

面向 21 世纪高等学校电子信息类教材

电子工程物理基础

● 唐洁影 刘柯林 汪开源 编著

43



电子工业出版社

PUBLISHING HOUSE OF ELECTRONICS INDUSTRY

<http://www.phei.com.cn>

面向 21 世纪高等学校电子信息类教材

电子工程物理基础

唐洁影 刘柯林 汪开源 编著

电子工业出版社

Publishing House of Electronics Industry

北京·BEIJING

内 容 简 介

本书涉及了量子力学、统计物理、固体物理以及半导体物理方面的基本知识。内容包括:薛定谔方程及其在一些简单模型中的应用,三个统计分布,晶体中电子、原子运动的普遍规律及能带的概念,晶体的电学、光学及热学等性质,半导体材料的特性及应用。各章均附有习题。

本书将量子力学、统计物理、固体物理以及半导体物理方面的有关内容有机地结合在一起。强调物理概念,而对繁琐的数学推导作了大量删简。内容简明扼要,适合于工科院校电子工程、材料科学等相关专业的学生学习,也可供有关专业的工程技术人员参考。

未经许可,不得以任何方式复制或抄袭本书之部分或全部内容。
版权所有,侵权必究。

图书在版编目(CIP)数据

电子工程物理基础/唐洁影,刘柯林,汪开源编著. —北京:电子工业出版社,2002.6
面向 21 世纪高等学校电子信息类教材
ISBN 7-5053-7688-8

I. 电… II. ①唐…②刘…③汪… III. 物理学—高等学校—教材 IV. 04
中国版本图书馆 CIP 数据核字(2002)第 035499 号

责任编辑:束传政 特约编辑:李 莉

印 刷:中国科学院印刷厂

出版发行:电子工业出版社 <http://www.phei.com.cn>
北京市海淀区万寿路 173 信箱 邮编 100036

经 销:各地新华书店

开 本:787×1092 1/16 印张:11.25 字数:288 千字

版 次:2002 年 6 月第 1 版 2002 年 6 月第 1 次印刷

印 数:4 000 册 定价:18.00 元

凡购买电子工业出版社的图书,如有缺损问题,请向购买书店调换。若书店售缺,请与本社发行部联系。
联系电话:(010)68279077

绪 论

“电子工程物理基础”涉及了量子力学、统计物理、固体物理以及半导体物理方面的有关内容。

量子力学、统计物理、固体物理一直是综合性大学物理系的重要理论基础课。随着现代科学技术的发展,需要大量的、多种多样的新材料、新器件,这些新材料和新器件都利用了固体各方面的性质。这就要求工科院校相关专业的学生应具备有关理论知识。所以,多年来大多数工科院校的电子工程及有关专业普遍开设了量子力学、统计物理、固体物理和半导体物理的课程。作者在多年的教学实践中感到,从工科院校电子工程等专业的培养目标、课程设置以及学生对理论知识需求的深度、广度来看,都与理科院校物理系存在很大的差异。因此,沿用过去的模式,分门别类去讲授这几门课显得难以适应工科院校的特点及专业方向的发展。此外,这几门课本身有着内在的联系,量子力学、量子统计是学习固体物理的基础,而半导体又是固体物理的一个重要分支。基于上述原因,我们尝试着将这几门课中有关内容结合起来,作为一门课讲授。为此,编写了这本配套的教材“电子工程物理基础”。

“电子工程物理基础”教材以晶体中电子的运动为中心,应用量子理论研究电子在晶体周期势场中的运动规律,建立了能带论的概念。能带论是说明晶体性质的重要基础理论。它的出现是量子力学、量子统计在固体中应用的最直接、最重要的结果。同时它又成功地解释了半导体的导电性,为半导体发展提供了理论基础。因此,本教材在体系安排上尽可能考虑上述各部分内容间的这种相关性。首先介绍了量子力学和量子统计的基本理论,讲述了薛定谔方程及其在一些简单物理模型中的应用。需要强调的一点是,第1章关于量子理论的初步论述,不仅为本教材后几章铺路,而且也使读者对量子力学有一初步的认识。接下来第2章介绍了晶体周期势场中电子运动的规律,建立了能带的概念。第3章讨论了晶格上原子自身的运动规律即晶格振动,并介绍了晶格振动对晶体热学特性的影响。第2章、第3章的讨论都是在晶体中原子是周期性排列的这一共性下进行的,所得结果反映了晶体中电子、原子运动的普遍规律。而第4章则从具体晶体结构出发,对一些典型的晶体结构作了介绍,进而引出与之相关的物理特性。半导体晶体是各类固体材料中最令人感兴趣的,所以最后一章在已有的能带论知识上专门对半导体的物理性质进行了讨论,并介绍了半导体超晶格微结构的概念,最后还对半导体陶瓷材料及其在电子工程上的应用进行了叙述。

考虑到不同学校不同专业对该课程的教学要求不尽相同,本教材可分为40学时、56学时和72学时三种类型进行讲授。

“电子工程物理基础”教材力图将量子力学、统计物理、固体物理及半导体物理等有关内容有机地结合起来。这是一个新的尝试,恳请专家、同行及读者批评指正。

本教材由唐洁影、刘柯林、汪开源三位执笔。

通信地址:南京东南大学电子工程系(邮编210018)

