

金属学物理基础

烏曼斯基、芬克耳什坦、布蘭捷爾
基什金、法斯托夫、高列里克 著

科學出版社

金属学物理基础

(物理金屬學)

烏曼斯基、芬克耳什坦、布蘭捷爾 著
基什金、法斯托夫、高列里克

中國科學院金屬研究所譯

科學出版社

5116/30
Я. С. УМАНСКИЙ, В. Н. ФИНКЕЛЬШТЕЙН,
М. Е. БЛАНТЕР, С. Т. КИШКИН,
Н. С. ФАСТОВ, С. С. ГОРЕЛИК

ФИЗИЧЕСКИЕ
ОСНОВЫ
МЕТАЛЛОВЕДЕНИЯ
(ФИЗИЧЕСКОЕ МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ)
МЕТАЛЛУРГИЗДАТ
1955

內 容 簡 介

本書敘述了金屬學物理基礎（物理金屬學）中的基本問題——關於金屬相的結構的學說和相的形成的理論；描述了關於金屬和合金的範性形變、弛豫和再結晶的近代概念，關於金屬和合金的強度與其結構的聯系；介紹了一些關於原子結構理論的知識。

這本書的對象是工程師和金屬學的科學工作者，對於專攻金屬學這個領域的大學生和研究生也有幫助。

本書由中國科學院金屬研究所的十八位工作人員集體譯成。

金 屬 學 物 理 基 礎

烏曼斯基、芬克耳什坦、布蘭捷爾 著
基什金、法斯托夫、高列里克
中國科學院金屬研究所譯

*

科學出版社出版（北京朝陽門大街117號）

北京市書刊出版業營業許可證出字第061號

科學出版社上海印刷廠印刷 新華書店總經售

*

1958年8月第一版

1958年8月第一次印刷

(通) 精: 1—1,221
平: 1—1,038

書號: 1290

字數: 594,000

開本: 787×1092 1/18

印張: 30 精裝本 插頁: 3

定價: (10) 精裝本 5.30 元
平裝本 4.60 元

原 序

近十年來，物理概念、物理理論和物理方法越來越多地滲入金屬科學的發展之中。

這首先是由於近代的技術對金屬提出了越來越多的要求。

如果說在五十年以前，工業上所用的金屬合金主要地只需滿足一個條件，就是在靜載荷下和在接近於室內溫度時具有足夠的強度，那末今天的狀況却發生了劇烈的變化。工業上要求合金具有多種前所未知的機械特性：抗振強度，耐高溫 and 耐低溫強度，耐熱衝擊強度，彈性模量不隨着溫度而變，等等。同時，也出產了對於新技術極端重要的具有特殊物理性質的（電的、磁的、光的）合金。爲了滿足對於合金的日益增長的要求，必須使合金的成分更爲複雜化，用以前在工業上所沒有應用過的金屬作爲合金的基底和填加元素（例如鋁、鎂、鎢、鉍、硼、鈦、鈮、鉭），也必須擬定新的工藝過程，使金屬產品具有所需的性質和形狀。

要這一切成爲可能，就必須最大限度地利用基礎科學，首先是物理學。

實驗物理學和理論物理學的某一些領域的發展，使物理概念和物理研究方法能夠滲入金屬學之中。

X射綫衍射現象的發現使人們能夠研究合金的晶體結構。在量子理論的基礎上，加上近十年來關於合金的多種物理性質的實驗數據，已經建立了物質的金屬態的學說。在用熱力學方法來描述合金中所發生的現象時，也已經引入了統計物理和物理動力學的概念。範性的物理理論也有了發展。

先前關於合金的結構與其性質，以及合金在進行處理時其中所發生的過程的規律性的零散的物理解釋，變成了一門完整的學科——金屬學物理基礎。

許多物理學家和金屬學家參與了金屬學物理基礎的發展*。

本書敘述了物理金屬學的兩個問題：關於相的結構的學說；關於相的形成的理論。此外，也簡短地敘述了關於金屬的範性形變、回復和再結晶的現代概念，最後並介紹了關於合金的結構與它的在實用上最重要的性質——強度——之間的聯系。

