

在拐点处的性质有关。

§ 2.4 周期场中的运动 固体能带

固体的晶格为其中的电子提供一个随位置周期变化的势场。要了解固体的性质就必须研究电子在这个周期场中的运动。为此, 本节介绍粒子在一维周期场中的运动, 所得的结果可以推广到三维周期场。

设势能 V 具有周期 a :

$$V(x + a) = V(x). \quad (2.58)$$

它必可展成傅里叶级数:

$$V(x) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} V_n e^{i \frac{2n\pi x}{a}}. \quad (2.59)$$

代入定态薛定谔方程, 并将波函数也展成傅里叶积分

$$\psi(x) = \int C(k) e^{ikx} dk, \quad (2.60)$$

得

$$\int \left(\frac{2mE}{\hbar^2} - k^2 \right) C(k) e^{ikx} dk - \frac{2m}{\hbar^2} \sum_{n=-\infty}^{\infty} V_n \int C(k) e^{i \left(k + \frac{2n\pi}{a} \right) x} dk = 0.$$

将和号下的积分变量换成 $k + \frac{2n\pi}{a}$, 并将它仍写作 k , 此式变为

$$\int \left[\left(\frac{2mE}{\hbar^2} - k^2 \right) C(k) - \frac{2m}{\hbar^2} \sum_{n=-\infty}^{\infty} V_n C \left(k - \frac{2n\pi}{a} \right) \right] e^{ikx} dk = 0.$$

要此式成立, 必须且只须

$$\left(\frac{2mE}{\hbar^2} - k^2 \right) C(k) - \frac{2m}{\hbar^2} \sum_{n=-\infty}^{\infty} V_n C \left(k - \frac{2n\pi}{a} \right) = 0. \quad (2.61)$$

这是关于波函数的傅里叶分量 $C(k)$ 的线性齐次方程组, 它将相间 $\frac{2\pi}{a}$ 的各 k 值对应的分量 $C(k)$ 联系起来。因此, 区间 $-\frac{\pi}{a} \leq \tilde{k} < \frac{\pi}{a}$ 的每一 \tilde{k} 值对应着一个方程组 (2.61)。而要这个方程组有非零解, 必须且只须其系数行列式为零:

$$\det(E, \tilde{k}) = 0. \quad (2.62)$$

对每一 \tilde{k} 值, 此式定出一系列能量 $E_j(\tilde{k})$, $j = 1, 2, \dots$ 。这些能量中的每一个代入 (2.61) 就得到一组非零的傅里叶分量 $C_j \left(\tilde{k} + \frac{2n\pi}{a} \right)$ 。别的傅里叶分量对应别的 \tilde{k} 值, 它们一般不能和这个 $E_j(\tilde{k})$ 一起满足条件 (2.61)。因此对能量为 $E_j(\tilde{k})$ 的定态, 那些分量都是零。将这样得到的分量代入 (2.60), 就得到能量 $E_j(\tilde{k})$ 相应的定态波函数

$$\psi_{j\tilde{k}}(x) = \text{常数} \cdot \sum_{n=-\infty}^{\infty} C_j \left(\tilde{k} + \frac{2n\pi}{a} \right) e^{i \left(\tilde{k} + \frac{2n\pi}{a} \right) x} = u_{j\tilde{k}}(x) e^{i\tilde{k}x}, \quad (2.63)$$

其中

$$u_{j\tilde{k}}(x) = \text{常数} \cdot \sum_{n=-\infty}^{\infty} C_j \left(\tilde{k} + \frac{2n\pi}{a} \right) e^{i \frac{2n\pi x}{a}} \quad (2.64)$$

为 x 的周期函数, 周期与势场的周期 a 相等. 即是

说, 在周期场中, 定态波函数受到调制, 调制的周期与场的周期相等. 这是很好理解的. 具有这样性质的波函数(2.63)称为布洛赫(Bloch)波函数.