编 者

目 录

第 1 章 微观粒子的状态	(1)
1.1 粒子运动状态的描述	(1)
1.1.1 分子相空间	(1)
1.1.2 微观粒子的波粒二象性	(3)
1.1.3 不确定关系	(4)
1.1.4 波函数	(5)
1.2 薛定谔方程	(7)
1.2.1 薛定谔方程	(7)
1.2.2 概率流密度	(8)
1.2.3 定态薛定谔方程	(9)
1.2.4 哈密顿算符	(9)
1.3 无限深势阱	(10)
1.3.1 一维无限深势阱	(10)
1.3.2 三维无限深势阱	(12)
1.4 一维谐振子	(14)
1.4.1 谐振子	(14)
1.4.2 谐振子方程的求解	(14)
1.4.3 谐振子的能级	(15)
1.4.4 谐振子波函数	(16)
1.5 势垒贯穿	(17)
1.5.1 隧道效应	(17)
1.5.2 势垒贯穿的光学类比	(19)
1.6 氢原子	(19)
1.6.1 氢原子的波函数	(20)
1.6.2 氢原子能级	(20)
1.6.3 角动量	(21)
1.6.4 能级简并度	(21)
1.6.5 轨道磁矩	(21)
1.6.6 自旋、自旋磁矩	(22)
1.6.7 小结	(23)
1.7 定态微扰	(23)
1.7.1 非简并定态微扰	(23)
1.7.2 存在简并下的微扰	(25)
1.8 麦克斯韦-玻尔兹曼分布	(27)
1.8.1 等概率假设	(27)

1.8.2	分布与微观态之间的关系	(28)
1.8.3	麦克斯韦—玻尔兹曼分布	(31)
1.8.4	配分函数	(33)
1.9	玻色—爱因斯坦与费米—狄拉克分布	(35)
1.9.1	全同性与泡利不相容原理	(35)
1.9.2	微观状态数	(36)
1.9.3	玻色—爱因斯坦分布与费米—狄拉克分布	(37)
1.9.4	量子统计与经典统计的关系	(38)
	思考与练习	(39)
第2章	晶体中的电子状态	(41)
2.1	晶体结构的周期性	(41)
2.1.1	在坐标空间里	(41)
2.1.2	在波矢空间里	(42)
2.2	金属自由电子模型	(43)
2.2.1	金属中自由电子的运动方程和解	(43)
2.2.2	k 空间和态密度	(44)
2.2.3	金属电子气的分布函数	(45)
2.2.4	金属电子气的比热容	(47)
2.3	周期势场和布洛赫定理	(48)
2.3.1	周期势场	(48)
2.3.2	布洛赫定理	(49)
2.4	准自由电子模型	(51)
2.4.1	模型与零级近似	(51)
2.4.2	一般微扰的计算	(52)
2.4.3	简并微扰的计算	(53)
2.4.4	能带	(55)
2.5	紧束缚近似模型	(57)
2.5.1	模型的建立与计算	(57)
2.5.2	结果分析	(59)
2.5.3	一个简单例子	(60)
2.6	电子的准经典运动	(61)
2.6.1	布洛赫电子运动的速度	(61)
2.6.2	加速度和有效质量	(62)
2.7	导体、绝缘体和半导体的能带模型	(65)
2.7.1	能带的填充与导电性	(65)
2.7.2	导体、绝缘体和半导体的能带	(66)
2.7.3	近满带与空穴	(67)
	思考与练习	(67)
第3章	晶体中的原子热振动	(70)
3.1	原子间的相互作用	(70)

3.2	一维单原子晶格的振动	(71)
3.2.1	振动方程及行波解	(71)
3.2.2	色散关系	(72)
3.2.3	周期性边界条件	(74)
3.3	一维双原子晶格的振动	(74)
3.3.1	振动方程与解	(74)
3.3.2	色散关系	(75)
3.3.3	声学波与光学波	(76)
3.3.4	晶格振动的一般结论	(76)
3.4	晶格振动的量子化及声子	(77)
3.4.1	格波能量量子化	(77)
3.4.2	声子的概念	(79)
3.4.3	声子对 neutron、光子和 X 射线散射	(79)
3.5	晶体的热学性质	(81)
3.5.1	晶格热容的量子理论	(81)
3.5.2	晶体的热膨胀	(85)
3.5.3	晶体的热传导	(86)
	思考与练习	(89)
第 4 章	常见晶体的结构及物理性质	(90)
4.1	晶体结构的特征和表示法	(90)
4.1.1	晶列和晶面的表示	(90)
4.1.2	晶体的对称性	(91)
4.1.3	晶系与布喇菲原胞	(93)
4.1.4	常见晶体的结构	(95)
4.2	晶体的介电性质	(98)
4.2.1	电极化现象	(98)
4.2.2	晶体的介质极化率和介电常数	(99)
4.2.3	极化弛豫和介质损耗	(100)
4.3	晶体的压电性质	(101)
4.3.1	正压电效应和逆压电效应	(101)
4.3.2	压电系数	(101)
4.3.3	晶体压电性产生原因	(102)
4.3.4	压电晶体的应用	(103)
4.4	晶体的热释电性质	(104)
4.4.1	热释电效应	(104)
4.4.2	产生热释电性的条件	(104)
4.4.3	热释电效应的应用	(105)
4.5	晶体的铁电性质	(106)
4.6	晶体的光学性质	(108)
4.6.1	麦克斯韦方程	(108)

