

熔融金属物理初步

Access to Molten Metal Physics

蒋国昌 吴永全 编著



冶金工业出版社
Metallurgical Industry Press

熔融金属物理初步

蒋国昌 吴永全 编著

北 京
冶 金 工 业 出 版 社
2012

内 容 提 要

熔融金属物理和冶金物理化学都是信息论冶金学的基础部分,但两者是有明确区别的。冶金和材料制备技术的进一步创新,有赖于新的知识源头——熔融金属物理的知识。

本书阐述了熔融金属物理学的基本概念、方法和问题。其着眼于由微观到介观的金属液电子云结构及其影响下的离子构型,概括结构因子;然后分析静态结构因子和物性的关系,再由相关函数的理念引出各种传输参数,并用动态结构因子归纳;说明它们之间不是相互独立的,且在不同时空尺度中的分布规律有重要意义。同时介绍了熔融金属气液界面层微观结构的新近研究成果;讨论了外场在熔融金属中可能导致的变化以及熔融金属由浅过冷到深过冷时自发形核的试验方法、模拟结果和理论进展,最后讨论了应用激光-布里渊散射谱及相关技术研究金属液和冶金过程可行性。

本书对冶金及金属材料等领域中的读者,特别是研究人员,系统拓展熔融金属物理方面的知识有启蒙作用。

图书在版编目(CIP)数据

熔融金属物理初步/蒋国昌,吴永全编著. —北京:冶金工业出版社, 2012. 5

ISBN 978-7-5024-5732-7

I. ①熔… II. ①蒋… ②吴… III. ①熔融金属—物理学—基本知识 IV. ①TF044

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 075622 号

出 版 人 曹胜利

地 址 北京北河沿大街嵩祝院北巷 39 号, 邮编 100009

电 话 (010)64027926 电子信箱 yjchs@cnmip.com.cn

责任编辑 刘小峰 美术编辑 李 新 版式设计 孙跃红

责任校对 王永欣 责任印制 牛晓波

ISBN 978-7-5024-5732-7

三河市双峰印刷装订有限公司印刷;冶金工业出版社出版发行;各地新华书店经销
2012 年 5 月第 1 版, 2012 年 5 月第 1 次印刷

169mm×239mm; 16 印张; 311 千字; 232 页

50.00 元

冶金工业出版社投稿电话: (010)64027932 投稿邮箱: tougao@cnmip.com.cn

冶金工业出版社发行部 电话: (010)64044283 传真: (010)64027893

冶金书店 地址: 北京东四西大街 46 号(100010) 电话: (010)65289081(兼传真)

(本书如有印装质量问题, 本社发行部负责退换)

序

树大根深，楼高地基厚。冶金学的发展已历史地落在我们中国的身上，要完成这项使命就需要有更进一步的基础理论。

蒋国昌和吴永全两位老师编写的新书《熔融金属物理初步》，阐述并讨论了熔融金属物理方面的基本概念、方法和很多有意义的问题。熔融金属物理的基点是微观到介观的结构。该书的第一个论题是结构因子，用它们描述电子云影响下的离子构型。书中不仅分析了静态结构因子，还给出了能量 $\hbar\omega$ 和动量 $\hbar q$ 微观起伏导致的动态结构因子，并进一步探讨了二元系内各种偏结构因子的换算。本书的第二个论题是结构和物性的关系，利用相关函数的理念分析了各种传输参数随相空间内波矢 q 和频率 ω 改变的原因及计算，统一了不同尺度下的流体力学。这几章对从事冶金传输研究的科技人员是有启示作用的。有关扩散系数、黏度、表面张力之间关系的论述更成为开发新的试验方法和提供数据优选标准方面的有力依据。该书在磁场、电场作用方面的讨论承袭了物理教材的表述方法，它对现在从事外场应用研究的科技人员正确理解外场的效能，特别是应用外场的限度会有很大的助益。有关金属凝固过程中自发形核方面问题，该书较全面地论述了由浅过冷到深过冷的试验方法、模拟结果和理论进展。此外，有关凝固过程的场论、相/场理论方面，书中也给出了一个框架，它对引导有兴趣的读者通过自学进一步掌握这些研究方法是有帮助的。熔融金属物理和冶金物理化学的结合将是更高层次冶金学的基础。

