

# 小结： 电子的基本性质

- 电子是什么？
  - 一种自旋1/2的基本粒子； 电荷量：  $-1.6\text{e-}19\text{ C}$ ； 质量： $9.1\text{e-}31\text{ kg}$ ； 磁矩： $9.3\text{e-}24\text{ J/T}$
- 电子的状态？
  - 由薛定谔方程解出  $-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi + V\psi = -i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t}$
- 电子的个数： 归一化条件
- 算符、本征态、平均值

本征态  $\hat{O}\psi = \alpha\psi$  本征值=物理量的值

非本征态， 物理量无法良好定义， 平均值为  $\int \psi^* \hat{O}\psi dV$

# 小结：自由电子的基本性质

- 自由电子 ( $V=0$ ) 的存在形式是怎样的？
  - 平面波（德布罗意波）的线性叠加（波包）

$$\psi(\mathbf{x}, t) = \int A(\mathbf{k}) e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - \omega t)} d\mathbf{k} \quad \text{或} \quad \psi = \psi_0(\mathbf{x}, t) e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - \omega t)}$$

- 色散关系（能带）  $E = \hbar\omega = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} \quad \mathbf{v} = \frac{d\omega}{d\mathbf{k}} = \frac{\hbar \mathbf{k}}{m} = \frac{\mathbf{p}}{m}$

- 动量  $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}$
- 波包可对应经典质“包”模型，有速度（群速度），牛顿第二定律仍适用（准经典近似）



## 第二部分：能带结构

- 自由电子的状态
- **原子中电子的状态**
  - 氢原子模型
  - 多电子原子模型
- 晶体中电子的状态
  - 化学键
  - 共价键在晶体中的推广与紧束缚模型
- 绝缘体、半导体、导体的区别

# 原子是什么？

- 原子：组成物质的基本单元之一
  - 等于原子核加若干电子
- 原子核：一个复合粒子
  - 由若干个质子、若干个中子组成
  - 原子核不是质点
- 电子：数量等于质子数（原子序数）
  - 电中性条件
  - 为什么正常原子都是电中性的？

# 原子是什么？

- 原子的大小怎么衡量？
  - 利用另一个原子和它接触
- 原子的形状怎么描述？
  - 是球形吗？

# 电子状态的求解

- 如何求解电子状态？

- 1. 解薛定谔方程，得到波函数，同时得到能量-波矢关系（色散关系）

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi + V\psi = i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t}$$

- 2. 利用能量-波矢关系，算得群速度（波包速度）

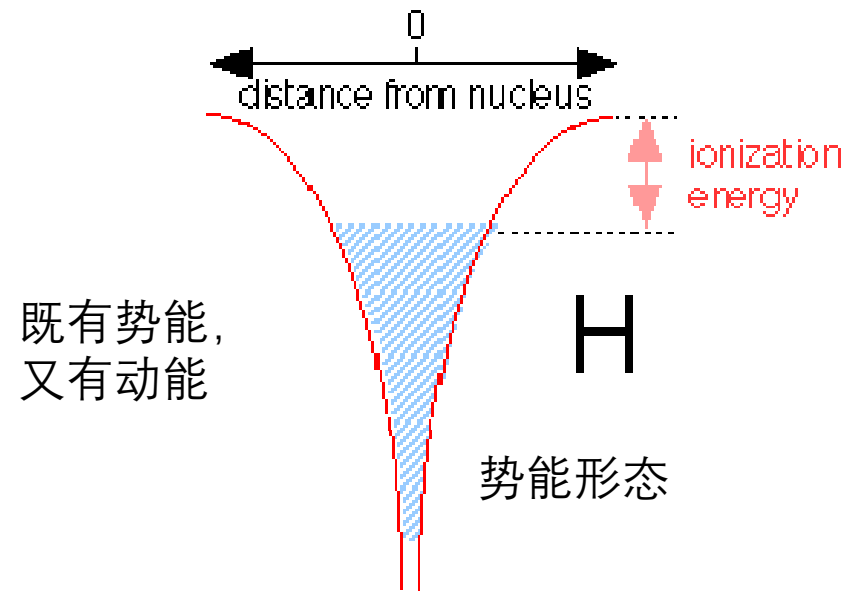
$$\boldsymbol{v} = \frac{d\omega}{d\boldsymbol{k}}$$

