

● 高等学校教学用书 ●

材料科学基础

李 见 主编

G AODENG
XUEXIAO
JIAOXUE
YONGSHU

冶金工业出版社

高等学校教学用书

材料科学基础

李 见 主编

北 京

冶金工业出版社

2000

图书在版编目(CIP)数据

材料科学基础/李见主编. —北京: 冶金工业出版社,
2000.7

高等学校教学用书

ISBN 7-5024-2439-3

I. 材… II. 李… III. 材料科学-高等学校-教学
参考资料 N. TB3

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2000) 第 23184 号

出版人 卿启云 (北京沙滩嵩祝院北巷 39 号, 邮编 100009)

责任编辑 刘冀琼 美术编辑 王耀忠 责任校对 朱翔

北京梨园彩印厂印刷; 冶金工业出版社发行; 各地新华书店经销

2000 年 7 月第 1 版, 2000 年 7 月第 1 次印刷

787mm×1092mm 1/16; 29.25 印张; 704 千字; 457 页; 1-2000 册

45.00 元

冶金工业出版社发行部 电话: (010) 64044283 传真: (010) 64044283

冶金书店 地址: 北京东四西大街 46 号 (100711) 电话: (010) 65289081

(本社图书如有印装质量问题, 本社发行部负责退换)

前 言

近数十年来,由于材料科学与材料加工技术发展的需要,我国高等学校原金属材料及热处理专业已经扩大成材料科学与工程专业。扩大后的专业范围不仅包含了金属材料,而且也包括陶瓷材料、有机高分子材料及各种复合材料。为了适应新形势下教学的需要,东北大学原金属材料系组成本书编写组,编写成本书。本书的特点是在一本教材中同时编进了学习与研究上述几类材料所必须的基础知识。应该说明的是,本书编者大都是从事金属材料理论及金属材料加工工艺方面的教学与研究的,这就注定了本书在非金属材料,特别是有机高分子材料方面的内容相对较弱。但仍可以说,通过本书中相关内容的学习,应具备进一步自学相关知识所需的初步基础,对重要的非金属材料可以取得初步的但很重要的了解。这对于学生毕业后的工作将极为有利,无疑也为学习其他相关专业课程奠定了基础。

本书编者的意图是想编写一本学习与研究各类材料所需的共同基础知识的教材,但由于编者的能力有限,很难完满地实现预期目标,但愿与广大师生共同为提高本教材的质量作出努力。

编进本书各章的内容,包括文字与图表,出自国内外书刊者良多,编写人在此向各相关部分的原作者致以诚挚的敬意与谢意。

本书编者为:第1章、第2章、第12章——巴启先;第3章——王福;第4章、第5章、第6章——宗亚平;第7章——李见、宗亚平;第8章——蒋敏;第9章——王玉玮、胡火生;第10章、第11章——孙振岩;第13章——李见。

本书各章分别经过郝士明教授、杨洪才教授、程力智教授、张修睦研究员和刘清泉副研究员审查,并提出宝贵意见,特此感谢。

编 者
2000年2月

目 录

1 原子结构与化学键理论	1
1.1 量子力学基础	1
1.2 原子结构	9
1.3 化学键理论概述	21
1.4 分子轨道理论	22
1.5 价键理论	32
1.6 杂化轨道理论	34
1.7 配位场理论简介	39
1.8 其他结合类型	40
习题	43
2 自由电子理论和能带理论基础	45
2.1 经典自由电子理论	45
2.2 晶体中电子的薛定谔方程	46
2.3 量子自由电子理论	48
2.4 周期场中的电子状态和布洛赫定理	56
2.5 近自由电子近似	59
2.6 紧束缚近似	64
2.7 晶体电子的速度和有效质量	68
2.8 能带理论的简单应用	70
习题	75
3 原子集成体的结构	77
3.1 晶体结构及其表示法	77
3.2 金属及其合金的结构	93
3.3 工程陶瓷材料结构	108
3.4 高分子材料结构	114
3.5 非晶材料的结构特征	118
习题	118
4 材料的结构缺陷	120
4.1 空位的形成与平衡浓度	120
4.2 位错模型与基本特征	124
4.3 位错的应力场和应变能	130
4.4 位错的受力与作用力	134
4.5 位错的运动	141
习题	153

5 界面	154
5.1 界面结构	154
5.2 界面的性质	160
5.3 界面理论的应用	165
习题.....	169
6 材料的强化与增韧	171
6.1 塑性材料的强化机制	173
6.2 脆性材料的增韧机制	182
习题.....	187
7 材料的变形与断裂	188
7.1 材料的弹性	188
7.2 材料的不可逆塑性变形	191
7.3 塑性形变后材料的结构、组织和性能的变化	195
7.4 塑性形变材料随后升温时的行为	199
7.5 材料的蠕变行为	208
7.6 材料的断裂	212
7.7 材料的疲劳断裂	217
习题.....	221
8 材料热力学与相图	222
8.1 自由能	222
8.2 溶体自由能的表示	223
8.3 化合物的生成自由能	225
8.4 自由能随温度和成分的变化曲线	226
8.5 化学势	228
8.6 相平衡与相律	229
8.7 单元系相图	232
8.8 二元系相图	234
8.9 铁碳相图	247
8.10 三元相图.....	255
8.11 相图的实验测定.....	267
8.12 相图的热力学计算.....	273
习题.....	274
9 材料的固化	276
9.1 材料固化的概念与特征	276
9.2 液态金属结晶的经典理论	277
9.3 金属与合金的凝固	287
9.4 合金凝固过程中化学成分的不均匀性	305
9.5 定向凝固 (D.S)	310
9.6 微重力条件下的金属凝固	314

