

第十五周

第25章 量子力学基础

§ 25. 8

第26章 凝聚态物理 *

§ 26. 2, § 26. 3, § 26. 4, § 26. 5

作业: P452 25-18

§ 21-5 原子的电子壳层结构

总结前面的讨论结果，原子中的电子状态应由四个量子数确定：

1. 主量子数 n ： $n=1, 2, 3, \dots$ 。主量子数 n 可以大体上决定原子中电子的能量。
2. 角量子数 l ： $l=0, 1, 2, \dots, (n-1)$ 。角量子数可以决定电子轨道角动量。一般说来，处于同一主量子数 n 而不同角量子数 l 的状态中的电子，其能量稍有不同。
3. 磁量子数 m_l ： $m_l=0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$ 。磁量子数可以决定轨道角动量在外磁场方向上的分量。

4. 自旋磁量子数 m_s : $m_s = \pm 1/2$ 。自旋磁量子数决定电子自旋角动量在外磁场方向上的分量。

电子在原子中的分布遵从以下两个原理:

(1)泡利不相容原理:

泡利于1925年指出: 在一个原子系统内, 不可能有两个或两个以上的电子具有相同的状态, 亦即不可能具有相同的四个量子数。这称为泡利不相容原理。

当 n 给定时, l 的可能值为 $0, 1, \dots, n-1$ 共 n 个; 当 l 给定时, m_l 的可能值为 $-l, -l+1, \dots, 0, \dots, l-1, l$ 共 $2l+1$ 个; 当 n 、 l 、 m_l 都确定后, m_s 可取 $1/2, -1/2$ 。由泡利不相容原理, 同一 n 的电子数最多为:

$$Z_n = \sum_{l=0}^{n-1} 2(2l+1) = 2n^2$$

在 $1s, 2p, 3d$ 等各支壳层中, 最多能容纳的电子数为 $2, 6, 10\dots$, 可表示为 $1s^2, 2p^6, 3d^{10}$ 等。

(2)能量最小原理

在正常情况下，原子中每个电子都趋向于占据能量最低的能级。当原子中的电子处于可能的最低能级时，原子处于稳定状态。

例题3：

试求（1） $n=4$ 时， l 的可能取值；（2） $l=4$ 时， m_l 的可能取值；（3） $l=4$ 时， n 的最小可能取值；（4） $n=3$ 时，电子可能的状态数。

解：根据主量子数 n ，轨道量子数 l 和磁量子数 m_l 的关系可知：对一定的 n ， l 的可能取值为 $0, 1, 2, \dots, (n-1)$,

对一定的 l ， m_l 的可能取值为 $0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$ 。

- (1) $n=4$ 时， l 的可能取值为4个，分别为 $l=0, 1, 2, 3$
- (2) $l=4$ 时， m_l 的可能取值为9个，分别为 $m_l=0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \pm 4$
- (3) $l=4$ 时， n 的最小可能值为5，因为 l 的最大可能值为 $(n-1)$
- (4) $n=3$ 时，电子可能状态数为 $2n^2=18$

例题4:

氢原子中的电子处于 $n=4$, $l=3$ 的状态。试求: (1) 该电子角动量 L 的值; (2) 该角动量在 Z 轴上分量的可能取值; (3) 角动量 L 与 Z 轴的夹角的可能取值。

解: (1) 电子绕核运动的角动量为

$$L = \sqrt{l(l+1)}\hbar = \sqrt{12}\hbar$$

(2) 轨道角动量在 Z 轴上分量的可能取值: ($l=3$)

$$L_z = m_l \hbar \quad m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3$$

故 L_z 可能的取值为: $0, \pm\hbar, \pm 2\hbar, \pm 3\hbar$

(3) 如图, 角动量 L 与 Z 轴的夹角的可能取值分别为: $\theta = \arccos L_z / L$

$$m_l = 3, \quad \theta = \arccos 3 / \sqrt{12} = 30^\circ$$

$$m_l = 2, \quad \theta = \arccos 2 / \sqrt{12} = 54.7^\circ$$

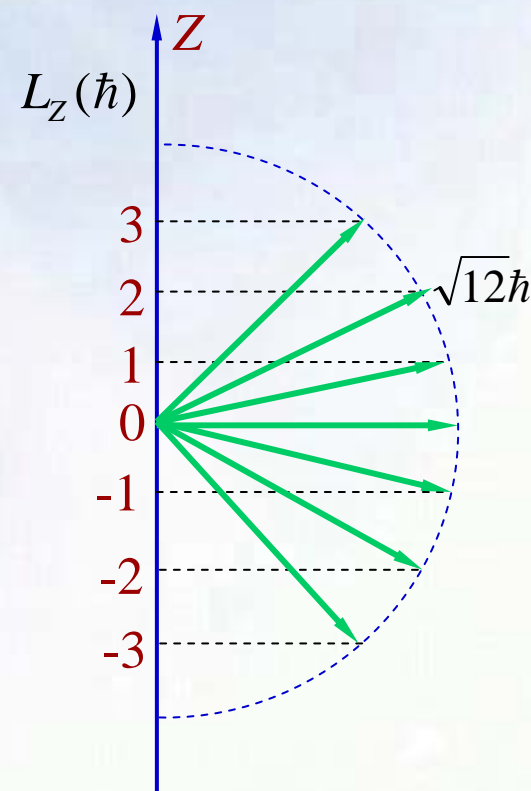
$$m_l = 1, \quad \theta = \arccos 1 / \sqrt{12} = 73.2^\circ$$