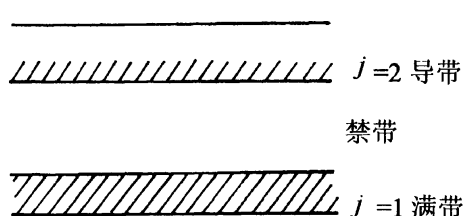


图 2.6 周期场中的能带

周期场中的能量 $E_j(\tilde{k})$ 由两个指标 j 和 \tilde{k} 决定. 不同的 j 给出彼此离散的能量值. 每一离散的能量

又是连续变量 \tilde{k} 的函数, 因此, 周期场中粒子的能量分成带(如图 2.6), 粒子能量可取能带中的值, 并可在能带内连续改变, 但不能取能带外的值. 这种情形常被说成, 粒子可填入各能带. 固体中的能带可填入导电电子, 又称导带. 能带间的能区不能填入粒子, 又称禁带. 填满了电子的能带称为满带. 能带论是现代固体理论的基础.

§ 2.5 若干定性讨论

设 $V(x)$ 为 x 的连续函数, 最小值为 V_0 , $\lim_{x \rightarrow -\infty} V = V_1$, $\lim_{x \rightarrow \infty} V = V_2$. 由(2.5)可直接看出, 在势函数 $V(x)$ 和能量 E 上同加一常数, 定态薛定谔方程不变. 即

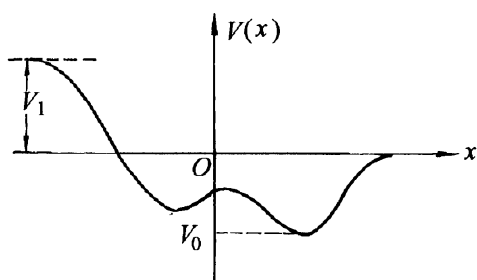


图 2.7 势函数示意图

在非相对论性量子力学中也可随意选择能量的零点. 因此, 恒可设 V_1 与 V_2 中较小的一个(例如 V_2)为零. 于是有 $V_1 \geq 0$, $V_2 = 0$ 和 $V_0 \leq 0$. 图 2.7 中示意地表示出了这样的势函数.

设 $V_2 = 0$, $E > 0$. 当 $x \rightarrow \infty$ 时, 定态薛定谔方程变为

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} + k^2 \psi = 0, \quad (2.65)$$

$k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$ 为实数. 它有两个线性独立的解 e^{ikx} 和 e^{-ikx} , 都是单值、连续、光滑、有界的, 都符合波函数的条件. 将它们按定态薛定谔方程

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} [E - V(x)] \psi = 0 \quad (2.66)$$

向 x 有穷处延伸. 由 e^{ikx} 延伸过来的解称为 $\psi_{右+}$, 由 e^{-ikx} 延伸过来的解称为 $\psi_{右-}$. 它们的任意线性组合

$$dE_{\text{tot}} = -\frac{2}{3} \frac{\hbar^2 (3\pi^2 Nq)^{5/3}}{10\pi^2 m} V^{-5/3} dV = -\frac{2}{3} E_{\text{tot}} \frac{dV}{V},$$

它可以被看做是量子压力 P 在盒子外侧所做的功 ($dW = PdV$)。显然有,

$$P = \frac{2}{3} \frac{E_{\text{tot}}}{V} = \frac{2}{3} \frac{\hbar^2 k_F^5}{10\pi^2 m} = \frac{(3\pi^2)^{2/3} \hbar^2}{5m} \rho^{5/3}. \quad (5.46)$$

至此,我们可以从一个角度回答固体为什么在低温下不会简单地坍塌:固体内部受到一个稳定压力,这个压力和电子间的排斥力(我们已经忽略了它)无关,也和热运动无关(我们也已经排除了它),它属于一种量子效应,来源于全同费米子波函数的反对称条件。我们把它称为简并压,尽管把它说成“排斥压力”可能会更贴切一些¹⁵。

习题 5.15 计算每个自由电子的平均能量为费米能级的几分之几? 答案: $(3/5) E_F$ 。

习题 5.16 铜的密度为 $8.96 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$, 相对原子质量为 63.5。

(a) 计算铜的费米能级(式 5.43)。假定 $q=1$, 单位选为 eV。

(b) 相应的电子速度为多少? 提示: $E_F = (1/2)mv^2$ 。将铜中的电子假定为非相对论的是否合适?