9.7 快速凝固	316
9.8 高聚物的固化	324
习题	334
10 扩散	336
10.1 稳态扩散和非稳态扩散的经典理论	336
10.2 扩散的微观机制	345
10.3 高速扩散通道	349
10.4 扩散的热力学说明	352
10.5 离子晶体和共价晶体中的扩散	354
10.6 非晶体中的扩散	356
习题	357
11 固态相变	358
11.1 固态相变的分类与特征	358
11.2 相变驱动力与形核驱动力	361
11.3 固态相变的形核	363
11.4 新相长大	368
11.5 过饱和固溶体的脱溶	372
11.6 共析转变	379
11.7 失稳分解	381
11.8 马氏体相变	382
11.9 贝氏体转变与块型转变概要	392
11.10 有序-无序转变	396
11.11 玻璃化	397
习题	400
12 材料的物理性能基础	401
12.1 材料的磁性	401
12.2 固体材料的介电性	411
12.3 超导电性	419
12.4 半导体	428
习题	438
13 环境对材料的作用	440
13.1 金属的腐蚀	440
13.2 金属腐蚀的控制	447
13.3 局部化的腐蚀	451
13.4 金属的大气氧化	453
13.5 多聚体材料的稳定性	456
习题	457

1 原子结构与化学键理论

材料科学为当今发展最迅速、最活跃的一个学科，这与人们对材料的微观结构的深刻认识是分不开的。材料的宏观性质与微观结构密切相关，人们要研制新材料，改进原有材料的性能，充分合理地利用材料，就必须具有材料微观结构的知识，这是不言而喻的。

化学键理论和能带理论从不同侧面研究了固体材料的微观结构及其组成粒子（原子、分子、离子、电子等）之间的相互作用和运动规律，揭示了材料各种性质的微观本质。正确地反映微观粒子（电子、原子、分子等）运动规律的理论是量子力学，因此有必要首先介绍量子力学的基础知识。

1.1 量子力学基础

微观粒子的行为通常要用量子力学描述，而不能用经典力学的方法描述。经典力学用于处理宏观物体的运动是量子力学的一个成功近似；若用于描述微观粒子的运动，则常常得出错误的结果，这是因为微观粒子的运动具有特殊性，其运动规律和宏观物体有质的区别。

1.1.1 微观粒子的运动特征

经典物理学认为物理量的取值是可以连续变化的，例如一个运动物体的能量可以从 E 增加到 $E+dE$ ，此处 dE 代表无穷小的能量。量子论则认为，微观粒子的能量是不连续的。人们把不连续变化的物理量的最小单位称为量子，把这种物理量的不连续变化称为量子化。例如每一种频率的光的能量都有一个最小单位，称为光量子或光子。频率为 ν 的光的 1 个光子能量为

$$E = h\nu \quad (1-1)$$

式中 $h=6.626 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}$ ，称为普朗克 (M. Planck) 常量。在微观领域中不仅能量是量子化的，还有许多其他物理量的变化也是量子化的。

光在干涉、衍射、偏振等现象中显示波动性；在涉及能量的问题中，例如在光电效应中，光又显示出粒子性。因此对光这一客观物体，需要用两种图像来描述：光有粒子性，用表征粒子性的能量 E 和动量 p 描述，光还具有波动性，用表征波动性的波长 λ 和频率 ν 来描述。

根据式 (1-1)，光的能量公式为

$$E = h\nu$$

光还具有动量

$$p = \frac{h}{\lambda} \quad (1-2)$$

式 (1-1) 和式 (1-2) 的等号左边的物理量 E 和 p 表示光具有粒子性，右边的物理量 ν 和 λ 显示光的波动性，粒子性和波动性通过普朗克常数 h 联系起来。这样，光就具有粒子和波动的双重性质，这种性质称为波粒二象性。

在光的波粒二象性的启示下，德布罗意 (L. de Broglie) 指出，电子、质子和中子等实物粒子也具有波动性。而且关于光的波粒二象性的两个关系式也适合于实物粒子，即

$$E = h\nu \quad p = \frac{h}{\lambda} \quad (1-3)$$

上式称为德布罗意关系式，它把实物粒子的波动性和粒子性联系起来。实物粒子所具有的波称为德布罗意波或物质波。对于质量为 μ ，运动速度为 v 的粒子的动量 $p = \mu v$ ，由式 (1-3) 便可得到其物质波的波长为

