

第三章 简单体系的薛定谔方程

前面两章，我们引入了量子力学的基本概念和理论框架，从这一章开始，我们将运用这些知识去理解实际体系中电子的运动状态，从而为我们将来对半导体物理和器件物理的学习打下基础。

第一节 自由电子及平面波

1. 自由电子

实际的固态物质中，电子的运动是一个非常复杂的问题。如果完整考虑这个问题，需要把原子核之间的相互作用、原子核与电子之间的相互作用以及电子电子之间的相互作用都考虑进去。然而我们认识世界总是从简单到复杂，先通过合理的近似，抓住主要矛盾，暂时舍弃次要因素，把问题简单化，或者称为零级近似；在把零级近似的结果理解透彻以后，再逐渐加入之前舍弃的次要因素，即依次做一级近似、二级近似等。

当我们考虑一块固体中的电子运动时，一个最基本的近似，就是先忽略原子核的影响以及电子与电子之间的相互作用，从而每个电子都是在这块固体里自由运动的，这就是自由电子模型。

事实上，自由电子模型或者说近自由电子模型对于导体的描述在一定程度上是相当符合实验事实的，因为导体中的电子受到原子核的束缚比较弱，从而几乎可以自由运动，这也是为什么导体具有好的导电性的原因。

当电子不受到任何其他粒子的相互作用时，它的势能项 $V(\mathbf{r})$ 为 0，所以哈密顿算符成为

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \quad (1)$$

为简单起见，我们首先考虑一维运动的情况，

$$\hat{H} = \frac{p_x^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \quad (2)$$

根据上一章的内容，我们知道解薛定谔方程的本质就是对角化 \hat{H} ，或者说就是解定态薛定谔方程

$$\hat{H}\psi_E(x) = E\psi_E(x) \quad (3)$$

把哈密顿算符的形式(2)代入(3)中，我们得到定态薛定谔方程的通解为

$$\psi_E(x) = \begin{cases} Ae^{\frac{i}{\hbar}\sqrt{2mE}x} + Be^{-\frac{i}{\hbar}\sqrt{2mE}x} & E > 0 \\ Ax + B & E = 0 \\ Ae^{\frac{\sqrt{-2mE}}{\hbar}x} + Be^{-\frac{\sqrt{-2mE}}{\hbar}x} & E < 0 \end{cases}$$

由于我们考虑的是自由粒子，它的运动范围是 $x \in (-\infty, \infty)$ ，所以对于 $E < 0$ 的情况，只要 A 与 B 中有一个系数不为零，波函数要么在 $-\infty$ 处发散，要么在 ∞ 处发散，而这样的波函数代表了粒子出现在无穷远处的几率为无限大，显然是一个非物理的解；这告诉我们，E 的取值

不能为负数。同样的道理，对于 $E=0$ 的情况， A 必须为零，否则波函数也会在 $\pm\infty$ 处发散。

从而我们可以把剩下的情况合并写作

$$\psi_k(x) = e^{ikx} \quad k \text{ 取任意实数} \quad (4)$$

即任意平面波都是自由电子的本征波函数，并且其相应的本征值为

$$E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (5)$$

注意(4)式形式的平面波与第二章的(6)式是一致的，区别在于我们用了波矢 k 作为下标，而波矢和动量之间的关系为 $p = \hbar k$ ，即德布罗意关系。另外一个区别是在(4)式中我们略去了归一化因子。

由于平面波是定态波函数，它的时间演化就是乘以一个与时间相关的相位因子。具体来说，我们把 $\psi_k(x) = e^{ikx}$ 作为初始时刻的波函数 $\psi(x, t = 0)$ 代入到含时薛定谔方程

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t) = \hat{H} \psi(x, t) \quad (6)$$

中，可以解得

$$\psi(x, t) = e^{i[kx - \omega(k)t]} \quad (7)$$

其中

$$\omega(k) = \frac{E}{\hbar} = \frac{\hbar k^2}{2m} \quad (8)$$

式(5)或者(8)称为平面波的色散关系，它描述了平面波的波矢与其圆频率（或者能量）之间的关系。

根据第二章的内容，如果一个自由粒子的初始波函数是任意函数 $\psi(x, t = 0)$ ，那么我们可以对这个初始波函数进行平面波展开

$$\psi(x, t = 0) = \int dk c(k) e^{ikx}$$

并且带入(6)式得到其在任意时刻的波函数应该为

$$\psi(x, t) = \int dk c(k) e^{i[kx - \omega(k)t]} \quad (9)$$

2. 波包与群速度

前两章我们曾经提到，平面波与具有确定动量的粒子是对应的，并且粒子的动量为 $p = \hbar k$ 。根据经典力学的定义， $p = mv$ ，这意味如果把该粒子看作经典质点，它的运动速度应该是 $v = \hbar k/m$ 。然而我们观察一下(7)式，它本质上是一个形如 $f[kx - \omega(k)t]$ 的函数，而这个函数的移动速度应该是 $v = \omega(k)/k = \hbar k/2m$ ，与我们预期的粒子运动速度并不一致。

这个矛盾的出现是因为平面波其实是真实波函数的极限情况，为了描述真实的粒子，我们必须使得波函数在无限远处衰减到零，例如在平面波的基础上加上一个衰减的调制函数 $g(x)$ （例如高斯函数），使得(4)式变为

$$\psi(x) = g(x) e^{ik_0 x} \quad (10)$$

这种受到衰减调制的平面波称为波包，调制函数 $g(x)$ 的宽度称为波包的宽度。我们把理想的平面波理解为宽度趋于无穷大的波包。通过傅里叶变换，我们可以知道当波包的宽度比较大时， $\psi(x)$ 的平面波展开系数 $c(k)$ 是一个中心位于 k_0 处的窄峰（我们记其半宽度为 Δk ），即

$$\psi(x) = \int_{-\Delta k}^{\Delta k} c(k_0 + \delta k) e^{i(k_0 + \delta k)x} d\delta k$$

所以我们带入(9)式，得到这一调制形式平面波的时间演化方式为

$$\psi(x, t) = \int_{-\Delta k}^{\Delta k} c(k_0 + \delta k) e^{i[(k_0 + \delta k)x - \omega(k_0 + \delta k)t]} d\delta k$$

由于 Δk 比较小，我们对上式中的 $\omega(k_0 + \delta k)$ 做泰勒展开，保留到一阶项，有

$$\begin{aligned} \psi(x, t) &= \int_{-\Delta k}^{\Delta k} c(k_0 + \delta k) e^{i\{(k_0 + \delta k)x - [\omega(k_0) + \omega'(k_0)\delta k]t\}} d\delta k \\ &= e^{i[k_0 x - \omega(k_0)t]} \int_{-\Delta k}^{\Delta k} c(k_0 + \delta k) e^{i\delta k[x - \omega'(k_0)t]} d\delta k = e^{i[k_0 x - \omega(k_0)t]} g[x - \omega'(k_0)t] \quad (11) \end{aligned}$$

上式说明如果粒子的初始状态是一个受到衰减调制 $g(x)$ 的平面波（(10)式），那么在一阶近似下，它的波函数将一直保持受到衰减调制的平面波形式，并且这个衰减函数 $g[x - \omega'(k_0)t]$ 以速度

$$v_g = \omega'(k_0) = \frac{d\omega}{dk} \big|_{k_0} \quad (12)$$

运动。这个速度叫做群速度，它才反应了我们把粒子理解为经典质点时的运动速度：我们回顾一下波函数的含义，它的模平方代表了找到粒子的几率密度，所以我们如果把(11)式的波函数进行模平方操作，我们得到

$$|\psi(x, t)|^2 = |g[x - \omega'(k_0)t]|^2$$

即调制函数 $g[x - \omega'(k_0)t]$ 才决定了我们找到粒子的几率。这个函数以 v_g 的速度运动，说明粒子出现的几率分布也在以 v_g 的速度运动；换句话说，如果我们粒子看作经典的质点，这个质点的速度应该也是 v_g 。我们把自由粒子的色散关系(8)代入到(12)式中，很容易得到 $v_g = \hbar k/m$ ，这正是我们一开始所预期的经典质点的运动速度。

3. 三维情况

上述内容可以直接推广到三维。三维平面波的形式为

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} = e^{i(k_x x + k_y y + k_z z)} \quad k_x, k_y, k_z \text{取任意实数} \quad (13)$$

色散关系为

$$E(\mathbf{k}) = \hbar\omega(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) \quad (14)$$

三维自由粒子波函数随时间演化的方式为

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \int d^3 k c(\mathbf{k}) e^{i[\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega(\mathbf{k})t]} \quad (15)$$

波包的群速度为

$$\mathbf{v}_g = \nabla_{\mathbf{k}} \omega(\mathbf{k}) = \frac{\partial \omega}{\partial k_x} \mathbf{e}_x + \frac{\partial \omega}{\partial k_y} \mathbf{e}_y + \frac{\partial \omega}{\partial k_z} \mathbf{e}_z \quad (16)$$

4. 宏观有限体系中的平面波（近自由电子）

本节一开始，我们提到自由电子模型是为了描述固体（特别是导体）中电子运动而做的零阶近似。现在我们在较深入地理解了自由电子的运动特性之后，开始加入一些之前所忽略的“次要因素”。第一个需要注意的是，实际的固体物质，总是具有有限尺寸的。这使得我们在解定态薛定谔方程(3)的时候，需要进一步考虑有限的边界条件。