蒋国昌教授和我有八年同窗之谊，历来热衷于探索。在上海交大期间，他倡导用大冶金的方法研究小冶金的问题。转至上海大学后，以年近 60 岁的高龄开始攀登熔态物理的高峰。继高温 Raman 谱、熔渣 SIOT/CEMS 模型的开拓后，现在又致力于深入探索熔融金属物理殿堂之路。希望这一新的探索，能后继有人，开花结果。



中国科学院院士

2011 年 2 月

前言

从 20 世纪后期开始,钢铁冶金工业已不再是国民经济发展的领头羊。由于世界上市场转移的结果,发展冶金学的责任历史地落到中国人的肩上。

2005 年作者曾倡议“信息论冶金学”的理念^[1,2],认为这是冶金学和材料制备学在 21 世纪内的发展方向。此观点和 2006 年 5 月美国国家科学基金报告“Blue Ribbon Panel on Simulation-Based Engineering Science”完全一致。事实上,除了在钢极限性能的提高方面还有待深入的研究外,世界范围内黑色冶金工业的总体现在已处在供过于求的局面。因此,黑色冶金工业的生产首先着眼于成本的降低,包括节能减排和资源综合利用方面的显著提高。相应的对策只能是生产过程自始至终的信息贯穿,以及研发转化中信息的衔接。这就是倡议“信息论冶金学”理念的思路。本书以及作者在熔融硅酸盐物理方面的著作^[3,4]都是信息论冶金学所依赖的基础理论。

冶金学迄今的成就源于 20 世纪 30 年代后冶金物理化学的系统发展。我们要在 21 世纪谋求创新和开拓,不能没有新的知识源头。对火法冶金来说,这新的知识源头就是熔态物理,包括熔融金属物理和熔融硅酸盐物理等。熔态物理是液态物理的一部分。就水法冶金而言,水溶液物理等是其新的知识源头。事实上,熔融金属物理与水溶液物理有不少共性。这两门理论对资源综合利用的开发研究也是至关重要的。

我国已是钢铁生产大国但并非钢铁生产强国。强国的最主要标志是有没有成套技术输出,我们的技术输出应体现在熔态物理高度上对冶金过程的认识。

物理化学和液态物理的差异概括起来就是:前者为唯象的理论,

而后者的基点是微区（局域）结构。或者说，液态物理研究的是液体的结构及其变化以及结构和物性间的因果关系；物理化学研究的则是物性在化学反应中的作用。

本书介绍国际上长年来在熔融金属物理领域中累积的若干研究成果，这主要是物理界所作的贡献。

第1~3章是关于熔融金属电子云结构和离子结构的讨论。后者的特点用相空间内的结构因子来表征。能量 $\hbar\omega$ 和动量 $\hbar\mathbf{q}$ 的微观起伏在金属液中起着核心作用，所以除了静态结构因子 $S(\mathbf{q})$ 之外，还有动态结构因子 $S(\mathbf{q}, \omega)$ 的问题。偏结构因子的测试现在仍需特殊方法且应用有限，但理论上二元系的各种偏结构因子可以进行计算及转换，本书介绍了这些关系式。本书还介绍了用 MD 等方法模拟结构因子的工作，指出这种模拟在研究多元系结构因子方面的意义。

第2~4章分析了结构因子和物性、传输性能的关系。熔态是流体，不同尺度下（相空间内 $\mathbf{q}, \omega$ 值不同的区域中）的流体力学是核心课题。本书重点说明了金属内传输系数会随热量和动量的微观起伏而变。许多场合下宏观条件相似，但过程模拟的研究者常发现同一传输系数不能用相同的数值。这是因为宏观相似的不同场合下 $\mathbf{q}, \omega$ 的分布并不一致。显然，此论题将对过程模拟的研究者在准确选择参数值时有所启示。扩散系数、黏度、表面张力都会随微观起伏的波长 $\mathbf{q}$ 及频率 ω 而变，且都系于同一结构因素。这些物性间有确定的理论关系，但通常情况下出自不同实验的同一熔体的扩散系数、黏度、表面张力往往不能匹配。作者认为，只有用一个试验同时测定它们才是最合理的途径。第4章中还介绍了熔融金属气液界面层微观结构的最新实验（同步辐射-X射线反射率测试）。