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\mu v} \quad (1-4)$$

由于 h 是一个很小的量，物质波的波长实际上是很短的。对于宏观物体来说，因波长太短，通常观察不到波动性。例如，质量为 0.02kg ，速度为 500m/s 的子弹，物质波的波长只有 10^{-35}m ，其波动性可以忽略不计，用经典力学来处理是恰当的。对于微观粒子，例如经 100V 电压加速的电子，速度达 10^6m/s 左右，电子的质量为 $9.1 \times 10^{-31}\text{kg}$ ，从式 (1-4) 可求出其波长约为 10^{-8}m 。虽然波长仍很短，但已与 X 射线的波长相当，在一定条件下波动性便会明显表现出来。因此像电子这样的微观粒子通常不能用经典力学处理，而要用量子力学处理。

量子力学中常把式 (1-3) 改写成

$$E = \hbar\omega \quad p = \frac{h}{\lambda}n = \hbar k \quad (1-5)$$

式中 $\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1.0545 \times 10^{-34}\text{J} \cdot \text{s}$ 是量子力学中常用的符号， $\omega = 2\pi\nu$ 表示角频率， n 表示波传播方向的单位矢量，

$$k = \frac{2\pi}{\lambda}n \quad (1-6)$$

称为波矢，波矢 k 的方向即波传播的方向，

其大小 $k = |k| = \frac{2\pi}{\lambda}$ ，表示在距离 2π 内波的个数。

德布罗意关于物质波的假设，在 1927 年分别为戴维逊 (C. Davisson) 和格默 (L. H. Germer) 的电子束在镍单晶上反射以及汤姆逊 (G. P. Thomson) 的电子衍射实验所证实。汤姆逊选用金、铝、铂等金属薄膜为光栅进行电子衍射实验 (见图 1-1)，在底片上获得透射电子衍射图样 (见图 1-2)。由

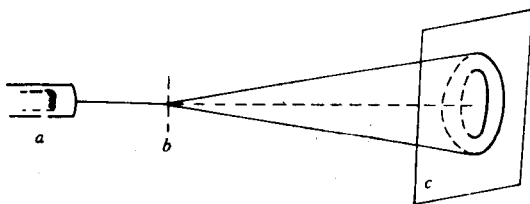


图 1-1 电子衍射示意图
a—电子源；b—铝箔；c—底片

实验所得电子波的波长 λ 和式 (1-4) 计算值符合得很好，证实了德布罗意的假设是合理的。后来发现质子、中子、原子和分子等微观粒子都有衍射现象，而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。物质粒子的波动性在现代科学技术中已经得到广泛的应用，如电子显微镜，中子衍射技术等。

波粒二象性是微观粒子的最重要特点，这是它区别于宏观物体运动规律的根本原因。

在经典力学的概念中，1 个粒子在任何时刻 t ，其坐标 x 和速度 v_x 都同时有确定值。因为动量 p_x 等于质量 μ 和速度 v_x 的乘积， $p_x = \mu v_x$ ，所以 t 时刻粒子的坐标 x 和动量 p_x 同时

有确定值的可能性便成为宏观粒子的基本性质。在此基础上，可以认为经无限短时间间隔 dt 之后，粒子的位置

$$x + dx = x + \frac{dx}{dt}dt = x + \frac{p_x}{\mu}dt$$

是可以确定的，这样就可以得出粒子的运动轨迹。电子等微观粒子具有波粒二象性，微观粒子的坐标和动量能否同时有确定的值呢？让我们研究电子束通过狭缝的衍射实验。带有一条狭缝的隔板平行于 x 轴，狭缝的宽度为 d ，隔板后面平行放置一感光板，一束电子以一定动量 p 沿 y 轴方向运动，如图 1-3 所示。电子束通过狭缝后，在感光板上产生衍射花样。衍射强度的分布如图 1-3 右部所示，衍射强度大部分落在主峰范围。 α 代表主峰边沿的衍射角。衍射使电子的运动方向发生了变化，即电子的动量发生了变化。衍射实验表明，电子束通过的狭缝的宽度 d 越小，衍射角 α 就越大，产生的衍射主峰范围就越大，即电子运动方向变化范围就越大。电子通过狭缝的瞬间，位置不确定范围 Δx 就是狭缝宽度 d ，而动量不确定范围 Δp_x 就是电子运动方向变化范围。因此，电子衍射实验说明，电子位置测得越精确，则电子的动量就测得越不精确。

