



普通高等教育“十五”国家级规划教材

张 跃 谷景华 尚家香 马 岳 编著

# 计算材料学基础

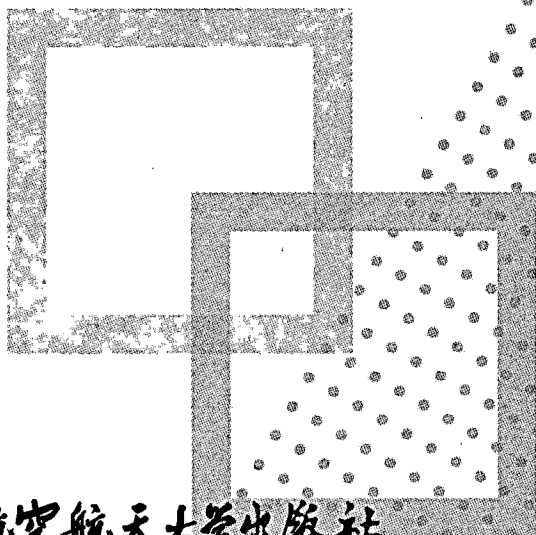
 北京航空航天大学出版社



普通高等教育“十五”国家级规划教材

# 计算材料学基础

张 跃 谷景华 尚家香 马 岳 编著



北京航空航天大学出版社

## 内容简介

本书共 9 章, 主要介绍计算材料学中最具代表性的四种计算方法, 包括用于电子和原子尺度材料计算的量子力学第一性原理方法和分子动力学方法, 用于微、介观尺度的 Monte Carlo 方法以及宏观尺度的有限元计算方法。本书的特点是根据材料专业学生的知识结构和计算材料学自身的特点, 重点介绍各方法的基础理论及其在材料研究中的应用, 是计算材料学方面的一本较系统、完整的教材。

本书可作为高等学校材料科学与工程专业本科生和研究生的教材, 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书。

### 图书在版编目(CIP)数据

计算材料学基础/张跃等编著. —北京: 北京航空航天大学出版社, 2007. 6

ISBN 978-7-81077-788-9

I. 计… II. 张… III. 材料科学—计算—高等学校—教材 IV. TB3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2006)第 071154 号

## 计算材料学基础

张 跃 谷景华 尚家香 马 岳 编著

责任编辑 韩文礼

\*

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: 010-82317024 传真: 010-82328026

<http://www.buaapress.com.cn> E-mail: bhpress@263.net

涿州市新华印刷有限公司印装 各地书店经销

\*

开本: 787×960 1/16 印张: 15.75 字数: 353 千字

2007 年 6 月第 1 版 2007 年 6 月第 1 次印刷 印数: 3 000 册

ISBN 978-7-81077-788-9 定价: 28.00 元

# 前 言

计算材料学(computational materials science),是材料科学与计算机科学的交叉学科,是一门正在快速发展的新兴学科,是利用计算对材料的组成、结构、性能以及服役性能进行计算机模拟与设计的学科。它涉及材料、物理、计算机、数学、化学等多门学科。计算材料学主要包括两个方面的内容:一方面是计算模拟,即从实验数据出发,通过建立数学模型及数值计算,模拟实际过程;另一方面是材料的计算机设计,即直接通过理论模型和计算,预测或设计材料结构与性能。前者使材料研究不仅仅停留在实验结果和定性的讨论上,而是使特定材料体系的实验结果上升为一般的、定量的理论;后者则使材料的研究与开发更具方向性、前瞻性,有助于原始性创新,可以大大提高研究效率。因此,计算材料学是连接材料学理论与实验的桥梁。