$$m_l = 0, \quad \theta = \arccos 0 = 90^\circ$$

$$m_l = -1, \quad \theta = \arccos(-1 / \sqrt{12}) = 106.8^\circ$$

$$m_l = -2, \quad \theta = \arccos(-2 / \sqrt{12}) = 125.3^\circ$$

$$m_l = -3, \quad \theta = \arccos(-3 / \sqrt{12}) = 150^\circ$$



例题5：*

设氢原子的轨道角动量为 \mathbf{L} ，当它置于外磁场 \mathbf{B} 中，求 \mathbf{L} 对外磁场 \mathbf{B} 的取向和磁相互作用能。

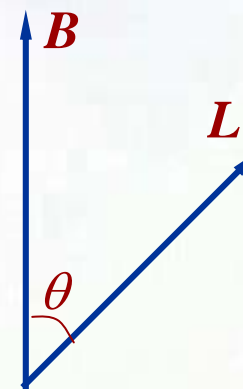
解： 电子的轨道运动所产生的磁矩：

$$\vec{\mu}_e = -\frac{e}{2m} \vec{L}$$

因 \mathbf{L} 在磁场方向上的投影只能取

$$L_z = m_l \hbar \quad (m_l = 0, \pm 1, \dots, \pm l)$$

如图所示，设 \mathbf{L} 与 \mathbf{B} 间的夹角为 θ ，则

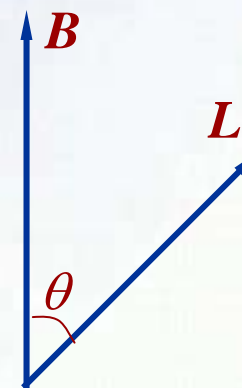


$$\cos \theta = \frac{L_z}{L} = \frac{m_l}{\sqrt{l(l+1)}}$$

根据空间量子化的条件可知， m_l 共有 $2l+1$ 个取值，所以 \mathbf{L} 对外场 \mathbf{B} 有 $2l+1$ 个取向。

磁矩为 μ_e 的磁偶极子与外磁场的磁相互作用能为

$$\begin{aligned} W &= -\vec{\mu}_e \cdot \vec{B} = \left(\frac{e}{2m}\right) \vec{L} \cdot \vec{B} = \left(\frac{e}{2m}\right) LB \cos \theta \\ &= \left(\frac{e}{2m}\right) \sqrt{l(l+1)} \hbar B \cdot \frac{m_l}{\sqrt{l(l+1)}} = m_l \left(\frac{e\hbar}{2m}\right) B \end{aligned}$$



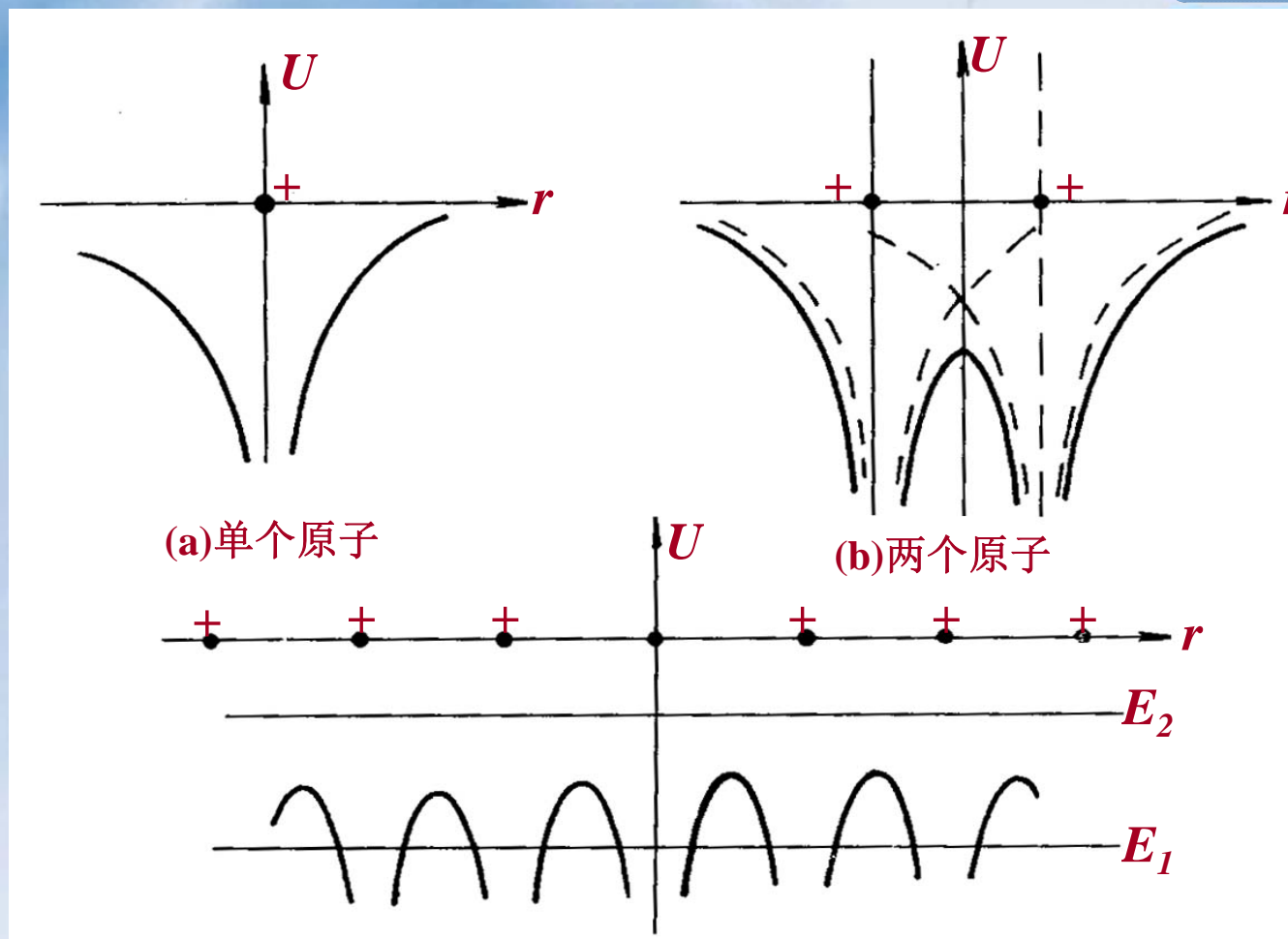
由于 m_l 共有 $2l+1$ 个取值，所以有多个磁相互作用能。故原子处在外磁场中时，原来一个能级会分裂成 $2l+1$ 个。

