第21章 量子力学的应用

- § 1 氢原子的量子力学处理
- § 2 电子自旋与自旋轨道耦合
- § 3 原子中电子的排布
- § 4 激光
- § 5 半导体

§ 1 氢原子的量子力学处理

用薛定谔方程求解氢原子中电子的能级和本征波函数,是量子力学创立初期最令人信服的成就。

质子的质量比电子的质量大得多,在氢原子中可近似认为质子静止而电子运动,因此电子的能量就代表整个氢原子的能量。电子受质子的库仑力作用,势能函数为

$$U(r) = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

由于势能具有球对称性, 在求解氢原子中 电子运动的波函数时, 要用薛定谔方程的 三维球坐标形式。 数学求解步骤过于复杂, 对此不再介绍。

$$U(r) = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

下面就只介绍在上式的势能函数的条件下, 薛定谔方程给出的结果, 并讨论物理意义

氢原子的定态薛定谔方程
$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\psi = E\psi$$

得
$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} + \frac{r}{2} \frac{\partial \psi}{\partial r} + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} \right] - \frac{e^2}{4\pi \varepsilon_0 r} \psi = E \psi$$

分离变量, 令 $\psi(r,\theta,\varphi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\varphi)$ 代入方程

$$\frac{\sin^{2}\theta}{R}\frac{d}{dr}\left(r^{2}\frac{dR}{dr}\right) + \frac{2m}{\hbar^{2}}r^{2}\sin^{2}\theta\left(E + \frac{e^{2}}{4\pi\varepsilon_{o}r}\right) + \frac{1}{\theta}\sin\theta\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\frac{d\theta}{d\theta}\right) = -\frac{1}{\theta}\frac{d^{2}\theta}{d\theta^{2}} = \frac{m^{2}}{\theta}$$

分得三个独立变量的方程,再根据波函数的条件,自然得到三个量子数。

阅读

氢原子中电子的状态由3个量子数给出 主量子数:

$$n = 1, 2, 3, 4, 5, \cdots$$

轨道量子数:

$$l = 0, 1, 2, 3, 4, 5, \dots, n-1$$

轨道磁量子数:

$$m_l = -l, -(l-1), \dots, 0, 1, 2, \dots, (l-1), l$$

- 主量子数n

主量子数决定电子的,也就是整个氢原子的能量

氢原子的能量只能取离散的值,这就是能量的量子化

玻尔半径
$$a_0 = \frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{m_e e^2} = 0.0529$$
nm

n=1 的状态叫氢原子的基态

$$E_1 = -\frac{e^4}{2(4\pi\varepsilon_0)a_0} = -13.6(\text{eV})$$

对应于每一个n值,

给出一个能量的可能取值,

叫做一个能级

$$E_n = \frac{1}{n^2} E_1$$

n > 1 的状态统称为激发态

E>0 的情况表示电子已脱离原子核的吸引,即氢原子已电离。

这时的电子成为自由电子, 其能量可以具有大于零的连续值。

使氢原子电离所必需的最小能量叫电离能,

它的值就等于 E_1

在通常情况下,氢原子就处在能量最低的基态。 但当外界供给能量时, 氢原子也可以跃迁到某一激发态。

常见的激发方式之一是:

氢原子吸收一个光子而得到能量 $h\nu$

处于激发态的原子是不稳定的,它会跃迁到能量较低的状态而以光子或其他方式放出能量。

$$h\nu = E_h - E_l$$

在氢气放电管放电发光的过程中, 氢原子可以被激发到各个高能级中。 从这些高能级向不同的较低能级跃迁时, 就会发出各种相应的频率的光。 经过分光镜后,

每种频率的光都会形成一条谱线。谱线的总体就是氢原子光谱。

二 轨道量子数1

轨道量子数,决定电子的轨道角动量的大小L 电子在氢原子核周围运动的角动量的可能取值为

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

 $l = 0, 1, 2, 3, \dots, (n-1)$

轨道角动量的数值也是量子化的

玻尔理论认为角动量的最小值*h*/2π;量子力学的结果 是角动量的最小值为零,已得到实验证实。

三 轨道磁量子数mi

m决定电子轨道角动量在空间某一方向的投影。

求解薛定谔方程还指出:电子绕核运动的角动量L的方向在空间的取向只能取一些特定的值,不能连续改变,即角动量在L在外磁场方向的投影必须满足量子化条件:

$$L_z = m_l \hbar$$

$$m_l = -l, -(l-1), \dots, 0, 1, 2, \dots, (l-1), l$$

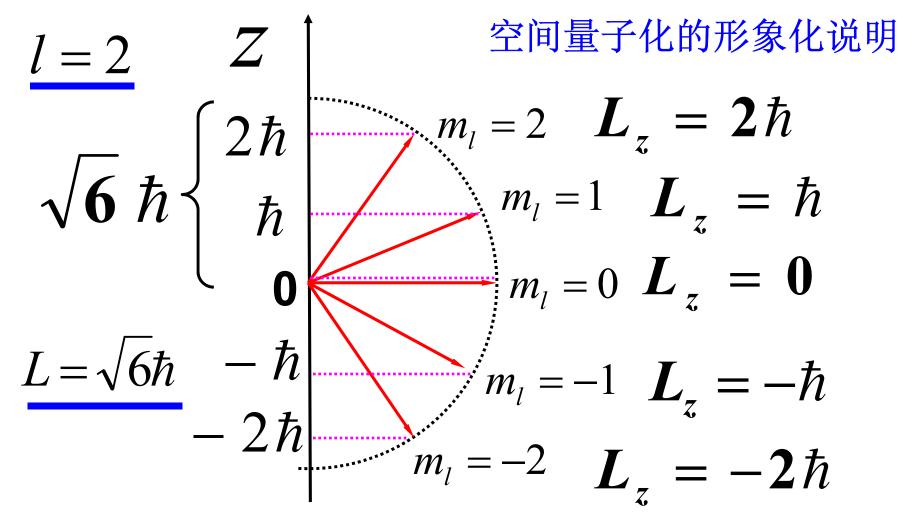
也被称为空间量子化。

在通常情况下,自由空间是各向同性的,空间方向(Z轴)可以取任意方向, 这一量子数没有什么实际意义。

但如果把原子放到磁场中,则磁场方向就是一个特定的方向,取磁场方向为**Z**方向,

 m_l 就决定了轨道角动量在Z方向的投影

这也就是 m_l 之所以叫做磁量子数的原因



由于角动量矢量 \vec{L} 在 z方向的分量 L_z 只能取这**5**个值,可见角动量矢量的方向只能取这**5**个方向,

即角动量矢量的方向是量子化的,这就是空间量子化。

四 波函数

有确定量子数 n , l , m_l 的电子状态的

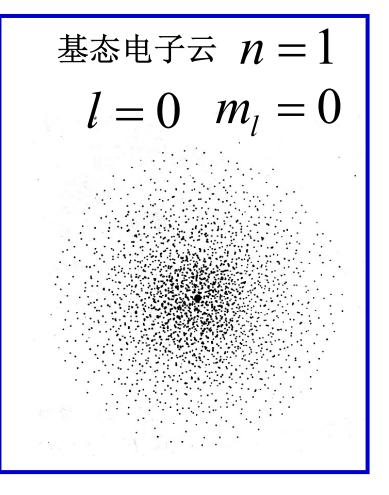
定态波函数记作 Ψ_{n,l,m_l} 。

基态 波函数:

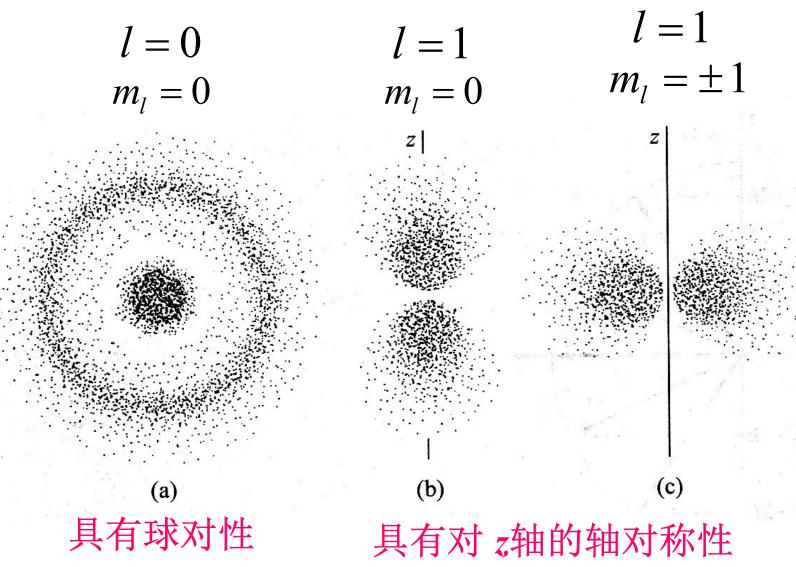
$$\psi_{1,0,0} = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^{3/2}}} \exp(-\frac{r}{a_0})$$