4.6.2	波动方程及其单色平面波特解	(108)
4.6.3	晶体中传播的光波性质	(110)
4.6.4	折射率椭球	(112)
4.6.5	电光效应	(113)
	思考与练习	(116)
第5章	半导体物理特性	(117)
5.1	半导体中载流子的统计分布	(117)
5.1.1	非简并半导体载流子浓度	(117)
5.1.2	本征半导体和本征载流子浓度	(118)
5.1.3	掺杂半导体及其载流子浓度	(119)
5.1.4	简并半导体	(125)
5.2	半导体中的输运特性	(127)
5.2.1	载流子的漂移运动及迁移率	(127)
5.2.2	载流子的散射	(128)
5.2.3	半导体电阻率、杂质浓度和迁移率关系	(129)
5.3	非平衡载流子	(131)
5.3.1	非平衡载流子的产生——注入	(131)
5.3.2	非平衡载流子寿命	(132)
5.3.3	非平衡载流子的复合	(132)
5.3.4	非平衡载流子的运动	(133)
5.3.5	连续性方程	(135)
5.4	半导体表面、界面(同质、异质)、金属和半导体接触	(137)
5.4.1	半导体表面电场效应	(137)
5.4.2	半导体同质 p-n 结	(138)
5.4.3	半导体异质结	(141)
5.4.4	金属—半导体接触	(143)
5.4.5	半导体超晶格微结构	(146)
5.5	半导体光电特性	(149)
5.5.1	半导体光吸收	(149)
5.5.2	半导体的定态光电导	(150)
5.5.3	光生伏特效应	(152)
5.5.4	半导体发光和发光二极管	(153)
5.5.5	半导体激射和激光二极管	(155)
5.5.6	半导体光磁电效应	(158)
5.6	半导体的其他特性	(160)
5.6.1	半导体的热电效应	(160)
5.6.2	半导体磁阻效应	(162)
5.6.3	半导体压阻效应	(163)
5.6.4	半导体声电效应	(163)
5.7	半导体陶瓷	(164)

5.7.1 PTC 半导体陶瓷	(164)
5.7.2 NTC 半导体陶瓷	(165)
5.7.3 晶界层电容器陶瓷	(166)
5.7.4 压敏半导体陶瓷	(166)
5.7.5 其他半导体陶瓷	(168)
思考与练习	(169)
参考文献	(170)

第 1 章 微观粒子的状态

科学离不开对物质运动的描述。卓越的描述给研究运动的本质和寻找其规律带来极大的好处。

微观粒子的运动状态广义地指它的力学运动状态。如果粒子服从量子力学的运动规律,则以波函数描述它的运动状态,又称量子描述;如果粒子服从经典力学的运动规律,则以广义坐标和广义动量描述它的运动状态,又称经典描述。实际上,微观粒子服从量子力学规律。但是,在半经典近似条件下,量子力学的结果可以过渡到经典力学的结果。所以粒子运动状态的经典描述在半经典近似条件下仍然具有实际价值。

1.1 粒子运动状态的描述

1.1.1 分子相空间

我们常用以 X, Y, Z 三个分量构成的坐标空间来描述粒子在某一瞬时的位置 $\mathbf{r}, \mathbf{r} = x\mathbf{j} + y\mathbf{j} + z\mathbf{k}$, 而体积元 $dv = dx dy dz$ 表示在 \mathbf{r} 附近 $x \sim x + dx, y \sim y + dy, z \sim z + dz$ 的一个小区域。粒子受到的势场 U 通常是坐标的函数 $U(x, y, z)$ 。例如,一维谐振子具有的势能为 $U(x) = \frac{1}{2} m \omega^2 x^2$, 因此很容易将它的势能与坐标的关系表示出来。

如果要描述粒子的动量(或速度)随时间的变化,用坐标空间就不方便了,可以类似地采用动量空间(或速度空间)来描述,用 p_x, p_y 和 p_z 作为三个分量构成直角坐标系。粒子在任一时刻的动量就可以用动量空间中的一个矢量 \mathbf{p} 来表示, $\mathbf{p} = p_x \mathbf{i} + p_y \mathbf{j} + p_z \mathbf{k}$ 。动量空间的体积元 $dp = dp_x dp_y dp_z$ 则表示粒子动量处在 $p_x \sim p_x + dp_x, p_y \sim p_y + dp_y, p_z \sim p_z + dp_z$ 这样一个范围内。粒子的动能 T 是动量的二次函数, $T = p^2 / 2m$, 因此也能将粒子的动能与动量的关系用坐标 P 表示出来。