這本書是寫得使它對於工程師和金屬學科學工作者能夠有用，也對於那些希望擴大他們關於物理金屬學這個領域的知識的大學生們能夠有用。本書第一章第一、

* 譯文中略去了一些人名和關於與以前版本比較的一段。——譯註

二節，第三章第三節和第六章第一節是 Б. Н. 芬克耳什坦寫的，第七章第一到四節是 Н. С. 法斯托夫寫的，同章第五節是 С. С. 高列里克在 Я. С. 烏曼斯基的合作下所寫的，第九章第三、四節是 М. Е. 布蘭捷爾寫的，第十章是 С. Т. 基什金寫的，其餘的部分是 Я. С. 烏曼斯基寫的。

著者爲中譯本寫的序

“金屬學物理基礎”這本書的作者們儘力企圖把合金原子論的現狀介紹給從事於金相或熱處理工作而在物理學的領域內沒有經過專門訓練的讀者們。近十年來金屬學發展的整個進程指出，缺少了這方面的知識就不可能理解那些成爲合金處理的工藝過程的基礎的物理現象，也不可能有意識地控制這些過程，或者合理地提出有關配製新型合金和擬定新工藝過程的工作。物理學與日俱增地被運用到金屬學中來，在“金屬學物理基礎”出版後才不過一年的時間內，世界各國所發表的文獻中研究本書所涉及的各種問題的論文就已經有數百篇。

我們的著作能够在進行着社會主義建設的偉大友邦——中華人民共和國引起學者們的興趣，使我們深深地感到愉快。希望這本書能够對學習金屬物理的中國大學生和研究生們，以及在生產和科學的工作中利用本門科學成就的工程師和研究工作者們有所幫助。

我們深切地感謝譯者們在極短的期間內把這本書譯成了中文。必須指出，他們在校正原文中的一系列刊誤和不確切的地方時曾經進行了大量的細緻工作。

M. E. 布蘭捷爾， C. C. 高列里克， C. T. 基什金，
Я. C. 烏曼斯基， H. C. 法斯托夫， B. H. 芬克耳什坦。

1956年9月20日於莫斯科。

受作者們的委託由 Я. 烏曼斯基執筆。

目 錄

原序	v
著者爲中譯本寫的序	vii
第一章 原子結構。物質的金屬態。金屬元素和一些非金屬的晶體結構	1
一、原子結構	1
二、化學鍵和物質的金屬態	31
三、共價晶體的結構	59
四、金屬元素的結構	63
五、原子直徑	74
第二章 固溶體	79
一、固溶體的晶體結構	79
二、金屬的互溶度	88
三、形成固溶體時異類原子間的交互作用	101
第三章 金屬化合物	104
一、金屬化合物的基本類型	104
二、有序固溶體(超結構)	107
三、有序化過程的熱力學	119
四、電子化合物	132
五、具有 $MgCu_2$, $MgZn_2$ 和 $MgNi_2$ 結構的相 (Laves 相)	147
六、 σ 相	151
七、具有砷化鎳點陣及類似結構的相	154
八、間隙相	156
九、金屬化合物與固溶體及化學化合物的比較	181
第四章 液相的結晶。相形成的一般理論及單相合金的結晶	184
一、熔態金屬的本性和結構	184
二、描述結晶過程動力學的基本參數	191
三、相形成的一般理論	198
四、現有分界面對於相形成的影響	211
五、晶體的長大	225
六、結晶中心數目和晶體長大的綫速度	228
第五章 複相合金的結晶。實在晶體的結構	235
一、共晶及其它的兩相合金的結晶	235
二、結晶時亞穩相的形成	244