§ 22-4 固体的能带 *

从微观结构看，晶体中的分子、原子或离子呈现有规则的空间周期性排列。晶体的宏观性质与这种周期性有密切关系。晶体的许多性质无法用经典理论解释，必须用量子理论才能说明。

一、电子的共有化

讨论一价电子的原子，它由一个电子和一个正离子组成，电子在离子电场中运动。单个原子的势能曲线如下图(a)所示：



(c)晶体中周期性势场
原子在晶体中的势场

当两个原子靠得很近时，每个价电子将同时受到两个离子电场的作用，这时势能曲线如图(b)中的实线所示。当大量原子作有规则排列而形成晶体时，晶体内部形成了如图(c)的周期性势场。实际的晶体是三维晶阵，势场也具有三维周期性。

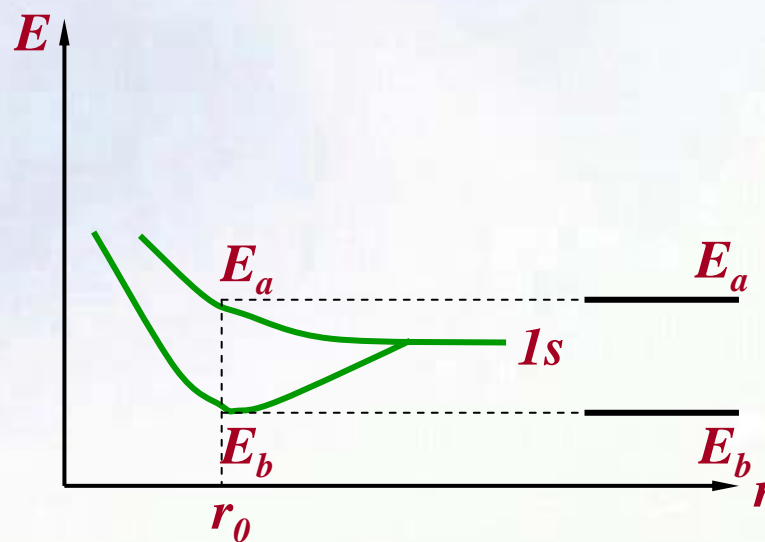
对于能量为 E_1 的内层电子来说，势能曲线代表着势垒。由于 E_1 小，势垒相对来说显得高而宽，因此电子基本上是束缚在各自离子的周围。对于一些能量略大于 E_1 的电子，虽未能超过势垒高度，但可通过隧道效应进入相邻原子。

对于具有能量较大(E_2)的外层电子，其能量超过了势垒的高度，完全可以在晶体中自由运动，而不受特定离子的束缚。这种由于晶体中原子的周期性排列而使价电子不再为单个原子所有的现象称为电子共有化。