材料的组成、结构、性能、服役性能是材料研究的四大要素。传统的材料研究以实验室研究为主,是一门实验科学。但是,随着对材料性能的要求不断提高,材料学研究对象的尺寸在不断变小,只对微米级的显微结构进行研究已经不能揭示材料性能的本质,纳米结构、原子像已成为材料研究的内容,对功能材料甚至需要研究到电子层次。因此,材料研究越来越依赖于高端的测试技术,研究难度和成本也越来越高。另外,服役性能在材料研究中越来越受到重视,服役性能就是要研究材料与服役环境的相互作用及其对材料性能的影响。随着材料应用环境的日益复杂化,材料服役性能的实验室研究也变得越来越困难。总之,仅仅依靠实验室的实验来进行材料研究已经难以满足现代新材料研究和发展的要求。然而计算机模拟技术可以根据有关的基本理论,在计算机虚拟环境下从纳观、微观、介观和宏观的不同尺度对材料进行多层次研究,也可以模拟超高温、超高压等极端环境下的材料服役性能,模拟材料在服役条件下的性能演变规律、失效机理,进而实现材料服役性能的改善和材料设计。因此,在现代材料学领域中,计算机“实验”已成为与实验室实验同样重要的研究手段,而且随着计算材料学的不断发展,它的作用会越来越大。

计算材料学的发展与计算机科学与技术的迅猛发展密切相关。从前,即便使用大型计算机也极难完成的一些材料计算,如材料的量子力学计算等,现在使用微机就能够完成。可以预见,将来计算材料学必将有更加迅速的发展。另外,随着计算材料学的不断进步与成熟,材料的计算机模拟与设计已不仅仅是材料物理和材料计算理论学家的热门研究课题,更将成为一般材料研究人员的一个重要研究工具。模型与算法的成熟,通用软件的出现,使得材料计算的广泛应用成为现实。因此,计算材料学基础知识的掌握已成为现代材料工作者必备的技能之一。

计算材料学涉及材料的各个方面,如不同层次的结构、各种性能等,因此,有很多相应的计算方法。在进行材料计算时,首先要根据所要计算的对象、条件、要求等因素选择适当的方法。

要想选好方法,必须了解材料计算方法的分类。目前,主要有两种分类方法:一是按理论模型和方法分类,二是按材料计算的特征空间尺寸(characteristic space scale)分类。材料的性能在很大程度上取决于材料的微结构,材料的用途不同,决定其性能的微结构尺度会有很大的差别。例如,对结构材料来说,影响其力学性能的结构尺度在微米以上,而对于电、光、磁等功能材料来说可能要小到纳米,甚至是电子结构。因此,计算材料学的研究对象的特征空间尺度从纳米到米。时间是计算材料学的另一个重要的参量。对于不同的研究对象或计算方法,材料计算的时间尺度可从 $10^{-15}$  s(如分子动力学方法等)到年(如对于腐蚀、蠕变或疲劳等的模拟)。对于具有不同特征空间、时间尺度的研究对象,均有相应的材料计算方法。

目前,计算材料学方面的教材较少,且有关内容和体系尚不成熟。有些教材以模拟空间尺度的大小(如纳观、微观、介观和宏观)构建内容体系,但由于对同一种空间尺度的模拟方法可能完全不同,所涉及的理论基础也不同,因此这种体系难以面向本科生。本教材主要面向材料学科的本科生,在介绍各种材料计算方法的同时,介绍其相关的理论基础,采用了以基础理论为主线的结构,即量子力学、分子动力学、随机抽样和有限元理论。

本教材主要介绍了量子力学方法、分子动力学方法、Monte Carlo方法和有限元分析方法4种材料计算方法及其理论基础。这4种方法无论是在方法论方面,还是在计算空间尺度上均具有一定的代表性。量子力学第一性原理方法可以无需任何实验数据,完全从材料组成原子的种类以及排列方式出发计算材料性能。该方法可以研究能量学和电子层次的问题。分子动力学方法通过简化原子间相互作用,可以计算的体系比量子力学方法能够研究的体系大得多,特别是可以研究温度、压力等环境因素的影响和动力学问题。Monte Carlo方法是研究材料随机性问题最有效的方法,可以研究材料介观尺度的问题。有限元方法则是研究宏观尺度问题的重要方法,主要研究材料在多场(环境)作用下的响应,是材料服役性能研究的主要工具。

