

固体的结构和性质丛书

固体的电子结构

【英】B. R. Coles, A. D. Caplin 著

张增顺 译

杨顺华 校

高等教育出版社

内 容 提 要

本书是[英] Edward Arnold Ltd. 出版的固体的结构和性质丛书之一, 主要讲述固体的电子结构, 内容包括: 原子的电子结构, 原子间的键合, 金属中的电子(自由电子气, 电子与晶格的相互作用), 金属、绝缘体和半导体, 最后概述几个专题。

本书可作为我国高等学校固体物理学课程的教学参考书。

The Structures and Properties of Solid 4

B. R. Coles and A. D. Caplin

THE ELECTRONIC STRUCTURES OF SOLIDS

Edward Arnold Ltd. 1976

固体的结构和性质丛书

固体的电子结构

[英] B. R. Coles, A. D. Caplin 著

张增顺 译

杨顺华 校

*

高等教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

河北省香河县印刷厂印装

*

开本 850×1168 1/32 印张5.375 字数 127,000

1985 年12月第1版 1985 年12月第1次印刷

印数 00,001—5,000

书号 13010·01068 定价1.25元

序

本书的目的是，给学习固体物理学的学生提供在研究主要依赖于电子结构的那些固体性质时所必需的基本概念，同时使他们对特殊物质和物质组的电子特性有所了解。说明固体的电子结构，一般倾向于先从自由电子气开始，接着考虑周期格子对它的修正。我们认为这样做对固体中的电子态和原子、分子中的电子态之间的相互关系强调不够。因此，为了作公平的处理，我们把第一章专门用于论述原子中的电子态，特别是着重论述那种组成使人感兴趣的固体的多电子原子问题，而不是详细地讨论氢原子，接着在第二章中详述了分子中原子的键合，这便自然地引导至对固体的讨论。在第三章中，研究自由电子气，指出了这个模型的应用和它的局限性，在第四章中，相当详细地研究了晶体中电子态的描述。我们尽力把周期格子中电子态的形式讨论限制在讨论固体的一般性质时所必需的那些方面。然后，第四章的后面几节研究若干特殊固体的特殊性质所依赖的电子结构特征。

在这套丛书的第5卷《金属和合金的电学性质》中，J. S. Dugdale 教授将详细论述固体中的电子输运，但我们觉得在本卷中指出固体中的电子响应稳定电场（在它们的输运性质方面）和电磁辐射（在它们的光学性质方面）的不同方式是合适的。在第五章中论述这些问题，特别是关于金属、半导体和绝缘体之间的本质区别。在最后一章中，我们考察在电子气和简单的周期格子模型中不能得到充分讨论的一些固体性质。这样一些专题的目录决不是完全的，但是我们试图给读者介绍与无序物质、金属-绝缘体转变和超导体的现代论述有关的主要概念。我们并不试图研究那些依赖于电子之间或者电子和部分填充的离子实态之间的自旋相关相互作用

用的固体性质；这些方面的内容更恰当地应归于本丛书第6卷(J Crangle 博士著《固体磁性》)的范围之内。

本书的水平基本上适于学习大学物理学课程的二年级或三年级学生，但是学习电机工程学、冶金学和材料科学的大学生，如果不加深究而相信量子力学的一些结果，则也能沿着一般的讨论思路前进。

BRC

ADC

1975 年于伦敦

符 号 表

a	晶格间距
a_0	玻尔半径
$\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$	初基平移矢量
d_{hkl}	晶面间距
D	离解热
e	电荷
E	总能量
E_g	能隙 (带间)
$f(E)$	费米-狄喇克分布函数
$\mathbf{G}$	倒格矢
h	普朗克常数
$\hbar$	$h/2\pi$
$\mathcal{H}$	哈密顿算符
ΔH_s	升华热
h, k, l	密勒指数
$\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}$	笛卡儿坐标系中的单位矢量
J (第一章)	原子的总角动量量子数
J (第三章)	电流密度
$\mathbf{k}$	波矢
k_F	费米波矢
k_B	玻耳兹曼常数
l	轨道角动量量子数
L	原子的总轨道角动量量子数
L (第三章)	晶体尺寸 (立方体的边长)