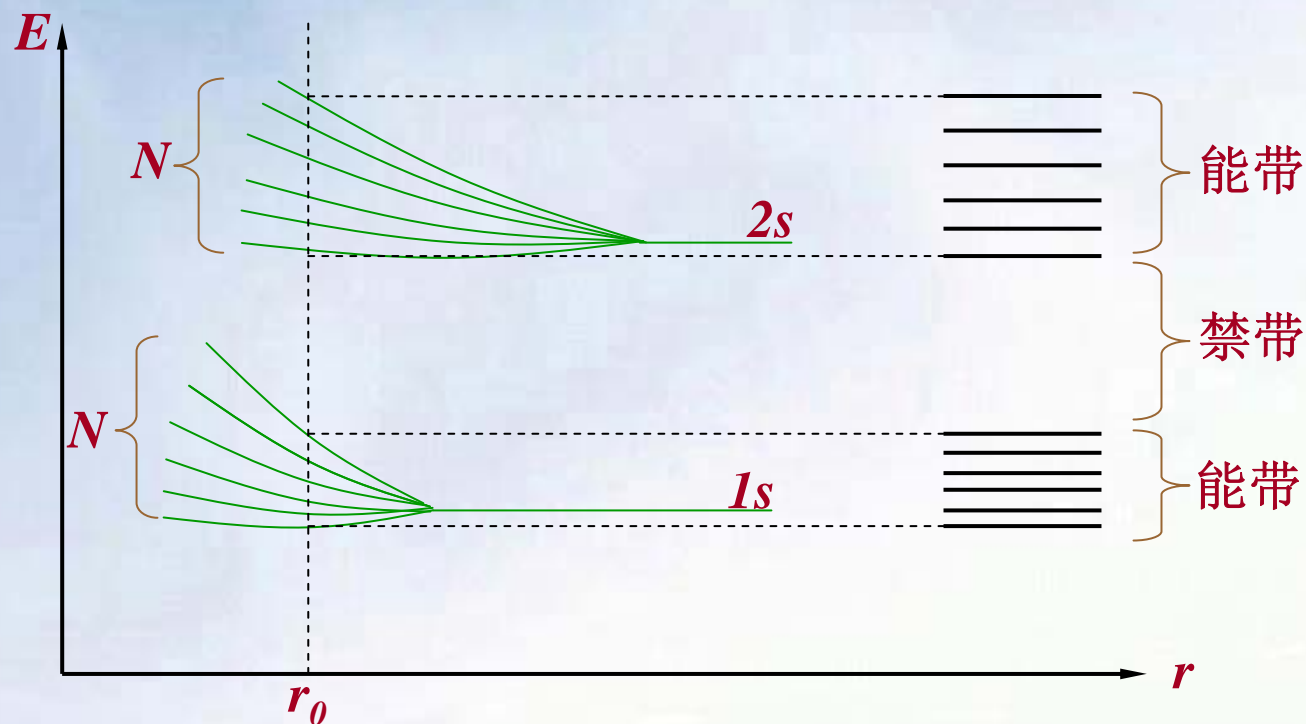
二、固体能带的形成

晶体中电子共有化，使原先每个原子中具有相同能量的电子能级，因各原子的相互影响而分裂成为一系列和原来能级很接近的新能级，这些新能级基本上连成一片，从而形成能带。下面定性解释能带形成的原因。

设两氢原子，彼此孤立时，它们的核外电子处于基态（1S态），具有相同的能量。当两个原子相互靠近形成一个氢分子，由于电子的共有化，氢分子的能量 E 与原子间距的关系如图所示。在平衡位置 r_0 处，两氢原子已构成稳定的氢分子，对应于 r_0 有两个能量值，即氢分子中的两个1s态电子具有两个能级。这种情况一般叫做能级分裂。



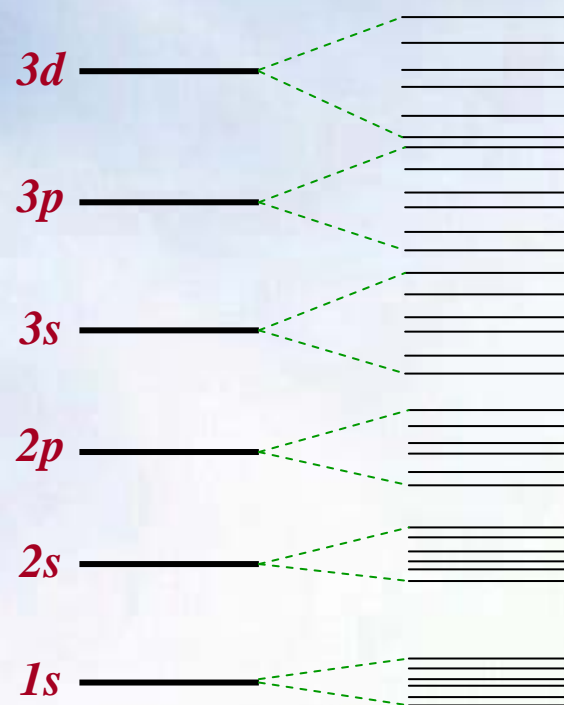
当 N 个原子相互靠近形成晶体时，
它们的外层电子被共有化，使原来处于相同能级上的电子不再具有相同的能量，原来一个能级分裂成 N 个很接近的新的能级。如图：



由于晶体中原子数目 N 非常大，所形成的 N 个新能级中相邻两能级间的能量差很小，其数量级为 10^{-22}eV ，几乎可以看成是连续的，通常称它为能带。能带的宽度主要决定于晶体中相邻原子间的距离，距离减小时能带变宽，上图表示晶体中 $1S$ 态和 $2S$ 态电子的能级分裂。

内层电子共有化程度不显著，能带很窄；而外层电子共有化程度显著，能带较宽。下图表示原子能级 $1S$ 、 $2S$ 、 $2P$ 、 $3S$ 分裂成相应能带的情况，通常采用与原子能级相同的符号来表示能带，如 $1S$ 带、 $2S$ 带、 $2P$ 带等。

