

固体物理的量子力学基础

周凌云 主编

重庆大学出版社

固体物理的量子力学基础

周凌云 主编

责任编辑 黄开植 曾令维

重庆大学出版社出版发行

新华书店经销

重庆大学出版社印刷厂印刷

开本: 787×1092 1/32 印张: 9.125 字数: 205 千

1989年1月第1版

1989年1月第1次印刷

印数: 1—2400

标准书号: ISBN 7-5624-0189-6 定价: 1.82元
O·27(课)

内 容 提 要

本书在阐述量子力学的基本知识的前提下，讲述固体物理方面的内容。全书包括非相对论量子力学的基本知识及量子统计，主要讲述了波函数、薛定谔方程、量子力学中的力学量、态和力学量的表象、微扰理论、自旋与全同粒子等。全书还包括量子力学在固体物理中的应用，主要介绍了能带理论及声子的概念。每章末安排有一定的习题，书末附有详细解答。

本书适用于理工科有关专业的本科生及研究生，也可供其他工作者参考。

前 言

本书的雏形是编者在昆明工学院讲授量子力学课所撰写的讲义。授课对象为工科部分专业的本科生及研究生。他们学习本课程的近期目的，仅为一些后续课程之需，故学时较少（30至50学时）。这些后续课程，多与固体物理及量子化学有关。教学实践表明，如不结合后续课程的内容而单纯讲授量子力学的知识，是难以取得较好效果的。但为避免过余繁杂亦因学时所限，编者认为不宜面面俱到，而应有所侧重。因此，本书将在阐述量子力学的基本知识的前提下，尽量结合固体物理方面的内容。为突出此点，本书就以《固体物理的量子力学基础》作为书名。

本书共分三篇。第一篇系统地介绍了非相对论量子力学的基本知识。编者本着删繁就简的原则，力图以简明扼要的方式来介绍此篇的内容，使读者能在较短的时间内了解量子力学的基本概念、基本原理及基本方法。这对一般工科专业及至师专物理专业的学生无疑都是相宜的。第二篇为量子统计简介。第三篇为量子力学在固体物理学中的应用，主要介绍能带理论及声子的概念。

还得说明，阅读本书，勿须具备太多的数理知识。凡学过数学分析、普通物理及粗通线性代数的读者，均能读懂本书大部分内容。对所需的“数理方法”方面的知识，本书以附录形式列于全书正文之后。为便于工程技术人员或理化函授生自学本书，笔者在每章之末均作了小结，并对所有习题

都作了简要解答，列于书末。

全书由周凌云担任主编。第一至第七章及附录由周凌云撰写，第八章及第九章由刘坤和吴光敏合写，第十、十一两章由李行一撰写，第十二章由王安安撰写。

全书脱稿后，承云南大学物理系主任陈尔纲教授审阅了全书。

囿于编者学识，难免有谬误之处，敬祈读者指正。

编 者

1988年2月于昆明工学院

目 录

第一篇 量子力学基础	(1)
第一章 旧量子论及物质的波粒二象性	(1)
§1-1 黑体辐射及普朗克的量子假说	(2)
§1-2 光电效应和光的波粒二象性	(5)
§1-3 玻尔理论	(8)
§1-4 物质的波粒二象性	(13)
小结 习题	(14)
第二章 薛定谔方程	(17)
§2-1 波函数的几率解释及归一化	(17)
§2-2 薛定谔方程	(23)
§2-3 几率流密度及粒子数守恒	(28)
小结 习题	(32)
第三章 一维定态问题及实例	(35)
§3-1 一维无限深势阱及金属中的自由粒子模型.....	(35)
§3-2 一维有限深方势阱	(39)
§3-3 势垒贯穿及金属电子的冷发射	(43)
§3-4 一维谐振子	(47)
小结 习题	(51)
第四章 氢原子	(53)
§4-1 氢原子的定态薛定谔方程	(53)
§4-2 氢原子波函数及三个量子数	(57)
§4-3 核外电子的几率分布 电流和磁矩	(64)
小结 习题	(69)