三、實在合金的結晶和實在晶體的結構·····	248
第六章 原子在金屬晶體中的熱運動·····	255
一、原子在晶體點陣中的振動·····	255
二、金屬中的擴散和它的基本規律·····	262
三、固體中擴散的機構及擴散係數對於溫度的依賴關係·····	272
四、影響擴散係數的因素·····	284
五、帶來相變的擴散和反應擴散·····	302
第七章 範性形變、回復和再結晶·····	309
一、單晶體的範性形變·····	309
二、多晶體範性形變的特點·····	320
三、範性形變的機構·····	326
四、回復·····	341
五、再結晶·····	349
第八章 固態中的轉變。相的化學成分不改變的相變過程·····	369
一、固態中相變的基本形式·····	369
二、同素異形轉變·····	371
三、馬氏體轉變·····	378
第九章 固態中的轉變。相的化學成分發生改變的相變過程·····	399
一、過飽和固溶體的分解。有色金屬中固溶體的分解及一般的規律性·····	399
二、淬硬鋼中馬氏體的回火·····	426
三、鋼在加熱時的轉變·····	441
四、鋼中珠光體轉變及針狀屈氏體的形成·····	457
第十章 合金的結構和強度·····	476
一、理論強度和工藝強度·····	476
二、原子間鍵合和工藝強度·····	481
三、結構和強度·····	485
四、合金強化的機構·····	488
五、加荷方式和強度·····	491
六、鋼的強化·····	493
七、耐高溫強度·····	500
八、脆性斷裂和低溫強度·····	509
參考文獻·····	515

第一章

原子結構。物質的金屬態。金屬元素和 一些非金屬的晶體結構*

一、原子結構

人們用放射性蛻變中所發射出來的快速 α 粒子對於不同的物質作散射實驗，根據這些實驗提出了原子的核模型。任何一個化學元素的原子都是由一個帶正電的中央原子核和圍繞着這個原子核的電子所組成。在原子核裏差不多集中了原子的全部質量，而這些電子則形成“電子殼層”。原子所含電子的總數，等於這個元素在 Д. И. 門捷列夫週期表中的序數 Z 。因為一個沒有離化的原子是電中性的，所以核電荷由門捷列夫數 Z 來確定，在數量上等於所有的周圍電子所帶電荷的總和 Ze (元電荷 $e = 4.8 \times 10^{-10}$ 絕對靜電系單位)。

一個元正電荷在數量上等於一個電子的電荷，它的載荷者是“重”粒子——質子¹⁾，質子是原子核的組成部分。

在 1932 年，Д. Д. Иваненко 提出了下面的假說，就是原子核由帶正電的質子和不帶電荷的重元粒子——中子所組成。中子的質量比質子的略大一些；如果採用氧原子質量的 $1/16$ 作為質量的單位，那麼質子的質量等於 1.00814，中子的質量等於 1.00898。現在，這個關於原子核結構的假說已經是公認的。

不同物質的所有多樣化的物理-化學性質都決定於相關的原子的電子殼層的結構的特點。

在原子內部，電子與具有緊密複雜結構而半徑為 2.10^{-13} — 9.10^{-13} 厘米的原子核之間以及電子與電子之間的相互作用是遵循着庫倫定律的，即作用力與相互作用的粒子之間的距離的平方成反比。

大量的實驗數據證明物質的性質是不變的，即形成物質的原子是穩定的。然而，電動力學也指出電荷不可能處於靜止的和穩定的平衡。因此，原子和分子必定是動

* 何怡貝、葛庭燧譯。

1) 質子的質量等於 1.66×10^{-24} 克，比電子的質量大 1840 倍。

力系統,就是它們內部的電荷必定是在不斷地運動着。

沿着閉合軌道在原子中運動的電子具有加速度;電動力學還指出這個有加速度的運動着的電荷向周圍的空間輻射能量;這種系統的能量並不是保持不變而是轉變為電磁波的能量,不斷地向周圍的空間輻射。這個結論與觀察是有矛盾的,因為在沒有顯著的外加的擾動時,原子的性質是不變的,這指明分立的原子具有不變的能量。

最後,一系列的事實指出原子的內能態形成不連續(分立)的系;要原子從一個能態轉移到另一個能態,必須一定的能量。例如,讓一束首先經過了一定的電位差的電子通過汞汽,當電子的能量不超過 4.9 電子伏¹⁾時,電子與汞原子之間只發生彈性碰撞,因此,電子便落到集流電極上,所失掉的能量很小(由於電子的質量與汞原子的質量有很大的差別),這便產生了可以用檢流計測量的電流。但是當電子的動能達到 4.9 電子伏時,電子與汞原子碰撞時便開始交出了自己的能量,這能量現在已經足夠來激發汞原子即改變它們的內能態。在描述電流與加速電子的電位差的關係曲線(圖1)上,同這個過程相對應的是當電位差增加 $V = 4.9$ 伏、9.8 伏等值時出現最小值,