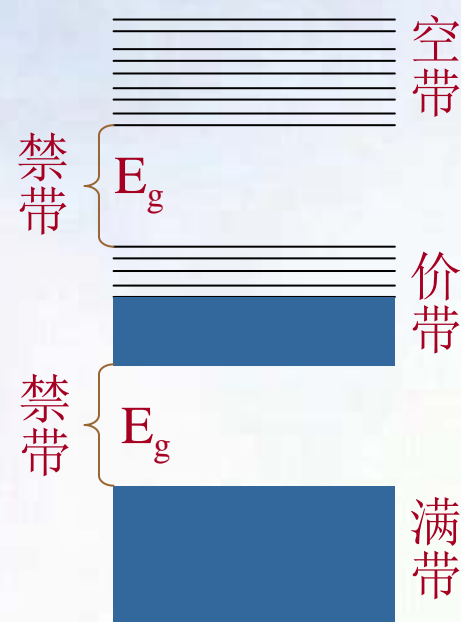
每一个能级有 $2(2l+1)$ 个量子态，按泡利不相容原理，每个能级可容纳 $2(2l+1)$ 个电子，当晶体形成 N 个能级的能带时，可容纳 $2(2l+1)N$ 个电子。如 $1s$ 能带可容纳 $2N$ 个电子， $2p$ 能带可容纳 $6N$ 个电子等。



满带、价带和空带

在相邻能带之间有一段没有能级的能量间隔，称之为**禁带**。

根据能量最小原理和泡利不相容原理电子依次填入能带中各能级。假如一个能带中各能级都被电子填满，则该能带称为**满带**。满带中的电子不起导电作用。



价电子所在的能级分裂后形成的能带称为**价带**。价带可能全部被填满，也可能部分被填满。

晶体在外电场作用时，这种部分被填满的价带中的电子将受到电场加速，动能增大，并能从原来占有的能带中较低能级，转移到该能带中未被其他电子占有的较高能级上去，从而在晶体中形成电流。因此，在未被电子填满的能带中电子表现出导电性。

晶体中与原子的激发态相对应的能带，在原子未被激发的正常情况下完全没有电子填入，这种能带称为**空带**。

如果电子因受激发进入空带，则在外电场作用下空带中电子也具有一定的导电能力。所以空带和没有填满的价带又称为**导带**。

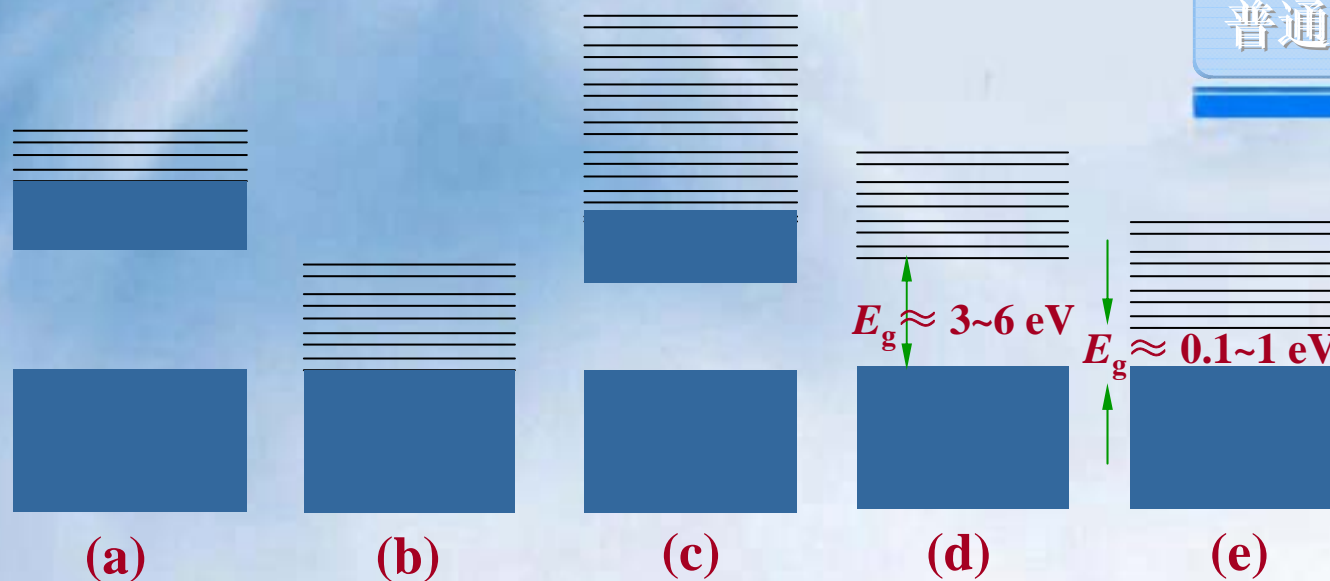
三、导体、绝缘体和半导体

1. 导体

价电子能带未被填满。

满带与空带部分重叠。

价带未被填满又与空带部分重叠。以上三种情况均具导电性，见下图 (a) (b) (c):



五种不同的能带结构

2.绝缘体

价带中的所有能级都被电子填满，形成满带。而此满带与上面的空带之间相隔较宽的禁带，使电子一般不能跃迁到空带上去，见图(d)。

3. 半导体

半导体中的能带结构与绝缘体类似，但禁带较窄，在满带中的上层电子有可能激发到空带上去而导电，称为**电子导电**。同时，满带中留下一些空着的能态，称为**空穴**。在外场作用下，空穴可被其他电子填补，造成空穴流动，相当于正电子移动，形成电流，将满带中的这种导电作用称为**空穴导电**。