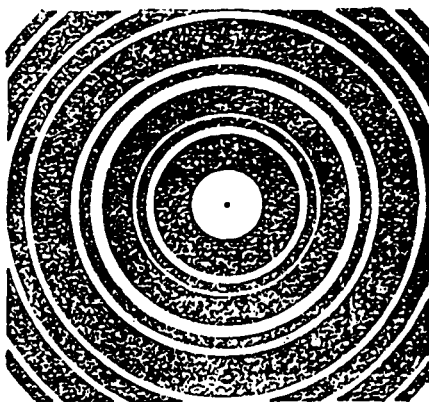


图 1-2 Au 的电子衍射图样

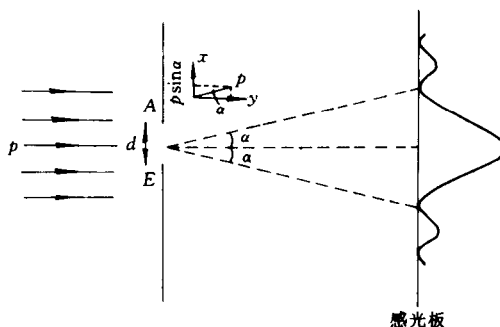


图 1-3 通过狭缝的电子衍射

1927 年海森堡 (W. Heisenberg) 首先提出

如下原理：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 的乘积总大于一定的数值，即

$$\Delta\delta\Delta p \geq \frac{\hbar}{2} \quad (1-7)$$

这就是测不准原理或测不准关系。若把它写成三维形式，则应为

$$\left. \begin{aligned} \Delta x \Delta p_x &\geq \frac{\hbar}{2} \\ \Delta y \Delta p_y &\geq \frac{\hbar}{2} \\ \Delta z \Delta p_z &\geq \frac{\hbar}{2} \end{aligned} \right\} \quad (1-8)$$

测不准原理表明，具有波动性的粒子，位置和动量不能同时有精确值。当它的某个位置分量被确定得越精确，则其相应的动量分量就越不确定；反之亦然。

值得注意的是，测不准原理不仅适用于微观粒子，同样也适用于宏观粒子，只是 $\hbar$ 是个非常小的量 ($\hbar = 1.05 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}$)，对于宏观物体，迄今最精确的测量所得的 $\Delta\delta$ 和 Δp 的乘积都远比 $\hbar$ 的数量级大得多，以致测不准原理对宏观物体不起实际的作用。可以认为

宏观物体的运动同时有确定的位置和动量, $\hbar$ 可以近似看作为零。

例如质量为 0.02kg 、运动速度为 500m/s 的子弹, 如果速度测量准确到运动速度的十万分之一 (这算测得很准确了), 则按式 (1-7) 计算其位置的不确定程度

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

这个不确定量的数值远在测量精度之外, 因此子弹的位置和速度 (动量) 可以同时精确测量。但是对于原子和分子中的电子 (质量为 $9.1 \times 10^{-31}\text{kg}$), 则同样的速度和速度测量精度所引起的位置不确定度

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

远大于原子和分子自身尺寸, 即不可能同时精确测量其位置和速度 (动量)。

由上面分析可以看出, 测不准原理限制了经典力学的适用范围。在一个具体问题中, 如果相对来说, $\hbar$ 可以忽略不计, 那么 $\Delta\delta$ 和 Δp 就可同时为零, 即位置和动量可以同时有精确值, 于是经典力学就完全适用这个问题了。如果 $\hbar$ 的大小不容忽视, 这种情况下粒子的位置和动量不可能同时有精确值, 粒子的运动也无确定的轨道可言, 经典力学不再适用, 而必须应用正确反映微观世界特有规律性的量子力学理论。

1.1.2 波函数和波动方程

在经典力学中, 运动粒子在 t 时刻的状态, 是以该时刻粒子的坐标和动量一对确定值 (δ 、 p) 来描述的。因为其他力学量 F 都可表示成坐标和动量的函数, 即

$$F = F(\delta, p)$$

t 时刻的 δ 和 p 确定以后, 则该时刻各种力学量也就随之确定了, 这样 t 时刻粒子的状态就完全确定了。而且如果知道了 t 时刻粒子的状态, 由牛顿定律可以推出其在另一时刻的运动状态。对于微观粒子, 由于测不准原理的限制, 其坐标和动量不能同时有确定值, 因此就不能用经典力学的方法来描述它们的运动状态。量子力学认为, 微观体系的运动状态用波函数 Ψ 来描述。

波函数是描写微观粒子状态的时间 t 和坐标 r 的函数, 而且一般应为复函数。下面试图用一个简单的例子建立对波函数的直观表述, 看看自由粒子的波函数如何表达。所谓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。根据德布罗意关系式, 与自由粒子相联系的波的频率 $\omega = \frac{E}{\hbar}$ 和波长 $\lambda = \frac{h}{p}$ (或波矢 $k = p/\hbar$) 也都是不变的常量。由波动学知道, 这样的波是单色平面波, 可表示为

$$\Psi(r, t) = Ae^{i(k \cdot r - \omega t)} = Ae^{i(p \cdot r - Et)} \quad (1-9)$$

式中 A 是 Ψ 的振幅; $i = \sqrt{-1}$ 为虚数单位。式 (1-9) 就是描写自由粒子运动状态的波函数, 可以看出它是坐标 r 和时间 t 的复函数。它在空间和时间上是连续延展的。

如何把分布于有限空间的粒子和这样一个波统一起来呢? 描写粒子的波函数 Ψ 究竟有什么物理意义呢?