第五章 态叠加原理及力学量的算符表示

.....	(72)
§5-1 态叠加原理	(73)
§5-2 力学量的平均值及力学量算符的引入	(74)
§5-3 力学量算符的性质	(79)
§5-4 对易关系与同时测量问题	(82)
§5-5 测不准关系	(86)
§5-6 表象理论简介	(90)
§5-7 狄喇克符号	(95)
小结 习题	(98)
第六章 电子自旋 泡利不相容原理	(100)
§6-1 电子自旋假设	(101)
§6-2 自旋算符及自旋波函数	(103)
§6-3 泡利不相容原理	(106)
§6-4 原子的电子壳层结构	(110)
小结 习题	(111)
第七章 定态微扰论	(113)
§7-1 非简并的定态微扰论	(114)
§7-2 有简并的定态微扰论	(117)
§7-3 定态微扰论的应用	(120)
小结 习题	(125)
第二篇 量子统计简介	(128)
第八章 统计方法的基本概念及经典统计	(128)
§8-1 统计方法的基本概念	(128)
§8-2 麦克斯韦-玻耳兹曼统计	(132)
小结 习题	(140)

第九章 量子统计简介	(141)
§9-1 费米-狄喇克统计及应用简例	(142)
§9-2 玻色-爱因斯坦统计及应用简例	(148)
小结 习题	(152)
第三篇 量子力学在固体物理中的应用	(154)
第十章 关于晶体的一些基本概念	(154)
§10-1 晶体结构简介	(154)
§10-2 原子间结合力的一般性质	(158)
§10-3 晶体的结合与结合能	(160)
小结 习题	(166)
第十一章 晶格振动和声子概念	(169)
§11-1 原子链动力学	(169)
§11-2 点阵振动的量子化 声子	(176)
§11-3 晶体的热容量	(184)
小结 习题	(188)
第十二章 固体能带论基础	(192)
§12-1 金属的共有化电子	(192)
§12-2 电子在周期场中运动的波函数	(193)
§12-3 固体的能带结构	(198)
§12-4 固体能带与原子能级的关系	(207)
§12-5 导体、绝缘体和半导体的能带结构	(209)
小结 习题	(213)
附录一 谐振子能级及波函数	(216)
附录二 氢原子薛定谔方程的解	(219)
附录三 δ 函数	(224)
习题解答	(228)
参考文献	(283)

第一篇 量子力学基础

量子力学是人们对自然界的探索和研究日益深化的过程中，突破经典物理学的旧观念、旧图景而逐渐发展并臻于完善的。它的发展大致可分为两个阶段。第一阶段是所谓早期量子论（习惯上称旧量子论）阶段（1900-1924）；第二阶段是量子力学阶段（1924-），1927年以后量子统计力学、量子电动力学和量子场论纷纷出现，使之具有更为丰富的内容。

此编主要阐述非相对论量子力学的基本知识，首先介绍旧量子论的内容，并概述了它的意义及缺陷。其后的第二至第七章为量子力学的基本内容。需要说明，量子力学虽有几种表述方法，但我们认为，还是薛定谔的波动力学较易为初学者所接受，故仍以它为主来讲述这部分内容。仅在第五章的表象理论一节中才对矩阵力学表述方式略微提及。对量子力学的狄喇克表述形式，在§5-7节中作了简介。还应指出，鉴于本书性质及教学学时与篇幅之限，对量子力学的一些有价值的内容，也只能删去或简述。如将二次量子化及散射理论等舍去，对表象理论也只作了简介，在近似方法方面也仅讲述了定态微扰论。

第一章 旧量子论及物质的 波粒二象性

本章主要讲述旧量子论，它包括普朗克的量子假说、爱因斯坦的光子假说及玻尔理论。接着又讲述了在光子假说的

启发下，由德布罗意所提出的物质的波粒二象性假说。

§1-1 黑体辐射及普朗克的量子假说

由普通物质学知，由于物体内部带电粒子的热运动而引起的辐射电磁波的现象称为热辐射。所有物体都能辐射一定波长的电磁波，且对外来的辐射还有反射和吸收作用。如一物体对照到其上的辐射，能全部吸收而不反射，则称此物体为绝对黑体（简称黑体）。一个开有小孔的空腔可视为黑体。实验指出，当腔壁单位面积所发射出的辐射能和它所吸收的辐射能相等（平衡状态）时，频率在 ν 到 $\nu + d\nu$ 之间的辐射能密度 $\rho_\nu d\nu$ 只与黑体温度 T 有关。实验还给出了在不同温度下的 $\rho_\nu - \nu$ 曲线。一些物理学家力图从理论上推出 ρ_ν 。维思由热力学推得： $\rho_\nu d\nu = \nu^3 f(\nu/T) d\nu$ 。他进而假设辐射按波长的分布类似于麦克斯韦速率分布，则得