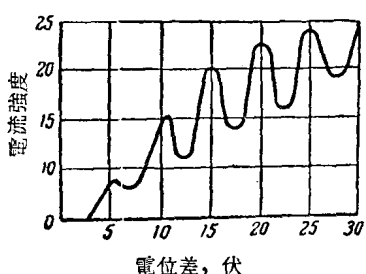


圖1. 通過一個盛滿汞汽的空間的電流強度與外加電位差的關係。

因為電子把自己的能量交給被激發的汞原子而不再落在集流電極上。原子系統的這種特徵——內能態的不連續性——不能用普通的力學定律的觀點來解釋;為此,必須把後者加以補充或修改。

1913 年,玻爾用所謂的量子假設補充了經典力學,這消除了經典力學和實驗之間的一些矛盾。在經典力學中,在某一個力的作用下,即在某一個力場中運動着的粒子的總能量(位能與動能之和)的每個一定值,都相應於一個一定的軌道;兩個無限接近的能值就相應於兩個無限接近的軌道。因此,根據經典理論,力學上所允許的軌道的總數是一個無限的和連續的大數目。但是這些軌道中沒有一個是穩定的,因為按照電動力學的規律,一個加速運動的電子必須不斷地輻射,因而它的能量便減少而閉合的軌道變成螺旋形。沿這個軌道而運動的電子必然要落到原子核上。

玻爾的第一假設所推導出的論斷是,在經典力學所允許的無限的連續的大量的電子軌道當中,可以利用特殊的(量子化)條件而區別出雖然是無限數目的却是不連續的(分立的)大量的穩定的軌道。它們的特點是電子沿着這些軌道的運動是穩定

1) 通過電位差 V 伏的電子所具有的動能等於 $\frac{eV}{300}$ 爾格或 $1.6 \times 10^{-12} V$ 爾格。 $V = 1$ 伏相當於電子的能量 1 電子伏或 1.6×10^{-12} 爾格。

的,即沒有電磁輻射同時發生。

量子化定律便是用來選擇原子中電子的定態的,包括把某一些力學量¹⁾湊成作用量子 h 的整倍數;作用量子的量綱是“作用”(能量與時間的乘積),等於 6.6×10^{-27} 爾格·秒。在量子化時所引入的倍數是一些整數叫量子數。它們的多少就代表電子自由度的多少。作用量子被叫做量子常數或者普郎克常數,是 1900 年由於輻射的發射和吸收的不連續性的假設而引入熱輻射平衡理論之中的。1905 年,愛因斯坦發展和補充了這個概念,他為了解釋 A. Г. Столетов 所發現的光效應的規律而提出了有關光量子或光子的假說,根據這個假說,一束頻率是 ν 的光相當於一束能量是 $\epsilon = h\nu$ 的粒子。

在很長的一個時期內,量子化定律沒有找到合理的基礎,只被看成一個允許我們把普通力學運用到原子內部現象上的“妙方”。這個情況說明了玻爾理論的妥協性,因為它在經典力學的基礎上附加了量子化條件。同時,經典力學是含有大量粒子的宏觀物體的運動理論;把這種法則直接應用到單個的元粒子的運動上,是一個不正確的外推法。

1925—1926 年出現了現代的原子理論——量子力學,代替了玻爾理論。縱然玻爾理論有明顯的原則上的缺點,但是它使我們有可能把大量的實驗材料系統化;它與量子力學的不同,在於它的形式是顯而易見的。

量子力學理論只在單個電子的原子系統的情形才同實驗有定量的符合。單個電子的系統包括一個帶電荷 Ze 的原子核和一個帶電荷 $(-e)$ 的電子。令原子序數 Z 具有一系列的整數 1, 2, 3……, 便可得到相應的原子氫 ($Z = 1$), 一次離子化的氦 ($Z = 2$), 二次離子化的鋰 ($Z = 3$), 等等。

電子在 n 定態的總能 E_n 之值是:

$$E_n = - \frac{2\pi^2 m_0 Z^2 e^4}{n^2 h^2} = - \frac{R_0 h Z^2}{n^2} = - \frac{Ze^2}{2a_n}, \quad (1)$$