曾有人认为, 电子的波动性是因为电子本身就是由许多波组合起来的一个波包, 因而会显现出干涉、衍射等现象, 波包的大小即电子的大小, 波包的速度也就是电子的速度。但实验很快否定了这种认识。波包是不同频率的波组成的, 频率不同的波在媒质中的运动速

度不同，这样波包在传播过程中会逐渐扩散开来。而实验中观测到的一个电子，总处于空间一个有限小区域内。此外，波在媒质介面上可分为反射和折射两部分，这样就会观测到“一个电子的一部分”，而实验观察到的电子总是一个不分的整体。显然，这种观点片面地强调了波动性，而抹杀了粒子性。

另一种观点认为，电子波是大量电子在空间疏密分布形成的波，类似于在大量相互作用着的空气分子中传播的声波。电子衍射实验证实这一观点是不正确的。将图 1-1 所示的实验改变一下，用强度很弱的电子束射向金属箔，以保证电子一个一个地通过金属箔到达底片上。实验开始阶段，底片上由于电子撞击出现了一个个孤立斑点，它表明每个电子都是独自作为一个整体（而不是分割）地被接受，这

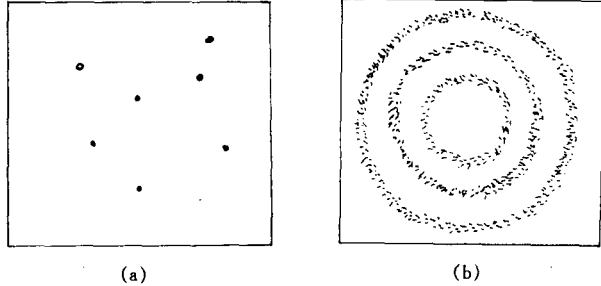


图 1-4 慢速电子衍射实验结果

(a) 开始时；(b) 经足够长时间后

显示了电子的粒子性。起初，斑点的分布是没有规律的，见图 1-4 (a)，但是随着实验时间的延长，底片上点子增多，其分布逐渐显示出规律性，最后得到的衍射图样和用强电子束衍射的结果完全一样，如图 1-4 (b) 所示。衍射现象是波动性的一种标志，这显示了电子的波动性。既然逐个通过金属箔的电子能在底片上形成衍射图样，这说明电子衍射不是大量电子相互作用的结果。单个电子就具有波动性，反映了电子本身的运动遵循一种固有规律性。由此可见，电子的波动性乃是大量彼此独立的电子在同一实验中的统计结果，或是一个电子在多次相同实验中的统计结果。

对衍射实验的结果进行分析，可以得到如下结论：底片上 r 处衍射强度大， r 处电子出现的数目就多；衍射强度小，电子出现的数目就少。而 r 处电子出现的数目多，则电子出现几率就大；电子出现数目少，则电子出现的几率就小。因此，电子的波动性是和微观粒子行为的统计规律性联系在一起的。

按波动学，衍射花样的强度分布用波函数绝对值平方 $|\Psi(r, t)|^2$ 表示，博恩 (M. Born) 在此基础上提出了波函数的统计解释： t 时刻在空间 r 处找到粒子的几率与 t 时刻波函数在 r 处的绝对值平方 $|\Psi(r, t)|^2$ 成正比。可用数学式把上述的波函数物理意义表达出来。空间 $r(x, y, z)$ 点附近的体积元为 $d\tau = dx dy dz$ ， t 时刻在该体积元中找到粒子的几率是

$$dW(x, y, z, t) = |\Psi(x, y, z, t)|^2 d\tau \quad (1-10)$$

单位体积中的几率称为几率密度，即

$$\begin{aligned} w(x, y, z, t) &= \frac{dW(x, y, z, t)}{d\tau} = |\Psi(x, y, z, t)|^2 \\ &= \Psi^*(x, y, z, t) \Psi(x, y, z, t) \end{aligned} \quad (1-11)$$

式中 Ψ^* 是 Ψ 的共轭复数。按照这种理解， $|\Psi|^2$ 代表粒子在时空的几率密度分布，物质波乃是几率波。

几率波正确地把微观粒子的波动性和粒子性统一起来了，这使人们对电子的波粒二象

性形成了更清晰的物理图像。电子本身是一颗颗的粒子，电子的波动性是电子在空间各处出现的几率性，反映了电子的运动服从一种统计规律。一般地说，不能根据描写电子状态的波函数 Ψ 预言一个电子在什么时刻必定出现在什么地方，但能预言电子可能出现在什么地方： $|\Psi|^2$ 大的地方，电子出现的几率大； $|\Psi|^2$ 小的地方，电子出现的几率小； $|\Psi|^2=0$ 的地方，则不会有电子出现。一旦在空间发现一个电子，它必定是一个整体，有确定的质量、电荷等，而且集中在一个很小的区域内（约 10^{-14}m ），因而显现为一个粒子。

由于 $|\Psi|^2$ 是 t 时刻在 r 处找到粒子的几率密度，因此波函数应该满足一些条件，才代表物理实在，才有物理意义。首先， Ψ 必须是有限的、单值的和连续的，这称为标准化条件。几率是有限数值，所以波函数应该有限，粒子在某一时刻、某一地点出现的几率是惟一确定的，所以波函数必须是单值的。几率不会在某处发生突变，故波函数必须随处连续。其次，由于粒子必定要在空间某点出现，所以粒子在空间各点出现的几率总和等于 1，也就是几率密度 $|\Psi|^2$ 对全空间积分应等于 1，因此有

$$\int_{\infty} |\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 d\mathbf{r} = 1 \quad (1-12)$$