$$\rho_\nu d\nu = C_1 \nu^3 e^{-\frac{C_2 \nu}{T}} d\nu \quad (1-1)$$

C_1 、 C_2 为常数。此式在 ν 较高的区域与实验曲线一致，而在低频区域与实验不符（见图1-1）。

瑞利-金斯据经典物理学得，黑体空腔单位体积内辐射频率在 ν 到 $\nu + d\nu$ 间的振动方式数为 $(8\pi\nu^2/C^3) d\nu$ （见习题1-4之解）。再据能量均分定理（每一振动方式的能量为 kT ），即得

$$\rho_\nu d\nu = \left(\frac{8\pi\nu^2}{C^3} d\nu \right) kT \quad (1-2)$$

式中 c 为光速, h 为玻耳兹曼常数。此式是严格按经典物理学推出的, 但此式仅在低频区与实验相符, 而在高频区与实验相违 (图 1-1); 且由 (1-2) 会导出黑体的总辐射能

$$E \text{ 为无限大的荒谬结论, 即 } E = \int_0^{\infty} \rho_\nu d\nu = \frac{8\pi kT}{C^3} \int_0^{\infty} \nu^2 d\nu$$

$= \infty$ 。如此, 这一情况被当时的人们称作“紫外灾难”。这一困难问题, 引起了当时物理学界的重视。

1900年12月德国物理学家普朗克成功地解决了这个困难。他提出了一个崭新的概念——能量子。他在研究黑体辐射时, 把黑体看作是由带电的谐振子所组成的, 并假设这些谐振子的能量不能连续变化, 而只能取一些分立值, 它们是一最小能量 ϵ_0 的整数倍, 即为: $\epsilon_0, 2\epsilon_0, 3\epsilon_0, \dots, n\epsilon_0, \dots$ 。这些分立能值称为谐振子能级。这一假设是与经典理论根本对立的, 因经典理论认为物体的能量是连续变化的, 故振子能量的取值就不应受任何限制。但他根据这一假设, 推出了黑体辐射的正确公式。其推导如下:

由经典物理学知粒子 (此处为振子) 的能量为 E_n 的几率与 $e^{-E_n/kT}$ 成正比, 而由普朗克假设 $E_n = n\epsilon_0$, 即得振子的平均能量为

$$\overline{E} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} E_n e^{-E_n/kT}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-E_n/kT}} = \frac{\epsilon_0 \sum_{n=0}^{\infty} n e^{-n\epsilon_0/kT}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-n\epsilon_0/kT}}$$

(1-3)

由公式

$$(1-x)^{-1} = 1 + x + x^2 + \dots + x^n + \dots = \sum_{n=0}^{\infty} x^n$$

$$(|x| < 1)$$

当令 $x = e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}}$ 后, 则 (1-3) 的分母为

$$\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{n\varepsilon_0}{kT}} = \sum_{n=0}^{\infty} \left[e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}} \right]^n$$

$$= \left(1 - e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}} \right)^{-1}$$

$$\text{又由 } \sum_{n=0}^{\infty} n e^{-ny} = - \frac{d}{dy} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-ny} = - \frac{d}{dy} (1 - e^{-y})^{-1}$$

$= e^{-y} (1 - e^{-y})^{-2}$, 当令 $y = \frac{\varepsilon_0}{kT}$ 后, 则 (1-3) 式的分子可表为

$$\varepsilon_0 \sum_{n=0}^{\infty} n e^{-\frac{n\varepsilon_0}{kT}} = \varepsilon_0 e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}} \left(1 - e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}} \right)^{-2}$$

将之代入 (1-3) 式后, 即得

$$\begin{aligned} \overline{E} &= \varepsilon_0 e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}} \left(1 - e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}} \right)^{-2} \left(1 - e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}} \right) \\ &= \varepsilon_0 \left(e^{\frac{\varepsilon_0}{kT}} - 1 \right)^{-1} \end{aligned}$$