m	电子质量
m^*	有效质量
m_l	角动量量子数的 z 分量
n	主量子数
$n(E)$	态密度
N	总电子数
p	动量
r_w	维格纳-赛兹球的半径
S	原子的总自旋角动量量子数
dS	表面面元
T	晶格平移矢量
T	绝对温度
T_c	超导转变温度
v_s	群速度
V	势
Z	原子序数
α, β, γ	初基倒格矢
γ	电子比热容系数
Δ	能隙 (跨越区面)
ε	单电子能量
$\mathcal{E}$	电场
κ	介电常数
λ	自旋-轨道耦合参数
μ	化学势
ν_1, ν_2, ν_3	整数
ρ	电阻率
σ	电导率
τ	弛豫时间

$d\mathbf{r}$	体积元
ϕ	原子波函数
ψ	波函数(单电子)
Ψ	波函数(多电子)
χ	磁化率
ω	声子或光子频率
Ω_{BZ}	布里渊区体积

[illegible]

元素周期表说明:

符号 $2p, 3d$ 等等表示在该符号右方诸元素的原子中开始被占据的亚壳层; 不过此后这些能级的占据情况并非总是一样的。

对角线近似地表明元素金属性和非金属性之间的分界。

用  表示的元素在某一温度下具有磁有序固相。

用  表示的元素在现代技术颇易获得的某一温度和压力下具有超导固相。

用  表示的元素太稀少, 或者不稳定, 以致尚未确定它们的特征, 但可以预期它们产生磁有序。

目 录

符号表	1
元素周期表	1
第一章 原子的电子结构	1
1.1 引言	1
1.2 氢原子	2
1.3 多电子原子	6
1.4 原子的多电子态	13
A.1.1 附录: 从 $n=1$ 到 $n=3$ 的类氢波函数	19
A.1.2 附录: 双电子原子的态	21
第二章 原子间的键合	27
2.1 引言	27
2.2 H_2^+ 和 H_2 的分子轨道	28
2.3 用 p 函数和 d 函数成键	34
2.4 金属键	42
2.5 固体中的其它键型	44
2.6 固体元素的键能和结构	46
第三章 金属中的电子: 自由电子气	51
3.1 引言	51
3.2 自由电子气的本征态	51
3.3 软X射线发射谱和 $E_{\max}$	55
3.4 态密度 $n(E)_{\max}$ 与电子比热容	57
3.5 电导率	60
3.6 自由电子模型的不足之处	65
第四章 金属中的电子: 与晶格的相互作用	66
4.1 周期势场的影响	66
4.2 周期势场引起的衍射	

4.3 布里渊区和近自由电子模型	75
4.4 晶体中的电子本征态	82
4.5 d 态的紧束缚模型	91
4.6 能带结构的计算	99
4.7 合金的集体电子模型	106
4.8 金属元素的电子结构	109
A.4.1 附录: 普通金属结构的区结构	114
第五章 金属, 绝缘体和半导体	116
5.1 引言	116
5.2 满带和空带	116
5.3 半导体: 电子和空穴	121
5.4 电子和空穴的动力学	126
5.5 掺杂半导体	129
5.6 化合物半导体	131
5.7 固体的光学性质	132
第六章 几个专题	136
6.1 引言: 超出简单布洛赫态的情况	136
6.2 无序物质和金属-绝缘体转变	137
6.3 液体和玻璃	140
6.4 关于超导电性的简述	145
参考文献	147
索引(英汉对照)	148
索引(汉英对照)	153