- 3. 在准经典近似下，利用群速度列出运动方程（类似于 $\mathbf{F}=\mathbf{ma}$ ）并求解

# 氢原子中的电子

原子核产生库伦势，电子落入势场中

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi + V\psi = i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} \quad V = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$



# 氢原子中的电子

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}\psi = -i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t}$$

$$\psi = R(r)Y(\theta, \phi)T(t) \quad (\uparrow/\downarrow) \text{ 自旋}$$

径向波函数

球谐函数

时域波函数

$$R(r) = R_{10}(r), R_{20}(r), R_{21}(r), \dots, R_{nl}(r), \dots$$

一系列解，其中n为大于1的整数，称为主量子数；  
l为< n的非负整数，称为角量子数

$$Y(\theta, \phi) = Y_{00}(\theta, \phi), Y_{10}(\theta, \phi), Y_{11}(\theta, \phi), Y_{1-1}(\theta, \phi), \dots, Y_{lm}(\theta, \phi), \dots$$

一系列解，其中l为角量子数；m为-l, -l+1, ..., l，称为磁量子数

$$T(t) = e^{-i\omega t} \quad \omega = -\frac{me^4}{32\pi^2\epsilon_0^2\hbar^3n^2} \quad n \text{ 为主量子数}$$



# 氢原子中电子的性质

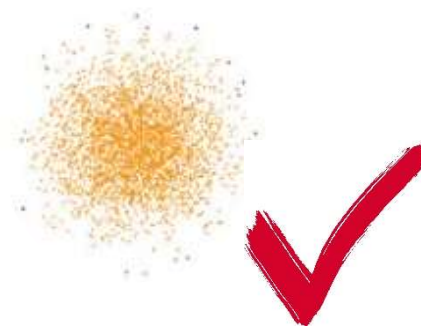
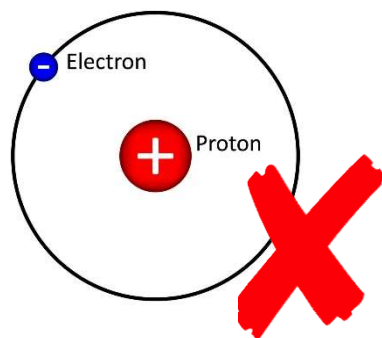
$$\psi = R(r)Y(\theta, \phi)e^{-i\omega} \quad (\uparrow/\downarrow)$$

- $\hat{E}\psi = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hbar\omega\psi = E\psi$
- $\psi$ 为能量本征态，能量是确定的
  - $E = \hbar\omega = -\frac{me^4}{32\pi^2\epsilon_0^2\hbar^2n^2}$       n为主量子数
- 动量和位置没有良好定义
  - $\hat{p}\psi = -i\hbar\nabla\psi \neq \alpha\psi$
  - $\hat{x}\psi = x\psi \neq \alpha\psi$

还能知道什么性质？

# 氢原子中电子波函数的名称

原子中电子波函数通称“原子轨道” (atomic orbital)



s轨道 (sharp)  
p轨道 (principle)  
d轨道 (diffusive)  
f轨道 (fundamental)

原子轨道的常见名称

	n = 1	n = 2	n = 3	n = 4	n = 5	n = 6	n = 7
l = 0	1s	2s	3s	4s	5s	6s	7s
l = 1		2p	3p	4p	5p	6p	7p
l = 2			3d	4d	5d	6d	
l = 3				4f	5f		