第5章讨论外场的作用。在冶金和材料制备中应用强磁场、电场等是当前的热门课题。该章试图帮助读者深入理解外场对金属的物理作用以能正确解释应用外场的效果，并能充分了解应用外场的各种可能性和限度。

第6~8章主要是金属凝固时自发形核问题的讨论。作者认为自发形核是离子 $\rightleftharpoons$ 小簇 $\rightleftharpoons$ 核胚 $\rightleftharpoons$ 晶核的过程。书中建议了新的临界晶核测试方法。由于迄今临界晶核的精确测试尚是难题,第6章介绍了从浅过冷到深过冷的一些模拟研究结果。第7章集中阐明自发形核的理论进展,特别是建立在统计物理基础上的凝固过程场论。该场论能统一地说明由浅过冷到深过冷的现象。第8章介绍相场方法和渐变界面模型在描述树枝晶形貌方面的应用。

第9章是讨论应用激光-BS谱研究金属液的可行性。

现在,大学强调的是通才教育。有人把其叫做通识教育,而且认为应归于素质教育之中。什么是素质教育?这当然指的是做人的最基本道德和知识。在义务教育阶段人人都应得到充分完善的素质教育。顾名思义,高校从事的是高等教育,涉及的是高层次的修养、知识和能力。作者认为本书应是高校冶金专业的一份教材,尤其是硕士生以上应从本书得到初步的熔态物理知识。

不少工科专业人士视熔融金属物理领域的探索为畏途。所以本书中尽量简化数学问题,并引入“符号、算子、算符集”,以求能对读者,特别是只有工科专业基础的读者,在攀登到熔融金属物理殿堂的门口,得以看到殿内宝藏的模样时有点帮助。登堂入室只能有待读者自己的努力了。

本书的编著基于多个国家自然科学基金项目(面上项目:50504010、50774112、50974083、51174131;重点项目:50334040、50334050)以及上海市科委、教委多个项目的支持。本书编著过程中曾和周国治院士以及翟启杰、任忠鸣、张捷宇、翟玉春、李福桑、鲁雄刚、高玉来、钟云波等教授进行有意义的讨论,得到他们珍藏的文献。作者向他们表示深深的谢意。

由于作者水平所限,本书中不妥之处恭请指正。

蒋国昌 吴永全

2011年5月

参 考 文 献

- [1] 蒋国昌. 21 世纪冶金和材料制备学的发展及对策 [J]. 世界科技研究与发展, 2005, 27 (2): 29 ~ 33.
- [2] 徐匡迪, 蒋国昌. 《信息论冶金学》及其基层平台研究的初步成果 [C]. 中国工程院化工、冶金与材料学部第五届学术会议论文集, 2005: 893 ~ 897.
- [3] 蒋国昌, 吴永全, 尤静林, 郑少波. 冶金/陶瓷/地质熔体离子簇理论研究 [M]. 北京: 科学出版社, 2007.
- [4] Jiang Guochang, Wu Yongquan, You Jinglin, Zheng Shaobo. A study of ion cluster theory of molten silicates and some inorganic substances [J]. Trans. Tech. Publications, Materials Science Foundations ISSN, 2009, 52 ~ 53: 1422 ~ 3597.

符号、算子、算符集

1. 若干符号

$a = \frac{\lambda}{\rho c_p}$ —— 热扩散率或导温系数

$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{me^2} = 0.0529\text{nm}$ —— Bohr 半径