这一节中，我们主要考虑块状的宏观固体。在这个前提下，宏观固体的尺寸虽然是有限的，但是相比于微观粒子的尺度（原子直径为 Å 量级，电子的德布罗意波长通常为 nm 量级），依然是非常庞大的。因此，当我们考虑固体内部电子的运动（尤其是我们将来讨论的态密度、费米波矢等物理量）时，边界条件的具体形式并不重要（因为在内部的电子看来，边界依然是在很远的范围以外）。于是，我们可以选择数学上处理方便的边界条件。一个典型的取法就是周期边界条件，又称为 Born-Von Karman 边界条件。

我们还是先以一维情况为例，假设固体的宏观尺寸为 L ，或者说电子的运动范围限制在 $x \in (0, L)$ ，周期边界条件要求

$$\psi(x=0) = \psi(x=L) \quad (17)$$

我们把自由电子的平面波解(4)代入这一边界条件，得到 $1 = e^{ikL}$ ，这只有当 k 的取值为

$$k_n = \frac{2\pi}{L} n \quad n \text{ 取任意整数} \quad (18)$$

时才能满足。这告诉我们，当固体的尺寸为宏观有限时，其内部自由电子的波矢并不是取任意实数，而是取一系列离散的值，并且相邻两个取值的间隔为

$$\Delta k = \frac{2\pi}{L} \quad (19)$$

或者说每个不同的本征状态占据了 k 轴上 $\Delta k = \frac{2\pi}{L}$ 的长度。这时自由电子的色散曲线成为一条有大量离散点组成的虚线，如图 3-1 所示。

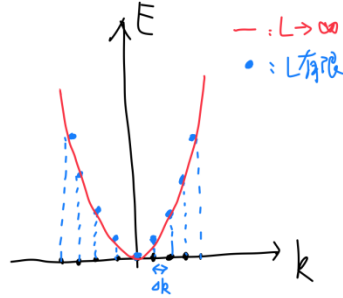


图 3-1 尺寸宏观有限情况下一维自由电子的色散关系

而色散关系(5)保持不变，因为定态薛定谔方程(3)仍需满足，只是周期边界条件导致了波矢的离散化。

对于二维的情况，假设电子的运动范围限制在 $x \in (0, L_x), y \in (0, L_y)$ ，周期边界条件要求

$$\begin{aligned} \psi(x=0, y) &= \psi(x=L_x, y) \\ \psi(x, y=0) &= \psi(x, y=L_y) \end{aligned} \quad (20)$$

将二维平面波的波函数形式 $e^{ik \cdot r} = e^{i(k_x x + k_y y)}$ 代入这一边界条件，得到 k_x 和 k_y 的取值离散化为

$$\begin{aligned} k_{x,m} &= \frac{2\pi}{L_x} m \\ k_{y,n} &= \frac{2\pi}{L_y} n \end{aligned} \quad m, n \text{ 取任意整数} \quad (21)$$

即每个不同的本征状态占据了 (k_x, k_y) 平面内

$$\Delta k_x \Delta k_y = \frac{4\pi^2}{L_x L_y} = \frac{4\pi^2}{S} \quad (22)$$

的面积，其中 S 表示二维固体的面积。这时自由电子的色散关系成为由一个个离散点拼成的旋转抛物面。

对于三维的情况，假设电子的运动范围限制在 $x \in (0, L_x), y \in (0, L_y), z \in (0, L_z)$ ，周期边界条件要求

$$\begin{aligned} \psi(x=0, y, z) &= \psi(x=L_x, y, z) \\ \psi(x, y=0, z) &= \psi(x, y=L_y, z) \\ \psi(x, y, z=0) &= \psi(x, y, z=L_z) \end{aligned} \quad (23)$$

将三维平面波的波函数形式(13)代入这一边界条件，得到 k_x, k_y, k_z 的取值离散化为

$$\begin{aligned} k_{x,m} &= \frac{2\pi}{L_x} m \\ k_{y,n} &= \frac{2\pi}{L_y} n \\ k_{z,l} &= \frac{2\pi}{L_z} l \end{aligned} \quad m, n, l \text{ 取任意整数} \quad (24)$$

即每个不同的本征状态占据了 (k_x, k_y, k_z) 空间内

$$\Delta k_x \Delta k_y \Delta k_z = \frac{8\pi^3}{L_x L_y L_z} = \frac{8\pi^3}{V} \quad (25)$$

的面积，其中 V 表示固体的体积。

5. 费米波矢、费米能

在进一步讨论之前，我们先介绍三个关于电子体系状态的原理。

第一个原理：为了完整描述电子的状态，除了要考虑电子在空间中运动以外，实际上还需要考虑电子的内部状态，而这个内部状态称为自旋，它可以具有两种本征取值，从而导致我们在计算电子本征态个数的时候，总要把最终计算的结果乘以 2。第三节将会详细介绍自旋的含义，这里我们只把这一结论作为一个基本原理。

第二个原理：泡利不相容原理，即当体系存在多于一个电子的时候（对于导体来说，单位体积内存在大量的电子，例如金属铜，每立方厘米的体积内具有多达大约 10^{23} 个电子），并且忽略电子电子之间的相互作用，我们可以认为这些电子将占据单电子的本征态，并且每个不同的量子状态最多只能被一个电子占据。我们到第六章将会详细解释这一原理。

第三个原理：能量最低原理，即不考虑热激发的情况，或者说在绝对零度下，电子体系总是希望总能量最低。这是统计物理的基本原理，我们到第六章还会对它进行扩充。由于我们忽略了电子和电子之间的相互作用，体系的总能量就是每个电子能量的直接求和。

这三个原理结合起来，会导致如下的结果：假如我们解出了单电子的定态薛定谔方程，那么我们首先把这些本征态按照能量从低到高排列，然后把状态的个数加倍，那么体系中的电子将会按照能量从低到高的顺序，依次占据这些本征态，每个状态最多一个电子，如图 3-2 所示。

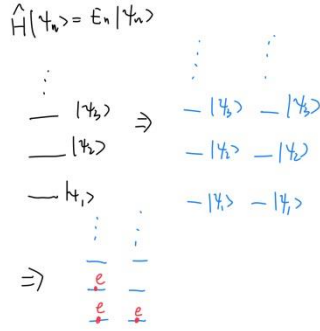


图 3-2 电子对本征态的占据方式

我们现在把这些原理应用到自由电子中。由于我们忽略了电子和电子之间的相互作用，我们称这个体系为自由电子气。

一维情况下，由于色散关系是一条（离散取样的）抛物线，电子要按照能量从低到高的顺序占据本征态，就相当于先占据 $|k|$ 最小的状态，再逐渐占据 $|k|$ 稍大一点的状态，依次类推。所以当存在大量电子的情况下，这些电子在 k 轴上一定是占据了一个 $-k_F$ 到 k_F 的区间。这个 k_F 称为费米波矢，它取决于体系中电子的数目：电子数目越多，就有越多的状态被占据，换句话说 k 轴被占据的长度越大。我们看一下这个依赖关系到底是什么：

在 $-k_F$ 到 k_F 的区间内，电子状态的个数应该用这个区间的长度除以每两个态之间的距离 Δk （见(19)式），最后再乘以 2 以包含电子的两个不同内部状态（自旋），即

$$N = 2 \times \frac{2k_F}{2\pi/L} = \frac{2k_FL}{\pi} \quad (26)$$

由于每个电子状态只有一个电子占据，这个 N 就是电子的总数目。或者

$$k_F = \frac{1}{2}\pi \frac{N}{L} = \frac{1}{2}\pi n \quad (27)$$

其中 n 为电子的线浓度，它一般取决于一维导体中的原子浓度和每个原子提供的电子个数。例如我们假设一个一维导体是由 Cu 原子周期排列组成的，相邻 Cu 原子之间的距离假设为 0.2nm，并且每个 Cu 原子贡献一个自由电子，那么这个一维导体的电子浓度为

$$1 \times \frac{1}{0.2 \times 10^{-9}} m^{-1} = 5 \times 10^9 m^{-1}$$

(24)式说明了费米波矢实际上取决于自由电子气的浓度。当电子浓度保持一定时，虽然增加导体的长度可以增加电子的数目，但是增加长度的同时，相邻两个电子状态在 k 轴上的距离也等比例地缩小了（见(19)式），此消彼长地结果是费米波矢保持不变。

我们定义费米波矢处的电子能量 E_F 为费米能，即

$$E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} \quad (28)$$

绝对零度下， $E < E_F$ 的状态全部被占据，而 $E > E_F$ 的状态全部未被占据。

我们再来考虑二维自由电子气的情况。二维下，电子也要按照能量从低到高的顺序占据本征态，即先占据 $|k|$ 最小的状态，再逐渐占据 $|k|$ 稍大一点的状态，依次类推。所以当存在大量电子的情况下，这些电子在 (k_x, k_y) 平面内一定是占据了一个半径为 k_F 的圆盘。在这个圆盘

内,电子状态的个数应该用这个圆盘的面积除以每个本征态占据的面积 $\Delta k_x \Delta k_y$ (见(22)式), 最后再乘以 2 以包含电子的两个不同内部状态 (自旋), 即

$$N = 2 \times \frac{\pi k_F^2}{4\pi^2/S} = \frac{k_F^2 S}{2\pi} \quad (29)$$

由于每个电子状态只有一个电子占据, 这个 N 就是电子的总数目。或者

$$k_F = \sqrt{2\pi N/S} = \sqrt{2\pi n} \quad (30)$$

其中 n 为电子的面浓度。费米能 E_F 依然由(28)式给出。

三维情况下, 电子也要按照能量从低到高的顺序占据本征态, 即先占据 $|k|$ 最小的状态, 再逐渐占据 $|k|$ 稍大一点的状态, 依次类推。所以当存在大量电子的情况下, 这些电子在 (k_x, k_y, k_z) 空间一定是占据了一个半径为 k_F 的球。在这个球内, 电子状态的个数应该用这个球的体积除以每个本征态占据的体积 $\Delta k_x \Delta k_y \Delta k_z$ (见(25)式), 最后再乘以 2 以包含电子的两个不同内部状态 (自旋), 即

$$N = 2 \times \frac{\frac{4}{3}\pi k_F^3}{8\pi^3/V} = \frac{k_F^3 V}{3\pi^2} \quad (31)$$