# 氢原子轨道的形态： 径向

$$\psi = R(r)Y(\theta, \phi)T(t) \quad \text{径向波函数 } R(r) = R_{nl}(r)$$

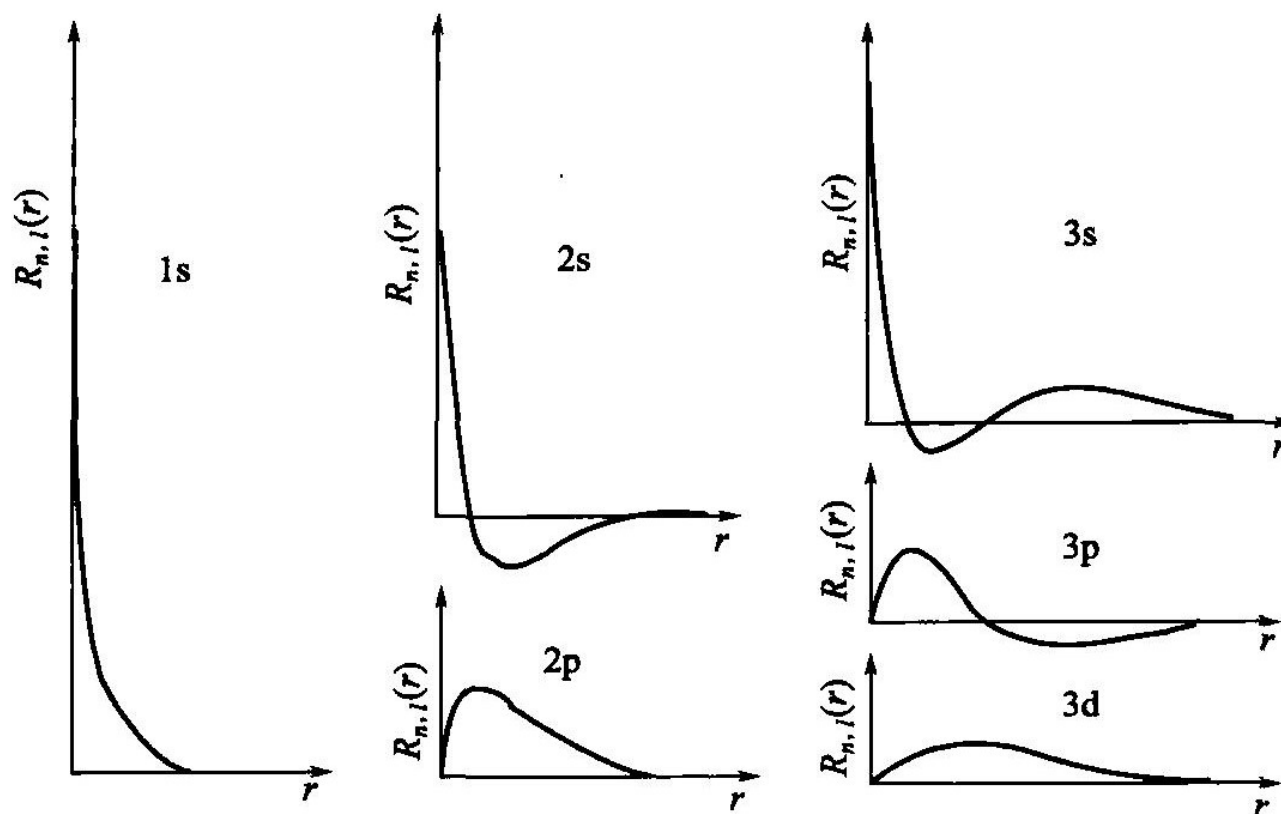


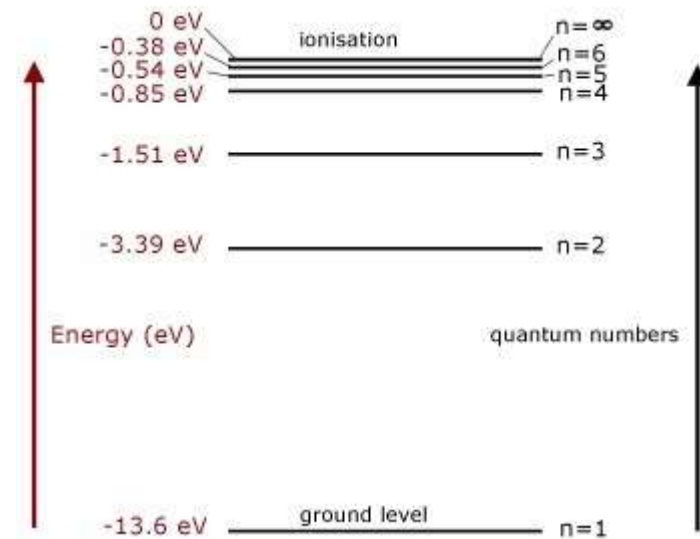
图 2-4 类氢原子径向函数的  $R_{n,l}(r)-r$  图

# 主量子数n的内涵

- 主量子数n决定了径向波函数 $R(r)$ 的延展度（距离原子核的平均距离）和原子大小