假设微观粒子的运动服从经典力学的运动规律,那么可以用经典力学的方法来描述它的运动。考虑一个最简单的力学系统——单原子分子,它任一瞬间的运动状态,可由三个空间坐标 x, y, z 和三个动量分量 p_x, p_y, p_z 在该时刻的值来确定。它是具有 3 个自由度的力学系统。一般对于结构较复杂的多原子分子来说,可以把它看成是具有 r 个自由度的力学系统,它在任一时刻的运动状态可用 r 个广义坐标 q_1, q_2, \dots, q_r 和 r 个广义动量 p_1, p_2, \dots, p_r 在该时刻的值来确定,或简记成用 $q; p$ 来确定。如果不存在外场,则力学系统的哈密顿函数是 r 个广义坐标和广义动量的函数

$$H = H(q_1, q_2, \dots, q_r; p_1, p_2, \dots, p_r)$$

对于保守力学系统,其哈密顿函数就是它的总能量。

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} + V$$

为了形象地描写微观粒子的运动状态,可以采用解析几何的方法。想像一个 $2r$ 维的空

间,在此空间内以 $q_1, \dots, q_r; p_1, \dots, p_r$ 为直角坐标,该空间称为分子相空间(又称 μ 空间),于是分子相空间中每一点都对应 r 个广义坐标和 r 个广义动量的一组取值,从而与一个微观粒子的运动状态相对应。微观粒子的运动状态可以用分子相空间的点来表征,把分子相空间中的点称为粒子的代表点。当粒子的运动状态随时间推移而变化时,它的代表点在分子相空间中的位置也随着变化。当粒子不停地运动时,其代表点便在 μ 空间中划出一条轨道,称为相轨道。

上述的分子相空间可以用来处理能量彼此独立的微观粒子系统(即近独立粒子组成的系统),每一个粒子在 μ 空间内有一个独立的代表点。下面给出几个例子。

1. 自由粒子

不受外力作用而自由运动的粒子称为自由粒子。理想气体分子或金属中的自由电子可视为自由粒子。一个自由运动的单原子分子有三个自由度,设它的质量为 m ,要确定它的运动状态需要六个量,即三个坐标和三个动量分量($x, y, z; p_x, p_y, p_z$),所以这个单原子分子的运动状态是用六维分子相空间中的一点来表征的。单原子分子的哈密顿函数是

$$H = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) = E$$

或

$$(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) = 2mE \quad (1-1-1)$$

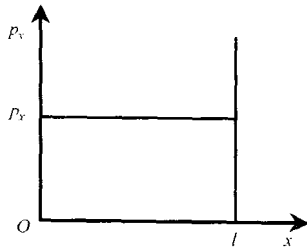


图 1-1 二维 μ 空间

若该粒子只做一维运动,以坐标 x 和动量分量 p_x 为直角坐标轴,可以构成二维 μ 空间,如图 1-1 所示。设粒子被限制在长度为 l 的一维箱子中,则 x 可取 $0 \sim l$ 中的任何值。粒子的某一运动状态(x, p_x)可由 μ 空间在上述范围中的某一代表点表征。当粒子以一定动量 p_x 在箱中运动时,该代表点的轨迹是平行于 x 轴的一条直线,直线与 x 轴的距离为 p_x 。

对于三维箱中的粒子,其 μ 空间是六维的,不可能画出来。具有确定能量值 E 的所有可能的动量值(p_x, p_y, p_z)分布在动

量空间中(以 p_x, p_y, p_z 为直角坐标系的空间)以 $\sqrt{2mE}$ 为半径的球面上。

下面计算分子相空间中能量小于某一值 E 的相体积大小。粒子若被限制在边长为 l 的立方形箱中运动,其能量小于某一值 E 的相体积为

$$\sum(E) = \iiint_V dx dy dz \iiint_{H \leq E} dp_x dp_y dp_z$$

式中,对坐标的积分限由 $0 \leq x \leq l, 0 \leq y \leq l, 0 \leq z \leq l$ 限定,即立方形箱的体积所限定;对动量部分的积分是动量空间中半径为 $p = \sqrt{2mE}$ 的球体积,即

$$\iiint dx dy dz = \int_0^l dx \int_0^l dy \int_0^l dz = V$$

$$\iiint_{H \leq E} dp_x dp_y dp_z = \frac{4}{3} \pi (2mE)^{3/2}$$

所以

$$\sum(E) = \frac{4}{3} \pi (2mE)^{3/2} V \quad (1-1-2)$$

能量处在 $E \sim E + \Delta E$ 之间的相体积为

$$\sum(E + \Delta E) - \sum(E) = 2\pi V(2m)^{3/2} E^{1/2} \Delta E \quad (1-1-3)$$