A —— 面积, A_F —— Fermi 面的面积, $A_{i,s}^e$ —— 离子 i 和电子间的有效散射截面

$\tilde{A}$ —— 振幅

$\mathbf{A}$ —— 磁矢量势

$A(t)$ —— 某动力学性质, $\bar{A}(t)$ —— $A(t)$ 的共轭, $A'(t)$ —— $A(t)$ 的一阶导数

$\hat{A}(t)$ —— 归一化的某动力学性质, $\hat{A}''(t)$ —— $\hat{A}(t)$ 的二阶导数

$\langle A(0) \cdot A(t) \rangle$ —— 自相关函数

B —— 磁感应强度

BS —— Brillouin scattering

$c_i = \frac{n_i}{n}$ —— 合金组元 i 的粒子数浓度或摩尔分数

$c(r)$ —— 直接相关函数, $c(r) \xrightarrow{\text{FT}} c(q)$

C_p, C_v —— 热容

C —— 常数, 系数

d —— 维数, $d=3$ 表示一个立体空间

$\tilde{d}$ —— 微扰, 起伏

D —— 扩散系数, D_s —— 自扩散系数

e —— 电子电荷, $1\text{eV} = 1.60 \times 10^{-12}\text{erg}$

E —— 能量, E_F —— Fermi 能

$f_e(E)$ —— 电子在平衡态下的 Fermi-Dirac 分布函数

$f_e(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)$ —— 电子在非平衡态下的分布函数

$\check{f}_s$ ——凝固过程中的固相率

F ——自由能

$F(r, t)$ ——力, $F_{\text{ran}}(t)$ ——随机力

FT——Fourier 变换, $f(r, t) \xrightarrow{\text{FT} + \text{FT}} f(q, \omega)$, $f(q, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} f(r, t) dr dt$

$g(r)$ ——偶相关函数

$g(E)$ ——能态密度或状态密度

G ——自由能

$G(r, t)$ ——粒子群数密度自相关函数, $G_s(r, t)$ ——单粒子数密度自相关函数

h ——焓

$h(r)$ ——总相关函数

$\hat{H}$ ——Hamiltonian, 即 $\hat{H} = \check{T} + V$

H ——磁场强度, 外磁场

I ——单位张量或单位矩阵

I ——形核速率

$\check{I}$ ——射线强度, 谱峰强度

INS——非弹性中子衍射

j ——扩散流, 粒子流, j_e ——电流密度

J ——原子中电子壳层的总角动量, $J = L + S$

$J_l(q, \omega)$ ——纵向粒子流自相关函数, $J_t(q, \omega)$ ——横向粒子流自相关函数

$J_1(x) = \frac{\sin x - x \cos x}{x^2}$ ——一阶球形 Bessel 函数

J_{ij} ——两自旋间的相互作用

k ——电子能级中的某态, 倒格矢, Bloch 波矢, Bravais 格子中的第 k 个格点

k_F ——Fermi 波矢, 或 Fermi 球半径

l ——电子的轨道量子数

l_{TF} ——Thomas-Fermi 屏蔽长度, $l_{\text{TF}} = \nu_F \frac{2\pi}{\omega_p} = \sqrt{\frac{\pi a_0}{4k_F}} = \sqrt{\frac{1}{4\pi e^2 g(E_F)}}$

l_{TF}^{-1} ——屏蔽常数

l_{free} ——粒子平均自由程

LT——Laplace 变换, $f(r) \rightarrow f(q)$, $f(q) = \int_0^{\infty} f(r) \exp(-zr) dr$, $z > 0$

L ——原子中电子壳层的总轨道角动量

L_m ——熔化潜热

- m ——质量, m_{mol} ——原子量, m_e ——电子质量, m_e^* ——电子的有效质量张量
 $m(q, t)$ ——记忆函数, $\hat{m}(q, t)$ ——归一化的记忆函数
 $m_l(q, \omega)$ ——纵向流记忆函数, $m_t(q, \omega)$ ——横向流记忆函数
 m_l ——电子的磁量子数, m_s (或 s)——电子的自旋量子数
 $m_*(t), m_*(\omega)$ ——活性
 M ——磁化强度
MC——Monte Carlo 模拟
MD——分子动力学模拟
 $n = \sum_i n_i$ ——粒子数或摩尔数, 或自然数
 $\tilde{n}$ ——电子的主量子数, 或核外电子主壳层
“ $_n$ ”—— n 用作下标时表示电子能带编号, 或自然数
 n_r ——折射率
 $N_A = 6.022 \times 10^{23}$ ——Avogadro 常数
NMR——核磁共振
 p ——压力
 P ——动量 (矢量), P_l ——电子的轨道角动量, P_s ——电子的自旋本征角动量
 $\tilde{P}$ ——概率
 q ——相空间中的波矢 (矢量), q ——相空间中的位置
 $\tilde{q}$ ——序参量
 Q_6 ——BOP 方法中的二次旋转不变量, $\tilde{Q}_6$ ——局域中的二次旋转不变量
 r ——距离
 r, R ——粒子位置 (矢量)
 r_a ——原子半径
 r_c ——临界晶核半径
 R_l ——正格矢
 R^* ——电阻率, R_r^* ——剩余电阻率, R_{en}^* ——本征电阻率
 $R(r)$ ——波函数径向方程
 s (或 m_s)——电子的自旋量子数
 s_i ——电子的某个自旋, $s_\uparrow, s_\downarrow$ ——两个方向相反的自旋
 S ——原子中电子壳层的总自旋角动量 (矢量)
 S ——熵
 ΔS_m ——熔化时的熵增量
 $S(q)$ ——静态结构因子, $S_s(q)$ ——单粒子静态结构因子
 $S(q, \omega)$ ——动态结构因子, $S_s(q, \omega)$ ——单粒子动态结构因子