§ 22-5 n型半导体和p型半导体

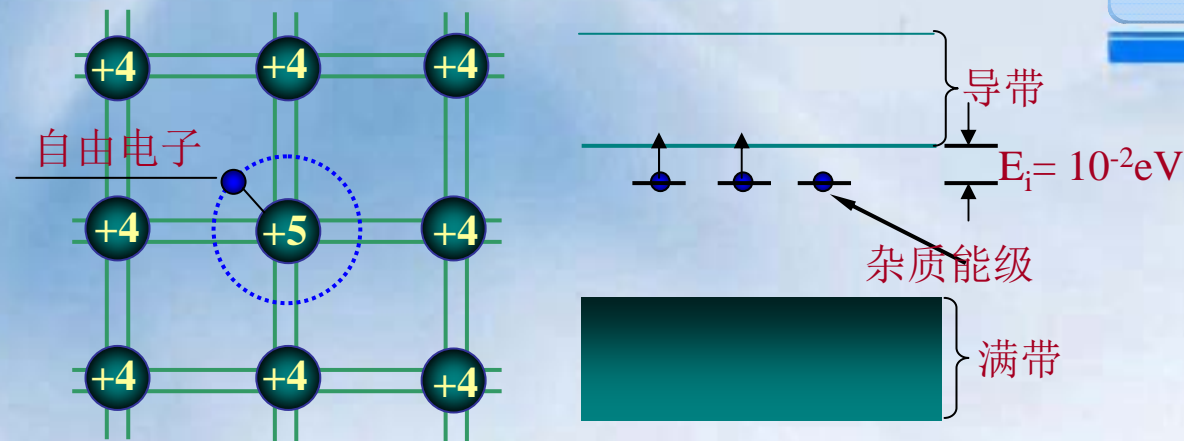
半导体分纯净和掺杂两类，上节讨论的为纯净半导体，称为**本征半导体**。

本征半导体的导电机构是电子和空穴并存，称**本征导电**。

在本征半导体里，掺入少量其他原子，会大大提高半导体的电导率。这种掺有杂质的半导体称为**杂质半导体**。在杂质半导体里，有的以电子导电为主，称为**n型半导体**；有的以空穴导电为主，称为**p型半导体**。

一、n型半导体

在四价元素的晶体中掺入少量五价元素，如在硅或锗中掺入磷就形成了电子型半导体，或**n型半导体**。见下图：

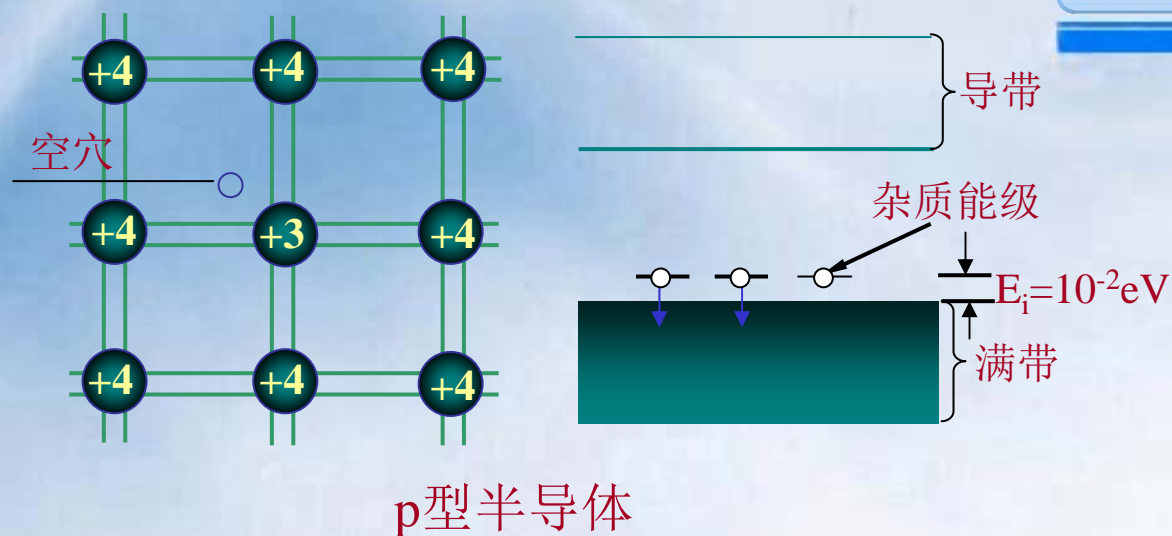


n型半导体

掺入磷原子的五个价电子中有四个参与共价键的组合，剩下的一个价电子在磷离子的电场范围内运动。理论计算表明，这个电子的能级位于禁带中，而且靠近导带的边缘，称为**杂质能级**。此电子在受到激发时，很容易跃迁到导带成为自由电子，参与导电。