再乘上振动方式数 $(8\pi\nu^2/c^3) d\nu$, 即得

$$\rho_{\nu} d\nu = \left(\frac{8\pi\nu^2}{c^3} d\nu \right) \overline{E} = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \left(e^{\frac{\varepsilon_0}{kT}} - 1 \right)^{-1} d\nu \cdot \varepsilon_0 \quad (1-4)$$

比较维恩公式, 得 $\varepsilon_0 \propto \nu$, 可写为 $\varepsilon_0 = h\nu$, 其 h 称为普朗克常数, 其值为 $6.626 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}$; 此 $h\nu$ 被称作频率为 ν 的能量子。这样, 即得普朗克公式

$$\rho_{\nu} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \cdot \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1} d\nu \quad (1-5)$$

它与实验惊人地相符(图 1-1)。而且, 低频时它可化为瑞利公式, 高频时化为维恩公式(习题 1-1)。

普朗克假设正确地解释了黑体辐射实验, 拯救了所谓“紫外灾难”。不仅如此, 其深刻意义还在于它第一次揭示了微观尺

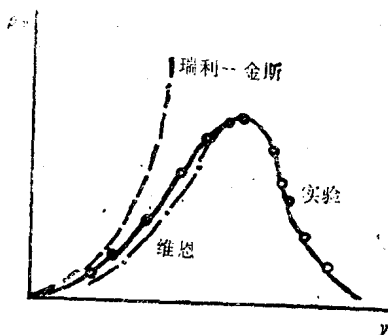


图 1-1

度下的物理系统演变过程存在着不连续性, 进而为人们对光的微粒性认识开辟了一个途径, 它标志着近代物理学的诞生。

§1-2 光电效应和光的波粒二象性

到十九世纪末, 人们已确信光是一种电磁波。然而人们很快就发现光的电磁理论, 是不能解释光电效应实验规律

的。光电效应首先为赫兹所发现（1888），其后又有人对之进行了详尽的研究，并得出了一些实验规律。1897年当电子被发现后，人们就认识到所谓光电效应，乃是光照射到金属上后，金属中的电子吸收了光能而脱出金属表面的现象。这种电子被叫做光电子。光电效应的实验规律就可表述为：

（1）对于一定金属而言，仅当入射光的频率 ν 达到或超过某定值 ν_0 时，才能有光电子从金属表面上发射出来。如 $\nu < \nu_0$ ，则无论光强多大，照射时间多长，均不能产生光电子。

（2）光电子的能量与入射光强无关，只决定于光的频率，光强只影响光电子的密度。

按经典电磁理论，光的能量仅决定于光强；而与频率无关，故靠吸收光能而脱出金属的光电子的能量，也就只与光强有关。此与上述实验事实相违。这又成了经典物理学的一个困难问题。

1905年爱因斯坦在普朗克假设的启发下，进而提出：光（电磁波）是由能量为 $h\nu$ 的光量子（简称光子）所组成，其运动速度为光速 c 。用此假设，他成功地解释了光电效应规律。

当光照射到金属表面上时，能量为 $h\nu$ 的光子被电子吸收，电子将此能量的一部分用来克服金属表面对它的引力，另一部分提供它脱出金属后的动能。此能量关系可表为

$$\frac{1}{2}\mu v^2 = h\nu - W_0 \quad (1-6)$$

式中 μ 是电子质量， v 是电子脱出金属后的初速， W_0 是电子脱出金属表面所需作的功，称为脱出功。如电子所吸收的

光子的能量 $h\nu < W_0$ ，则它就不能脱出金属表面，此时就不会产生光电子。由 (1-6) 还不难看出，对某一金属而言（其 W_0 为某一定值），其光电子能量只决定于光子频率，而与光强无关。光子频率决定光子能量，光强与光子数有关。增加光强，就是增加光子数目，其结果仅能增加光电子的数目。这样，光子假说就完全解释了光电效应的实验规律。

光子假说揭示了光的微粒性，光是由微粒——光子所组成。但这并不否定光的波动性，因这早已被干涉、衍射等现象所证实。这样，光就具有“波”“粒”双重性，称为光的波粒二象性。这种双重性的联系，可由光子的能量及动量与其频率及波长的关系式体现出来。