由于每个电子状态只有一个电子占据, 这个 N 就是电子的总数目。或者

$$k_F = \sqrt[3]{3\pi^2 N/V} = \sqrt[3]{3\pi^2 n} \quad (32)$$

其中 n 为电子的体浓度。费米能 E_F 依然由(28)式给出。

6. 态密度

后面我们会看到, 对于电子体系, 我们往往关心的是某一个能量附近, 电子的状态个数, 或者我们把能量看成一个连续的变量, 那么我们定义态密度函数 $g(E)$ 为能量在 E 到 $E+dE$ 之间的状态的个数。我们可以根据(26)、(29)、(31)式, 分别得到一维、二维、三维情况下的自由电子态密度。

一维情况下, (26)式给出了 $|k| < k_F$ 范围内电子状态的个数, 我们现在问, 能量 $E < \varepsilon$ 范围内的电子状态有多少个? 我们只要把(26)式中的变量 k_F 按照公式(28), 代换成能量 (这里为 ε) 就可以了, 即

$$N(\varepsilon) = \frac{2L\sqrt{2m\varepsilon}}{\pi\hbar} \quad (33)$$

而根据态密度的定义,

$$N(\varepsilon) = \int_{-\infty}^{\varepsilon} g(E) dE$$

所以对(33)式求导, 我们得到

$$g(E) = \frac{L}{\pi\hbar} \sqrt{\frac{2m}{E}} \quad (34)$$

这就是一维自由电子气的态密度表达式, 它说明了能量越高, 态密度越低, 这是因为自由电子的色散关系为一条抛物线, 随着能量的增高, 抛物线斜率越来越大, dE 范围的抛物线段投影到 k 轴上得到的长度越来越短, 从而这个范围内的状态个数也越来越少。如果我们进一步定义单位长度内的态密度, 即 $D(E) \equiv g(E)/L$, 那么有

$$D(E) = \frac{1}{\pi\hbar} \sqrt{\frac{2m}{E}} \quad (35)$$

二维情况下, (29)式给出了 $|k| < k_F$ 范围内电子状态的个数, 我们现在问, 能量 $E < \varepsilon$ 范围内的电子状态有多少个? 我们只要把(29)式中的变量 k_F 按照公式(28), 代换成能量(这里为 ε)就可以了, 即

$$N(\varepsilon) = \frac{2mES}{2\pi\hbar^2}$$

对上式求导, 我们得到

$$g(E) = \frac{mS}{\pi\hbar^2} \quad (36)$$

二维自由电子气的态密度与能量无关, 这是因为二维自由电子的色散关系为一个旋转抛物面, 随着能量的增高, 抛物面斜率越来越大, dE 范围的抛物面段投影到 (k_x, k_y) 平面内得到的同心圆环宽度越来越窄, 但是同心圆环本身的直径越来越大, 此消彼长恰好抵消。如果我们进一步定义单位面积内的态密度, 即 $D(E) \equiv g(E)/S$, 那么有

$$D(E) = \frac{m}{\pi\hbar^2} \quad (37)$$

三维情况下, (31)式给出了 $|k| < k_F$ 范围内电子状态的个数, 我们现在问, 能量 $E < \varepsilon$ 范围内的电子状态有多少个? 我们只要把(29)式中的变量 k_F 按照公式(28), 代换成能量(这里为 ε)就可以了, 即

$$N(\varepsilon) = \frac{(2mE)^{3/2}V}{3\pi^2\hbar^3}$$

对上式求导, 我们得到

$$g(E) = \frac{mV}{\pi^2\hbar^3} \sqrt{2mE} \quad (38)$$

能量越高, 三维自由电子气的态密度越高, 这是因为三维自由电子的色散关系为一个“旋转抛物超曲面(hypersurface)”, 随着能量的增高, 旋转抛物超曲面的斜率越来越大, dE 范围的超曲面段投影到 (k_x, k_y, k_z) 空间内得到的“同心球环”宽度越来越窄, 但是“同心球环”本身的直径越来越大, 并且后一趋势超过了前一趋势。如果我们进一步定义单位体积内的态密度, 即 $D(E) \equiv g(E)/V$, 那么有

$$D(E) = \frac{m}{\pi^2\hbar^3} \sqrt{2mE} \quad (39)$$

前面的内容中, 我们对于宏观有限的导体, 通过考虑它的实际尺寸, 得到了态密度、费米波矢、费米能等重要概念。我们注意到最终的表达式 (27)、(30)、(32)、(35)、(37)、(39)都与体系的尺寸没有关系。所以在考虑宏观有限的自由电子体系时, 我们往往为了处理方便, 还是把电子的状态看作连续分布的(即假设尺寸区域无穷大, 这称为热力学极限), 例如色散关系看作一条连续的曲线(或者曲面、超曲面), 只是在考虑态密度、费米波矢、费米能的时候, 利用本节得到的相应公式进行计算。

第二节 量子阱、量子线与量子点

1. 一维无限深势阱

我们首先考虑一个一维粒子在如下的势阱中的运动状态

$$V(x) = \begin{cases} 0 & 0 \leq x \leq W \\ \infty & \text{otherwise} \end{cases} \quad (40)$$

由于势阱的高度是无穷大，没有任何可能位于势阱外部，从而我们要求波函数满足

$$\psi(x) = 0 \quad x < 0 \text{ or } x > W$$

由于波函数在阱外为零，我们只需要求解出阱内的波函数。而阱内的势能为零，所以阱内的薛定谔方程与自由电子没有区别，唯一的区别在于现在波函数需要满足边界条件

$$\begin{aligned} \psi(x=0) &= 0 \\ \psi(x=W) &= 0 \end{aligned} \quad (41)$$

与第一节开头的推导类似，定态薛定谔方程的通解为

$$\psi_E(x) = \begin{cases} Ae^{\frac{i}{\hbar}\sqrt{2mE}x} + Be^{-\frac{i}{\hbar}\sqrt{2mE}x} & E > 0 \\ Ax + B & E = 0 \\ Ae^{\frac{\sqrt{-2mE}}{\hbar}x} + Be^{-\frac{\sqrt{-2mE}}{\hbar}x} & E < 0 \end{cases}$$

将 $E = 0$ 的情况代入边界条件，可知 $A=B=0$ ，而 $A=B=0$ 意味着 $\psi_E(x) = 0$ ，即粒子不存在。所以能量不能为零。

将 $E < 0$ 的情况代入边界条件，可知

$$\begin{aligned} A + B &= 0 \\ Ae^{\frac{\sqrt{-2mE}}{\hbar}W} + Be^{-\frac{\sqrt{-2mE}}{\hbar}W} &= 0 \end{aligned}$$

很容易得到对于 $W \neq 0$ ，也只有 $A=B=0$ 才能满足这一条件，所以能量也不能取负值。

唯一可行的是 $E > 0$ ，我们代入边界条件，可以得到

$$\begin{aligned} A + B &= 0 \\ Ae^{\frac{i}{\hbar}\sqrt{2mE}W} + Be^{-\frac{i}{\hbar}\sqrt{2mE}W} &= 0 \end{aligned}$$

即 $B=-A$ 且 $\sin\left(\frac{\sqrt{2mEW}}{\hbar}\right) = 0$ 。A 可以由归一化条件确定，而 $\sin\left(\frac{\sqrt{2mEW}}{\hbar}\right) = 0$ 要求能量的取值为离散的，即

$$\begin{aligned} \psi_n(x) &= \sqrt{\frac{2}{W}} \sin(k_n x) \\ \text{其中 } k_n &= \frac{\pi}{W} n, \quad E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mW^2} n^2 \end{aligned} \quad (42)$$

其中 n 的取值为任意正整数。这是因为 n 取零将导致波函数恒等于零，而 n 取负值与取 $|n|$ 的波函数没有任何区别，从而是一个状态。

由于这些本征态是定态，它们随时间的演化方式为：

$$\psi_n(x, t) = \sqrt{\frac{2}{W}} \sin(k_n x) e^{-iE_n t/\hbar} \quad (43)$$

这种形式的波可以看作一种驻波：势阱中每个点都在以 E_n/\hbar 为圆频率进行振动，但是振幅

与其位置有关，符合关系 $\sqrt{\frac{2}{W}} \sin(k_n x)$ ，每当 $k_n x = m\pi$ 的位置，振动的幅度为零，称为波节。

我们可以看到，对于 $n=1$ 的状态，势阱内没有波节；对于 $n=2$ 的状态，势阱内有一个波节；

对于 $n=3$ 的状态，势阱内有两个波节，...以此类推。

在所有的本征态中， $n=1$ 的状态能量最低，所以称为系统的基态。 $n>1$ 的状态称为激发态：其中 $n=2$ 的状态最接近基态，称为第一激发态； $n=3$ 的状态最接近第一激发态，称为第二激发态；以此类推。

我们注意到基态的能量并不是零。这是不确定原理的要求：如果基态能量为零，那么粒子的动量只有一个选择，即 $p=0$ 。然而取确定值的话，意味着位置必须具有无限大的不确定性，这与粒子被限制在势阱中矛盾。