2. 一维谐振子

一个质量为 m 的粒子沿一直线以角频率 $\omega = 2\pi\nu$ 做谐振动, 这便是一维谐振子。一定条件下, 晶体中的原子或离子在其平衡位置附近的振动可近似看做谐振子。线性谐振子的自由度为 1, 可以用广义坐标 q 和广义动量 p 来确定其运动状态。分子相空间是二维的。谐振子的哈密顿函数为

$$H(q, p) = \frac{1}{2m}p^2 + \frac{1}{2}m\omega^2 q^2$$

能量曲面为

$$\frac{1}{2m}p^2 + \frac{1}{2}m\omega^2 q^2 = E \quad (1-1-4)$$

或

$$\frac{p^2}{2mE} + \frac{q^2}{2E/m\omega^2} = 1$$

在能量 E 给定的条件下, 代表点的轨迹是椭圆。其半长轴和半短轴分别是 $\sqrt{\frac{2E}{m\omega^2}}$ 和 $\sqrt{2mE}$, 如图 1-2 所示, 能量曲面 E 所包围的相体积

$$\begin{aligned} \sum(E) &= \iint_{H \leq E} dq dp = \pi \sqrt{\frac{2E}{m\omega^2}} \cdot \sqrt{2mE} \\ &= \frac{E}{\nu} \end{aligned} \quad (1-1-5)$$

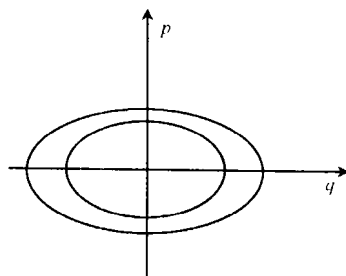


图 1-2 一维谐振子能量曲面

能量在 $E \sim E + \Delta E$ 之间的相体积为

$$\sum(E + \Delta E) - \sum(E) = \frac{\Delta E}{\nu} \quad (1-1-6)$$

1.1.2 微观粒子的波粒二象性

由于经典物理学在解释微观现象上遇到困难, 迫使人们去寻找反映微观粒子运动规律的新理论。在光的本性的研究上, 人们发现光不仅有波动性, 还有粒子性。这些便启示了德布罗意提出微观粒子也有波粒二象性的假设: 一个运动的实物粒子(指静止质量不为零的粒子)总是与一个波动相联系。与运动的实物粒子相联系的物质波又称为德布罗意波。

德布罗意把粒子和波通过下面的关系联系起来。粒子的能量 E 和动量 p 与波的频率 ν 和波长 λ 之间的关系, 正如光子和光波的关系一样, 满足

$$\begin{aligned} E &= h\nu = \hbar\omega \\ p &= \frac{h}{\lambda}n = \hbar k \end{aligned} \quad (1-1-7)$$

这两式称为德布罗意关系式。式中 h 是普朗克常数, $\hbar = \frac{h}{2\pi}$; k 称为波矢, 它的数值 $|k| = \frac{2\pi}{\lambda}$ 即波数, 表示 2π 长度内能容纳的波的数目, 它的方向与波传播方向一致。

德布罗意假设已被电子的衍射和干涉现象证实。自由粒子的能量和动量都是常量。由德

布罗意关系知道,与自由粒子相联系的波,频率和波矢都不变,它是一个单色平面波。

$$\Psi = Ae^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t)} \quad (1-1-8)$$

把德布罗意关系式(1-1-7)代入式(1-1-8),就得到描写能量为 E , 动量为 \mathbf{p} 的自由粒子的平面波

$$\Psi = Ae^{\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}-Et)} \quad (1-1-9)$$

既然粒子具有波粒二象性,粒子的动量与波矢的关系由式(1-1-7)表示出来;因此在前面提到的动量空间,完全可以用波矢的三个分量 k_x, k_y 和 k_z 构成的波矢空间(又称为 k 空间)来描述,把式(1-1-7)代入式(1-1-1),得

$$k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 = \frac{2m}{\hbar^2}E \quad (1-1-10)$$

在波矢空间中,能量为 E 的等能面是半径为 $k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$ 的球面。

1.1.3 不确定关系

在经典力学中,用粒子的坐标和动量来描述粒子的运动状态。由于微观粒子的波粒二象性,在量子力学中要同时确定粒子坐标 q 和相应的动量分量 p 是不可能的。同时测定 q 和 p 的值时存在以下关系

$$\Delta q \cdot \Delta p \geq \hbar \quad (1-1-11)$$

此式称为**不确定关系**。 Δq 是粒子坐标(例如 x)的不确定值,而 Δp 是与该坐标 q 相应的动量分量(例如 p_x)的不确定值。 $\Delta q \cdot \Delta p \simeq \hbar$ 表明,当粒子的动量具有完全确定值,即 $\Delta p \rightarrow 0$ 时,粒子的坐标就完全不能确定, $\Delta q \rightarrow \infty$;反之亦然。

由于普朗克常数 \hbar 的值非常小,不确定关系对经典粒子施加的限制就无关紧要了,从而认为经典力学的描述是有效的。例如一粒微尘, $m \sim 10^{12}$ g, 若测量其坐标的不准确量 $\Delta x \sim 10^{-8}$ cm, 这对宏观测量来说已是相当精确了。由不确定关系可得速度误差 $\Delta v \sim 6.6 \times 10^{-7}$ cm/s, 实际宏观测量的误差远没有这么小,不确定关系的限制不起作用。对于显像管中的电子也是如此,可以用轨道的经典概念去描述其运动。