本教材对4种方法的介绍均由相关方法的理论基础和应用两部分组成,有关内容的选择充分考虑了目前材料学科本科生的知识结构的特点,并提供了大量的参考文献。本书适合作为本科生教材,也可作为研究生和材料科学工作者的参考书。

本教材由9章构成。第1~3章介绍量子力学方法及其理论基础,由谷景华副教授编写;第4、5章介绍分子动力学方法及其理论基础,由尚家香副教授编写;第6、7章介绍Monte Carlo方法及其理论基础,由张跃教授编写;第8、9章介绍有限元方法及其理论基础,由马岳副教授编写。

在本书的编撰过程中,张凡伟、李孟瑜、陈国涛、高雪、王向东等同志参与了编辑、图表绘制、文字录入等工作。整个出版过程得到了北京航空航天大学教务处和材料学院的大力支持,在此表示衷心的感谢。

编者

2006年11月于北京

# 目 录

第 1 章 量子力学基础	1
1.1 波函数与薛定谔方程	1
1.1.1 波粒二象性	1
1.1.2 波函数及其统计诠释	2
1.1.3 态叠加原理	4
1.1.4 薛定谔方程——量子力学的基本方程	4
1.1.5 定态薛定谔方程	4
1.2 算符与力学量	5
1.2.1 算符	5
1.2.2 力学量的表示	7
1.2.3 力学量的取值	8
1.3 电子在库仑场中的运动	10
1.3.1 角动量算符	10
1.3.2 电子在库仑场中的运动	11
1.3.3 氢原子	13
1.4 自旋与全同粒子	14
1.4.1 自旋	14
1.4.2 全同粒子	17
1.5 微扰理论与变分原理	18
1.5.1 原子单位制	18
1.5.2 Born-Oppenheimer 近似——绝热近似	19
1.5.3 微扰理论	20
1.5.4 变分原理	22
1.6 密度泛函理论	26
1.6.1 Hohenberg-Kohn 定理	27
1.6.2 Kohn-Sham 方程	28
本章小结	29
习 题	30
参考文献	30

<b>第 2 章 量子化学计算</b> .....	32
2.1 多电子原子的自洽场计算 .....	32
2.1.1 原子中电子态的描述 .....	32
2.1.2 闭壳层组态的 Hartree-Fock 方程 .....	33
2.1.3 开壳层组态的 Hartree-Fock 方法 .....	35
2.2 分子轨道理论 .....	36
2.2.1 概 述 .....	36
2.2.2 闭壳层组态的 Hartree-Fock-Roothaan 方程 .....	38
2.2.3 开壳层电子组态的 Hartree-Fock-Roothaan 方程 .....	40
2.3 分子轨道从头计算法 .....	42
2.3.1 基组的选择 .....	42
2.3.2 电子相关 .....	48
2.3.3 分子自洽场计算过程 .....	50
2.4 量子化学计算的应用 .....	52
2.4.1 单点能计算 .....	52
2.4.2 几何优化 .....	55
2.4.3 频率计算 .....	56
本章小结 .....	57
习 题 .....	57
参考文献 .....	57
<b>第 3 章 能带计算</b> .....	59
3.1 Bloch 定理与能带结构 .....	59
3.1.1 Bloch 定理 .....	59
3.1.2 能带的对称性 .....	60
3.1.3 能态密度和费米能级 .....	61
3.2 能带计算方法 .....	62
3.2.1 平面波方法 .....	62
3.2.2 紧束缚近似方法 .....	64
3.2.3 正交化平面波方法 .....	65
3.2.4 赝势方法 .....	67
3.3 能带计算的过程与晶体物理性质的计算 .....	70
3.3.1 能带计算的过程 .....	70
3.3.2 晶体的总能量 .....	71
3.3.3 几何优化 .....	74