t ——时间

$\tilde{T}$ ——体系的动能, $\check{T}$ ——动能张量

T ——温度, T_m ——熔点, T_g ——玻璃体形成温度, T_c ——临界温度

T_D ——Debye 温度

$\hat{T}$ ——无因次温度

$\tilde{T} = \frac{1}{\beta} \left(\frac{T - T_c}{T} \right)$ ——无因次温差

U ——体系的内能

v ——速度矢量, v' ——加速度矢量

v_d ——电子的漂移速度矢量

$v_e(k)$ —— k 态下电子的平均速度, 或波包的群速度, v'_e —— $v_e(k)$ 的导数

v_F ——Fermi 速度

v_s ——声速, $v_s^{\text{adi}} = \left(\frac{\gamma}{m \rho \chi_T} \right)^{3/2} = \frac{\gamma}{m} \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_T$ ——绝热声速, $v_s(q)$ ——用波矢示出

的声速

v_{pn} ——声子速度

$\underline{V}$ ——体积, V_{mol} ——摩尔体积

V ——体系的势能, $v(r)$ ——粒子间势能, 在 q 空间中 $v(r)$ 变为 $v(q)$

V_*^2 —— $T = T_c$ 时各粗晶粒间相互作用的一维积分, 见式 (7.2.19)

W ——赝势

$x(y, z)$ ——空间坐标轴

$x_i = \frac{n_i m_i}{nm}$ ——组元 i 的质量浓度

XRD——X-ray diffraction

Z ——原子价

$\tilde{Z}$ ——配位数

Z ——配分函数

α_p ——等压热膨胀系数

α_T ——热膨胀系数

α ——声波的衰减

$\beta = \frac{1}{k_B T}$, $k_B = 1.38 \times 10^{-16}$ erg/K——Boltzmann 常数

$\gamma = \frac{C_p}{C_v}$

γ_l ——电子的轨道旋磁比, γ_s ——电子的自旋旋磁比

γ_e ——电子的旋磁比, γ_i ——离子核的旋磁比

$\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ —— δ 函数, Kronecker 符号

δ_{sl} , δ_{lg} ——表层厚度

ε_{aa} , ε_{ab} ——两原子间的相互作用能

ε ——能量, ε_v ——空穴形成自由能

ϵ ——屏蔽系数或介电常数, ϵ_0 ——真空介电常数, ϵ_r ——相对介电常数

$\tilde{\zeta}$ ——相关长度

λ ——波长, λ_{pn} ——声子波长

Λ ——导热系数

μ ——化学位或绝对磁导率, μ_r ——相对磁导率, μ_0 ——真空磁导率

$\tilde{\mu}_s$ ——电子自旋本征磁矩矢量, $\tilde{\mu}_s$ ——原子内总的电子自旋磁矩矢量

$\tilde{\mu}_l$ ——电子轨道磁矩, $\tilde{\mu}_l$ ——原子内总的电子轨道磁矩

$\tilde{\mu}_B$ ——Bohr 磁子, $\tilde{\mu}_J$ ——有效 Bohr 磁矩

η_s ——剪切黏度, $\eta_s^k = \frac{\eta_s}{\rho m}$ ——动力学剪切黏度, $\eta(\mathbf{q})$ ——用波矢示出的黏度

η_b ——体黏度

$\eta_{ab} = \frac{4}{3}\eta_s + \eta_b$ ——纵向黏度, $\eta_{ab}^k = \frac{\eta_{ab}}{\rho m}$ ——动力学纵向黏度