由于能量表达式中 W^2 在分母中，所以势阱的宽度越窄，同一个 n 的情况下，系统的能量越大，不同能级之间的间距也越大。这体现了随着势阱宽度的变窄， $\sqrt{\frac{2}{W}} \sin(k_n x)$ 要在更短的范围内完成 $n-1$ 个波节的变化，这体现了粒子需要更大的动能（动能实际上反映了波函数的二阶导数大小）。

2. 量子阱

为了描述实际体系，我们更关注三维的情况。在三维导体中，如果我们把一个方向的尺寸限制到微观量级（例如纳米量级），而另外两个方向仍然是宏观有限，这时我们称这个体系为量子阱。例如生长在绝缘衬底上的厚度很小的金属薄膜，就可以认为是一个量子阱。

我们假设受到限制的方向为 x 方向，那么理想量子阱体系的哈密顿量可以写为

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}), \text{ 其中 } V(\mathbf{r}) = \begin{cases} 0 & 0 \leq x \leq W \\ \infty & \text{otherwise} \end{cases} \quad (44)$$

很容易验证这个体系的定态波函数为

$$\psi_{n,k_y,k_z}(\mathbf{r}) = \left[\sqrt{\frac{2}{W}} \sin\left(\frac{n\pi}{W} x\right) \right] \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{ik_y y} \right) \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{ik_z z} \right) \quad (45)$$

其中 n 取任意正整数。这个波函数就是 x 方向一维无限深势阱的解与 y 和 z 方向平面波解的直接乘积。代入定态薛定谔方程，得到相应的本征能量为

$$E_{n,k_y,k_z} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mW^2} n^2 + \frac{\hbar^2 (k_y^2 + k_z^2)}{2m} \quad (46)$$

我们看到，与一维无限深势阱不同的是，对于量子阱，如果给定了 n ，能量对 k_y, k_z 的依赖关系总是一个旋转抛物面；每个不同的 n 给出一个起点高度不同的旋转抛物面。我们可以把每个旋转抛物面所代表的那些状态统称为一个能带： $n=1$ 的旋转抛物面叫做第一个能带， $n=2$ 的旋转抛物面叫做第二个能带，...

当电子的费米能满足 $E_1 = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mW^2} < E_F < \frac{2\hbar^2 \pi^2}{mW^2} = E_2$ 时，所有被占据的态都位于第一个能带中，电子波函数(45)在 x 方向的自由度被限定为 $n=1$ ，这时我们可以把量子阱看作上一节中的二维自由电子气。它的态密度由(36)和(37)式给出，即 $D(E) = \frac{m}{\pi \hbar^2}$ 。

当电子的费米能满足 $E_2 = \frac{2\hbar^2\pi^2}{mW^2} < E_F < \frac{9\hbar^2\pi^2}{2mW^2} = E_3$ 时，被占据的态一部分位于第一个能带中，

一部分位于第二个能带，每个能带分别贡献了 $\frac{m}{\pi\hbar^2}$ 的态密度，体系的总态密度为 $D(E) = \frac{2m}{\pi\hbar^2}$ 。

当电子的费米能满足 $E_3 = \frac{9\hbar^2\pi^2}{2mW^2} < E_F < \frac{16\hbar^2\pi^2}{2mW^2} = E_4$ 时，被占据的态一部分位于第一个能带中，

一部分位于第二个能带，还有一部分位于第三个能带，每个能带分别贡献了 $\frac{m}{\pi\hbar^2}$ 的态密度，

体系的总态密度为 $D(E) = \frac{3m}{\pi\hbar^2}$ 。

依次类推，系统的态密度随能量的依赖关系可以由图 3-3 表示，为台阶型的折线。当量子阱的宽度 W 逐渐增加并且区域无穷大时， E_1 、 E_2 、 E_3 等之间的间距逐渐减小并且趋于无穷小，这条折线逐渐变成一条光滑的曲线，同学们可以自行验证，这条光滑的曲线就对应于(38)或(39)给出的三维自由电子气的态密度。

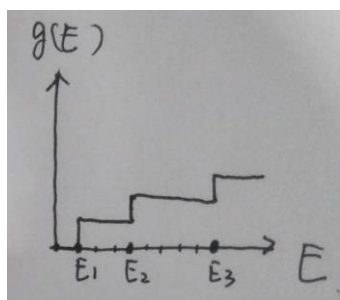


图 3-3 量子阱的态密度

集成电路中的场效应晶体管，在导通状态下，其导电沟道仅位于半导体表面很薄的一层。当环境温度很低并且体系缺陷很少的情况下，沟道中的电子可以近似认为是自由运动的，这时我们可以认为沟道是一个量子阱体系，并且可以体现出二维电子气独特的量子特性，例如量子霍尔效应。

近年来，石墨烯等二维材料受到很多的关注。这些二维材料由于只有一个原子层，电子运动在厚度方向受到了最大程度的限制，是理想的二维电子气体系。

3. 量子线

进一步，如果我们在两个方向上都把导体的尺寸限制到微观量级，而只在另外一个方向保留宏观的尺寸时，这个导体就成为一根量子线（或者叫做纳米线）。

我们假设受到限制的方向为 x 和 y 方向，那么理想量子线的哈密顿量可以写为

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r}), \text{ 其中 } V(\mathbf{r}) = \begin{cases} 0 & 0 \leq x \leq W_x, 0 \leq y \leq W_y \\ \infty & \text{otherwise} \end{cases} \quad (47)$$

很容易验证这个体系的定态波函数为

$$\psi_{n_x, n_y, k_z}(\mathbf{r}) = \left[\sqrt{\frac{2}{W}} \sin\left(\frac{n_x \pi}{W_x} x\right) \right] \left[\sqrt{\frac{2}{W}} \sin\left(\frac{n_y \pi}{W_y} y\right) \right] \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{ik_z z} \right) \quad (48)$$

其中 n_x, n_y 取任意正整数。这个波函数就是 x 和 y 方向一维无限深势阱的解与 z 方向平面波解的直接乘积。代入定态薛定谔方程，得到相应的本征能量为

$$E_{n_x, n_y, k_z} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mW_x^2} n_x^2 + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mW_y^2} n_y^2 + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} \quad (49)$$

与量子阱的情况类似，每个 n_x, n_y 的组合给出了一个能带，并且每个能带都可以看作一个一维自由电子气，贡献了 $D(E) = \frac{1}{\pi\hbar} \sqrt{\frac{2m}{E}}$ 的态密度。

纳米线的典型粒子包括碳纳米管，以及环栅晶体管。

4. 量子点

如果进一步，在三个方向均把导体的尺寸限制到微观量级，这个导体就成为一个量子点。

理想量子点的哈密顿量可以写为

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}), \text{ 其中 } V(\mathbf{r}) = \begin{cases} 0 & 0 \leq x \leq W_x, 0 \leq y \leq W_y, 0 \leq z \leq W_z \\ \infty & \text{otherwise} \end{cases} \quad (50)$$

很容易验证这个体系的定态波函数为

$$\psi_{n_x, n_y, k_z}(\mathbf{r}) = \left[\sqrt{\frac{2}{W}} \sin\left(\frac{n_x \pi}{W_x} x\right) \right] \left[\sqrt{\frac{2}{W}} \sin\left(\frac{n_y \pi}{W_y} y\right) \right] \left[\sqrt{\frac{2}{W}} \sin\left(\frac{n_z \pi}{W_z} z\right) \right] \quad (51)$$

其中 n_x, n_y, n_z 取任意正整数。这个波函数就是 x、y、z 三个方向一维无限深势阱解的直接乘积。代入定态薛定谔方程，得到相应的本征能量为

$$E_{n_x, n_y, k_z} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mW_x^2} n_x^2 + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mW_y^2} n_y^2 + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mW_z^2} n_z^2 \quad (52)$$

量子点的一个重要应用是通过尺寸调控能级的间隔（带隙），从而实现不同颜色的发光。利用这一特性，可以制作量子点显示器。

第三节 自旋与二能级体系

1. 角动量

在第二章中，我们曾经提到用算符去描述力学量的一个好处是对于像角动量这样的，位置和动量的二元函数构成的力学量，我们也可以有一个统一的框架加以处理。这里我们回顾一下，角动量算符的定义为

$$\hat{\mathbf{L}} = \hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}} \quad (53)$$

并且满足如下对易关系

$$\begin{aligned} [\hat{L}_x, \hat{L}_y] &= i\hbar \hat{L}_z, [\hat{L}_y, \hat{L}_z] = i\hbar \hat{L}_x, [\hat{L}_z, \hat{L}_x] = i\hbar \hat{L}_y \\ [\hat{L}^2, \hat{L}_x] &= [\hat{L}^2, \hat{L}_y] = [\hat{L}^2, \hat{L}_z] = 0 \end{aligned} \quad (54)$$

与三维的位置和动量矢量不同，(54)告诉我们，角动量的三个分量之间是不对易的。这意味着角动量的三个分量一般不可以同时具有确定的取值。然而(54)式同时告诉我们 \hat{L}^2 与角动量的任意一个分量是对易的，或者说它可以与角动量的任意一个分量同时具有确定的取值。作为一个通用的习惯，一般取这个分量为 z 分量。