氢原子中的电子,按玻尔理论估计出其速度的量级为 10^8 m/s。假定电子速度的不确定度与速度同量级,那么由不确定关系可估计出电子位置的不确定度为 10^{-16} m, 这已经与氢原子的线度同数量级,轨道的概念完全失去了意义。

对于经典粒子,用相空间中的一个点来表示一个状态是无可非议的。但对微观粒子来说 $\Delta q \cdot \Delta p \simeq \hbar$, 落在小矩形 $\Delta q \cdot \Delta p = \hbar$ 以内的那些点所代表的状态是不可区分的。因此若要用相空间来描述微观粒子的状态,必须把相空间按量子力学加以改造:不是用一个点,而是用一个大小为 \hbar 的体积(或面积)来代表分子的一个状态。也就是说,把相空间看成是由许多大小为 \hbar 的小单元堆积而成,这些小单元称为相胞。一个单原子分子做三维运动,要用一个六维相空间来描述它的状态,这个六维相空间的相胞体积为

$$\Delta x \cdot \Delta y \cdot \Delta z \cdot \Delta p_x \cdot \Delta p_y \cdot \Delta p_z \simeq \hbar^3$$

单位能量间隔中的状态数称为状态密度,用 $g(E)$ 表示。考虑到不确定关系对相空间的修正,三维自由粒子的态密度式(1-1-3)就变成

$$g(E) = \frac{2\pi V(2m)^{3/2}}{\hbar^3} E^{1/2} \quad (1-1-12)$$

1.1.4 波函数

微观粒子具有波粒二象性,它的运动没有确定的轨道,因此不能用坐标和动量而必须用波函数来描述其运动状态,从这个波函数可以得出该体系的所有性质。

我们引进了波函数来描述粒子的状态。那么,波函数的物理意义是什么?应该怎样理解波和它所描述的粒子之间的关系呢?

在经典力学中谈到一个“粒子”时,总认为它具有一定的质量、电荷等属性,这就是物质的“颗粒性”或“原子性”。与此同时,按日常的经验,还认为它在任一时刻都具有一定的位置和速度,因而在空间运动时有一条确切的轨道。在经典力学中谈到“波动”时,总意味着某种实际的物理量(例如弹性位移或电磁场量)的空间分布做周期性变化,并在一定条件下能呈现出干涉及衍射现象。在经典概念上,粒子与波是难以统一到一个客体上去的。

进一步分析电子干涉和衍射实验,如果认为,电子所呈现出来的粒子性,只是经典粒子概念中的“原子性”或“颗粒性”。即总是以具有一定的质量、电荷等属性的客体出现在实验中,不与“粒子有确切轨道”的概念有什么必然的联系。而电子呈现出的波动性,也只是波动性中最本质的东西——波的“叠加性”,并不一定要与某种实际的物理量在空间的周期性分布联系在一起。那么波动性和粒子性是可以在一个客体上统一起来的。

玻恩在这个基础上提出了波函数的统计解释:波函数在空间某一点的强度(波函数绝对值平方)和在该点找到粒子的概率成比例。

按照这种解释,微观粒子的波动性是与统计性密切联系着的,波函数表示的是概率幅。在衍射图样中,衍射极大的地方,波的强度大,粒子投射到这里的概率也大,因而到达这里的粒子也多;在衍射极小的地方,波的强度小,粒子投射到这里的概率也小,因而到达这里的粒子数目也少。对一个入射电子,只能说这个电子落到屏幕上某一点的概率有多大,而不能断言该电子一定会出现在衍射图样上的哪一点。这样,波函数把微观粒子的“原子性”与波的“叠加性”统一起来,也就把微观粒子的波动性与粒子性统一起来了。

设波函数 $\Phi(x, y, z, t)$ 描写粒子的一个状态,在空间一点 (x, y, z) 和时刻 t , 波的强度是 $|\Phi|^2 = \Phi^* \Phi$ 。用 Φ^* 来表示 Φ 的复共轭。在时刻 t , 在空间体积元 $d\tau$ 内找到粒子的概率为 $dW(x, y, z, t)$ 。

按波函数的统计解释,在体积元 $d\tau$ 内找到粒子的概率应当与 $|\Phi|^2$ 成比例,即

$$dW = C |\Phi|^2 d\tau$$

C 是比例常数。在时刻 t , 在 (x, y, z) 点附近单位体积内找到粒子的概率称为概率密度

$$w(x, y, z, t) = \frac{dW}{d\tau} = C |\Phi|^2 \quad (1-1-13)$$

式(1-1-13)中的常数 C 可由归一条件求得,粒子在全空间出现的概率

$$C \int |\Phi(x, y, z, t)|^2 d\tau = 1 \quad (1-1-14)$$

由此求得常数 C

$$C = \frac{1}{\int |\Phi|^2 d\tau}$$

将 C 开方后乘以 Φ , 并以 Ψ 表示所得出的波函数 $\Psi(x, y, z, t) = \sqrt{C} \Phi(x, y, z, t)$, 于是在 t 时刻, 在 (x, y, z) 点附近的体积元 $d\tau$ 内找到粒子的概率

$$\begin{aligned} dW(x, y, z, t) &= C |\Phi(x, y, z, t)|^2 d\tau \\ &= |\Psi(x, y, z, t)|^2 d\tau \end{aligned} \quad (1-1-15)$$