电子概率密度分布:

$$\left|\psi_{1,0,0}\right|^2 = \frac{1}{\pi a_0^3} \exp(-\frac{2r}{a_0})$$



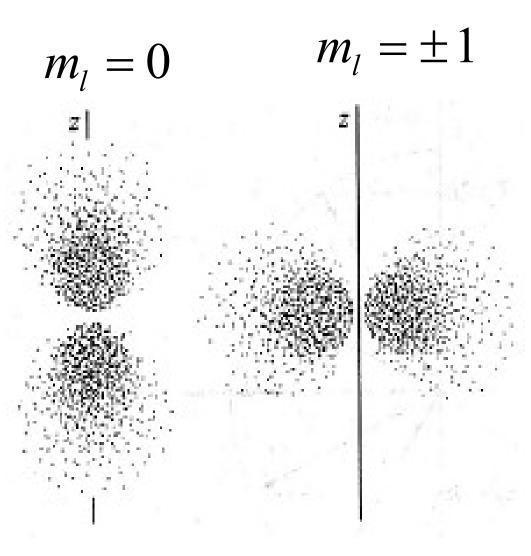
第一激发态 n=2



$$n = 2$$
 $l = 1$

如果把这三种状态的 概率密度加在一起, 总和也是球对称的。

可把这三个相互独立的波函数归为一组



一般地说, 1相同的波函数都可归为一组,

这样的一组叫一个支壳层,

其中电子概率密度分布的总和具有球对称性。

$$l = 0, 1, 2, 3, 4, \cdots$$

的支壳层分别依次命名为

$$s, p, d, f, g, \cdots$$

氢原子的能量只与主量子数n有关, n相同而l和 mi不同的各状态的能量是相同的。 这种情形叫能级的简并。

具有同一能级的各状态称为简并态。

具有同一主量子数的各状态可以认为组成一组,这样的一组叫做一个壳层。

$$n = 1, 2, 3, 4, \cdots$$
 的壳层分别依次命名为 K, L, M, N, \cdots

径向概率密度P(r):

在半径为r到 dr 的两球面间的体积内

电子出现的概率为 P(r)dr

氢原子基态 n=1 l=0

$$P(r) \qquad P_{1,0} \qquad r \qquad a_0 \qquad 5$$

$$a_0 = \frac{4\pi\varepsilon_0 \hbar^2}{\mu e^2}$$

$$\approx 0.05 \text{nm}$$

— 玻尔半径

$$P_{1,0,0}(r) = \left| \psi_{1,0,0} \right|^2 4\pi r^2 = \frac{4r^2}{a_0^3} \exp(-\frac{2r}{a_0})$$

电子出现在 $r = a_0$ 附近的概率最大

第一激发态: n=2 径向概率密度分布

 $P_{2,1}$ 曲线的极大值出现在 $r=4a_0$

一般说来,

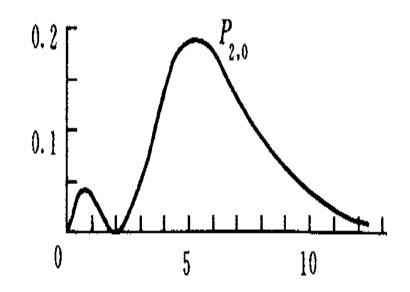
对于主量子数为n

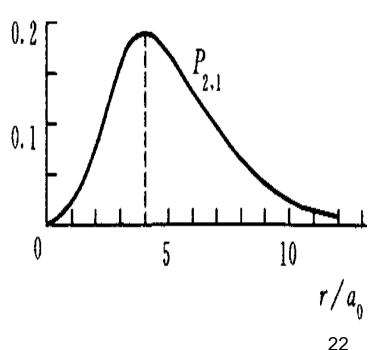
而轨道量子数l=n-1 的状态,则

其电子的径向概率密度

分布只有一个极大值,

出现在 $r_n = n^2 a_0$ 处。





量子数小结

(1) 主量子数

$$n=1, 2, 3, ...$$
 决定能量 $E_n=-13.6\frac{1}{n^2}$ eV

$$E_n = -13.6 \frac{1}{n^2} \text{eV}$$

(2) 轨道角量子数

l=0,1,2,...,(n-1),决定角动量的大小

$$\vec{L}$$
的大小 $L = \sqrt{l(l+1)} \hbar$

(3) 轨道磁量子数

 $m_l = 0,\pm 1,\pm 2,\dots \pm l$, 决定 \vec{L} 的空间取向:

$$\vec{L}$$
的 z 分量

$$\vec{L}$$
的z分量 $L_z = m_l \hbar$

§ 2 电子自旋与自旋轨道耦合

原子中的电子不但具有轨道角动量, 而且具有自旋角动量。

这一事实的经典模型是太阳系中地球的运动。 地球不但绕太阳运动具有轨道角动量, 而且由于围绕自己的轴旋转而具有自旋角动量。

正像不能用轨道概念来描述电子在原子核周围的运动一样,也不能把经典的小球的自旋图像硬套在电子的自旋上。

电子的自旋和电子的电量及质量一样,是一种"内禀的",即本身固有的性质。

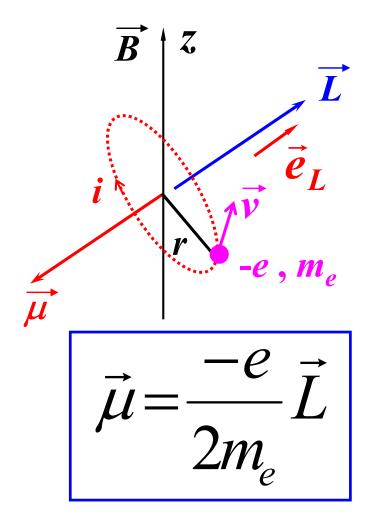
由于这种性质具有角动量的一切特征(例如参与角动量守恒), 所以称为自旋角动量,也简称自旋。 24 1924年泡利(w. Pauli) 在解释氢原子光谱的精细结构时就 引入了量子数1 / 2, 但是未能给予物理解释。

1925年乌伦贝克(G. E. Uhlenbeck)和高德斯密特(s. A. Goudsmit)提出电子自旋的概念,并指出自旋量子数为1/2。

1 928年狄拉克(P. A. M. Dirac) 用相对论波动方程自然地得出了电子具有自旋的结论。

一 施特恩 — 盖拉赫实验

1、角动量与磁矩的关系 $\vec{L} ightarrow \vec{\mu}$



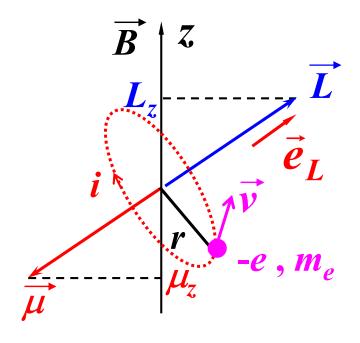
$$\vec{\mu} = -i \cdot \pi r^{2} \cdot \vec{e}_{L}$$

$$= \frac{-v}{2\pi r} \cdot e \cdot \pi r^{2} \cdot \vec{e}_{L}$$

$$= \frac{-e}{2m_{e}} \cdot m_{e} v r \cdot \vec{e}_{L}$$

$$= \frac{-e}{2m_{e}} \vec{L}$$

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



由于轨道量子化,

$$L_z = m_l \hbar,$$
 $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots$

磁矩在 Z 方向的投影为

$$\mu_z = \frac{-e}{2m_e} \cdot L_z$$

$$= -\frac{e\hbar}{2m_e} \cdot m_l$$

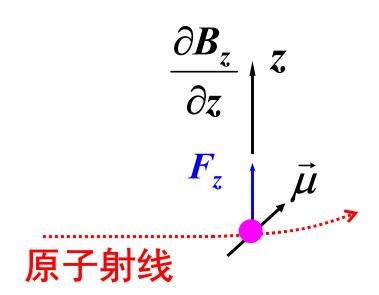
$$\mu_z = \frac{-e}{2m_e} \cdot m_l \hbar \qquad m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots$$

$$\Rightarrow \mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} = 9.27 \times 10^{-24} \text{ J/T}$$

— 玻尔磁子

$$\mu_z = -\mu_B \cdot m_l$$
, $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots$

2、磁矩在磁场中受力



$$\mu_z = -\mu_B \cdot m_l$$

$$m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots$$

磁矩在磁场中的能量

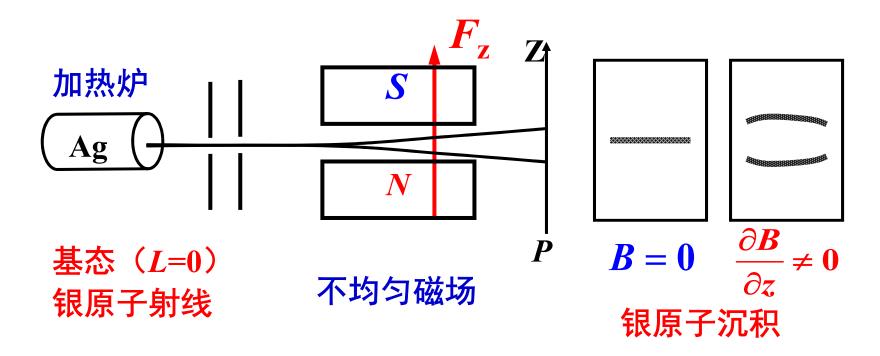
$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}$$

$$F_{z} = -\frac{\partial E}{\partial z} = \mu_{z} \frac{\partial B_{z}}{\partial z}$$