- 主量子数n↑，平均距离↑，势能提高，总能量提高

$$E = \hbar\omega = -\frac{me^4}{32\pi^2\epsilon_0^2\hbar^2n^2}$$

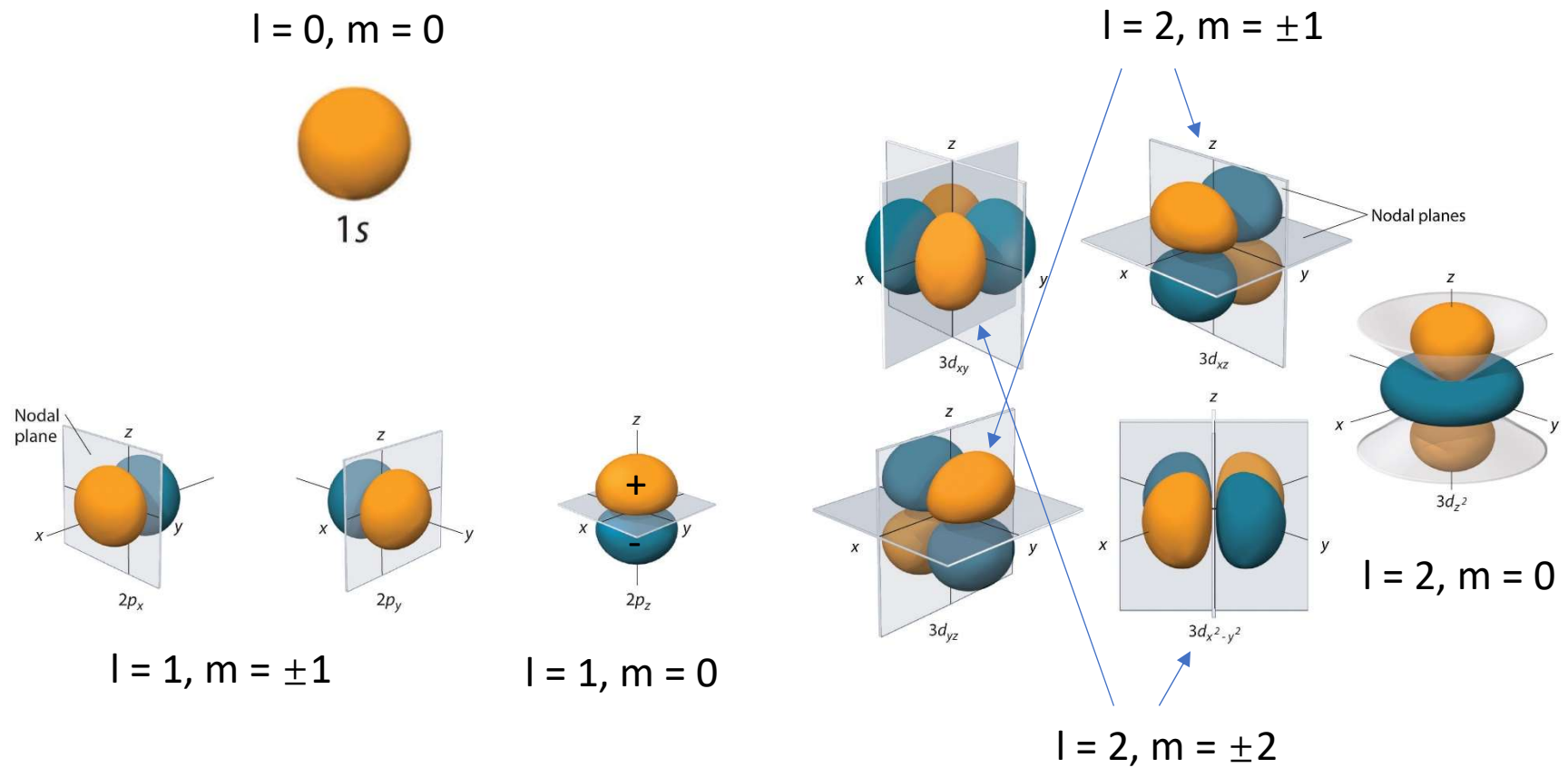
$$E = \frac{-13.6 \text{ eV}}{n^2}$$



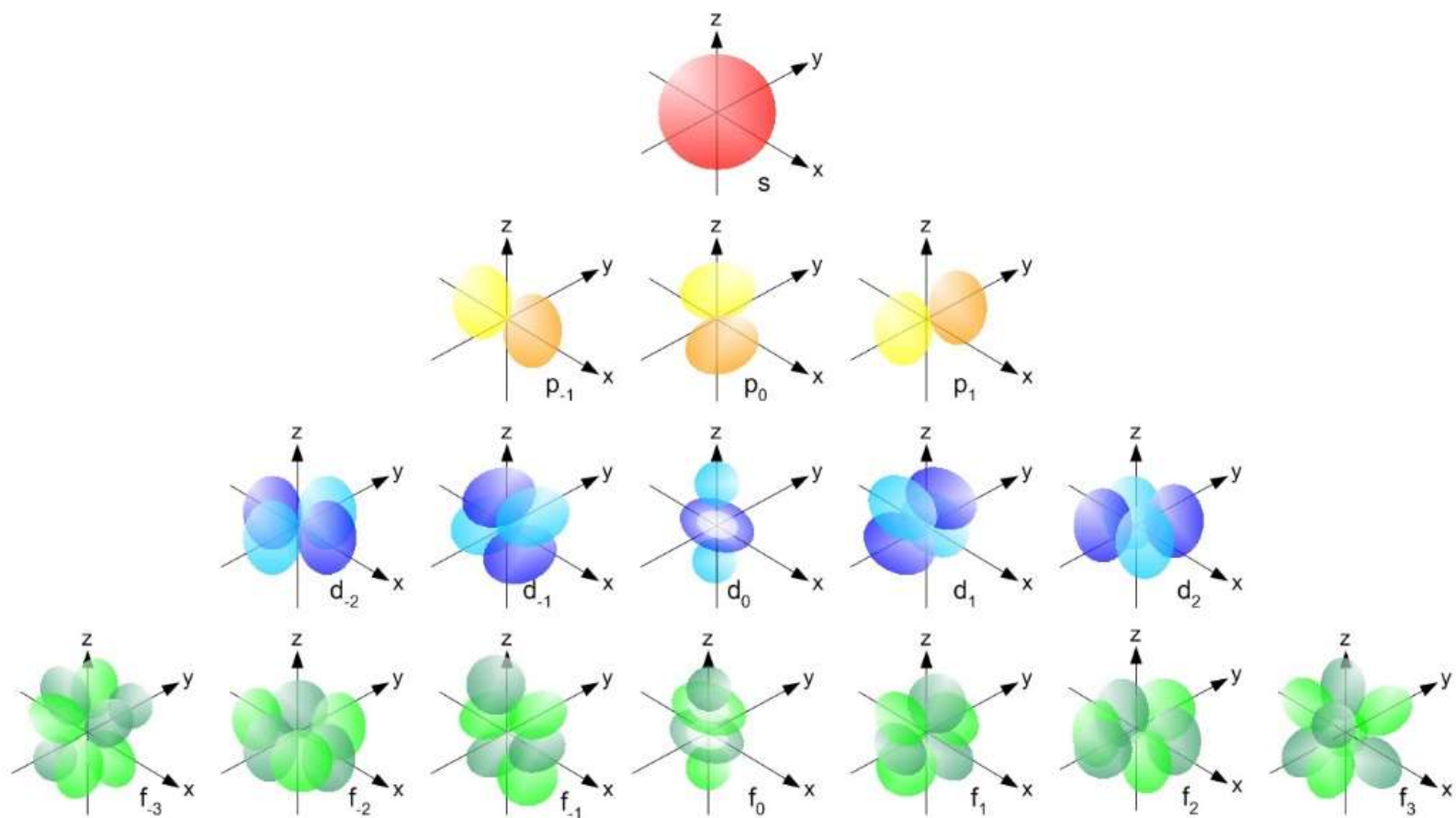
因此，主量子数有时叫做电子层数；层数越高，能量越高

# 氢原子轨道的形态：角向

$$\psi = R(r)Y(\theta, \phi)T(t) \quad \text{球谐函数} \quad Y(\theta, \phi) = Y_{lm}(\theta, \phi)$$



# 氢原子轨道的形态：角向



# 氢原子轨道的形态：角向

$$\psi = R(r)Y(\theta, \phi)T(t) \quad \text{球谐函数} \quad Y(\theta, \phi) = Y_{lm}(\theta, \phi)$$