上式一般称为波函数的归一化条件。

量子力学中用波函数描写体系的状态，然而在各种不同情况下如何求出状态波函数呢？这要知道波函数随时间和空间的变化规律。显然，微观体系的状态变化规律不能用牛顿方程描述，因为它只能描述粒子的运动规律，不能描述波的运动规律。下面列出的薛定谔 (E. Schrödinger) 方程已为大量实验证明可正确描述微观粒子的运动规律

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + V(\mathbf{r}, t) \right] \Psi(\mathbf{r}, t) \quad (1-13)$$

式中 μ 为粒子质量； V 为粒子的势能； ∇^2 为拉普拉斯 (P. S. Laplace) 算符，在直角坐标系中 $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ ； $i = \sqrt{-1}$ 为虚数单位，由于它的存在，波函数一般为复函数。薛定谔方程也称为波动方程。

本课程范围内所涉及的势能通常与 t 无关，即 V 不显含 t ，在这种情况下，薛定谔方程可用分离变量法简化。令

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \Psi(\mathbf{r}) f(t) \quad (1-14)$$

代入式 (1-13)，分离为两个方程

$$\frac{1}{f(t)} \frac{df(t)}{dt} = -i \frac{E}{\hbar} \quad (1-15)$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \Psi(\mathbf{r}) = E \Psi(\mathbf{r}) \quad (1-16)$$

式中 E 表示与时间 t 、坐标 $\mathbf{r}$ 都无关的常数。式 (1-16) 称为定态薛定谔方程，也简称为薛定谔方程。式 (1-15) 的解为

$$f(t) = C e^{-i \frac{E}{\hbar} t} \quad (1-17)$$

式中 C 为积分常数。只要由式 (1-16) 求出 $\Psi(\mathbf{r})$ ，则式 (1-13) 的解可求

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \Psi(\mathbf{r}) f(t) = \Psi(\mathbf{r}) e^{-i \frac{E}{\hbar} t} \quad (1-18)$$

常数 E 有明确的物理意义。波函数 $\Psi(\mathbf{r}, t) = \Psi(\mathbf{r}) e^{-i \frac{E}{\hbar} t}$ 表示一个波，这个波的时间部分按欧拉公式展开

$$e^{-i\frac{E}{\hbar}t} = \cos\left(\frac{E}{\hbar}t\right) - i \sin\left(\frac{E}{\hbar}t\right)$$

可见这个波与时间的关系是正弦和余弦函数关系，其角频率 $\omega = \frac{E}{\hbar}$ 。对照式 (1-5) 的德布罗意关系式， $E = \hbar\omega$ ，可知 E 即是能量。由于 E 既不依赖于坐标 r ，也不依赖于时间 t 。因此当体系处于波函数 $\Psi(r, t) = \Psi(r) e^{-i\frac{E}{\hbar}t}$ 所描写的状态时，其能量 E 有确定的值。所以我们把这种状态称为定态。把 $\Psi(r, t) = \Psi(r) e^{-i\frac{E}{\hbar}t}$ 称为定态波函数，而把 $\Psi(r)$ 称为振幅波函数，或简称为波函数。

当体系处于定态时，除能量有确定值外，还有一些其他特征，比如粒子的几率密度也不随时间改变。几率密度

$$\begin{aligned} |\Psi(r, t)|^2 &= \Psi^*(r, t) \Psi(r, t) \\ &= \Psi^*(r) e^{i\frac{E}{\hbar}t} \Psi(r) e^{-i\frac{E}{\hbar}t} = |\Psi(r)|^2 \end{aligned}$$

这表明在空间各处单位体积中找到粒子的几率不随时间改变。因此，定态是一种力学性质稳定的状态。

由上面讨论，可以把定态薛定谔方程 (1-16) 的物理意义概述如下：对于一个质量为 μ ，在势能为 $V(r)$ 的外场中运动的粒子，有一个与这粒子的稳定态相联系的波函数 $\Psi(r)$ ，这个波函数满足式 (1-16) 所示的方程。该方程的每一个有物理意义的解 $\Psi(r)$ ，表示粒子运动的某一个稳定状态，与这个解相应的常数 E ，就是粒子在该稳定态的能量。

1.1.3 算符和力学量的算符表示

在量子力学中，每个力学量都是用线性厄米算符来表示的。力学量指的是坐标 $r(x, y, z)$ ，动量 $p(p_x, p_y, p_z)$ ，动能 T ，势能 V ，能量 E 等物理量。

所谓算符，就是对一个函数施行某种运算的符号。一般情况下，算符作用在函数 u 上，得到的将是另一个函数 v ，用式子表示为

$$\hat{F}u = v \quad (1-19)$$

式中 $\hat{F}$ 就是算符。例如， $\frac{d}{dx}$ 是微商算符，它将函数 $u(x)$ 变成一级微商 $u'(x)$ ，即 $\frac{d}{dx}u(x) = u'(x) = v(x)$ 。 $\sqrt{\quad}$ 是开平方算符， $\sqrt{u(x)} = v(x)$ 。 x 也是算符，它的作用是与 $u(x)$ 相乘， $xu(x) = v(x)$ 。

如果算符 $\hat{F}$ 满足

$$\hat{F}[C_1 u_1(x) + C_2 u_2(x)] = C_1 \hat{F} u_1(x) + C_2 \hat{F} u_2(x) \quad (1-20)$$