3.3.4	能带结构	74
3.3.5	能态密度	75
3.3.6	布居分析	77
3.3.7	弹性常数	78
3.3.8	热力学性质	79
3.3.9	光学性质	79
	本章小结	80
	习 题	81
	参考文献	81
<b>第 4 章</b>	<b>分子动力学基础</b>	<b>83</b>
4.1	引 言	83
4.1.1	什么是分子动力学	83
4.1.2	分子动力学发展历史	83
4.2	分子动力学的基本思想	84
4.2.1	经典力学定律	84
4.2.2	分子动力学方法工作框图	85
4.2.3	分子动力学的适用范围	86
4.3	分子动力学的主要技术概要	87
4.3.1	分子动力学运行流程图	87
4.3.2	初始体系的设置	88
4.3.3	时间步长和势函数	89
4.3.4	力的计算方法	90
4.3.5	算法的选取	92
4.4	分子运动方程的数值求解	93
4.4.1	Verlet 算法	93
4.4.2	Leap-frog 算法	94
4.4.3	速度 Verlet 算法	94
4.4.4	预测-校正算法	95
4.5	边界条件与初值	95
4.5.1	边界条件	95
4.5.2	初值问题	97
4.6	物质的势函数	98
4.6.1	势函数的简介和分类	98
4.6.2	对 势	100



4.6.3	适应金属、合金的多体势——EAM, MEAM	101
4.6.4	共价晶体的作用势	103
4.6.5	有机分子中的作用势(力场) <sup>[33]</sup>	105
4.6.6	分子间作用势	108
4.6.7	第一性原理原子间相互作用势	110
4.7	系综原理 <sup>[33,41]</sup>	111
4.7.1	微正则系综	112
4.7.2	正则系综(NVT)	113
4.7.3	等温等压系综	114
4.7.4	等压等焓系综(NPH)	116
	本章小结	116
	习 题	117
	参考文献	117
<b>第5章</b>	<b>分子动力学性能分析及其应用</b>	<b>119</b>
5.1	平均值	119
5.2	分子动力学静态性能分析	120
5.2.1	温度 $T$	120
5.2.2	能 量	120
5.2.3	压力 $P$	121
5.2.4	径向分布函数	121
5.2.5	静态结构因子	122
5.2.6	热力学性质	122
5.3	分子动力学动态性能分析	123
5.3.1	关联函数	123
5.3.2	输运性质	125
5.4	聚合物与金属氧化物表面的相互作用	127
5.5	气体在聚合物中的扩散系数 <sup>[12]</sup>	128
5.6	Cu 的纳米线、纳米薄膜、单晶块材的拉伸力学性能的模拟	129
5.7	非晶态形成过程的模拟 <sup>[14]</sup>	130
5.8	第一性原理分子动力学简介	132
5.8.1	引 言	132
5.8.2	第一性原理多原子体系动力学求解方法(Car-Parrinello 方法)	133
	本章小节	135
	习 题	135

参考文献	135
<b>第 6 章 Monte Carlo 方法</b>	<b>137</b>
6.1 Monte Carlo 方法基础	137
6.1.1 引 言	137
6.1.2 Monte Carlo 方法及其历史	137
6.1.3 Monte Carlo 方法的基本思想	138
6.1.4 Monte Carlo 方法的收敛性和基本特点	139
6.2 随机数的产生	140
6.2.1 随机数与伪随机数	140
6.2.2 伪随机数的产生方法	141
6.2.3 伪随机数的统计检验	141
6.3 随机变量抽样	142
6.3.1 随机变量	142
6.3.2 随机变量的直接抽样法	142
6.3.3 随机变量的舍选抽样法	144
6.3.4 随机抽样在 MATLAB 中的实现	144
6.4 确定性问题的 Monte Carlo 方法求解	146
6.4.1 蒲丰试验	146
6.4.2 定积分计算	147
6.4.3 椭圆偏微分方程的求解	149
6.5 随机性问题的 Monte Carlo 模拟	151
6.5.1 随机行走(random walk)模拟	151
6.5.2 Markov 链	152
6.5.3 Metropolis Monte Carlo 法	153
6.5.4 Monte Carlo 方法的能量模型	155
6.5.5 格子类型	157
本章小结	157
习 题	158
参考文献	158
<b>第 7 章 Monte Carlo 方法在材料科学中的应用</b>	<b>160</b>
7.1 Monte Carlo 方法与统计物理	160
7.1.1 宏观量的统计性质	160
7.1.2 统计平均与归一化分布	161
7.1.3 近独立粒子系统的统计分布	161