我们现在来考察一下 \hat{L}^2 和 \hat{L}_z 的共同本征态。我们把这个本征态记作 $|\lambda, m\rangle$ ，它应该同时满足本征方程

$$\hat{L}^2|\lambda, m\rangle = \lambda\hbar^2|\lambda, m\rangle \quad (55)$$

和

$$\hat{L}_z|\lambda, m\rangle = m\hbar|\lambda, m\rangle \quad (56)$$

其中 λ 和 m 是待定的值。我们假设 $\{|\lambda, m\rangle\}$ 已经正交归一化。

如果把角动量理解成一个经典的欧氏空间矢量，那么 \hat{L}^2 对应的是其模长的平方，所以如果 \hat{L}^2 的取值定下来为 $\lambda\hbar^2$ 了，那么该矢量在 z 轴上的投影可以从 $-\sqrt{\lambda}\hbar$ 到 $\sqrt{\lambda}\hbar$ 之间连续变化。然而，由于事实上 $\hat{\mathbf{L}}$ 的三个分量无法同时具有确定值，这一经典欧氏空间矢量的观点在量子力学中并不成立。我们来考察一下，当 \hat{L}^2 的取值确定为 $\lambda\hbar^2$ 的前提下， \hat{L}_z 的本征值 $m\hbar$ 可以取哪些值。

我们定义两个新的算符

$$\begin{aligned} \hat{L}_+ &= \hat{L}_x + i\hat{L}_y \\ \hat{L}_- &= \hat{L}_x - i\hat{L}_y \end{aligned} \quad (57)$$

并且注意到

$$[\hat{L}_z, \hat{L}_\pm] = \pm\hat{L}_\pm \quad (58)$$

以及

$$[\hat{L}^2, \hat{L}_\pm] = 0 \quad (59)$$

将(58)的左右两边同时作用到 $|\lambda, m\rangle$ 上，得到

$$\hat{L}_z(\hat{L}_\pm|\lambda, m\rangle) = (m \pm 1)\hbar(\hat{L}_\pm|\lambda, m\rangle),$$

即 $\hat{L}_\pm|\lambda, m\rangle$ 也是 \hat{L}_z 的本征矢量，并且本征值为 $(m \pm 1)\hbar$ （还有一种情况，即如果 $\hat{L}_\pm|\lambda, m\rangle = 0$ ，上式也可以满足，但是从 (62)和(63)式可以得知，只有当 m 取 $\pm l$ 时这个情况才有可能发生）。

将(59)的左右两边同时作用到 $|\lambda, m\rangle$ 上，得到

$$\hat{L}^2(\hat{L}_\pm|\lambda, m\rangle) = \lambda\hbar^2(\hat{L}_\pm|\lambda, m\rangle), \quad (60)$$

即 $\hat{L}_\pm|\lambda, m\rangle$ 也是 \hat{L}^2 的本征矢量，并且本征值仍然为 $\lambda\hbar^2$ 。

于是我们有

$$\hat{L}_\pm|\lambda, m\rangle \sim |\lambda, m \pm 1\rangle \quad (61)$$

即我们可以利用 \hat{L}_\pm 算符，将 \hat{L}_z 的本征值增加或者减小 \hbar 。所以 \hat{L}_\pm 算符也可以成为角动量升降算符。

由于 \hat{L}^2 对应的是角动量模长的平方，而 \hat{L}_z 对应于角动量在 z 轴上的投影， \hat{L}_z 的本征值 $m\hbar$ 应该小于 \hat{L}^2 本征值的平方根，即 $\sqrt{\lambda}\hbar$ ，我们来证明这一点：

注意到

$$\hat{L}^2 = \hat{L}_z^2 + \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2$$

我们于是有 $\langle\lambda, m|\hat{L}^2|\lambda, m\rangle = \lambda\hbar^2 \geq \langle\lambda, m|\hat{L}_z^2|\lambda, m\rangle = m^2\hbar^2$ ，即 $m^2 \leq \lambda$ 。

这告诉我们，虽然 \hat{L}_+ 每作用一次， m 的值可以增加1，但是这个增加不是可以无限进行下去的，当 m 增加到接近 $\sqrt{\lambda}$ 的某个值 m_{max} 的时候，由于上述取值范围的要求，就不可以再增加了。为了同时满足这一要求和式(60)，唯一的办法是 $\hat{L}_+|\lambda, m_{max}\rangle = 0$ 。

同理，虽然 \hat{L}_- 每作用一次， m 的值可以减小1，但是这个减小不是可以无限进行下去的，当 m 减小到接近 $-\sqrt{\lambda}$ 的某个值 m_{min} 的时候，由于上述取值范围的要求，就不可以再减小了。为了同时满足这一要求和式(60)，唯一的办法是 $\hat{L}_-|\lambda, m_{min}\rangle = 0$ 。

进一步，我们注意到关系式

$$\hat{L}^2 = \hat{L}_z^2 + \hbar\hat{L}_z + \hat{L}_-\hat{L}_+ \quad (62)$$

并且把它作用在 $|\lambda, m_{max}\rangle$ 上，有

$$\begin{aligned} \lambda\hbar^2|\lambda, m_{max}\rangle &= \hat{L}^2|\lambda, m_{max}\rangle = \hat{L}_z^2|\lambda, m_{max}\rangle + \hbar\hat{L}_z|\lambda, m_{max}\rangle + \hat{L}_-\hat{L}_+|\lambda, m_{max}\rangle \\ &= m_{max}(m_{max} + 1)\hbar^2|\lambda, m_{max}\rangle \end{aligned}$$

即 $\lambda = m_{max}(m_{max} + 1)$ 。由于 $m_{max}^2 \leq \lambda$ ，我们知道 $m_{max} \geq 0$ ，记它为 l ，那么我们有 $m_{max} = l$ ， $\lambda = l(l + 1)$ 。

同理，我们注意到关系式

$$\hat{L}^2 = \hat{L}_z^2 - \hbar\hat{L}_z + \hat{L}_+\hat{L}_- \quad (63)$$

并且把它作用在 $|\lambda, m_{min}\rangle$ 上，有

$$\begin{aligned} \lambda\hbar^2|\lambda, m_{min}\rangle &= \hat{L}^2|\lambda, m_{min}\rangle = \hat{L}_z^2|\lambda, m_{min}\rangle - \hbar\hat{L}_z|\lambda, m_{min}\rangle + \hat{L}_+\hat{L}_-|\lambda, m_{min}\rangle \\ &= m_{min}(m_{min} - 1)\hbar^2|\lambda, m_{min}\rangle \end{aligned}$$

即 $\lambda = l(l + 1) = m_{min}(m_{min} - 1)$ 。由于 $m_{min}^2 \leq \lambda$ ，我们知道 $m_{min} \leq 0$ ，从而解得 $m_{min} = -l$ 。

很容易看出，除了这两个状态以外， $-l < m < l$ 之间的任意状态，不可能满足 $\hat{L}_\pm|\lambda, m\rangle = 0$ ，否则由(62)或(63)式，我们将解出 $m = l$ 或 $m = -l$ 。这说明通过升降算符得到的 m 在 $-l$ 和 l 之间的这些状态是确实存在的（非零的）。

重新整理以上结果，我们有：

\hat{L}^2 和 \hat{L}_z 的共同本征态可以记作 $|l, m\rangle$ ，它满足本征方程

$$\begin{aligned} \hat{L}^2|l, m\rangle &= l(l + 1)\hbar^2|l, m\rangle \\ \hat{L}_z|l, m\rangle &= m\hbar|l, m\rangle \end{aligned} \quad (64)$$

并且 m 的取值范围为

$$m = -l, -l + 1, \dots, l - 1, l \quad (65)$$

根据(65)式， l 的可能取值为正的整数或者半整数。

m 除了上述取值，不可能再有别的取值，因为假如存在一个状态 $|l, m'\rangle$ ，且 m' 不在(64)式的范围内，那么我们不停地用升或者降算符作用在 $|l, m'\rangle$ 上，总会最终得到一组新的 m'_{max} 和 m'_{min} （因为所有的 m^2 必须小于等于 $l(l + 1)$ ），而根据(62)和(63)，这个新的 m'_{max} 解出来依然是 l ，而这个新的 m'_{min} 解出来依然是 $-l$ 。

2. 电子自旋

前面介绍的 $\hat{\mathbf{L}}$ 是粒子在空间中运动的体现，可以称为轨道角动量。人们发现，除了具有轨道角动量，粒子还可以具有自旋角动量（记作矢量 $\hat{\mathbf{S}}$ ），它作为角动量的另外一种形式，与轨道角动量满足类似的对易关系

$$\begin{aligned} [\hat{S}_x, \hat{S}_y] &= i\hbar\hat{S}_z, [\hat{S}_y, \hat{S}_z] = i\hbar\hat{S}_x, [\hat{S}_z, \hat{S}_x] = i\hbar\hat{S}_y \\ [\hat{S}^2, \hat{S}_x] &= [\hat{S}^2, \hat{S}_y] = [\hat{S}^2, \hat{S}_z] = 0 \end{aligned} \quad (66)$$

从而 \hat{S}^2 和 \hat{S}_z 可以有共同本征态，记作 $|s, m\rangle$ ，并且满足本征方程

$$\begin{aligned} \hat{S}^2|s, m\rangle &= s(s+1)\hbar^2|s, m\rangle \\ \hat{S}_z|s, m\rangle &= m\hbar|s, m\rangle \end{aligned} \quad (67)$$

并且 m 的取值范围为

$$m = -s, -s+1, \dots, s-1, s \quad (68)$$

s 的可能取值为正的整数或者半整数。

自旋反映了粒子的内部状态，或者说内部自由度。粒子除了可以在空间中运动之外，还可以具有不同的内部状态，即体现出不同的自旋状态。

我们这里只对电子的自旋进行详细介绍。理论和实验证明，任何状态下的电子都具有确定的 s 值：

$$s \equiv 1/2 \quad (69)$$

根据(68)，我们知道 m 的可能取值只有 $-1/2$ 和 $1/2$ 两个可能，我们可以把这两个本征状态分别记作

$$\begin{aligned} |\uparrow_z\rangle &= |s=1/2, m=1/2\rangle \\ |\downarrow_z\rangle &= |s=1/2, m=-1/2\rangle \end{aligned} \quad (70)$$