式中 $u_1(x)$ 和 $u_2(x)$ 是两个任意函数， C_1 和 C_2 是任意常数，则称 $\hat{F}$ 为线性算符。

如 $\frac{d}{dx}$ 和 x 都是线性算符，而开平方算符 $\sqrt{\quad}$ 、取对数算符 $\log$ 等都不是线性算符。

如果对于两个任意函数 $u(x)$ 和 $v(x)$ ，算符 $\hat{F}$ 满足下列等式

$$\int u^*(x) \hat{F} v(x) dx = \int (\hat{F} u)^* v dx \quad (1-21)$$

则称 $\hat{F}$ 为厄米算符，积分遍于自变量的全部区域， $*$ 号表示取复共轭。

可以证明 x ， $\frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx}$ 满足式 (1-21)，都是厄米算符，而 $\frac{d}{dx}$ 不是厄米算符。

如果一个算符既是线性算符，又是厄米算符，则称之为线性厄米算符。

显然，算符 x 和 $\frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx}$ 就是线性厄米算符。

一个力学量如何用算符来表达呢？量子力学提出如下算符化规则：

(1) 时间及坐标的算符就是它们自己，

$$\hat{r} = r, \hat{x} = x, \hat{y} = y, \hat{z} = z, \hat{t} = t \quad (1-22)$$

(2) 动量的算符为，

$$\hat{p}_x = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}, \hat{p}_y = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial y}, \hat{p}_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial z}, \hat{p} = \frac{\hbar}{i} \nabla \quad (1-23)$$

$$\text{式中 } \nabla = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} i + \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial y} j + \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial z} k$$

(3) 任意一个力学量 F ，先写成关于坐标和动量的函数

$$F = F(r, p)$$

然后将上式中的坐标不变，动量换成动量算符，即得出力学量 F 的算符 $\hat{F}$

$$\hat{F} = \hat{F}(\hat{r}, \hat{p}) = \hat{F}(r, \frac{\hbar}{i} \nabla) \quad (1-24)$$

例如，质量为 μ ，速度为 v 粒子的动量 $p = \mu v$ ，动能为 $T = \frac{1}{2} \mu v^2 = \frac{p^2}{2\mu}$

按上列规则，相应的动能算符为

$$\hat{T} = \frac{\hat{p}^2}{2\mu} = \frac{1}{2\mu} \left(\frac{\hbar}{i} \nabla \right)^2 = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2$$

式中 $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ 。势能 $V(r)$ 是坐标的函数，故算符保持不变

$$\hat{V}(r) = V(r)$$

角动量

$$L = r \times p$$

相应的角动量算符为

$$\hat{L} = \hat{r} \times \hat{p} = r \times \frac{\hbar}{i} \nabla = \frac{\hbar}{i} r \times \nabla$$

若一个体系的势能不显含 t ，即仅是坐标的函数，则称为保守系。在经典力学中，一个保守系的哈密顿 (W. R. Hamilton) 函数就是系统的动能与势能之和，即总能量

$$H = T + V$$

哈密顿函数 H 的算符称为哈密顿算符

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + V(r) \quad (1-25)$$

在特殊情况下，存在一个函数 $\phi(x)$ ，使得算符 $\hat{F}$ 作用于 ϕ 后，得到一个常数 λ 乘上 ϕ ，

$$\hat{F} \phi(x) = \lambda \phi(x) \quad (1-26)$$

则称 λ 为 $\hat{F}$ 的本征值， $\phi(x)$ 为属于 λ 的本征函数，方程 (1-26) 称为算符的本征方程。

定态薛定谔方程 (1-16) 中，

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + V(r) = \hat{T} + \hat{V} = \hat{H}$$

所以方程 (1-16) 可写成

$$\hat{H} \Psi(r) = E \Psi(r) \quad (1-27)$$

故定态薛定谔方程就是哈密顿算符 $\hat{H}$ 的本征方程, 由于本征值 E 是能量, 所以式 (1-27) 也称能量本征方程, 而哈密顿算符也称能量算符。

由本征方程 (1-26) 通常可求出算符 $\hat{F}$ 的一系列本征值 λ 及相应的本征函数 $\phi(x)$ 。其中属于某个本征值 λ_n 的本征函数可能只有 1 个, 也可能有 s 个 ($s \geq 2$)。若属于本征值 λ_n 只有一个本征函数, 则称本征值 λ_n 是非简并的; 若属于本征值 λ_n 有 s 个线性独立的本征函数, 则称本征值 λ_n 是简并的, 简并度为 s 。

在用量子力学处理原子、分子和晶体问题时, 考虑原子核的质量远远大于电子的质量, 一般近似地认为原子核是静止的, 因此电子的状态和能量决定着原子、分子和晶体的状态和性能。比如, 核外电子的能级和波函数直接与原子的稳定性、电离能以及化学键的形成等有关。而晶体的许多性能, 像电性、磁性和热学性质, 也无不和其中的电子运动状态有关。下面将以式 (1-27) 为理论基础, 探讨原子、分子和晶体中电子的状态及其对性能的影响。