第一章 原子的电子结构

1.1 引言

在对分子和固体的物理性质(包括结构和结合能)进行的所有讨论中,我们需要以电子结构的描述作为出发点。原则上说,这种描述被一个波函数所概括,这个波函数是参与成键过程的所有电子的坐标的函数。实际上,我们将采用原子物理学家研究多电子原子问题时所用的方法,使用单电子波函数。也就是说,将借助于描述在系统中所有原子核和所有其它电子产生的势场中运动的一个电子的波函数来考虑问题。在 1.3 节中,将论述原子物理学家所用方法的细节,用此法试图肯定他对多电子原子中诸电子所采用的波函数是自洽的,即用此波函数能够得到他所假设的诸电子所感受到的势场(包括原子核产生的势场在内)。在第三章和第四章中,我们将对固体中诸电子采用这种单电子波函数,不过在那里我们把原子核产生的势场,与组分原子结合成固体时不发生变化的闭合内电子壳层中所有电子产生的势场合在一起作为离子实势场,使问题简化。当然,对于某些原子问题,例如当我们把最外层电子看作是在 Na^+ 、 K^+ 等的球对称势场中运动,借以阐明碱金属(Na 、 K 等)原子光谱的相似性及其与氢原子光谱的关系时,这样的离子实势场也是有用的。

在固体中正常的原子间距上,原子外层电子的单电子波函数之间存在相当大的交叠,但是,由于在各个原子核附近对这些波函数的修正非常小,所以用孤立原子中相应的记号来标记这些电子态常常是有用的。正象前面所述的那样,由于原子物理学家借助球对称(有心)势场描述这些原子态,所以他能够使用光谱学家已

经用于氢原子的(量子力学已证明是正确的)记号把这些原子态分类。

因此,我们扼要地重述这种记号并把它同相应的单电子波函数的电荷云的空间分布联系起来,从而开始电子结构的描述是适宜的。这些波函数的形状在决定分子和多元素固体的结构方面起着极其重要的作用,甚至在正常情况下不考虑波函数形状的金属中,不同电子群从一个原子到一个原子的交叠程度,对于确定金属性质它们所起的不同作用也是至关重要的。

无论是原子,或是固体,二者都有这样一些性质,其中电子群的集体行为是重要的,而单电子波函数对于这些性质的讨论将不再是一个合适的出发点。在1.4节中,我们将介绍一些在电子群的角动量(而不是单电子能量)是重要的那种情况下适宜的描述方法。以后我们便会知道,这样的描述方法在阐明那些在磁性上更富有趣味的固体的磁性时将是不可缺少的。

1.2 氢 原 子

氢原子的简单结构——一个电子在一个质子产生的库仑势场中运动——使得有可能比物理学中其它任何情况更严格地应用量子力学,我们将假定读者已经进行过某些有关的数学训练。

描述容许能级的薛定谔方程的解(哈密顿算符的本征态)用三个量子数 n, l, m_l (都是整数)来标记,这三个量子数分别决定波函数的径向扩展范围,轨道角动量和轨道角动量在某一特殊方向上的分量。我们把按这样的方法所确定的一个态称为一个原子轨道,氢原子的纯库仑势能($V = -e^2/r$)使结果简化(这种简化在所有其它原子中无效),即作为一个好的近似,所有给定 n 的轨道具有相同的能量(是简并的),能量 E_n 为

$$E_n = -(1/n^2)Z^2(me^4/2\hbar^2)$$

其中 $Z = 1$ 。

用球极坐标表示, 波函数可以写成下面的形式:

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r) \Theta(\theta) \Phi(\phi)$$

对于任何有心势场, 解中的角度部分可以写成如下紧凑的形式:

$$\Theta(\theta) = P_l^{m_l}(\cos \theta) \quad (0 \leq l < n)$$

$$\Phi(\phi) = e^{i m_l \phi} \quad (-1 \leq m_l \leq l)$$

式中 $P_l^{m_l}(\cos \theta)$ 是缔合勒让德多项式。

最低的能量轨道 ψ 没有角度依赖关系 ($l = m_l = 0$), 只是 $n = 1$ 的态具有如下的波函数:

$$\psi(r) = \left[\frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} \right] \exp \left(-\frac{r}{a_0} \right)$$