二、p型半导体

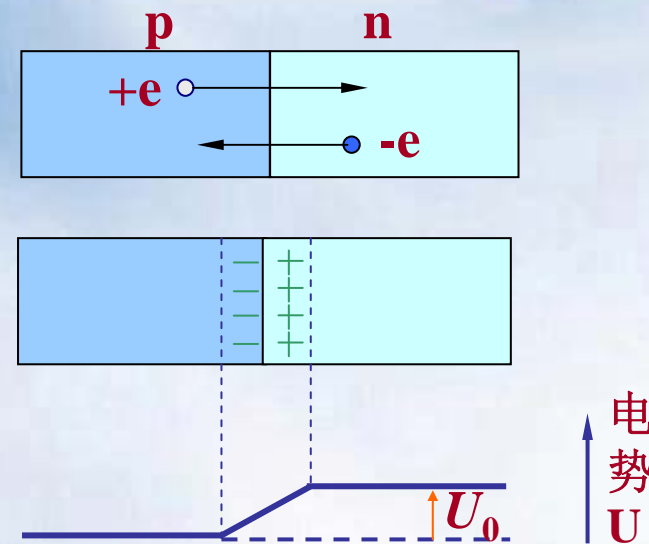
在纯净的四价元素的晶体中掺入少量三价元素，如在硅中掺入硼，就构成了p型半导体。硼原子只有三个价电子，在它替代硅原子形成共价键时缺少一个电子，这相当于因为杂质原子的存在而出现了空的一个能量状态，即空穴。这种杂质能级也是位于禁带中，而且靠近满带的顶部。满带中的电子很容易被激发到杂质能级，于是满带中出现空穴，形成空穴导电。导电机构如下图：



§ 22-6 p-n 结

在本征半导体中掺以不同的杂质，使一边成为p型，另一边成为n型。那么就会发生电子从n型区向p型区扩散，而空穴从p型区向n型区扩散的现象。

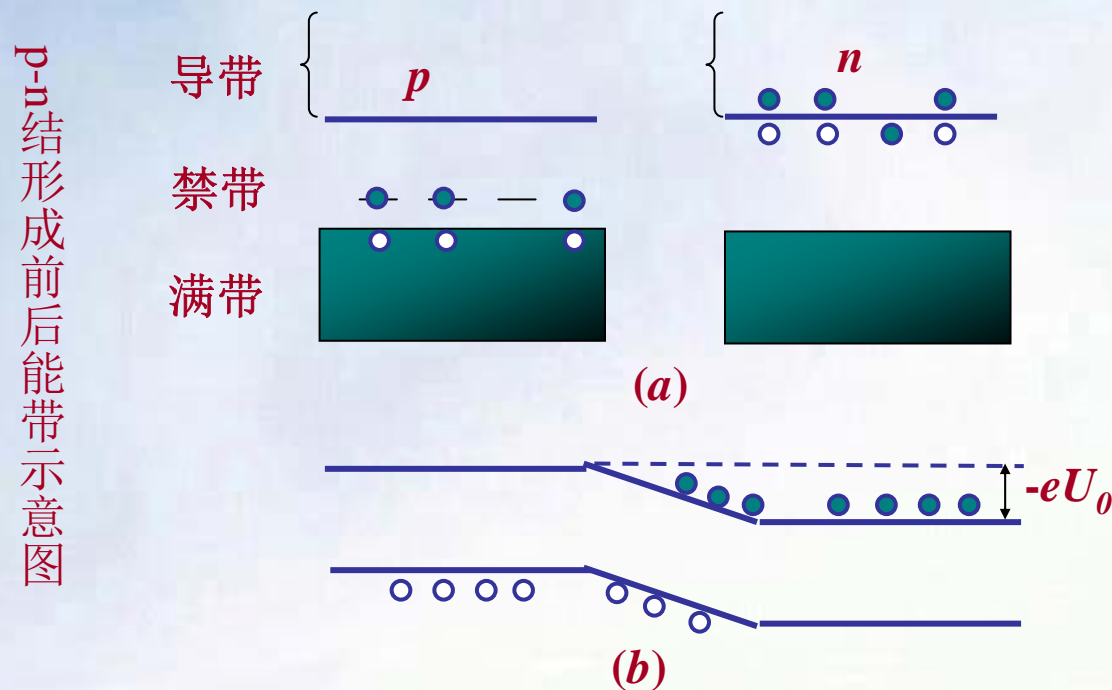
因为材料本身是电中性的，结果在p型一边出现过剩的负电荷，在n型一边出现过剩的正电荷，使界面两侧形成一层电偶极层。这层电偶极层称为p-n结。其厚度约为 10^{-7}m 。



p-n结和电势曲线

当电子扩散作用与空穴扩散作用达到动态平衡后，电偶层内电荷分布一定，在交界面两侧形成一定的接触电势差 U_0 。

接触电势差的存在，使电子在 p - n 结两侧的静电势能不等，在电势高处(n)电势能低，在电势低处(p)电势能高。因此在分析半导体的能带结构时，必须把这附加电子静电势能考虑进去。