7.1.4	正则系综的统计分布 .....	163
7.1.5	Monte Carlo 方法在统计物理中的应用 .....	164
7.2	Monte Carlo 方法在 高分子材料研究中的应用 .....	166
7.2.1	高分子链构象的 Monte Carlo 模拟 .....	166
7.2.2	高分子链动力学的 Monte Carlo 模拟 .....	168
7.2.3	高分子玻璃转变的 Monte Carlo 模拟 .....	174
7.3	Monte Carlo 方法在无机材料研究中的应用 .....	176
7.3.1	表面偏析的模拟 .....	176
7.3.2	多晶材料的晶粒生长的模拟 .....	180
7.3.3	薄膜沉积动力学的模拟 .....	183
	本章小结 .....	186
	习 题 .....	186
	参考文献 .....	187
<b>第 8 章</b>	<b>有限元方法基础</b> .....	<b>191</b>
8.1	引 言 .....	191
8.1.1	有限元方法的用途 .....	191
8.1.2	有限元方法简介 <sup>[1]</sup> .....	193
8.1.3	有限元法的工程应用 <sup>[1]</sup> .....	194
8.1.4	有限元分析的软件平台——ANSYS 程序简介 <sup>[2]</sup> .....	196
8.2	材料的静力学分析基础 <sup>[3-6]</sup> .....	197
8.2.1	应力状态分析 .....	197
8.2.2	应变状态分析 .....	198
8.2.3	应力-应变关系分析 .....	200
8.3	材料的动力学分析基础 <sup>[3,5,7,8]</sup> .....	208
8.4	材料的热学分析基础 <sup>[2,5,8]</sup> .....	211
	本章小结 .....	213
	习 题 .....	213
	参考文献 .....	214
<b>第 9 章</b>	<b>材料的“场”分析实例</b> .....	<b>215</b>
9.1	材料的结构静力学分析 <sup>[1-4]</sup> .....	215
9.1.1	结构线性静力分析步骤 .....	215
9.1.2	结构线性静力分析实例 .....	216
9.2	结构材料的动力学分析 <sup>[1,2,5,6]</sup> .....	218
9.2.1	模态分析 .....	219

9.2.2 谐响应分析 .....	220
9.3 高温材料的温度场分析 <sup>[1,2,5,6]</sup> .....	222
9.3.1 稳态热分析 .....	222
9.3.2 稳态热分析实例 .....	223
9.3.3 瞬态热分析 .....	226
9.4 磁性材料的磁场分析 <sup>[2,5,6]</sup> .....	227
9.4.1 2D 静态磁场分析 .....	227
9.4.2 2D 瞬态磁场分析 .....	228
9.5 材料的耦合场分析 <sup>[5,6]</sup> .....	228
9.5.1 顺序耦合场分析 .....	229
9.5.2 直接耦合方法 .....	230
9.5.3 实例——热障涂层静态氧化失效过程的有限元模拟 .....	230
本章小节 .....	233
习 题 .....	234
参考文献 .....	235
主题词索引 .....	236

# 第 1 章 量子力学基础

宏观物体的运动状态用位置、运动的速度(动量)和加速度来描述,其运动规律遵循牛顿三定律。微观粒子(简称粒子)的状态是否也可以用这些物理量来描述?对于质量很小的物体,如分子、原子、电子等微观粒子,其运动有两个不同于宏观物体的特点:量子化和波粒二象性。