式中 a_0 是玻尔半径 $\hbar^2/m_e^2$, 数值上等于 $0.529 \times 10^{-10} \text{m}$, 它是一个有用的长度原子单位。因子 $1/\sqrt{\pi a_0^3}$ 是要求几率密度对整个空间的积分 $\int \psi^* \psi d\tau$ 等于 1 的归一化因子。在波函数的表示式中我们一般将不计入这样的归一化因子。由于这个基态波函数完全是实数, 所以我们能够图示出它与 r 的函数关系。另外, 由于 $\psi^*(r)\psi(r)d\tau$ (在这种情况下为 $\psi^2(r)d\tau$) 是电子出现在点 r 处小体积 $d\tau$ 内的几率, 所以还能够图示出 ψ^2 以及量 $\psi^2 4\pi r^2$, 它具有这样的性质, 即 $\psi^2 4\pi r^2 dr$ 是电子处在距离原子核为 r 处 (即在厚度为 dr , 表面积为 $4\pi r^2$ 的球壳内) 的几率。这些量示于图 1.1 中。

对于 $l = 0$ 的所有本征态, ψ 在原子核的位置处具有尖点, 并且在所有的径向关系中含有因子 $\exp\left(-\frac{r}{na_0}\right)$ 。这些态还具有 $(n-1)$ 个球面节点 (即在这些点上 ψ 跨越 r 轴)。图 1.2 示出 $n = 3$, $l = 0$ 轨道的特征。在本章附录 A.1.1 中给出详细的类氢波函数, 在图 1.3 中示出总能级图。由于 ψ^2 依指数律衰减, 所以与轨道相对应的电荷云没有明确的边界, 但是, 规定一个只有 10% 的

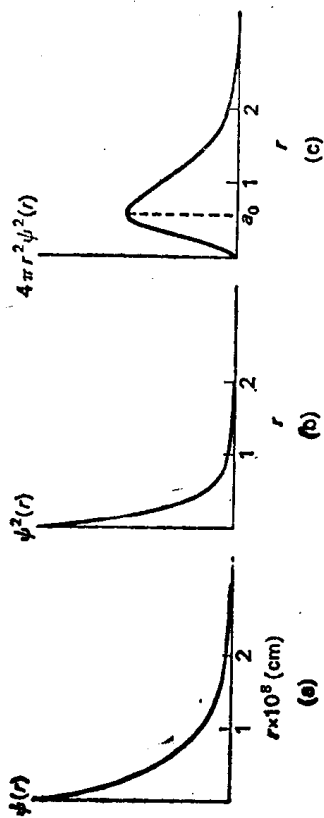


图 1.1 氢原子的基态(1s)波函数.

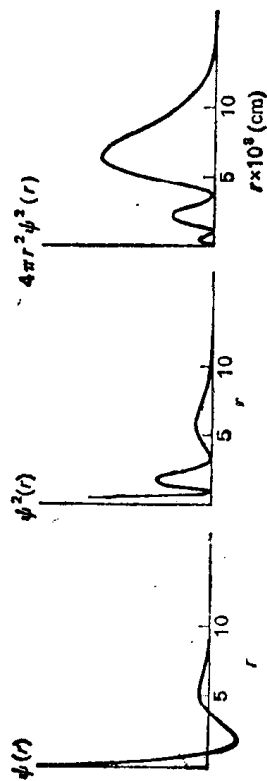
(a) $\psi(r)$; (b) $\psi^2(r)$; (c) $4\pi r^2\psi^2(r)$.

图 1.2 3s 波函数.

基态 1s)

图 1.3 氢原子的能级.