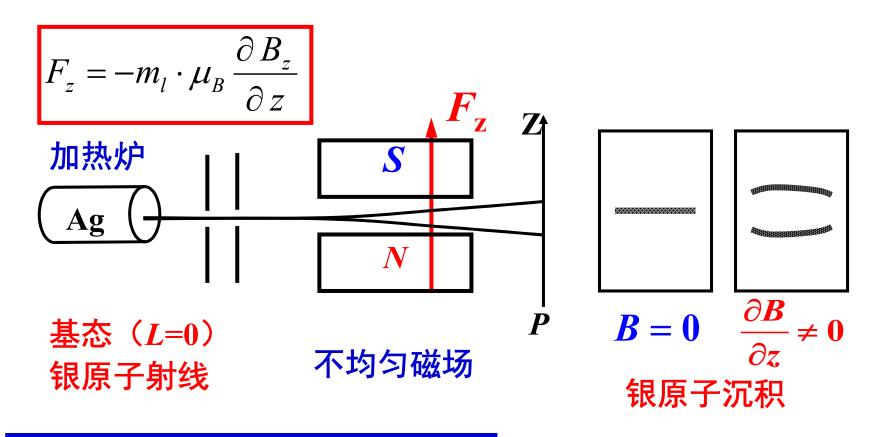
$$= -m_l \cdot \mu_B \frac{\partial B_z}{\partial z}$$

受力 F_z 也是分立的。

3、施特恩 — 盖拉赫实验



在高温炉中,银被加热成蒸气, 飞出的银原子经过准直屏后形成银原子束。 这一束原子经过异形磁铁产生的不均匀磁场后 打到玻璃板上淀积下来。 实验结果是在玻璃板上出现了对称的两条银迹。



基态,轨道
$$l=0$$
, $m_l=0$

$$F_z = -m_l \cdot \mu_B \frac{\partial B_z}{\partial z} = 0$$

银原子束不应分裂。

银原子束通过非均匀的磁场时,分裂成了两束



斯特恩正在观测

(Otto Stern, 1888–1969) 获得了1943年度诺贝尔物理学奖。

- 4、施特恩 盖拉赫实验的意义
- (1) 证明了空间量子化的存在

原子沉积层不是连续一片,而是分开的线,说明角动量空间量子化的存在。

(2)发现了新的矛盾

l=0,应有一条沉积线。实验结果却有两条沉积线,这说明原来对原子中电子运动的描述是不完全的。

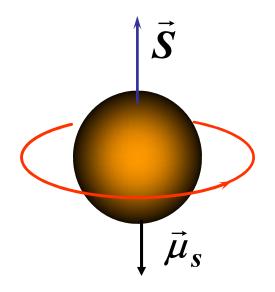
(3)提供了原子的"态分离"技术,至今仍适用。

二 电子自旋

$$m_{\mbox{\scriptsize k}} >> m_e \rightarrow \vec{\mu}_{\mbox{\scriptsize k}} << \vec{\mu}_e$$



 $\vec{\mu}_{k}$ 的影响很小



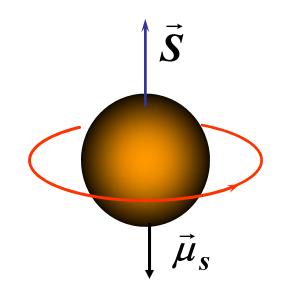
1925年乌伦贝克和高德斯密特

根据施一盖实验的事实, 提出了大胆的假设:

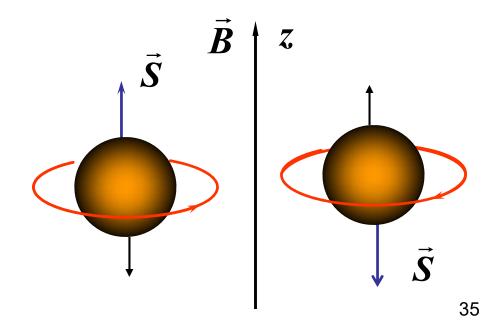
电子不是质点,有固有的

自旋角动量 \vec{s} 和相 应的自旋磁矩 $\vec{\mu}_S$ 34

电子带负电, 磁矩的方向与自旋的方向应相反。



相对于外磁场方向(z), \vec{S} 有朝上和朝下两种取向。



自旋虽然不能用经典的图象来理解,

但仍然和角动量有关。

类比轨道角动量的量子化,

可给出自旋角动量的量子化:

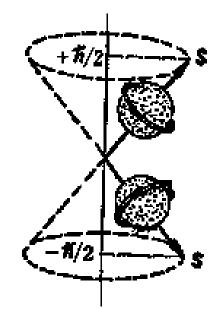
轨道角动量
$$L=\sqrt{l(l+1)}\hbar$$
, $L_z=m_l\hbar$ $l=0,1,2...(n-1)$, $m_l=0,\pm 1,\pm 2,\cdots,\pm l$

自旋角动量也应有 $S = \sqrt{s(s+1)}\hbar$, $S_z = m_s \hbar$

s — 自旋量子数, m_S — 自旋磁量子数

类似 m_l 有2l+1种取法, m_S 应有2s+1种取法。

施 — 盖实验表明: $2s+1=2 \rightarrow s=\frac{1}{2}$



自旋磁矩:

$$2s+1=2 \rightarrow s=\frac{1}{2}$$

$$\rightarrow m_S=+\frac{1}{2},-\frac{1}{2}$$

$$S = \sqrt{s(s+1)} \, \hbar = \frac{\sqrt{3}}{2} \hbar$$

$$S_z = m_S \hbar = \pm \frac{1}{2} \hbar$$

$$\mu_{sz}=-2\mu_{B}\cdot m_{s}$$
 , $m_{s}=\pm 1/2$

$$\mu_{s,z} = \mp \mu_B$$

电子自旋是一种"内禀"运动,不是小球自转。

三 电子的自旋—轨道耦合

电子绕核运动时, 既有轨道角动量 \vec{L} , 又有自旋角动量 \vec{S} ,

这时电子状态与总角动量 \vec{J} 有关。

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

这一角动量的合成,叫自旋—轨道耦合。

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

由量子力学可知, J 也是量子化的,

相应的总角动量量子数用 j 表示,且有

$$J = \sqrt{j(j+1)} \hbar$$

$$l=0$$
 时, $\vec{J}=\vec{S}$, $j=s=1/2$;

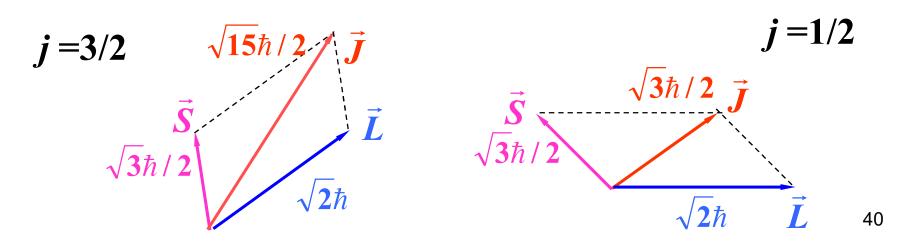
$$l \neq 0$$
 时, $j = l + s = l + 1/2$, 或 $j = l - s = l - 1/2$

 $(\vec{L}, \vec{S}$ 平行)

 $(\vec{L}, \vec{S}$ 反平行》

例如
$$l=1$$
时, $L=\sqrt{1(1+1)}\,\hbar=\sqrt{2}\,\hbar,$ 而 $S=\sqrt{3}\hbar/2,$ $j=l\pm s=1\pm 1/2=3/2$, $1/2$, $J=\sqrt{15}\,\hbar/2$, $\sqrt{3}\hbar/2$ 。

经典矢量耦合模型图为:



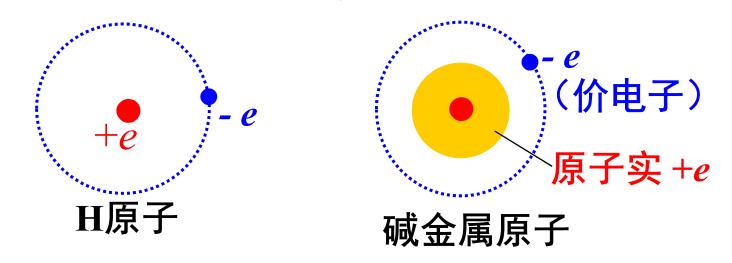
考虑到自旋轨道耦合,原子的状态可表示为:

轨道角动量角量子数 l 的代号:

$$l = 0,1,2,3,4...$$
对应 $S,P,D,F...$

*四、碱金属原子光谱的双线

碱金属原子(Li, Na, K, Rb, Cs, Fr)价电子以内的电子与原子核形成了一个带电+e的原子实。这种结构类似于氢原子,故它们的光谱也类似。



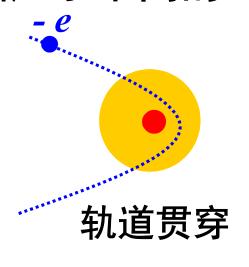
但是与氢原子不同的是,碱金属原子能级除与n有关外,还与l有关,所以光谱也与氢有差别。

1、碱金属能级 E_{nl}

轨道角动量影响能级的因素主要有两方面:

(1) 轨道贯穿

对于不同的l,有不同的电子云分布,分别相应于不同的"轨道"。对于l较小的轨道,

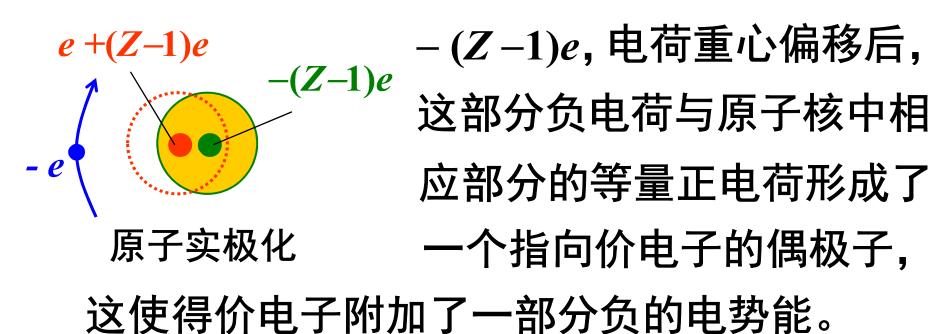


电子有可能进入原子实, 这称为轨道贯穿。

轨道贯穿使电子感受 到了更多正电荷的作用, 因此能量要降低。

(2) 原子实极化

价电子对原子实中负电荷的排斥, 使原子实负电荷的重心向远离电子方向移动, 造成了原子实的极化。原子实中所有电子电荷的和为



以上两种因素都使价电子感受到了更多正电荷的作用,都使主量子数为n的价电子能量低于相同主量子数n的氢原子中电子的能量。

碱金属的能级公式可表示为:

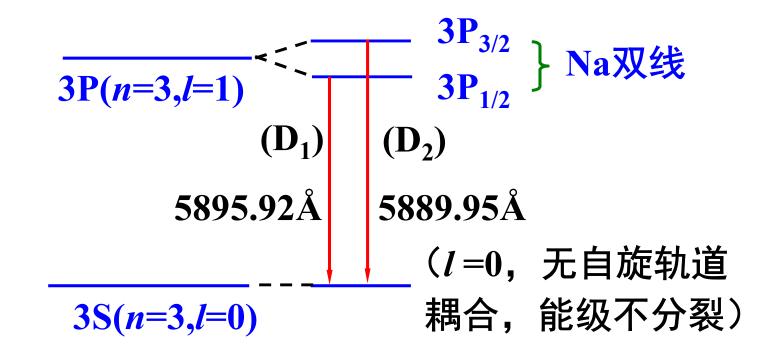
2、碱金属光谱的精细结构

电子的"轨道"运动使电子感受到原子实围绕它转而产生的磁场,引起的附加磁能,称为自旋轨道耦合能:

$$\hat{H}_{LS} = \xi(r)\hat{\vec{L}}\cdot\hat{\vec{S}}$$

自旋角动量和轨道角动量平行(j=l+1/2)的态的能量,比反平行态(j=l-1/2)的能量高。

钠光谱的精细结构(fine structure):



碱金属的双线实验也是促使乌仑贝克和高德斯密特提出电子自旋假设的根据之一。

§3 原子中电子的排布

确定原子中每个电子的状态: 四个量子数 n, l, m_l, m_s

主量子数n与电子的概率密度分布的径向部分有关, n越大,电子离核越远。

电子的能量主要由n决定,较小程度上由l决定。

一般地,n越大,l越大,则电子能量越大。

轨道磁量子数m, 决定电子的轨道角动量在z方向的分量。

自旋磁量子数m。决定自旋方向, 它对电子的能量也稍有影响。

原子中, 电子的可能状态数

- (1) n, l, m_l 相同, m_s 不同的可能状态有2个。
- (2) n, l,相同,但 m_l 、 m_s 不同的可能状态 有2(2l+1)个,这些状态组成一个支壳层。
- (3) n相同,但 l、 m_l 、 m_s 不同的可能状态有 $2n^2$ 个,这些状态组成一个壳层。