当只考虑电子的内部状态时， $|\uparrow_z\rangle$ 和 $|\downarrow_z\rangle$ 构成了一组正交归一完备的基矢，在这两个基矢构成的空间里，显然有

$$\hat{S}^2 = \frac{3}{4}\hbar^2 \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} = \frac{3}{4}\hbar^2 \quad (71)$$

（这里我们把单位矩阵和数1等同，因为它们作用在任意态矢上的效果相同），以及

$$\hat{S}_z = \frac{\hbar}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} = \frac{\hbar}{2}\sigma_z \quad (72)$$

而 \hat{S}_x 的矩阵形式为

$$\hat{S}_x = \frac{\hbar}{2} \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} = \frac{\hbar}{2}\sigma_x \quad (73)$$

\hat{S}_y 的矩阵形式为

$$\hat{S}_y = \frac{\hbar}{2} \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix} = \frac{\hbar}{2}\sigma_y \quad (74)$$

其中三个矩阵

$$\sigma_x = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}, \sigma_y = \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix}, \sigma_z = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \quad (75)$$

统称为泡利矩阵。

可以很容易地直接验证泡利矩阵之间满足关系

$$\sigma_x^2 = \sigma_y^2 = \sigma_z^2 = -i\sigma_x\sigma_y\sigma_z = I \quad (76)$$

$$[\sigma_x, \sigma_y] = 2i\sigma_z, [\sigma_y, \sigma_z] = 2i\sigma_x, [\sigma_z, \sigma_x] = 2i\sigma_y \quad (77)$$

$$\{\sigma_x, \sigma_y\} = \{\sigma_y, \sigma_z\} = \{\sigma_z, \sigma_x\} = 0 \quad (78)$$

其中(77)式导致电子的自旋满足对易关系(66)。

三个泡利矩阵的本征值都是 ± 1 ，对应于电子自旋在三个方向的投影 \hat{S}_x 、 \hat{S}_y 、 \hat{S}_z 的本征值都是 $\pm \frac{\hbar}{2}$ （回忆我们前面提到 z 轴实际上是任意取的，所以没有道理把 x 或者 y 轴重新定义成新的 z 轴后，结果会有不同），相应的本征态为

$$\begin{aligned} |\uparrow_x\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \end{bmatrix}, |\downarrow_x\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ -1 \end{bmatrix} \\ |\uparrow_y\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ i \end{bmatrix}, |\downarrow_y\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ -i \end{bmatrix} \\ |\uparrow_z\rangle &= \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix}, |\downarrow_z\rangle = \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (79)$$

其中最后一行说明了我们是在 \hat{S}_z 或者 σ_z 的表象中。

3. 电子的量子状态

由于电子的量子状态包含了其在空间中的运动以及其内部状态，为了完整描述电子的状态，我们需要同时描述这两类自由度。

第二章中引入的波函数反映了电子在空间中的运动，它本质上是一个维度为 N 的列矢量（ N 代表了电子可能存在的位置数目，对于连续空间的情况， N 是无穷大）：

$$\psi(x) \leftrightarrow \begin{bmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \vdots \\ \psi_N \end{bmatrix}$$

当我们希望进一步对电子的内部状态进行描述时，我们需要把这个列矢量的维度加倍：

$$\begin{bmatrix} \psi_{1\uparrow} \\ \psi_{2\uparrow} \\ \vdots \\ \psi_{N\uparrow} \\ \psi_{1\downarrow} \\ \psi_{2\downarrow} \\ \vdots \\ \psi_{N\downarrow} \end{bmatrix} \leftrightarrow \begin{bmatrix} \psi_{\uparrow}(x) \\ \psi_{\downarrow}(x) \end{bmatrix} \quad (80)$$

其中 $\psi_{n\uparrow}$ 代表电子位于第 n 个空间位置，且自旋状态为 \uparrow_z 的几率幅； $\psi_{n\downarrow}$ 代表电子位于第 n 个空间位置，且自旋状态为 \downarrow_z 的几率幅。

同理，第二章中，所有的算符都对应于一个 $N \times N$ 的矩阵，当考虑自旋以后，所有算符的阶数也要加倍，变为 $2N \times 2N$ 矩阵。

但是，当体系的轨道自由度和自旋自由度之间没有关联（这种关联称为自旋轨道耦合）时，，

哈密顿量 \hat{H} 对应的 $2N \times 2N$ 矩阵总可以写成一个 2×2 矩阵 $\hat{H}_S = \begin{bmatrix} H_{S11} & H_{S12} \\ H_{S21} & H_{S22} \end{bmatrix}$ 和一个 $N \times N$ 矩

阵 \hat{H}_O 的直积形式，即

$$\hat{H} = \hat{H}_S \otimes \hat{H}_O = \begin{bmatrix} H_{S11}\hat{H}_O^{N \times N} & H_{S12}\hat{H}_O^{N \times N} \\ H_{S21}\hat{H}_O^{N \times N} & H_{S22}\hat{H}_O^{N \times N} \end{bmatrix} \quad (81)$$

其中 \hat{H}_O 就是不考虑自旋时的哈密顿量。相应地，哈密顿量的本征态 $|\psi\rangle$ 也可以写成一个 1×2 列矢量 $|\chi\rangle = \begin{bmatrix} \chi_\uparrow \\ \chi_\downarrow \end{bmatrix}$ 和一个 $1 \times N$ 列矢量 $|\phi\rangle$ 的直积形式，即

$$|\psi\rangle = |\chi\rangle \otimes |\phi\rangle = \begin{bmatrix} \chi_\uparrow \phi^{1 \times N} \\ \chi_\downarrow \phi^{1 \times N} \end{bmatrix} \quad (82)$$

或者写成波函数的形式：

$$\langle x|\psi\rangle = \begin{bmatrix} \chi_\uparrow \phi(x) \\ \chi_\downarrow \phi(x) \end{bmatrix} \quad (83)$$

其中 $|\chi\rangle$ 满足 $\hat{H}_S|\chi\rangle = E_S|\chi\rangle$ ， $|\phi\rangle$ 满足 $\hat{H}_O|\phi\rangle = E_O|\phi\rangle$ ，从而有

$$\begin{aligned} \hat{H}|\psi\rangle &= \begin{bmatrix} H_{S11}\hat{H}_O^{N \times N} & H_{S12}\hat{H}_O^{N \times N} \\ H_{S21}\hat{H}_O^{N \times N} & H_{S22}\hat{H}_O^{N \times N} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \chi_\uparrow \phi^{1 \times N} \\ \chi_\downarrow \phi^{1 \times N} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} (H_{S11}\chi_\uparrow + H_{S12}\chi_\downarrow)\hat{H}_O\phi \\ (H_{S21}\chi_\uparrow + H_{S22}\chi_\downarrow)\hat{H}_O\phi \end{bmatrix} \\ &= \begin{bmatrix} E_S\chi_\uparrow E_O\phi \\ E_S\chi_\downarrow E_O\phi \end{bmatrix} = E_S E_O |\psi\rangle \end{aligned}$$

其中利用了分块矩阵的乘法规则。

更进一步，当哈密顿量实际上只作用于位置空间中，而对电子的内部状态没有作用时， \hat{H}_S 成为单位矩阵，从而

$$\hat{H} = I \otimes \hat{H}_O = \begin{bmatrix} \hat{H}_O^{N \times N} & 0 \\ 0 & \hat{H}_O^{N \times N} \end{bmatrix} \quad (84)$$

而系统本征态为任意的 $|\chi\rangle$ 与 \hat{H}_O 的本征态 $|\phi\rangle$ 的直积，且本征能量就是 E_O 。由于 I 是 2×2 的，只有两个线性无关的 $|\chi\rangle$ ，所以 \hat{H} 的（线性无关）本征态个数相比于 \hat{H}_O 的（线性无关）本征态个数加倍；或者说当考虑了自旋自由度以后，原本 \hat{H}_O 的每个不同本征态都变成了二重简并的，这就是为什么我们在前面讨论自由电子气的态密度时，总是要乘以 2 的原因。

4. 二能级体系

我们前面看到，当只考虑电子自旋状态的时候，电子的状态空间是 2 维的，所有可能的态矢都是 1×2 列矢量，所有可能的算符（包括力学量）都是 2×2 矩阵。

在后面我们会看到，对于更一般的体系（可以是与自旋无关的任意体系），一般来说它可以具有很多个本征态，但是如果当我们感兴趣的只是其中两个本征态时候（例如半导体价带顶和导带底的两个状态，再例如原子的某两个能级），我们可以只考虑由这两个本征态（即基矢）所构成的 2 维线性空间。这时我们称这个体系为二能级体系。由于本质上都是 2 维态矢空间，二能级体系与电子自旋具有一一对应的关系。电子自旋的所有结论，都可以移植到二能级体系中。

在二能级体系（或者等价地，电子自旋体系）中，任意的可观测量一定对应于某个 2×2 的厄米矩阵 A ，我们很容易证明， A 一定可以写成

$$A = bI + a_x\sigma_x + a_y\sigma_y + a_z\sigma_z \triangleq b + \mathbf{a} \cdot \boldsymbol{\sigma} \quad (85)$$