1.2 原子结构

本节将运用量子力学理论研究原子结构问题。这首先要确定体系的势能函数形式, 接着写出体系的哈密顿算符并列薛定谔方程, 然后求解方程, 同时考虑边界条件和标准化条件, 得到符合物理要求的能量本征值和本征函数, 进而根据方程的解, 讨论原子的电子结构及有关的性质。

我们先从最简单的只有 1 个核外电子的氢原子开始, 此后再讨论多电子原子。

1.2.1 氢原子和类氢离子的薛定谔方程

氢原子和类氢离子 (如 He^+ 、 Li^{2+} 、 Be^{3+}) 除了核电荷数 Z 不同外, 都是只有 1 个核外电子的单电子体系。我们近似地认为电荷为 $+Ze$ 的核静止在坐标原点, 电荷为 $-e$ 的电子绕核运动。电子的势能为

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (1-28)$$

式中 $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$ 为电子与核的距离; $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \text{F/m}$ 为真空介电常数。由式 (1-28) 可以看出, 势能 $V(r)$ 是中心对称的, 所以称为中心势场。体系的哈密顿算符为

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (1-29)$$

式中右端第一项为电子的动能; 第二项为电子的势能; μ 为电子的质量; $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ 。氢原子和类氢离子在直角坐标系的薛定谔方程为

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] \Psi(x, y, z) = E \Psi(x, y, z) \quad (1-30)$$

式中 $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$ 的存在, 使方程难以求解。若用球坐标 (r, θ, φ) 代换直角坐标 (x, y, z) , 才可用分离变量法求解方程。进行坐标变换后, 拉普拉斯算符

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

$$= \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}$$

于是薛定谔方程 (1-30) 在球坐标系为

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \Psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \varphi^2} + \frac{\partial \mu}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \Psi = 0 \quad (1-31)$$

式中 $\Psi = \Psi(r, \theta, \varphi)$ 。可用分离变量法求解方程 (1-31)，设

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\varphi) \quad (1-32)$$

式中的 $R(r)$ 只是径向 r 的函数，称为波函数的径向部分； $\Theta(\theta)$ 和 $\Phi(\varphi)$ 分别是角度 θ 和 φ 的函数，并令

$$Y(\theta, \varphi) = \Theta(\theta)\Phi(\varphi) \quad (1-33)$$

$Y(\theta, \varphi)$ 称为波函数的角度部分。把式 (1-32) 代入式 (1-31)，经过换算、整理，可得到分别只含 $\Phi(\varphi)$ 、 $\Theta(\theta)$ 和 $R(r)$ 的三个常微分方程

$$\frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} + m^2 \Phi = 0 \quad (1-34)$$

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \left[l(l+1) - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \right] \Theta = 0 \quad (1-35)$$

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left[E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} - \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R = 0 \quad (1-36)$$

式中 l 和 m 都是常数。求解上面 3 个方程，并使解 $\Phi(\varphi)$ 、 $\Theta(\theta)$ 和 $R(r)$ 满足波函数的标准化条件，可得到氢原子和类氢离子中电子的能量

$$E_n = - \frac{\mu e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 (2\hbar^2)} \cdot \frac{Z^2}{n^2} \quad (1-37)$$

式中 $\frac{\mu e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 (2\hbar^2)} = 13.6 \text{ eV}$ 。在求解过程中，为得到合乎物理要求的解， n 只能取 1, 2, 3, ……等正整数；而 l 只能取 0, 1, 2, ……($n-1$)； m 只能取 0, ± 1 , …… $\pm l$ 。由于 n, l, m 是量子化的，故分别称为主量子数、角量子数和磁量子数。方程的解 $R(r)$ 由 n 和 l 两个量子数决定， $\Theta(\theta)$ 由 l 和 m 两个量子数决定， $\Phi(\varphi)$ 由量子数 m 决定。为表示这种关系，这 3 个函数分别记为 $R_{n,l}(r)$ 、 $\Theta_{l,m}(\theta)$ 和 $\Phi_m(\varphi)$ 。将求得的三个函数代入式 (1-33)，得到波函数的角度部分

$$Y_{l,m}(\theta, \varphi) = \Theta_{l,m}(\theta)\Phi_m(\varphi)$$

代入式 (1-32)，得到描写氢原子和类氢离子中电子状态的波函数为

$$\Psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r)Y_{l,m}(\theta, \varphi)$$

由于每一组量子数 (n, l, m) 确定了 1 个波函数的具体形式，而每一个波函数代表着绕核运动电子的 1 种状态，因此常用量子数 n, l, m 描述核外电子的状态。氢原子和类氢离子中只有 1 个电子， $\Psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi)$ 描述的是单电子空间运动的状态，人们沿用经典力学描述粒子空间轨道运动的习惯，称单电子波函数 $\Psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi)$ 为轨道函数或轨道。因而 3 个量子数 n, l, m 确定了 1 个轨道。

$n \leq 3$ 的波函数较常用，列于表 1-1 中。

1.2.2 量子数的物理意义

3 个量子数 (n, l, m) 描述了核外电子的轨道运动，除此之外，电子本身还做自旋运动。为了全面确定原子中电子的运动状态，还要引入第四个量子数 m_s ，称为自旋磁量子数，