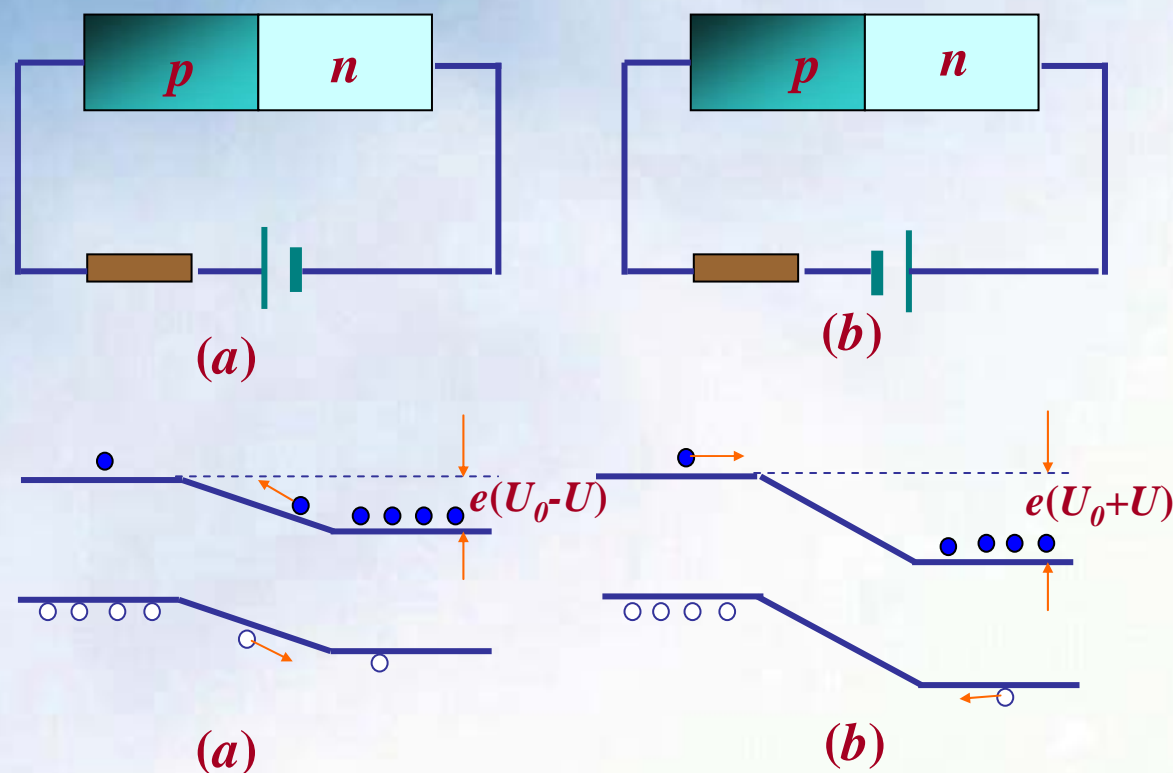


上图中(a)是p型和n型半导体未接触时各自的能带，(b)是形成p-n结后的能带。在p-n结处，能带出现弯曲，能带高度有一相对平移，其差值为电子势能的变化值 eU_0 ，形成势垒区。势垒阻止n型中的电子进入p型，也阻止p型中的空穴进入n型。

将p-n结两端分别与电源的正、负极相接。

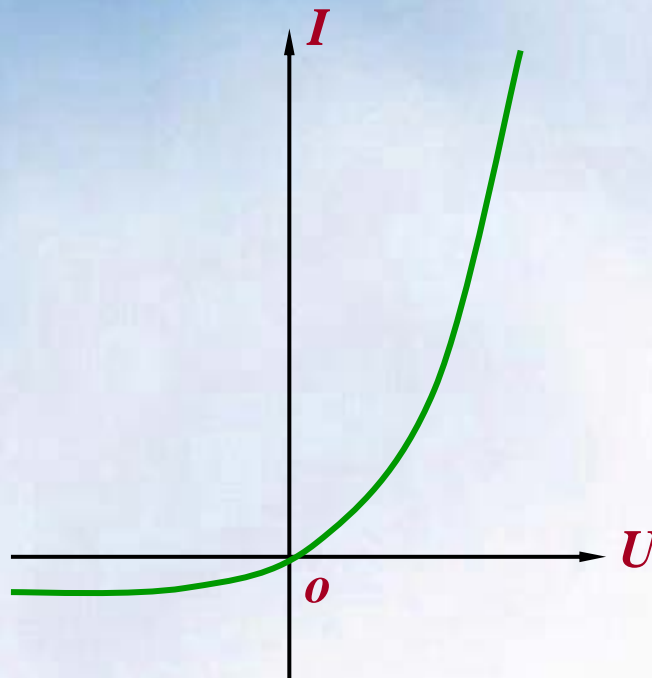
1) 当外电场与p-n结内静电场方向相反，会使p-n结内电场减弱，原来动态平衡破坏，电子和空穴会不断向对方扩散，形成宏观电流。

2) 当外电场与p-n结内静电场方向相同, 会使势垒升高, 电子和空穴将更难通过阻挡层。但却促使为数不多的由热激发产生的p型中的电子、n型中的空穴通过阻挡层, 形成微弱电流。



p-n结的单向导电作用

以上结果使p-n结具有单向导电性，见下图：



p - n 结的伏安特性曲线

总 结

一般了解: 15-10; 16-3; 16-4; 17-6;
* 17-9; 18-3; 18-4; 19-2;
* 19-3; 20-8; 21-6; 22-3;
* 22-4; 23-5; 25-6; 25-7;
* 第26章; 第27章; 第28章