的形式，其中 b 、 a_x 、 a_y 、 a_z 均为实数，即任意的 2×2 厄米矩阵可以写为单位矩阵和泡利矩阵的实系数线性叠加。

我们注意到上式可以进一步写作

$$A = b + |\mathbf{a}|\hat{\mathbf{a}} \cdot \boldsymbol{\sigma} = b + |\mathbf{a}|\sigma_{\mathbf{a}} \quad (86)$$

其中 $|\mathbf{a}|$ 代表矢量 \mathbf{a} 的长度, $\hat{\mathbf{a}}$ 代表 \mathbf{a} 方向的单位矢量, $\sigma_{\mathbf{a}}$ 代表泡利矩阵矢量 $\boldsymbol{\sigma}$ 在 $\hat{\mathbf{a}}$ 方向的投影。

由于 $\hat{\mathbf{a}}$ 是个单位矢量,它总可以写成

$$\hat{\mathbf{a}} = (\sin\theta\cos\varphi, \sin\theta\sin\varphi, \cos\theta)$$

的形式,那么

$$\sigma_{\mathbf{a}} = \begin{bmatrix} \cos\theta & e^{-i\varphi}\sin\theta \\ e^{i\varphi}\sin\theta & -\cos\theta \end{bmatrix}$$

直接计算可以得到 $\sigma_{\mathbf{a}}$ 的本征值为 ± 1 ,且相应的本征态分别为

$$|\uparrow_{\hat{\mathbf{a}}}\rangle = \begin{bmatrix} e^{-i\frac{\varphi}{2}}\cos\frac{\theta}{2} \\ e^{i\frac{\varphi}{2}}\sin\frac{\theta}{2} \end{bmatrix}, |\downarrow_{\hat{\mathbf{a}}}\rangle = \begin{bmatrix} -e^{-i\frac{\varphi}{2}}\sin\frac{\theta}{2} \\ e^{i\frac{\varphi}{2}}\cos\frac{\theta}{2} \end{bmatrix} \quad (87)$$

很容易验证,这两个态矢也是(86)式中算符 A 的本征态,且相应的本征值分别为 $b \pm |\mathbf{a}|$ 。

(87)给出了泡利矩阵矢量(或者等价地,电子自旋矢量)在任意方向投影的本征态。我们进一步注意到任意的归一化 1×2 列矢量一定可以写成 $|\uparrow_{\hat{\mathbf{a}}}\rangle$ 的形式:因为一般的 1×2 列矢量两个元素均为复数,所以有4个待定的独立实数,而归一化条件减少了一个自由度,只有三个独立实数,态矢的相位因子不确定性(即 $|\psi\rangle$ 作为态矢等价于 $e^{i\delta}|\psi\rangle$)进一步减少了一个自由度,最终任意 1×2 列矢量只由两个实数确定。

由于(87)给出了 $|\uparrow_{\hat{\mathbf{a}}}\rangle$ 与单位球面 (θ, φ) 之间的一一对应关系,所以我们可以说,二能级体系中的任意态矢,都可以由单位球面上的一个点表示,我们可以记作 $|\uparrow_{\theta, \varphi}\rangle$ 。这个被赋予二能级体系态矢含义的单位球面叫做 Bloch 球面。

我们再来讨论一下二能级体系中,态矢随时间的演化。这需要知道体系的哈密顿量。但是不管这个哈密顿量是什么形式,我们总可以用哈密顿量的本征矢量作为基矢,对所有的态矢和力学量进行展开,即在哈密顿量自己的表象(称为能量表象)下考虑问题。在能量表象下,哈密顿量称为对角矩阵

$$\hat{H} = \begin{bmatrix} H_{11} & 0 \\ 0 & H_{22} \end{bmatrix} = \frac{H_{11}+H_{22}}{2} + \frac{H_{11}-H_{22}}{2}\sigma_z = \hbar\Omega + \hbar\omega\sigma_z \quad (88)$$

很容易计算,如果初始时刻系统的态矢为 $|\psi(t=0)\rangle = |\uparrow_{\theta, \varphi}\rangle$,即 Bloch 球面上的 (θ, φ) 点,那么系统随时间的演化为

$$|\psi(t)\rangle = e^{-i\Omega t}|\uparrow_{\theta, \varphi+\omega t}\rangle \sim |\uparrow_{\theta, \varphi+\omega t}\rangle \quad (89)$$

即 Bloch 球面上的 $(\theta, \varphi + \omega t)$ 点。这说明系统的状态在 Bloch 球面上绕着 z 轴发生转动。对于自旋体系来说,这种转动对应于磁矩在外磁场下的拉莫进动。

总结一下上述结论:对于二能级体系,任意态矢总可以看作 Bloch 球面上的一个点;而在能量表象下,二能级体系随时间的演化一定是一个拉莫进动的过程。

第四节 谐振子与氢原子简介

1. 谐振子的本征能量

我们在高中时就已知道，在一维势场

$$V(x) = \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \quad (90)$$

中，经典质点将做简谐运动。

现在我们来考虑微观粒子在这样的势场中将如何运动(处于这种势场中的粒子称为谐振子)。

我们定义算符

$$\begin{aligned} \hat{a} &= \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \left(\hat{x} + \frac{i}{m\omega} \hat{p} \right) \\ \hat{a}^+ &= \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \left(\hat{x} - \frac{i}{m\omega} \hat{p} \right) \\ \hat{N} &= \hat{a}^+ \hat{a} \end{aligned} \quad (91)$$

其中 \hat{a} 称为湮灭算符， \hat{a}^+ 称为产生算符， \hat{N} 称为粒子数算符。容易证明

$$\begin{aligned} [\hat{a}, \hat{a}^+] &= 1 \\ [\hat{N}, \hat{a}^+] &= \hat{a}^+ \\ [\hat{N}, \hat{a}] &= -\hat{a} \end{aligned} \quad (92)$$

我们注意到在一维势场(90)中粒子的哈密顿量为

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} \hat{p}^2 + \frac{1}{2}m\omega^2 \hat{x}^2 = (\hat{N} + \frac{1}{2})\hbar\omega \quad (93)$$

所以对角化 \hat{H} 就等价于对角化 \hat{N} 。我们记 \hat{N} 的本征值为 n ，并且记相应的本征矢量为 $|n\rangle$ ，即

$$\hat{N}|n\rangle = n|n\rangle \quad (94)$$

其中 n 为待定的实数。

类似于上一节中角动量的讨论，根据(92)式，我们有

$$\begin{aligned} \hat{N}(\hat{a}^+|n\rangle) &= (n+1)(\hat{a}^+|n\rangle) \\ \hat{N}(\hat{a}|n\rangle) &= (n-1)(\hat{a}|n\rangle) \end{aligned} \quad (95)$$

即

$$\begin{aligned} \hat{a}^+|n\rangle &\sim |n+1\rangle \text{ (or } 0) \\ \hat{a}|n\rangle &\sim |n-1\rangle \text{ (or } 0) \end{aligned} \quad (96)$$

或者说 \hat{a}^+ 可以使 n 增加1， \hat{a} 可以使 n 减小1。

由于

$$n = \langle n | \hat{N} | n \rangle = \langle n | \hat{a}^+ \hat{a} | n \rangle \quad (97)$$

是矢量 $\hat{a}|n\rangle$ 和自己的内积，应该大于等于0，所以我们不能无限地重复用 \hat{a} 作用在 $|n\rangle$ 上去降低 n 到负数，而是一定存在一个 n_{min} ，使得 $\hat{a}|n_{min}\rangle = 0$ 。根据(97)，我们立即得到 $n_{min} = 0$ 。我们于是把 $|n_{min}\rangle$ 记作 $|0\rangle$ ，注意它只是表示 \hat{N} 的本征值为0的本征矢量，而不是表示零矢量。于是我们可以不断地用 \hat{a}^+ 作用在 $|0\rangle$ 上，依次得到 $|1\rangle$, $|2\rangle$, $|3\rangle$ 等等。

注意到对于所有的 $n \geq 0$ ， $\hat{a}^+|n\rangle$ 一定不是零矢量，否则 $\hat{a}^+|n\rangle$ 和自己的内积 $\langle n | \hat{a} \hat{a}^+ | n \rangle =$

$\langle n|(1+\hat{N})|n\rangle = n+1$ 就等于0了, 这意味着 $n = -1$, 与 $n \geq 0$ 的前提矛盾。

另外注意到 n 只能取整数, 因为如果某个 n' 不是整数, 我们记 $[n']$ 为不大于 n' 的最大整数, 记 $\{n'\} = n' - [n']$, 那么用 \hat{a} 作用在 $|n'\rangle$ 上面至多 $[n']+1$ 次后, 一定要得到零矢量。或者说 $\hat{a}^{\{n'\}}|n'\rangle = 0$ 。但是根据(97)式, 这要求 $\{n'\} = 0$, 即 n' 是整数, 与一开始的假设发生矛盾。

综合上述结果, 结合(93)式, 我们知道谐振子的能量本征值为

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (98)$$

注意谐振子的能谱具有离散的特点, 马上我们会看到, 这是因为受限的系统波函数总会体现出驻波的特性, 而驻波总是离散的。谐振子的基态能量为 $E_0 = \frac{1}{2} \hbar \omega$ 不为零, 这也是受限系统的特点, 即位置受限的体系不可能具有确定的动量, 从而基态能量不为零, 或者说具有零点能。另外, 谐振子相邻能级之间的间距是一个恒定值 $\hbar \omega$, 这与无限深势阱中, 能量越高, 能级间距也越大是不同的。