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

$$l = 0, 1, 2, 3, 4, 5, \dots, n-1$$

$$m_l = -l, -(l-1), \dots, 0, 1, 2, \dots, (l-1), l$$

$$m_s = +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$$
49

原子中各电子实际上处于哪个状态,由两条规律决定:

- (1) 能量最低原理: 每个电子趋向占有最低的能级;
- (2) 泡利不相容原理:

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, 即不可能具有完全相同的四个量子数

 n, l, m_l, m_s

l=0的s支壳层, $m_l=0$, m_s 可以有两个值,即最多可以容纳2个电子;

l=1的p支壳层, m_l 可以有三个值, m_s 可以有两个值,即最多可以容纳6个电子;

l=2的d支壳层, m_l 可以有五个值, m_s 可以有两个值,即最多可以容纳10个电子;

l=3的f支壳层, m_l 可以有七个值, m_s 可以有两个值,即最多可以容纳**14**个电子;

n=1的壳层,只有一个l=0的s支壳层,最多可以容纳2个电子。

n=2的壳层,有一个*l*=0的*s*支壳层,可以容纳 2个电子;一个*l*=1的*p*支壳层,可以容纳6个电子。 最多可以容纳8个电子。

n=3的壳层,有一个 *l*=0的*s*支壳层,可以容纳2个电子;一个 *l*=1的*p*支壳层,可以容纳6个电子;一个 *l*=2的*d*支壳层,可以容纳10个电子。最多可以容纳18个电子。

一般说来,处于正常状态的原子中的子,总是尽可能先填充低n值(低壳层),在相同n(壳层)中,又尽可能先填充低l值(低支壳层)。尤其是原子中的电子数较少时。

但当原子中的电子数较多时,有可能低 n 值(低壳层)高l值(高支壳层)的能量比高n值(高壳层)低 l值(低支壳层)的能量还高,此时,电子先填充高n值(高壳层)低l值(低支壳层)。

氯原子,核外有17个电子。

n=1的壳层,只有一个l=0的s支壳层,容纳2个电子,记为 $1s^2$; n=2的壳层,

l=0的 s支壳层,容纳2个电子,记为2 s^2 ,

l=1的p支壳层,容纳6个电子,记为2 p^6 ;

n=3的壳层,

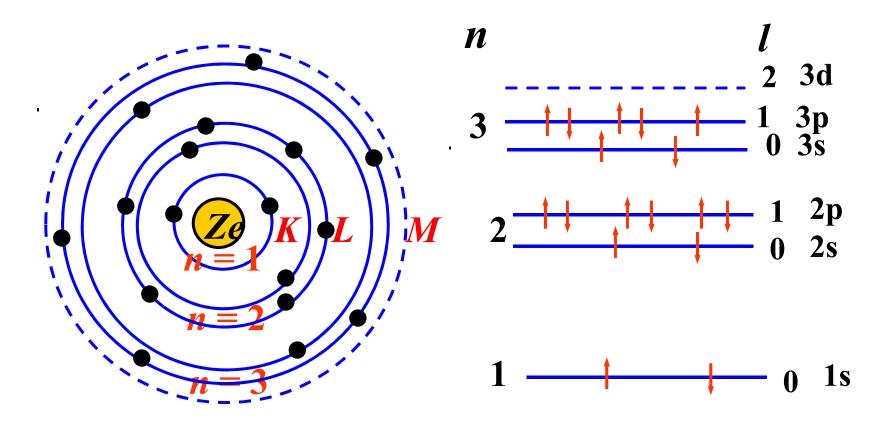
l=0的s支壳层,容纳2个电子,记为 $3s^2$,

l=1的p支壳层,容纳5个电子,记为3 p^5 ;

整个电子的排布记为: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$

氯原子,核外有17个电子排布示意图:

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$$



能量最小原理: 电子优先占据最低能态



1945年诺贝尔物理学 奖获得者

—— 泡利

奥地利人

Wolfgang Pauli

1900 — 1958

提出泡利不相容原理

全同粒子按自旋划分,可分为两类。

- 一类是费米子,自旋量子数s为半整数的粒子,
- 例如:电子、质子、中子等,自旋量子数为1/2, 遵守泡利不相容原理,即
 - "不能有两个全同费米子处于同一单粒子态";
- 一类是玻色子,自旋量子数s为 0 或整数的粒子,

如: π 介子的自旋量子数为0,光子的自旋量子数为1,

不受泡利不相容原理的制约,即

一个单粒子态可容纳多个玻色子。