概率密度

$$w(x, y, z, t) = |\Psi(x, y, z, t)|^2 \quad (1-1-16)$$

粒子在全空间出现的概率

$$\int |\Psi(x, y, z, t)|^2 d\tau = 1 \quad (1-1-17)$$

绝对值平方对全空间积分为 1 的波函数称为归一化波函数。

式(1-1-17)称为归一化条件。适当选择常数,使未经归一化的波函数 Φ 变成归一化波函数 Ψ 的过程称为归一化。使 Φ 换成 Ψ 的常数 \sqrt{C} 称为归一化常数,以后我们讨论的波函数,如不加以特别说明,都认为是已经归一化的。

波函数在归一化后也不是完全确定的,可以用一个常数 $e^{i\delta}$ (δ 是实数)去乘波函数。因为 $|e^{i\delta}|^2 = 1$,这样既不影响空间各点找到粒子的概率,也不影响波函数的归一化。 $e^{i\delta}$ 称为相因子。归一化波函数可以含有一任意相因子。

从概率论我们知道,若两个独立事件出现的概率分别为 p_1 和 p_2 ,则它们的和为 $p_1 + p_2$ 。由于 p_1 或 p_2 都是非负的数,故 $p_1 + p_2$ 不会出现相互抵消的情况。观察电子的双缝衍射实验。设电子单独通过缝 1 或缝 2 的概率分别是 $|\Psi_1|^2$ 和 $|\Psi_2|^2$ 。实验表明,电子在屏幕上出现的概率分布 $|\Psi|^2$ 并非 $|\Psi_1|^2$ 和 $|\Psi_2|^2$ 的简单相加,而是 $|\Psi|^2 = |(\Psi_1 + \Psi_2)|^2$ 。这说明若粒子处于 Ψ_1 和 Ψ_2 的叠加态 Ψ ,求其概率分布时,应先将两个状态 Ψ_1 和 Ψ_2 加起来,构成 Ψ ,然后再求 $|\Psi|^2$ 。

如果粒子的状态由归一化波函数 $\Psi(\mathbf{r}, t)$ 描写,在 t 时刻,在 (x, y, z) 附近的概率密度即概率分布函数为 $w(\mathbf{r}, t)$

$$w(\mathbf{r}, t) d\tau = |\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 d\tau$$

我们就可以按照通常由概率求平均值的公式求出粒子坐标的平均值。 t 时刻粒子坐标的平均值为

$$\bar{x} = \int x w(\mathbf{r}, t) d\tau = \int x |\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 dx dy dz \quad (1-1-18)$$

可写成另一种形式:

$$\bar{x} = \int \Psi^*(\mathbf{r}, t) x \Psi(\mathbf{r}, t) d\tau \quad (1-1-19)$$

粒子的任何一个仅仅是坐标函数的力学量 $f(x, y, z)$,其平均值都可以由 $\Psi(\mathbf{r}, t)$ 求出:

$$\overline{f(x, y, z)} = \int f(x, y, z) |\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 d\tau \quad (1-1-20)$$

例 1 一维运动的粒子,描写其状态的波函数为

$$\Psi(x, t) = \begin{cases} 0 & x \leq 0, x \geq a \\ Ae^{-\frac{i}{\hbar}Et} \sin \frac{\pi}{a}x & 0 < x < a \end{cases}$$

E 和 a 是确定的常数, A 是任意常数,求:

(1) 归一化波函数; (2) 概率分布函数; (3) \bar{x} 和 \bar{x}^2 。

解: (1) 由归一化条件 $\int_{-\infty}^{\infty} |\Psi(x, t)|^2 dx = 1$, 得到

$$|A|^2 \int_0^a \sin^2 \frac{\pi}{a} x dx = 1 \Rightarrow |A|^2 = \frac{2}{a}$$

取 A 为实数, 归一化常数

$$A = \sqrt{\frac{2}{a}}$$

$$\text{归一化波函数为 } \Psi(x, t) = \begin{cases} 0 & x \leq 0, x \geq a \\ \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{\pi}{a} x & 0 < x < a \end{cases}$$

(2) 粒子概率分布函数

$$w(x) dx = \begin{cases} 0 & x \leq 0, x \geq a \\ \frac{2}{a} \sin^2 \frac{\pi}{a} x dx & 0 < x < a \end{cases}$$

对上式求极值, 令 $\frac{d}{dx} \left[\frac{2}{a} \sin^2 \frac{\pi}{a} x \right] = 0$, 可知在 $x = \frac{a}{2}$ 处发现粒子的概率最大。