如果某一物理量是不连续的,而是以某一最小单位作跳跃式增减,则称这一物理量是“量子化”的,其最小变化单位叫做这一物理量的“量子”。波粒二象性是指微观粒子既有粒子的性质又有波动的性质。以牛顿三定律为主体的经典力学无法反映微观粒子的这些特点,所以,经典力学不适用于微观粒子运动规律的描述。20 世纪初,基于对微观粒子特点的认识,物理学家们建立了描述微观粒子运动规律的科学——量子力学<sup>[1, 2]</sup>。这一章主要介绍利用量子力学原理进行模拟计算所需要的最基本的量子力学知识。

## 1.1 波函数与薛定谔方程

### 1.1.1 波粒二象性

19 世纪末,经典物理已经发展得十分完善,只有个别现象无法用经典物理来解释,如黑体辐射、光电效应、原子的光谱线系及固体在低温下的比热容等,这些现象揭示了经典物理的局限性。

为了解释黑体辐射现象,德国物理学家普朗克(Max Planck)于 1900 年提出量子的概念,但设黑体发射和吸收的能量不是连续的,而且,以  $h\nu$  的倍数的能量量子化,即能量是  $h\nu$  的整数倍了。

意波长  $\lambda$ 、频率  $\nu$  与粒子的动能  $E$ 、动量  $p$  之间的关系为

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

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

式中,  $\omega = 2\pi\nu$  表示角频率,  $\hbar = h/2\pi = 1.0545 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{S}$ , 是量子力学中常用的符号,  $n$  是沿动量方向的单位向量。

$$k = \frac{2\pi}{\lambda}n \quad (1.3)$$

$k$  称为波矢。式(1.1)和(1.2)被称为德布罗意关系式。德布罗意关系式将实物粒子的波动性和粒子性联系起来, 等式左边描述的是粒子性(能量和动量), 等式右边描述的是波动性(频率和波长)。若微粒的质量为  $m$ , 运动速率为  $v$ , 由德布罗意关系式(1.2)可求出与此微粒相联系的德布罗意波长  $\lambda$  为

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

自由粒子的能量和动量都是常数, 由德布罗意关系式可知, 与自由粒子相联系的德布罗意波的波矢和频率也是常数, 这个波是一个平面波, 其复数形式为

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = A e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} = A e^{\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p} \cdot \mathbf{r} - Et)} \quad (1.5)$$

由此可见, 自由粒子的状态可用一个平面波  $\Psi$  来描述。

经典粒子最显著的特征是颗粒性, 即在空间某局域出现, 运动时有确切的轨道, 而不是弥散在空间中。经典波是某种物理量的空间分布作周期性变化, 其显著特征是干涉和衍射现象, 即相干叠加性。在经典概念下, 粒子与波难以统一到一个客体上。然而, 微观粒子的波粒二象性并非经典概念下的粒子性与波动性, 这里粒子性是指微观粒子具有“颗粒性”, 而不是运动具有确切的轨道; 波动性是指微粒具有干涉、衍射现象, 即“相干叠加性”, 而不是某物理量在空间分布的周期性变化。

### 1.1.2 波函数及其统计诠释

经典物理中, 物体的运动状态用其坐标和动量来描述, 给定了坐标和动量就确定了物体的状态, 也确定了其他力学量, 如能量、角动量等。微观粒子具有波粒二象性, 无法用经典方法来描述。为了体现微观粒子的波动性, 微观粒子的状态用描述其德布罗意波的函数来描述, 记为  $\Psi(\mathbf{r}, t)$ , 称为波函数或状态函数。

波函数的物理意义是什么? 玻恩(M. Born)于1926年提出了波函数的统计解释: 波函数在空间某一点的强度(模的平方)和在该点找到粒子的几率成正比。按照这种解释, 描述粒子的波是一种几率波, 如果已知描述粒子的波函数, 由波函数的模的平方就可以得到在空间任意一点找到粒子的几率。在下面的章节将看到, 由波函数可以得出微观体系的各种性质, 因此,