這裏的常數(里德伯常數)

$$R_0 = \frac{2\pi^2 m_0 e^4}{h^3} = 3.29 \times 10^{15} \text{ 秒}^{-1}, \quad (2)$$

式中的 $m_0 = 0.9 \times 10^{-27}$ 克是電子的質量; $a_n = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m_0 Z e^2}$ 是電子在 n 定態時的橢圓軌道的半長軸。

所得的這個 R_0 式是假定了原子核的質量與電子的質量相比起來是無限大的。否

1) 所謂作用積分:圓軌道的作用積分是電子的角動量乘 2π 。

則我們便不能認為原子核是靜止的，而必須考慮到電子和原子核圍繞着它們的共同重心的運動。在這種情形下，常數 R 將與 R_0 相差一個包含着電子與原子核的質量比 $\frac{m_0}{M}$ 的因數：

$$R = \frac{1}{1 + \frac{m_0}{M}} R_0. \quad (2a)$$

當 $\frac{m_0}{M} \rightarrow 0$ 時，

$$R = R_0.$$

公式(1)指出，能量的最小值相當於 $n = 1$ 的能態。

按公式(1)所計算出來的能量 E_n 是一個負量。事實上，任何一個系統的能量永遠只能測定得正確到一個常數項，因為根據實驗永遠只能得到一個系統從一個能態轉換到另一個能態時的能量差值。可以指定一個任意值給這個常數項，這決定於在能量值讀數的標度上所選擇的標稱的零點。在我們的情形，當原子核與電子相隔無限遠($n = \infty$)時，我們把這能態的能量值當作零。公式(1)指出各個穩定軌道(態)的能值形成一個能階，兩個鄰階或鄰級之間的距離 $\Delta E_{n+1,n}$ 隨着接近於“階頂”($n = \infty$)按下面的規律而減少：

$$\Delta E_{n+1,n} = -\frac{RhZ^2}{(n+1)^2} - \left(-\frac{RhZ^2}{n^2}\right) = RhZ^2 \frac{2n+1}{n^2(n+1)^2}.$$

當 n 值很大時，即在高能級時，可以近似地採用 $n+1 \cong n$ 。於是

$$\Delta E_{n+1,n} \approx \frac{2RhZ^2}{n^3}. \quad (3)$$

這也說明最終間隔的能量值 $\Delta E_{\infty,1} = E_{\infty} - E_1 = RhZ^2$ ，即在“階”的盡頭聚集着無限多的分立的能階或能級。

電子可以在最低(正常)級作長久的停留。但是在某種外界擾動的作用下(與具有足夠動能的外來電子相碰撞，適當頻率的光的作用等等)，獲得外加能量的電子便從正常態轉移到處在較高能級的受激態。

玻爾的第二量子假設(頻率條件)的內容是：當一個電子從一個定態轉移到在下面的另一個定態時(其中也包括轉移到正常態)，它的盈餘能量便由發出原子輻射的方式而釋放出來(發光)；從 n 定態轉移到 i 定態($n > i$)時所輻射的光的頻率由下面的關係式來確定：

$$\nu_{n,i} = \frac{\Delta E_{n,i}}{h} = \frac{E_n}{h} - \frac{E_i}{h},$$

這代表一個原子的全部光譜。

$\frac{E_n}{h}$ 叫做光譜項，與 n 定級相對應。因此，每一條光譜線的頻率都是兩個項的差值。

帶有一個電子¹⁾的原子的光譜，可以利用公式(1)表示為：

$$\nu_{n,i} = \frac{E_n}{h} - \frac{E_i}{h} = RZ^2 \left(\frac{1}{i^2} - \frac{1}{n^2} \right); \quad (i < n). \quad (4)$$

令數字 i 具有連續的整數值， $i = 1, 2, 3, \dots$ ，便可以把一個原子的所有的譜線的全部分成不同的光譜系：

$$\nu_{n,1} = RZ^2 \left(1 - \frac{1}{n^2} \right); \quad i = 1, \quad n = 2, 3, 4, \dots$$

$$\nu_{n,2} = RZ^2 \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right); \quad i = 2, \quad n = 3, 4, 5, \dots$$

$$\nu_{n,3} = RZ^2 \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2} \right); \quad i = 3, \quad n = 4, 5, 6, \dots$$