(3) \bar{x} 和 \bar{x}^2

$$\bar{x} = \int_{-\infty}^{\infty} x |\Psi(x, t)|^2 dx = \frac{2}{a} \int_0^a x \sin^2 \frac{\pi}{a} x dx = \frac{a}{2}$$

$$\begin{aligned} \bar{x}^2 &= \int_{-\infty}^{\infty} x^2 |\Psi(x, t)|^2 dx = \frac{2}{a} \int_0^a x^2 \sin^2 \frac{\pi}{a} x dx \\ &= \frac{a^2}{3} - \frac{a^2}{2\pi^2} \end{aligned}$$

1.2 薛定谔方程

1.2.1 薛定谔方程

经典力学中以坐标 \mathbf{r} 和动量 \mathbf{p} 描写粒子的运动状态。牛顿定律则反映了粒子运动状态随时间的变化规律。知道了粒子在 t 时刻的运动状态, 就可以由牛顿方程确定下一时刻粒子的运动状态。

微观粒子的运动状态应当用波函数 $\Psi(\mathbf{r}, t)$ 描写。为了由某一时刻的状态 $\Psi(\mathbf{r}, t)$ 确定下一时刻的状态 $\Psi(\mathbf{r}, t + \Delta t)$, 必须找出状态随时间的变化规律, 即找出波函数 $\Psi(\mathbf{r}, t)$ 满足的运动方程。

薛定谔于 1925 年提出, 一个质量为 m 的粒子在势场 $U(\mathbf{r})$ 中运动, 其波函数满足方程

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial \Psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} &= \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\mathbf{r}) \right] \Psi(\mathbf{r}, t) \\ \nabla^2 &= \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \end{aligned} \quad (1-2-1)$$

式(1-2-1)称为薛定谔方程或波动方程。它是量子力学的一个基本方程, 反映了非相对论性微观粒子的运动规律。它的正确性是由在各种具体条件下, 从此方程得出的结论和实验结果相比较来验证的。

如果所讨论的体系不只含一个粒子, 而是 N 个粒子, 就称这体系为多粒子体系。以 r_1, r_2, \dots, r_N 表示这 N 个粒子的坐标, 那么描写体系状态的波函数 Ψ 就是 r_1, r_2, \dots, r_N 的函数。

设 $U(r_1, r_2, \dots, r_N)$ 是体系的势能, 它包括体系在外场中的能量和粒子间相互作用能量。

多粒子体系的薛定谔方程是

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N, t) = \left[- \sum_{j=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_j} \nabla_j^2 + U \right] \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N, t) \quad (1-2-2)$$

式中 m_j 是第 j 个粒子的质量, 且

$$\nabla_j^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_j^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_j^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_j^2}$$

1.2.2 概率流密度

薛定谔方程描写了状态随时间的变化, 因而也能用它来讨论概率密度 w 随时间的变化, 其中 $w = \Psi^*(r, t) \Psi(r, t) = |\Psi(r, t)|^2$ 。

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(r, t) = - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi(r, t) + U(r) \Psi(r, t) \quad (1-2-3)$$

取式(1-2-3)的复共轭

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi^*(r, t) = - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi^*(r, t) + U(r) \Psi^*(r, t) \quad (1-2-4)$$

用 $\Psi^*(r, t)$ 和 $\Psi(r, t)$ 分别乘式(1-2-3)和式(1-2-4), 再相减

$$\begin{aligned} \text{左端} &= i\hbar \left(\Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial t} + \Psi \frac{\partial \Psi^*}{\partial t} \right) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} (\Psi^* \Psi) \\ &= i\hbar \frac{\partial}{\partial t} w(r, t) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{右端} &= - \frac{\hbar^2}{2m} (\Psi^* \nabla^2 \Psi - \Psi \nabla^2 \Psi^*) \\ &= - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla \cdot (\Psi^* \nabla \Psi - \Psi \nabla \Psi^*) \end{aligned}$$

于是有

$$\frac{\partial}{\partial t} w + \frac{\hbar}{2mi} \nabla \cdot (\Psi^* \nabla \Psi - \Psi \nabla \Psi^*) = 0$$

记为

$$\frac{\partial w}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J} = 0 \quad (1-2-5)$$

式(1-2-5)与经典力学中的连续性方程有相同的形式。 $w = \Psi^* \Psi$ 是概率密度, 因而

$$\mathbf{J} = - \frac{i\hbar}{2m} (\Psi^* \nabla \Psi - \Psi \nabla \Psi^*) \quad (1-2-6)$$

就是概率流密度。式(1-2-5)就是量子力学中的连续性方程。它表明概率守恒, 或者说粒子数守恒。

这样一来, 粒子电荷在空间的分布情况就可以用电荷密度来描写。

$$\rho_c = e \Psi^* \Psi \quad (1-2-7)$$

电荷在空间的流动情况可以用电流密度来表示。

$$\mathbf{J}_c = e \mathbf{J} \quad (1-2-8)$$

类似地还可以写出粒子的质量密度和质量流密度来描写质量分布和质量流动情况。

由于概率密度和概率流密度应当单值、有限和连续, 所以 Ψ 应当是坐标和时间的单值函