量子力学用波函数描述微观体系的量子状态(简称状态)。

对于波函数为  $\Psi(x, y, z, t)$  的微观粒子,于时刻  $t$  在区间  $(x, x+dx), (y, y+dy), (z, z+dz)$  内找到粒子的个数

$$dN = k\Psi^*(x, y, z, t)\Psi(x, y, z, t) dx dy dz \quad (1.6)$$

式中,  $k$  为常数,  $\Psi^*$  是  $\Psi$  的复数共轭。

则粒子总数为

$$N = \int \Psi^* \Psi dt \quad (1.7)$$

粒子于时刻  $t$  在微体积  $d\tau$  内出现的几率  $dW$  为

$$dW = \frac{dN}{N} = \frac{k\Psi^* \Psi dt}{k \int \Psi^* \Psi dt} = \frac{\Psi^* \Psi dt}{\int \Psi^* \Psi dt} \quad (1.8)$$

令

$$\int \Psi^* \Psi dt = 1 \quad (1.9)$$

这一条件称为归一化条件,满足式(1.9)的波函数称为归一化波函数。对于归一化的单粒子波函数  $\Psi$  有

$$dW = \Psi^* \Psi dt \quad (1.10)$$

则

$$\rho = \frac{dW}{dt} = \Psi^* \Psi = |\Psi|^2 \quad (1.11)$$

式中,  $\rho$  是在  $(x, y, z)$  点附近单位体积  $d\tau$  内发现粒子的几率,称为几率密度。这正是玻恩提出的波函数的统计诠释。

如果波函数不满足式(1.9),只须把原来的波函数乘以一个常数  $C$ ,使  $C\Psi$  满足归一化条件,即

$$\begin{aligned} \int (C\Psi)^* (C\Psi) d\tau &= 1 \\ |C|^2 &= \frac{1}{\int |\Psi|^2 d\tau} \end{aligned} \quad (1.12)$$

$C$  称为归一化常数,这个将波函数归一化的过程称为归一化。不难发现,归一化波函数可以含有任意相因子  $e^{i\theta}$ 。由式(1.8)可知,  $\Psi$  和  $C\Psi$  描述的是同一量子态( $C$  是不为零的常数),即波函数乘以一个常数后,所描述的粒子状态不变。

由于  $\rho = |\Psi|^2$  是粒子出现的几率密度,波函数在变量变化的全部区域内通常应满足三个条件:有限性、连续性和单值性。这三个条件称为波函数的标准条件。除了标准条件,波函数还应满足边界条件和归一化条件。

### 1.1.3 态叠加原理

微观粒子的状态不能用经典力学的方法来描述,而须用波函数来描述,这源于微观粒子的波粒二象性。波函数的统计解释是波粒二象性的一个体现,微观粒子的波粒二象性还体现在量子力学中关于状态的基本原理——态叠加原理中。

如果  $\Psi_1$  和  $\Psi_2$  是体系可能的状态,那么,它们的线性叠加

$$\Psi = C_1 \Psi_1 + C_2 \Psi_2 \quad (C_1, C_2 \text{ 是复数}) \quad (1.13)$$

也是这个体系的一个可能的状态,这就是量子力学中的态叠加原理。这一原理可以扩展为体系的多个状态的叠加。正是由于波函数满足态叠加原理,才可以采用波函数线性组合的方法构建新的波函数。

量子力学的态叠加原理与经典物理中波动的叠加原理不同。在经典物理中,两个波动过程  $\Phi_1$  和  $\Phi_2$  线性叠加的结果  $a\Phi_1 + b\Phi_2$  也是一个可能的波动过程,这种叠加是实在物理量的叠加(如机械波的质点位移,电磁波的电场强度和磁场强度)。在量子力学中,当粒子处于态  $\Psi_1$  和态  $\Psi_2$  的线性叠加态  $\Psi$  时,粒子既可以处在态  $\Psi_1$ ,又可以处在态  $\Psi_2$ ,测量时将会发现,粒子分别以一定几率处在态  $\Psi_1$  和态  $\Psi_2$ 。