2. 谐振子的本征波函数

我们上面从算符的代数关系出发, 得到了谐振子的能量本征值。为了进一步得到其本征态, 我们需要去解定态薛定谔方程

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x) + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 \psi(x) = E \psi(x) \quad (99)$$

为了理解这个定态波函数的特性, 我们考虑两个渐进情况。

第一个情况是 $x \rightarrow 0$ 的情况, 这时势能项包含了 x^2 项, 可以忽略, (99)式成为自由电子的定态薛定谔方程, 所以其解是平面波或者正弦波, 总之是一种周期振荡的函数。

第二个情况是 $x \rightarrow \pm\infty$, 这时 E 作为一个待定常数, 远小于 $\frac{1}{2} m \omega^2 x^2$, 所以在(99)式中可以忽略等号右边, 从而得到方程 $-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x) + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 \psi(x) = 0$, 这个方程的解近似为

$$\psi(x) \sim \exp\left(-\frac{m\omega}{2\hbar} x^2\right)。$$

虽然我们不能轻易解出(99)中的定态波函数, 但是根据上述渐进情况, 我们知道这个波函数在 $x \rightarrow 0$ 的地方应该更接近一个周期振荡的函数, 而在 $x \rightarrow \pm\infty$ 的地方更接近高斯衰减的函数。

实际上, 方程(99)的解析解为

$$\begin{aligned} \psi_n(x) &= \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{\frac{1}{4}} \exp\left(-\frac{m\omega}{2\hbar} x^2\right) H_n\left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x\right) \\ E_n &= \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega \end{aligned} \quad (100)$$

其中 $n = 0, 1, 2, \dots$, $H_n(\xi) = (-1)^n \exp(\xi^2) \frac{d^n}{d\xi^n} \exp(-\xi^2)$ 称为厄米多项式。

前十个厄米多项式如图 3-4 所示。

$$\begin{aligned} H_0(x) &= 1, \\ H_1(x) &= 2x, \\ H_2(x) &= 4x^2 - 2, \\ H_3(x) &= 8x^3 - 12x, \\ H_4(x) &= 16x^4 - 48x^2 + 12, \\ H_5(x) &= 32x^5 - 160x^3 + 120x, \\ H_6(x) &= 64x^6 - 480x^4 + 720x^2 - 120, \\ H_7(x) &= 128x^7 - 1344x^5 + 3360x^3 - 1680x, \\ H_8(x) &= 256x^8 - 3584x^6 + 13440x^4 - 13440x^2 + 1680, \\ H_9(x) &= 512x^9 - 9216x^7 + 48384x^5 - 80640x^3 + 30240x, \\ H_{10}(x) &= 1024x^{10} - 23040x^8 + 161280x^6 - 403200x^4 + 302400x^2 - 30240. \end{aligned}$$

图 3-4 前十个厄米多项式

把它们代入到(100)中，我们得到谐振子的波函数如图 3-5 所示。

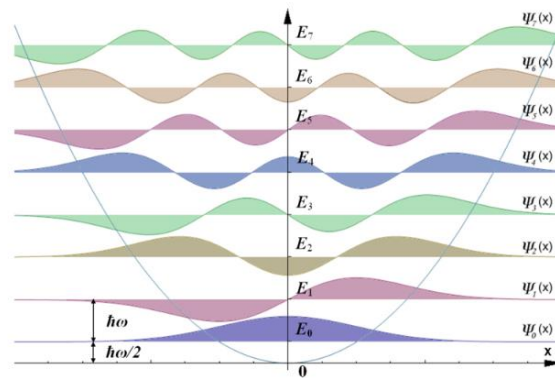


图 3-5 谐振子的波函数

从图中我们可以看到，谐振子的波函数确实是像我们前面预测的，在中心处周期振动，类似于无限深势阱中的驻波，而在无穷远处逐渐衰减到零。第 n 个波函数在势阱内具有 n 个波节（波函数为零的点）。

3. （类）氢原子简介

（类）氢原子中，电子感受到的势场为库伦吸引势，即

$$V(\mathbf{r}) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{r}|} = -\frac{Ze_s^2}{r} \quad (101)$$

其中 Z 表示原子核的电荷数（对于氢原子， $Z=1$ ；对于氦原子， $Z=2$ ；等等）， $e_s = \frac{e}{\sqrt{4\pi\epsilon_0}}$, $r = |\mathbf{r}|$ 。

（类）氢原子的哈密顿量于是为

$$\hat{H} = \frac{1}{2m_e} \hat{p}^2 + V(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \frac{Ze_s^2}{r} \quad (102)$$

可以证明 \hat{H} 与 \hat{L}^2 和 \hat{L}_z 均对易，于是（类）氢原子的定态波函数是 \hat{H} 、 \hat{L}^2 和 \hat{L}_z 的共同本征函数。

事实上，解定态薛定谔方程

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2\psi(\mathbf{r}) - \frac{Ze_s^2}{r}\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad (102)$$

可以得到

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (103)$$

$R_{nl}(r)$ 和 $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ 分别是两个特殊函数。其中各下标的取值范围为

$$\begin{aligned} n &= 1, 2, 3, \dots \\ l &= 0, 1, 2, \dots, n-1 \\ m &= -l, -l+1, \dots, l-1, l \end{aligned} \quad (104)$$

m 的取值范围来源于轨道角动量的要求(65)。 n 称为主量子数， l 称为角量子数， m 称为磁量子数。所有 $n=1$ 的电子称为处于 K 壳层或者第一壳层，所有 $n=2$ 的电子称为处于 L 壳层或者第二壳层，所有 $n=3$ 的电子称为处于 M 壳层或者第三壳层，等等。对于某一个给定的壳层，所有 $l=0$ 的电子称为处于 s 轨道，所有 $l=1$ 的电子称为处于 p 轨道，所有 $l=2$ 的电子称为处于 d 轨道，所有 $l=3$ 的电子称为处于 f 轨道，等等。第一壳层的 s 轨道称为 1s 轨道；第二壳层的 s 轨道称为 2s 轨道，第二壳层的 p 轨道称为 2p 轨道；第三壳层的 s 轨道称为 3s 轨道，第三壳层的 p 轨道称为 3p 轨道，第三壳层的 d 轨道称为 3d 轨道；等等。更精细地，根据 m 取值的不同，可以将 p 轨道分为 p_x 、 p_y 、 p_z 轨道，将 d 轨道分为 d_{xy} 、 d_{yz} 、 d_{zx} 、 $d_{x^2-y^2}$ 、 d_{z^2} 轨道，等等。图 3-6 给出了不同轨道的电子波函数（电子云）的形状。











































	s ($l = 0$)				p ($l = 1$)				d ($l = 2$)					f ($l = 3$)						
	$m = 0$	$m = 0$	$m = \pm 1$		$m = 0$	$m = \pm 1$		$m = \pm 2$		$m = 0$	$m = \pm 1$		$m = \pm 2$		$m = \pm 3$					
	s	p _z	p _x	p _y	d _{z²}	d _{xz}	d _{yz}	d _{xy}	d _{x²-y²}	f _{z³}	f _{xz²}	f _{yz²}	f _{xyz}	f _{z(x²-y²)}	f _{x(x²-3y²)}	f _{y(3x²-y²)}				
$n = 1$	•																			
$n = 2$	•																			
$n = 3$	•																			
$n = 4$																				
$n = 5$												
$n = 6$					...†††	...*	...*	...*	...*	...*	...*	...*	...*			
$n = 7$		...†	...†	...†	...*	...*	...*	...*	...*	...*	...*	...*	...*	...*	...*	...*	...*			

图 3-6 不同轨道的电子波函数（电子云）的形状

与 $\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)$ 对应的本征能量为

$$E_{nlm} = -\frac{m_e Z^2 e_s^4}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2} \quad (105)$$

即能量只与主量子数有关。从而对于类氢原子来说，每个壳层的电子能量相同，或者说是简并的。

（类）氢原子的重要意义在于它解释了元素周期表。对于周期表中的某个元素，如果忽略电子-电子之间的库伦排斥作用，那么它的电子感受的势场完全由(101)描述。这样的话，由于不同的元素具有不同的电子数目，电子将按照泡利不相容原理，按照能量从低到高的顺序依次填充各能级。由于每个壳层的各状态能量相同，电子将先填充 K 壳层，再填充 L 壳层，

根据(104)，我们可以计算各壳层和轨道可以容纳的电子数目：对于 s 轨道 ($l=0$)，由于 m 只能取零，所以只有 2 个独立的电子状态（考虑自旋），最多只能容纳 2 个电子；对于 p 轨道 ($l=1$)，由于 m 只能取 -1, 0, 1，所以只有 6 个独立的电子状态（考虑自旋），最多只能容纳 6 个电子；对于 d 轨道 ($l=2$)，由于 m 只能取 -2, -1, 0, 1, 2，所以只有 10 个独立的电子状态（考虑自旋），最多只能容纳 10 个电子；等等。

H,He 1s																	
Li,Be 2s														B,C,N,O,F,Ne 2p	2p	2p	
Na,Mg 3s														Al,Si,P,S,Cl,Ar 3p	3p	3p	
K,Ca 4s									Sc,Ti,V,Cr,Mn,Fe,Co,Ni,Cu,Zn 3d	3d	3d	3d	3d	Ga,Ge,As,Se,Br,Kr 4p	4p	4p	
5s									4d	4d	4d	4d	4d	5p	5p	5p	
6s	4f	4f	4f	4f	4f	4f	4f	5d	5d	5d	5d	5d	6p	6p	6p		
7s	5f	5f	5f	5f	5f	5f	5f	6d	6d	6d	6d	6d	7p	7p	7p		

图 3-7 元素周期表