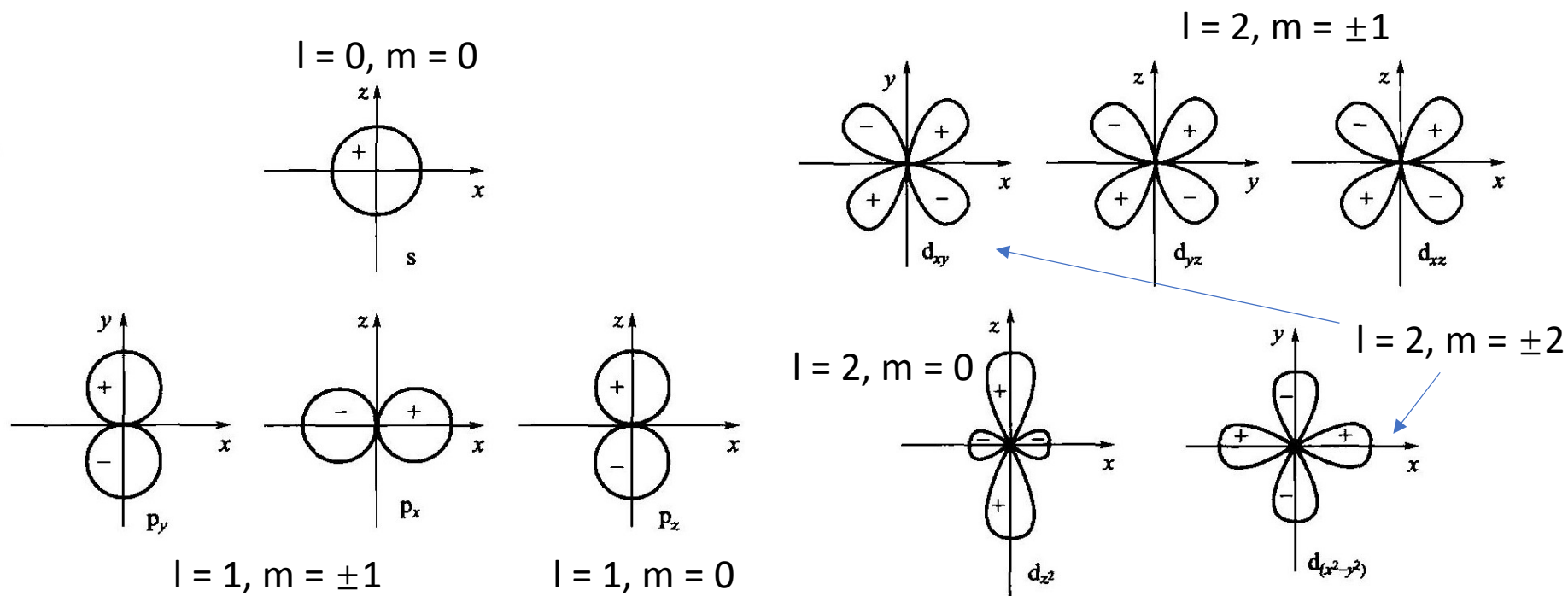


图 2-6 s、p、d 原子轨道的平面角度分布

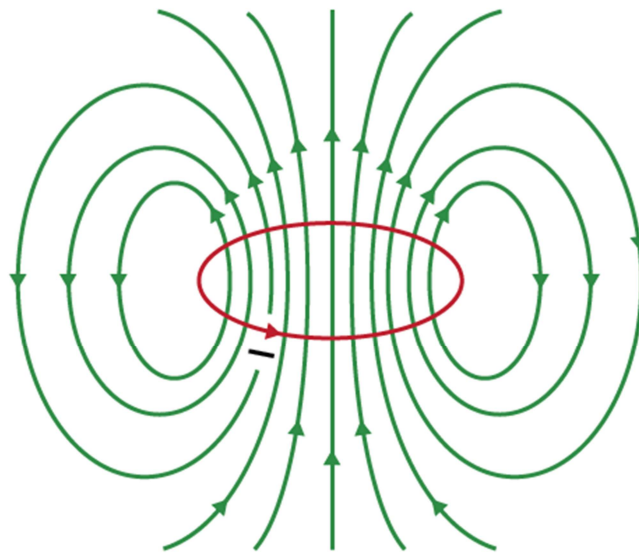
# 角量子数 $l$ 和磁量子数 $m$ 的内涵

- s轨道 ( $l = 0$ ) : 波函数没有“波动”性质
- p轨道 ( $l = 1$ )
  - $l = 1, m = 0$ : 波函数没有“波动”性质
  - $l = 1, m = \pm 1$ : 波函数“绕着原子核传播”
- d轨道 ( $l = 2$ )
  - $l = 2, m = 0$ : 波函数没有“波动”性质
  - $l = 2, m = \pm 1$ : 波函数“绕着原子核传播”
  - $l = 2, m = \pm 2$ : 波函数“绕着原子核传播”, “波长”更小