(c) 当温度为多少时铜的特征热能(为 $k_B T$, 其中 k_B 为玻尔兹曼常数, T 为绝对温度)和费米能量相同? 注: 这个温度被称为费米温度。只要实际的温度远远小于费米温度, 则大部分的电子将会处于最低的能量态, 此时该物质就可以被视为“冷的”。因为铜的熔点为 1356 K, 铜的固态总是可以被认为冷的。

(d) 用电子气体模型计算铜的简并压(式 5.46)。

习题 5.17 物质的体积模量的定义为压力的减小量和因此导致的单位体积增加量的比:

$$B = -V \frac{dP}{dV}$$

证明在自由电子气体模型中, $B = (5/3)P$, 应用你的结果计算习题 5.16 (d) 中铜的体积模量。注: 实验值为 $13.4 \times 10^{10} \text{ N/m}^2$, 但是不要期待你的估算值和实验值完全吻合——毕竟我们忽略了所有电子-核子、电子-电子的相互作用力。实际上, 你会发现估算值和实验值是令人吃惊地相近。

5.3.2 价带结构

现在我们改进自由电子气体模型。我们考虑固体内规则的排列、带正电和基本固定不动的核子会对电子产生力的作用。定性来看, 电子的行为, 很大程度上取决于势场的周期性——势场的具体形状仅与细节有关。为了帮助你理解, 我将举出一个最简单的例子: 一维狄拉克梳, 它由无数平均分布的狄拉克函数峰组成(图 5.5)¹⁶。但首先, 我要介绍一个非常有用的定理, 它可以大大地简化周期势的分析过程。

¹⁵ 我们用无限深的直角势阱的特殊例子导出了式 5.41、式 5.43、式 5.45 及式 5.46, 但是它们对任何形状的容器都成立, 只要粒子的数目足够大。

¹⁶ 让 δ 函数向下可能更自然, 以代表核对电子的吸引力。但是这样将同时存在负能解和正能解, 使计算变得非常麻烦(见习题 5.20)。因为这里我们仅想探讨周期性产生的结果, 采用这种形状更简单一些, 或者你也可以认为原子核是处在 $\pm a/2, \pm 3a/2, \pm 5a/2, \dots$ 。

周期势的定义是每经过一个固定的距离 a 就会重复自身的势场:

$$V(x+a) = V(x). \quad (5.47)$$

布洛赫定理告诉我们, 对于含周期势的薛定谔方程,

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + V(x)\psi = E\psi \quad (5.48)$$

它的解必定满足如下条件

$$\psi(x+a) = e^{iKa} \psi(x) \quad (5.49)$$

其中, K 为某些适当的常数 (这里我们称之为常数是因为它和 x 无关; 但是它有可能和 E 有关系)。



图 5.5 狄拉克梳, 式 5.57

证明: 令 D 为“位移”算符:

$$Df(x) = f(x+a). \quad (5.50)$$

对于一个周期势 (式 5.47), D 和哈密顿算符对易:

$$[D, H] = 0, \quad (5.51)$$

因此, 我们可以任意选择 H 的本征函数使它同时是 D 的本征函数: $D\psi = \lambda\psi$, 或者,

$$\psi(x+a) = \lambda\psi(x). \quad (5.52)$$

现在, λ 显然不为零 (因为式 5.52 适用于所有的 x ——我们马上可以得到 $\psi(x)=0$, 它显然不是允许的波函数); 同其他非零复数一样, λ 可以写为指数式:

$$\lambda = e^{iKa}, \quad (5.53)$$

(其中 K 为某些适当的常数)。证毕。

以现在我们所知的来看, 式 5.53 仅仅是一种书写本征值 λ 的新的方式, 但一会儿我们就会发现 K 实际上是实数, 所以虽然 $\psi(x)$ 本身不是周期性的, 但 $|\psi(x)|^2$ 满足:

$$|\psi(x+a)|^2 = |\psi(x)|^2, \quad (5.54)$$

这正同我们所预期的一样¹⁷。

当然, 某个固体物质不可能无限大, 它的边界一定会破坏周期势 $V(x)$, 进而导致布洛赫定理不再适用。但是, 对于任何宏观的晶体, 它都具有阿伏伽德罗常数量级的原子数目, 很难想象, 边界效应会对位于固体内部深处的电子有明显影响。这就启示我们可以用下面的方法来修正布洛赫定理: 以 $N \approx 10^{23}$ 为周期, 我们把 x 轴首尾相连弯成一个圆; 这样, 形式上我们可以加上边界条件

$$\psi(x+Na) = \psi(x). \quad (5.55)$$

由它可以推出 (利用式 5.49):

¹⁷ 的确, 我们可以尝试相反的过程, 从式 5.54 出发, 去证明布洛赫定理。但是会出现问题, 仅由式 5.54, 在式 5.49 中会允许出现依赖 x 的相因子。

$$e^{iNKa}\psi(x) = \psi(x),$$

所以 $e^{iNKa} = 1$, 或者 $NKa = 2\pi n$, 因此有,

$$K = \frac{2\pi n}{Na}, \quad (n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots). \quad (5.56)$$

特别地, 对于这种排列方式, K 一定是实数。布洛赫定理的优点就是我们仅需求解一个晶格内的薛定谔方程 (比如, 区间 $0 \leq x < a$); 利用递推方程 5.49 就可以得到固体各处的解了。

现在, 我们假设势场是一系列狄拉克函数峰 (狄拉克梳):

$$V(x) = \alpha \sum_{j=0}^{N-1} \delta(x - ja). \quad (5.57)$$

(在图 5.5 中, 我们需要把 x 轴想象成被弯成了一个圆, 所以第 N 个峰实际上将出现在 $x = -a$ 处。) 不会有人认为这是一个实际的模型, 但是请记住, 周期性的影响是我们现在惟一考虑的因素; 另外一个典型例子是采用重复的矩形势¹⁸, 许多作者仍然喜欢这种方法¹⁹。在 $0 < x < a$ 内势能为零, 所以:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} = E\psi,$$

或者,

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -k^2\psi,$$

和前面一样, 其中,

$$k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}, \quad (5.58)$$

其一般解为

$$\psi(x) = A\sin(kx) + B\cos(kx), \quad (0 < x < a). \quad (5.59)$$

根据布洛赫定理, 紧邻原点左侧晶胞的波函数为

$$\psi(x) = e^{-iKa} [A\sin k(x+a) + B\cos k(x+a)], \quad (-a < x < 0). \quad (5.60)$$

在 $x=0$ 处, ψ 必须连续, 所以

$$B = e^{-iKa} [A\sin(ka) + \cos(ka)]; \quad (5.61)$$

波函数的微分是不连续的, 不连续的程度和狄拉克函数的强度成比例 (式 2.125, 但须将 α 变号, 因为现在是峰, 而不是势阱):

$$kA - e^{-iKa} k [A\cos(ka) - B\sin(ka)] = \frac{2m\alpha}{\hbar^2} B \quad (5.62)$$

求解式 5.61 中的 $A\sin(ka)$ 得到

$$A\sin(ka) = [e^{iKa} - \cos(ka)] B. \quad (5.63)$$

把上式代入式 5.62, 消去 kB , 我们得到:

$$[e^{iKa} - \cos(ka)] [1 - e^{-iKa} \cos(ka)] + e^{-iKa} \sin^2(ka) = \frac{2m\alpha}{\hbar^2 k} \sin(ka)$$

¹⁸ 见 R. de L. Kronig and W. G. Penney. Proc. R. Soc. Lond., ser. A. 130. 499, 1930。

¹⁹ 例如, 参见 D. Park, Introduction to the Quantum Theory, 3rd ed., McGraw-Hill, New York, 1992。

