下限,从而构成能带。耘(噪的总体称为晶体的电子能带结构。

为了求出电子在周期性势场中的运动状态,采用量子力学的微扰理论。按照微扰理论,晶体中的电子和自由电子的区别就在于有无周期势场。由于它是一个很弱的势,所以可以把它作为自由电子恒定势场的一般微扰来处理,从而推导出自由电子近似下的电子能带结构。

图 1-2 近自由电子近似的一维模型

首先对最简单的一维周期性势场中电子运动的状态进行讨论,然后推广到三维周期性势场,从而得到三维的近自由电子近似的能带理论。考察由 晕个间距 葬的正离子周期性排列所形成的一维晶体点阵,其势能如图 1-2 所示。从图中可以看到晶体点阵具有相同的周期性。对于弱的周期性势场,把它看成微扰,因此可以采用量子力学的微扰方法来处理。

晶体势场 灾(會具有周期性,那么它的平面波也具有周期性。在一维势场的势能 灾(會的展开式中,波矢

$$k = \frac{2\pi}{a} n$$

则晶体周期势场电子的势能 灾(會是周期函数,用傅里叶级数展开,写成

$$V(x) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} V_n e^{i n \frac{2\pi}{a} x} \quad (1-6)$$