ξ ——耗散系数, ξ_f ——摩擦系数

$\rho_i = \frac{n_i}{V}$ ——组元 i 的数密度

σ_e ——电导率, $\vec{\sigma}_e(\omega)$ ——交流电导率

σ ——表面张力或单位面积上的表面自由能

τ_c ——粒子碰撞周期

τ_e ——电子碰撞周期

τ ——弛豫时间或相关时间

$\varphi(r)$ ——相互作用能, 偶势

χ ——磁化率

χ_T ——恒温压缩率, $\chi_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$

$\chi(\mathbf{q}, \omega)$ ——响应函数或广义极化率, $\chi^{lm}(\mathbf{q}, \omega)$ —— $\chi(\mathbf{q}, \omega)$ 的虚部

$\psi(\mathbf{r})$ ——波函数, $\psi_k(r)$ ——Bloch 波函数

ω ——频率, ω_p ——等离子频率, ω_{pn} ——声子频率

ω_c ——电子在磁场中的回旋角频率

2. 熔态物理学中常见的算子和算符

这里介绍的算子并不都在本书中出现,但读者在阅览有关熔态物理学的文献和书籍时往往会遇到它们。作者写此小节意在为读者提供一个小辞典。

2.1 Dirac 刁刁符号

$$|q\rangle = \frac{1}{\sqrt{V}} \exp(iq \cdot r) = \hat{\psi}_q, \hat{\psi}_q \text{——归一化波函数} \quad (\text{A. 1a})$$

$$\langle j| = \int \bar{\psi}_j(r) d^3r \quad (\text{A. 1b})$$

$$\langle j|j\rangle = \int \bar{\psi}_j(r) \psi_j(r) d^3r = \delta_{j,j} \text{——归一且正交的波函数} \quad (\text{A. 1c})$$

$$\langle q + q' | w | q \rangle = \int \psi_{q+q'}(r) w(r) \psi_q(r) d^3r \quad (\text{A. 1d})$$

$$|m\rangle \equiv |\psi_m\rangle \text{——系综内的态矢} \quad (\text{A. 1e})$$

$$|\psi\rangle = \sum_j |j\rangle \langle j|\psi\rangle = \sum_j P_j |\psi\rangle \quad (\text{A. 1f})$$

$$\hat{P} = \sum_j |\phi_j\rangle \langle \phi_j| \text{——投影算符, } |\phi\rangle \text{ 在特定状态}(j,k) \text{ 上的投影} \quad (\text{A. 1g})$$

$$\langle j|\psi\rangle \text{——求内积, 所得为一复数} \quad (\text{A. 1h})$$

2.2 Hamilton 算子和 Laplace 算子

∇ ——Hamilton 算子

$$(\text{A. 2a})$$

$\nabla^2 = \nabla \cdot \nabla$ ——Laplace 算子

$$\nabla A = \frac{\partial A}{\partial x} \mathbf{I}_x + \frac{\partial A}{\partial y} \mathbf{I}_y + \frac{\partial A}{\partial z} \mathbf{I}_z \text{——标量 } A \text{ 的梯度 (矢量场)}$$

$$\nabla A = \frac{\partial A_x}{\partial x} + \frac{\partial A_y}{\partial y} + \frac{\partial A_z}{\partial z} \text{——矢量 } A \text{ 的散度 (标量场)}$$

$$\nabla^2 A = \nabla \cdot (\nabla A) = \frac{\partial^2 A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 A}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 A}{\partial z^2} \text{——标量 } A \text{ 梯度的散度 (标量场)}$$

$$\begin{aligned} \nabla^2 A &= \nabla \cdot \nabla \cdot A \\ &= \frac{\partial^2 A_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 A_y}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 A_z}{\partial z^2} \text{——矢量 } A \text{ 散度的散度 (标量场)} \end{aligned} \quad (\text{A. 2b})$$

$$\nabla(\nabla \cdot A) = \frac{\partial \nabla \cdot A_x}{\partial x} + \frac{\partial \nabla \cdot A_y}{\partial y} + \frac{\partial \nabla \cdot A_z}{\partial z} \text{——矢量 } A \text{ 散度的梯度 (矢量场)}$$

$$\nabla \times A = \begin{vmatrix} \mathbf{I}_x & \mathbf{I}_y & \mathbf{I}_z \\ \frac{\partial}{\partial x} & \frac{\partial}{\partial y} & \frac{\partial}{\partial z} \\ A_x & A_y & A_z \end{vmatrix} \text{——矢量 } A \text{ 的旋度 (矢量场)}$$