化简后可以得到：

$$\cos(Ka) = \cos(ka) + \frac{m\alpha}{\hbar^2 k} \sin(ka) \quad (5.64)$$

这是一个重要的结果，其他都可以由此导出。对于克勒尼希-彭尼（Kronig-Penney）模型势（见脚注18），方程会更复杂一些，但它的一些定性特征和上面讨论的结果有很多相同之处，下面我们作具体讨论。

式5.64决定了 k 的可能值，也因此决定了能量的允许值。简单起见，令

$$z \equiv ka, \quad \beta \equiv \frac{m\alpha a}{\hbar^2}, \quad (5.65)$$

这样，式5.64的右边可以写为

$$f(z) \equiv \cos(z) + \beta \frac{\sin(z)}{z}. \quad (5.66)$$

常数 β 是表征狄拉克函数“强度”的一个无量纲的量。在图5.6中画出了 $\beta = 10$ 情况下的 $f(z)$ 。需要特别注意的是 $f(z)$ 超出了 $(-1, +1)$ 的范围，在这些超出的范围内，式5.64是不可解的，因为 $|\cos(Ka)|$ 不可能比1大。这些间隙表示禁戒能量，称为能隙；它们被允许能量的能带所分离。在一个给定的能带中，实际上所有能量都是允许的，因为根据式5.56， $Ka = 2\pi n/N$ ， N 是一个很大的数， n 为任意整数。你可能会想要在图5.6中画上 N 条水平线，取值是 $\cos(2\pi n/N)$ 从 $(+1, -1)$ 的所有值（即从 $n=0$ 到 $n=N/2$ ），之后再得到 $+1(n=N-1)$ ——在这一点，布洛赫因子 e^{iKa} 完成一个振荡周期，因此不会因为 n 继续增加而产生新解。这些线与 $f(z)$ 的每个交点表示一个允许的能量。显然，每个能带中有 N 个态。因为这些线相距很近，在很多情况下，它们都可以被视为是连续的（图5.7）。