在氫原子 ($Z = 1$) 的情形，這些系都用發現它們的科學家的姓來命名：賴曼系 ($i = 1$) 在紫外區域，巴耳末系 ($i = 2$) 在可見區域，帕邢系 ($i = 3$) 在紅外區和其它。圖 2 是氫原子的能級圖。

因為電子的半徑 ($\sim 10^{-13}$ 厘米) 比軌道的尺寸 ($\sim 10^{-8}$ 厘米) 小得多，我們可以把電子看成一個物質點，這便得到一個具有三個自由度的力學系統。因而必須用三個量子數來標識在原子中的電子的定態。

主量子數 n 確定所討論的定態的能量；它們具有整數值 $1, 2, 3, \dots$ ，相當於能態的序數。角量子數 l 標誌着電子相對於原子核的動量矩即電子的軌道力矩 P ，對於某一個 n 值來說，它具有從 0 到 $n-1$ 之間的全部可能的整數。量子力學指出

$$P = \frac{h}{2\pi} \sqrt{l(l+1)}. \quad (5)$$

因此，這個物理量只可能具有有限的一系列的數值，形成分立的序列。角量子數

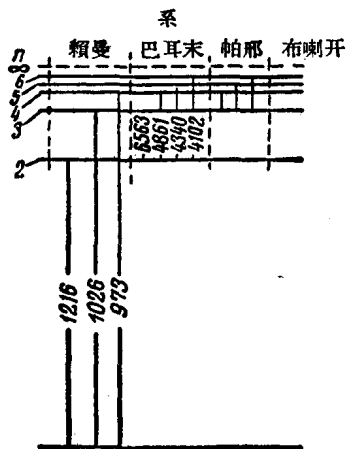


圖 2. 氫原子的能級圖。

1) 更準確些說，是 $(Z-1)$ 次離子化的原子， Z 是門捷列夫序數。

l 也標誌着電子軌道運動的磁性。實際上，圍繞着原子核旋轉的電子相當於一個電流，在它的周圍空間產生一個磁場。磁場的強度決定於磁矩 M ，這與軌矩 P 成正比：

$$M = \frac{e}{2m_0c} P = \frac{eh}{4\pi m_0c} \sqrt{l(l+1)}, \quad (6)$$

式中的 m_0 是電子的質量； c 是光速； $\frac{eh}{4\pi m_0c} = 0.9273 \times 10^{-23}$ 爾格/高斯，是一個恆量，磁矩的原子單位叫磁子。

最後，第三個是磁量子數 m ，滿足 $-l \leq m \leq l$ 這個條件，它確定軌磁矩在外加磁場方向上的投影 M' 。投影 M' 是磁子的整倍數，並且用下面的關係來表示：

$$M' = m \frac{eh}{4\pi m_0c}, \quad (7)$$

這說明這個物理量也是量子化的，即只能具有一定的數值，相當於某一個角量子數 l 時，它的數目等於 $2l + 1$ 。在舊的量子理論中，電子的軌矩被描述為一個矢量，與電子軌道的平面相垂直，關係式(7)稱為空間量子化條件。

一個具有確定的主量子數 n 和確定的能量 E_n 的能級是相對應着一系列的能態的，這些能態彼此具有不同的角量子數 $l (l = 1, 2, \dots, n-1)$ 和磁量子數 $m (-l \leq m \leq l)$ 。這樣的能級被稱作是簡併化的，具有相同能量的不同態的數目叫做簡併次數或簡併度。任何一種微擾都可以除去簡併化，可以把簡併的能級分開。例如，當有磁場存在時，磁量子數為 m 的 $(2l + 1)$ 次簡併能級便分裂為 $(2l + 1)$ 個能級。實際上，在強度為 H 的磁場中，這個系統的能量是有改變的，改變的量 ΔE 等於

$$\Delta E = -M' \cdot H \quad (7a)$$

或

$$\Delta E_m = -m \frac{eh}{4\pi m_0c} H = -m \omega_0 \frac{h}{2\pi},$$

式中的常數 $\omega_0 = \frac{eH}{2m_0c}$ 秒⁻¹ 是拉莫爾旋進的頻率。在經典力學中，磁場對於一個



圖 3. 電子軌道的磁矩圍繞着外場的方向旋進。

電子系統的影響就如同這個系統像一個迴轉器似的，這個迴轉器圍繞着場的方向用上述的頻率旋進，但是它自己的內部運動並不改變 (圖 3)。

這樣，具有一定數值的量子數 n 和 l 的能級在磁場中便分裂為 $(2l + 1)$ 個不同的能級，與公式(7)中磁量子數 m 的 $(2l + 1)$ 個可能值相對應。因此，在這種情形下便消除了相對於磁量子數的簡併化。