2.3 其他算符

$$\hat{H} = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \text{——不含时 Hamilton 算符} \quad (\text{A. 3a})$$

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} \mathbf{P}^2 + V(\mathbf{r}) \text{——Hamilton 算符} \quad (\text{A. 3b})$$

$$\begin{aligned} i\hat{L} &= \frac{1}{m} \sum_i \left(\mathbf{P}_i \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} - \frac{\partial \Phi(\mathbf{r}_{ij})}{\partial \mathbf{r}_i} \frac{\partial}{\partial \mathbf{P}_i} \right), \hat{L} \text{——Liouville 算符} \\ &= \sum_{i=1} \left(\frac{\partial \hat{H}}{\partial \mathbf{P}_i} \frac{\partial}{\partial q_i} - \frac{\partial \hat{H}}{\partial q_i} \frac{\partial}{\partial \mathbf{P}_i} \right) \end{aligned} \quad (\text{A. 3c})$$

$$i\hat{L}A = \frac{dA}{dt}, A(t) = \exp(i\hat{L}t)A(0) \quad (\text{A. 3d})$$

$$\hat{\rho} = \sum_j \tilde{p}_j |\varphi(t)\rangle \langle \varphi(t)| \text{——统计算符或密度矩阵} \quad (\text{A. 3e})$$

$$\{A(0), B(t)\} \equiv \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial A}{\partial \mathbf{q}_i} \frac{\partial B}{\partial \mathbf{P}_i} - \frac{\partial A}{\partial \mathbf{P}_i} \frac{\partial B}{\partial \mathbf{q}_i} \right) \text{——Poisson 括号} \quad (\text{A. 3f})$$

$$e^{-i\hat{L}t}\rho = e^{i\hat{H}t/\hbar}\rho(0)e^{-i\hat{H}t/\hbar} \text{——Heisenberg 算符} \quad (\text{A. 3g})$$

$$\text{Tr}[\dots] \text{——矩阵求迹, 即取相应矩阵所有对角元之和; 或相空间中的一个}$$

$$\text{积分 } \int \dots dP \dots dq \quad (\text{A. 3h})$$

$$\begin{aligned} \langle B \rangle &= \text{Tr}[e^{-i\hat{H}t/\hbar}\rho(0)e^{-i\hat{H}t/\hbar}B(t)] \\ &= \text{Tr}[e^{-i\hat{H}t/\hbar}B(0)e^{-i\hat{H}t/\hbar}\rho(t)] \text{——某物理量的系综均值} \end{aligned} \quad (\text{A. 3i})$$

目 录

1 金属的电子云结构	1
1.1 Brillouin 区和 Fermi 面的概念	1
1.2 自由电子模型和准自由电子模型	2
1.2.1 Drude - Lorentz 经典理论	2
1.2.2 Sommerfeld 模型	3
1.2.3 NFE 模型概要	5
1.3 固态金属中电子的能带理论	5
1.3.1 三个基本假设	5
1.3.2 Bloch 定理	6
1.3.3 能带结构概念	7
1.3.4 能带特点的分析——微扰法	8
1.3.5 有效势场	12
1.3.6 密度泛函理论(DFT)基础上的能带计算	16
1.4 金属熔体中电子态密度计算	18
1.4.1 Green 函数法	18
1.4.2 由散射势计算电子态密度	19
1.4.3 电子态密度的一些计算结果	20
1.5 静态屏蔽效应和介电函数	20
1.5.1 Hartree 近似	21
1.5.2 Thomas - Fermi 近似	22
1.5.3 引入交换能与相关能后 Thomas - Fermi 近似的修正	24
1.5.4 Singwi/Tosi/Ichimaruru 的方法	24
1.6 交换势与相关势	24
附录 1.1 Green 函数概论	26
附录 1.2 赝势	26
附录 1.3 本征值和本征矢量	29
附录 1.4 电子束被散射的行为	30
参考文献	31