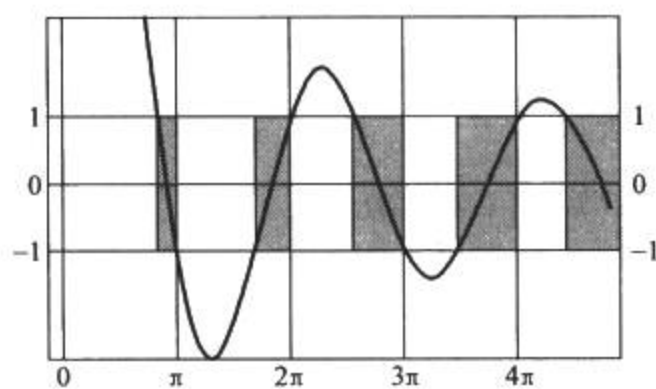


图5.6 $\beta = 10$ 时 $f(z)$ （式5.66）的图像，可以看出允带（阴影部分）被禁带（此处 $|f(z)| > 1$ ）所分割

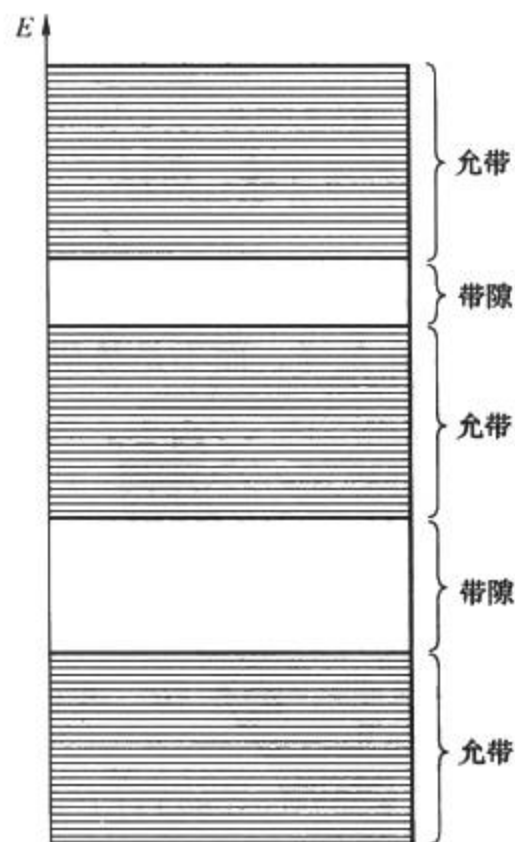


图5.7 周期势所允许的能量基本形成了连续带

目前为止，我们仅在势场中放入了一个电子。在实际中，这个值将是 Nq ，其中 q 是每个原子具有的“自由”电子数。因为泡利不相容原理的存在，只有两个电子可以占据一个相同的空间态，所以，如果 $q=1$ ，它们将填充第一个能带的一半，如果 $q=2$ ，它们将完全填满第一个能带，如果 $q=3$ ，它们将填充第二个能带的一半，依此类推——这都是在基态时的情况。（在三维中，对于实际当中具有的势能，能带结构会更加复杂，但仍满足禁带分割允带——这种能带结构正是周期性势场的标志。）

现在，如果一个能带被完全填满，此时如果要激发一个电子就需要一个较大的能量，因为电子需要跳过一个禁带，这样的材料称之为**绝缘体**。相反地，如果一个能带是部分填充的，激发一个电子只需要一个很小的能量，这种材料通常为**导体**。如果我们对绝缘体进行掺杂，加入一些 q 偏小或偏大的原子，这些杂质原子将会产生一些“多余”电子进入高一能带，或者在原来被填满的能级中产生一些空穴，这两种情况都会在绝缘体中产生微弱的电流；这种材料我们称之为**半导体**。在自由电子模型中，所有的固体都应当是很好的导体，因为在允带间中没有很大的带隙。只有应用了能带理论我们才成功地解释了固体中电子的导电性。

习题 5.18

(a) 利用式 5.59 和 5.63，证明处于周期性狄拉克函数势中的一个粒子的波函数可以写为

$$\psi(x) = C[\sin(kx) + e^{-iKa} \sin k(a-x)], \quad (0 \leq x \leq a).$$

(不需要求出归一化常数 C 的具体值。)

(b) 存在一个例外：在一个能带顶端， z 是 π 的整数倍（图 5.6），(a) 将导致 $\psi(x)=0$ 。找出这种情况下正确的波函数。注意每个狄拉克函数会导致 ψ 发生什么变化。

习题 5.19 找出 $\beta=10$ 时，第一允带底端的能量大小，精确到千分位。为了便于讨论，令 $\alpha/a = 1\text{eV}$ 。

****习题 5.20** 假设此时的情况是 δ 函数势阱，而不再是峰（也就是改变式 5.57 中 α 的符号）。分析这种情况，建立类似于图 5.6 的图像。对于正能量，我们不需要更多的计算（期望 β 是负值，图示中 $\beta=1.5$ ），但是对于能量为负的情况，我们就需要重新计算（对于 $E < 0$ ，令 $\kappa = \sqrt{-2mE/\hbar^2}$ 和 $z = -\kappa a$ ）。第一允带将有多少个态存在？

习题 5.21 证明绝大多数由式 5.64 决定的能量是二重简并的。哪些情况属于例外？提示：通过验证 $N=1, 2, 3, 4, \dots$ 时的情况，发现规律。在每种情况下， $\cos(Ka)$ 的可能值是多少？

5.4 量子统计力学

在绝对零度时，一个物理系统将处在它的能量最低态。当把温度提高时，随机的热激发将开始占据激发态，这就导致了一个这样的问题：如果我们有数量很大的 N 个粒子，在温度 T 下达到热平衡状态，此时，随机选取一个粒子，它的能量为确定值 E_j 的概率是多少？注意，这里所讨论的“概率”和量子力学中的不确定性是没有关系的——同样的问题在经