在含有幾個電子的複雜原子中，任何一個電子的能級（項）都由於其它電子的影響而分裂；這樣便消除了相對於角量子數 l 的簡併化。例如，鹼元素原子的價電子，即外層電子的能量有下面的近似式：

$$E_{n,l} = - \frac{RhZ_0^2}{[n - f(l)]^2}, \quad (8)$$

式中的 $f(l)$ 是角量子數 l 的一個函數； Z_0 是原子核和內層電子（形成殼層的電子即價電子以外的所有的電子）的電荷的總和。

把理論上所推導出的結論與光譜和 X 射綫譜研究所得的實驗數據作比較，即與能能量成正比的光譜項的數值作比較，便可以畫出電子在各種不同原子中按定態分佈的圖。

在複雜的原子中，不是所有的電子都處於最低的，即相當於主量子數 n 等於 1 的能態。例如，鋰原子中的兩個電子處於 $n = 1$ ，而第三個電子則處於 $n = 2$ 的能態。金原子的 79 個電子分佈在不同的軌道上，它們的主量子數之值是從 1 到 6。

一組具有相同主量子數的電子形成羣：一量子數羣 ($n=1$)，二量子數羣 ($n=2$)，等等。在一定的 n 值中具有相同角量子數的電子屬於該羣中的一個次羣。

原子中的電子的態用下面的符號來描敘：首先寫主量子數的值（羣數），然後按照下列系統用字母來表示次羣：

$$l = 0 \quad 1 \quad 2 \quad 3 \dots\dots$$

$$s \quad p \quad d \quad f \dots\dots$$

例如，可以用下面的形式來表示在鋅原子中的 30 個電子的分佈：

態符號	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s
電子數目	2	2	6	2	6	10	2

這個系統也可以用公式來表示：

$$(1s)^2 (2s)^2 (2p)^6 (3s)^2 (3p)^6 (3d)^{10} (4s)^2,$$

上角的指數是該次羣中的電子的總數。

但是爲了使光譜學數據系統化，上述三個量子數是不夠的；光譜綫的多重性現象（複雜結構），例如衆所週知的鈉黃 D 綫的雙重性，要求我們增加一個新的參數——第四個量子數。這個參數的引入最初是完全憑經驗的。

在 1925 年便提出了關於這方面的假設，這個新的量子數標誌着電子自己的力矩和磁矩，它的起源與電子圍繞着自己的軸的旋轉（自旋）有關。但是 1928 年狄喇克所提出的電子理論給了它一個新的解釋。從量子力學和狹義相對論的基本假設推斷出

電子的這種性質來。

確定電子自己的動量矩的關係式是：

$$P_{\sigma} = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\sigma(\sigma+1)}, \quad (9)$$

這與軌動量矩的表示式相似，只有一點不同，就是出現了一個新的所謂自旋量子數 σ 代替了角量子數 l 。 P_{σ} 在外加磁場方向上的投影 P'_{σ} 滿足下面的關係式：

$$P'_{\sigma} = \frac{h}{2\pi} m_{\sigma}, \quad (9a)$$

式中的 m_{σ} 是磁自旋量子數，與前面所引入的磁量子數 m 相似。

m_{σ} 值的可能數目，即電子矩相對於任何一個外場的取向的可能數目，應當等於 $2\sigma + 1$ 。在另一方面，實驗指出只有兩個取向存在（與場平行或逆平行）。因此，

$$2\sigma + 1 = 2,$$

由此

$$\sigma = \frac{1}{2}.$$

這樣， m_{σ} 只有兩個可能值：

$$m_{\sigma} = \pm \frac{1}{2},$$

因此，

$$P_{\sigma} = \pm \frac{1}{2} \cdot \frac{h}{2\pi} = \pm \frac{h}{4\pi}. \quad (9b)$$