$\int \psi^* \psi dr$ 位于其外的等 $|\psi|$ 面 (在 $l=0$ 的情况下为一个球) 常常是有用的。我们称这样的面为界面。

以下,我们将沿用通常的惯例,把 $l=0,1,2,3,4\cdots$ 的轨道称为 $s, p, d, f, g\cdots$ 轨道,因此图 1.2 所示的为 $3s$ 轨道。

对于 $l>0$ 的诸态,我们还必须考虑角度关系。 $n=2, l=1$ 的 $2p$ 函数为

$$\psi_{2p}^0 = R(r) \cos \theta$$

$$\psi_{2p}^{\pm 1} = R(r) \sin \theta \exp(\pm i\phi)$$

如果存在高对称性的外电场,那么另一组其组元仍然是哈密顿本征态的基函数(虽然它们不是给出轨道角动量 z 分量值的算符的所有本征态)可以选择如下:

$$\psi_{2p}^x = (x/r) R(r) = R(r) \sin \theta \cos \phi$$

$$\psi_{2p}^y = (y/r) R(r) = R(r) \sin \theta \sin \phi$$

$$\psi_{2p}^z = (z/r) R(r) = R(r) \cos \theta$$

因为

$$(x \pm iy) R(r)/r = R(r) \sin \theta \exp(\pm i\phi)$$

现在能够图示出这三个函数($2p_x, 2p_y, 2p_z$ 函数)对 x, y, z 的函数关系,同时我们能够作出如上定义的界面的三维表示,它能给出关于电荷云形状的概念,并特别适合于立方晶体中的 p 态,如图 1.4 所示。(注意,这三种可能存在的 p 轨道叠加的电荷云给出

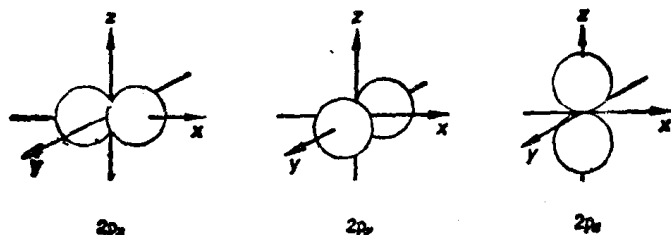


图 1.4 用界面表示三个 $2p$ 态。

电子密度正比于 $(x^2 + y^2 + z^2)R(r)$,因而是球对称的。给定 n 和 l 的轨道的任何满亚壳层情况就是如此。)

对于 $3d$ (即 $n=3, l=2$) 轨道,可以找到类似的另一组其波函数能够用直角坐标简单写出的轨道,此时波函数的角度部分产生出分别正比于 $xy, yz, zx, x^2 - y^2$ 和 z^2 的因子。

在上述讨论中,我们没有提及第四个量子数,即自旋量子数,但是泡利不相容原理只允许决定电子自旋角动量的 z 分量的量子数 m_s 取值为 $+\frac{1}{2}$ 或 $-\frac{1}{2}$,于是氢原子中电子的容许态的总数,是由 n, l 和 m_l 所确定的轨道数的两倍。由于给定 l 的轨道数等于 $(2l+1)$, l 可以取值为 $0, 1, 2, \dots, (n-1)$, 所以在一定的轨道壳层(由给定的 n 规定)内电子的容许态数将按照顺序 2, 8, 18, 32, $\dots$ 增加,以后我们将会了解元素周期表中这些壳层和亚壳层(所有给定 n 和 l 的轨道)的意义。

1.3 多电子原子

根据诸能级的依顺序填充能够说明元素周期表的排列的概念也许对很多读者是熟悉的。例如,我们从裸 Na 核($Z=11$)出发,它具有一组与 H 原子(图 1.3)相同的被电子占据的能级,只是能级标度大 Z^2 倍。现在,如果我们加上 11 个电子,并且忽略电子之间的相互作用,那么诸电子自然将占据这个类氢系统的 11 个最低能态: 2 个电子(每个自旋 1 个)占据 $1s$ 能级, 2 个电子占据 $2s$ 能级, 6 个电子占据 $2p$ 能级, 最后 1 个电子占据 $3s$ 态。这种电子占据相继壳层的排布方式叫做组态,并且写作 $(1s^2)(2s^2)(2p^6)3s$; 括号指明满(或闭)亚壳层。

以后我们将会看到,根据大多数原子的能级图具有与图 1.3 稍稍不同的顺序这一事实,能够说明元素周期表的详细结构。在 H 原子中,能量只决定于主量子数 n ; 在多电子原子中,相同 n 的态