由相对论知，静止质量为 μ_0 速度为 v 的粒的能量是 $E = \mu_0 c^2 \left(1 - \frac{v^2}{c^2}\right)^{-\frac{1}{2}}$ 。而光子速度为 c 其能量为 $h\nu$ ，由此式可知光子的静止质量为零。再由相对论中能量与动量的关系式 $E^2 = \mu_0^2 c^4 + c^2 p^2$ ，即得光子能量与动量的关系为 $E = c p$ 。这样，即得光子的 E 及 p 与其频率及波长 λ 的关系式

$$E = h\nu = \hbar \omega \quad \left(\hbar = \frac{h}{2\pi} \right) \quad (1-7)$$

$$p = \frac{h\nu}{c} = \frac{\hbar \omega}{c} = \frac{h}{\lambda} \quad (1-8)$$

把 (1-9) 式写为矢量式，即为

$$\vec{p} = \frac{h\nu}{c} \mathbf{n} = \frac{h}{\lambda} \mathbf{n} = \hbar \mathbf{k} \quad (1-9)$$

式中 $\mathbf{n}$ 表光子运动方向的单位矢； ω 表角频率， $\mathbf{k}$ 为光的波

矢。(1-7)及(1-8)式把光的波动及微粒这双重性质联系起来了； E 、 p 是反映粒子性的物理量，而 ν 、 λ 是描写波动性的物理量。光是粒子性与波动性的矛盾统一体。在不同条件下有不同的反映，在干涉和衍射实验条件下表现出波动性，而在与物质相互作用时表现出粒子性。但是，光子这种粒子不是经典意义下的粒子，其波动性也不是经典意义下的波，关于此问题将在第二章中讨论。还应指出，光子不是低速粒子，对它的准确表述属于量子场论内容，这已超出本书范围。

爱因斯坦的光子理论不仅解释了光电效应，且为康普顿效应（习题1-5）进一步证实。它的成功，使人们不得不承认光的波粒二象性本质。

§1-3 玻尔理论

一、原子光谱及卢瑟福原子模型的困难

从1859年德国人本生发现钠的黄色线光谱后，不少科学家对原子的线光谱进行了研究，积累了一些光谱分析的资料。1885年巴尔末由这些资料，得出氢原子可见光谱线频率的规律

$$\nu = R c \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad n = 3, 4, 5, \dots$$

(1-10)

式中 R 是里德伯常数，其值为 $1.0967758 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$ 。满足此关系式的谱线系称为巴尔末系。巴尔末还指出，如将(1-10)中的2换成其他整数的平方，可以得出氢原子光谱的其他线系。实验证实了他的推测。这样，氢原子的所有谱线

系可概括为

$$\nu = R c \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (m = 1, 2, 3, \dots$$

$$n = 2, 3, 4, \dots) \quad (1-10')$$

式中 ($m < n$)。此式反映了原子线光谱的规律。要解释这一规律,就需了解原子是怎样发射光谱的,这就得先弄清原子的结构。

1912年卢瑟福提出了一个原子模型,他认为:原子由一带正电的原子核及绕核旋转的电子组成。此模型虽能解释 α 粒子的大角度散射问题,但不能解释原子的线光谱。据此模型,电子的绕核运动是加速运动。由电磁理论知,作加速运动的带电粒子要发射电磁波,则这绕核运动的电子将不断地放射辐射能。而按经典理论计算,此辐射频率应等于绕核运动的频率。由于电子不断辐射能量,原子的能量就逐渐减少,因而其发射的光谱就应是连续的,但这与原子的分立线光谱的事实相违。同时,按经典理论,当原子自动辐射时,由于不断失去能量,电子将沿螺旋线逐渐接近原子核,最终掉进核中,使原子“崩溃”,这与原子在正常状态下不发出辐射且是稳定的事实不符。所以经典理论既不能说明原子的稳定性,也不能解释线光谱的规律,成为经典物理学的又一困难。

二、玻尔理论

为解决上述困难,玻尔提出了如下理论:

(1) “定态”概念:原子是由带正电的原子核及绕核作圆周运动的电子组成的。但电子只能在一些特殊的轨道上运动,这些轨道彼此分立,这就是说,原子系统只能具有一些不连续的能量状态。在这些状态中,电子不吸收电磁波也