在下面的實驗中（圖 4）顯示出空間量子化的現象。物質在高溫蒸發而得到一束飛快的原子，把它通過一個在垂直於原子流方向很均勻的磁場（把磁場有陡度的方向選定為 Z 軸）。

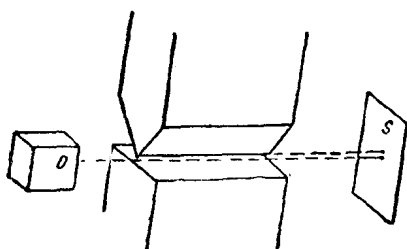


圖 4. 顯示“空間量子化”實驗的示意圖。

當原子進入一個不均勻的磁場中而磁場強度 H 沿着坐標 Z 軸的方向變化時，從表示原子在磁場中的能量(7a)式可以得出作用於原子上的力 F 的大小：

$$F = - \frac{\partial \Delta E}{\partial Z} = M' \frac{\partial H}{\partial Z}. \quad (10)$$

如果磁矩的矢量相對於磁場有不同的取向，那麼很窄的一束電子在通過不均勻

的磁場後澱積在一塊屏板上時便會得到光闌的漫散圖象，因為在這個情形，力是在 $-M' \frac{\delta H}{\delta Z}$ 到 $+M' \frac{\delta H}{\delta Z}$ 的範圍內連續地變化的。用銀原子進行實驗時，在屏板上得到兩個窄帶，相當於銀原子的磁矩對於外磁場有兩個取向（圖 5）。但是必須注意，如下面所指出的，在這些實驗中和在氫原子的實驗中我們實際上所觀察到的不是軌矩的而是電子自己的磁矩的空間量子化，與電子的軌道運動沒有關係。在一般的情形，原子的磁矩是電子的軌道磁矩和電子自己的磁矩的總和。

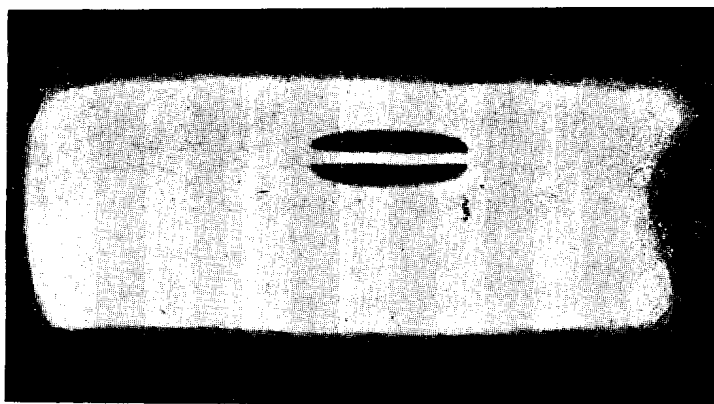


圖 5. 在不均勻磁場中銀原子束的分裂現象。

分析氫原子實驗的結果可以得到下面的結論，就是所得到的投影之值不是軌矩的而是電子自己的磁矩 M_s 的，等於一個磁子，

$$M_s = \pm \frac{eh}{4\pi m_0 c}. \quad (11)$$

把這個式子同(96)式比較，得到由於自旋所引起的磁矩與力矩之比

$$\frac{M_s}{P_s} = \frac{e}{m_0 c}, \quad (12)$$

這比軌矩的相似關係大兩倍。

因此，要完全標誌出原子中的電子的態必須用四個參數：主量子數 n ，角量子數 l ($0 \leq l \leq n-1$)，磁量子數 m ($-l \leq m \leq l$) 和自旋量子數 $\sigma = \pm \frac{1}{2}$ 。

在一個具有門捷列夫序數 Z 的原子中的所有電子是怎樣分佈的？

前面鋅原子的例子指出電子的分佈不僅僅滿足能量最低定律，因為在能量上最有利的條件是要把所有的電子填入第一個羣。1925年提出了一個新的原子物理原理（泡利原理），就是不允許集中任何一個原子的所有電子到能標度的最下階，這個