### 1.1.4 薛定谔方程——量子力学的基本方程

微观粒子的状态用波函数来描述,那么,微观粒子的状态随时间的变化遵循什么规律呢? 1926年奥地利物理学家薛定谔(A. Schrödinger)提出了在势场  $V(r)$  中运动的微观粒子的波函数  $\Psi$  所满足的微分方程为

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + V(r) \right] \Psi = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi \quad (1.14)$$

式中,  $\mu$  是粒子的质量。方程(1.14)称为薛定谔方程,或称波动方程。它描述了微观粒子的运动规律。它在量子力学中的地位相当于牛顿方程在经典力学中的地位。薛定谔方程不是经过严格推导得到的,而是量子力学的一个基本假设,其正确性已由各种情况下用此方程得出的结论与实验结果相符而得到了验证。

### 1.1.5 定态薛定谔方程

如果作用于微观体系的势场与时间无关,薛定谔方程(1.14)可用分离变量法进行求解。令

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \Phi(\mathbf{r}) f(t) \quad (1.15)$$

代入方程(1.14)得

$$\frac{1}{\Phi} \left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \Phi + V(r)\Phi \right] = \frac{i\hbar}{f} \frac{df}{dt} \quad (1.16)$$



上式的左边只与  $r$  有关,而右边只与时间  $t$  有关, $r$  和  $t$  均为独立变量,所以,只有两边同时等于某一常数时,等式才被满足;令这个常数为  $E$ ,上式分解为两个方程:

$$i\hbar \frac{df}{dt} = Ef \quad (1.17)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Phi + V(r)\Phi = E\Phi \quad (1.18)$$

方程(1.17)的解为

$$f(t) = Ce^{-\frac{iE}{\hbar}t} \quad (1.19)$$

式中  $C$  为任意常数。将这一结果代入式(1.15),把常数  $C$  并入  $\Phi(r)$  中,就得到薛定谔方程(1.14)的特解

$$\Psi(r,t) = \Phi(r)e^{-\frac{iE}{\hbar}t} \quad (1.20)$$

这个波函数与时间的关系是正弦的,它的角频率  $\omega = E/\hbar$ 。按照德布罗意关系,常数  $E$  正是体系处于这个波函数所描述的状态时的能量。这种能量具有确定值的状态称为定态。相应地,式(1.20)所表示的波函数  $\Psi(r,t)$  称为定态波函数,方程(1.18)称为定态薛定谔方程。从定态波函数的表达式不难看出,在定态中几率密度与时间无关。

## 1.2 算符与力学量

### 1.2.1 算符

量子力学中经常用到算符的概念,所谓算符就是作用在一个函数上得到另一个函数的数学运算符号。例如

$$\hat{F}\psi(x) = \phi(x)$$

式中, $\psi(x)$  和  $\phi(x)$  是函数( $x$  代表所有变量), $\hat{F}$  代表某种运算符号,称为算符。

算符的加法: $\phi$  是任意函数,算符  $\hat{F}$  与  $\hat{G}$  的和  $\hat{F} + \hat{G}$  满足

$$(\hat{F} + \hat{G})\phi = \hat{F}\phi + \hat{G}\phi \quad (1.21)$$

算符的乘法: $\phi$  是任意函数,算符  $\hat{F}$  与  $\hat{G}$  的积  $\hat{F}\hat{G}$  满足

$$(\hat{F}\hat{G})\phi = \hat{F}(\hat{G}\phi) \quad (1.22)$$

若算符  $\hat{F}$  作用于波函数  $\psi(q,t)$  ( $q$  代表描述体系的坐标)等于某一常数  $\lambda$  乘以  $\psi(q,t)$ ,即

$$\hat{F}\psi(q,t) = \lambda\psi(q,t) \quad (1.23)$$

则称式(1.23)为算符  $\hat{F}$  的本征方程, $\lambda$  称为算符  $\hat{F}$  的本征值, $\psi(q,t)$  为属于本征值  $\lambda$  的本征函数,算符  $\hat{F}$  的本征函数所描述的状态称为  $\hat{F}$  的本征状态,本征值是与体系所处的本征状态相