# 角量子数 $l$ 和磁量子数 $m$ 的内涵

- $m$ 不等于零：电子好像在绕着原子核“转”
- 电荷移动形成电流，环形电流产生磁场
- 称为轨道磁矩； $m$ 因而称之为磁量子数



# 角动量和磁矩

- 轨道磁矩-磁量子数  $m = -l, -l+1, \dots, l$
- 轨道角动量-角量子数  $l = 0, 1, 2, \dots$

严格地说，此处“角动量”指的是角动量的大小；  
“磁矩”指的是角动量 $z$ 方向的分量，体现为磁矩

- 自旋磁矩-自旋量子数  $m_s = \pm 1/2$
- 自旋角动量-自旋  $s = 1/2$

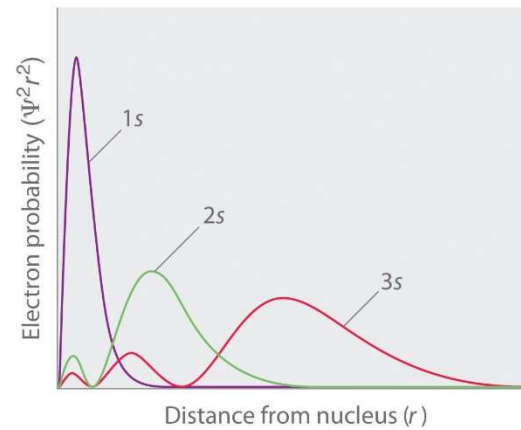
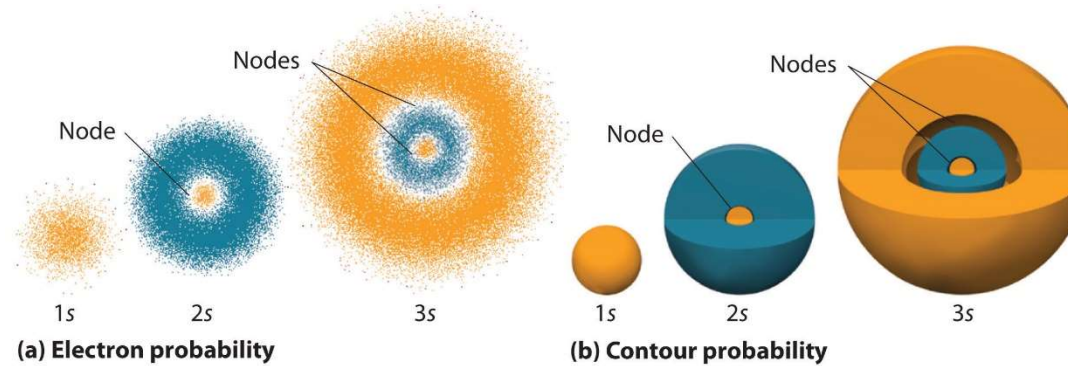
- 都是磁性质，自旋磁矩可以和轨道磁矩耦合使得电子能量发生变化，称为自旋-轨道耦合

# 氢原子中电子有哪些性质？

- 能量：主量子数 $n$ （正整数）  $E = \hbar\omega = -\frac{me^4}{32\pi^2\epsilon_0^2\hbar^2n^2}$
- 轨道角动量：角量子数 $l$ （非负整数， $<n$ ）
- 轨道磁矩：磁量子数 $m$ （ $-l, -l+1, \dots, l$ ）
- 自旋角动量：自旋 $s = 1/2$
- 自旋磁矩：自旋量子数 $m_s = \pm 1/2$
- $1s$ 、 $2s$ 、 $2p(2p_x, 2p_y, 2p_z)$ 、 $3s$ 、 $3p(3p_x, 3p_y, 3p_z)$ 、 $3d(3d_{xy}, 3d_{yz}, 3d_{zx}, 3d_{x^2-y^2}, 3d_{z^2})$ 、 $4s$ 、...

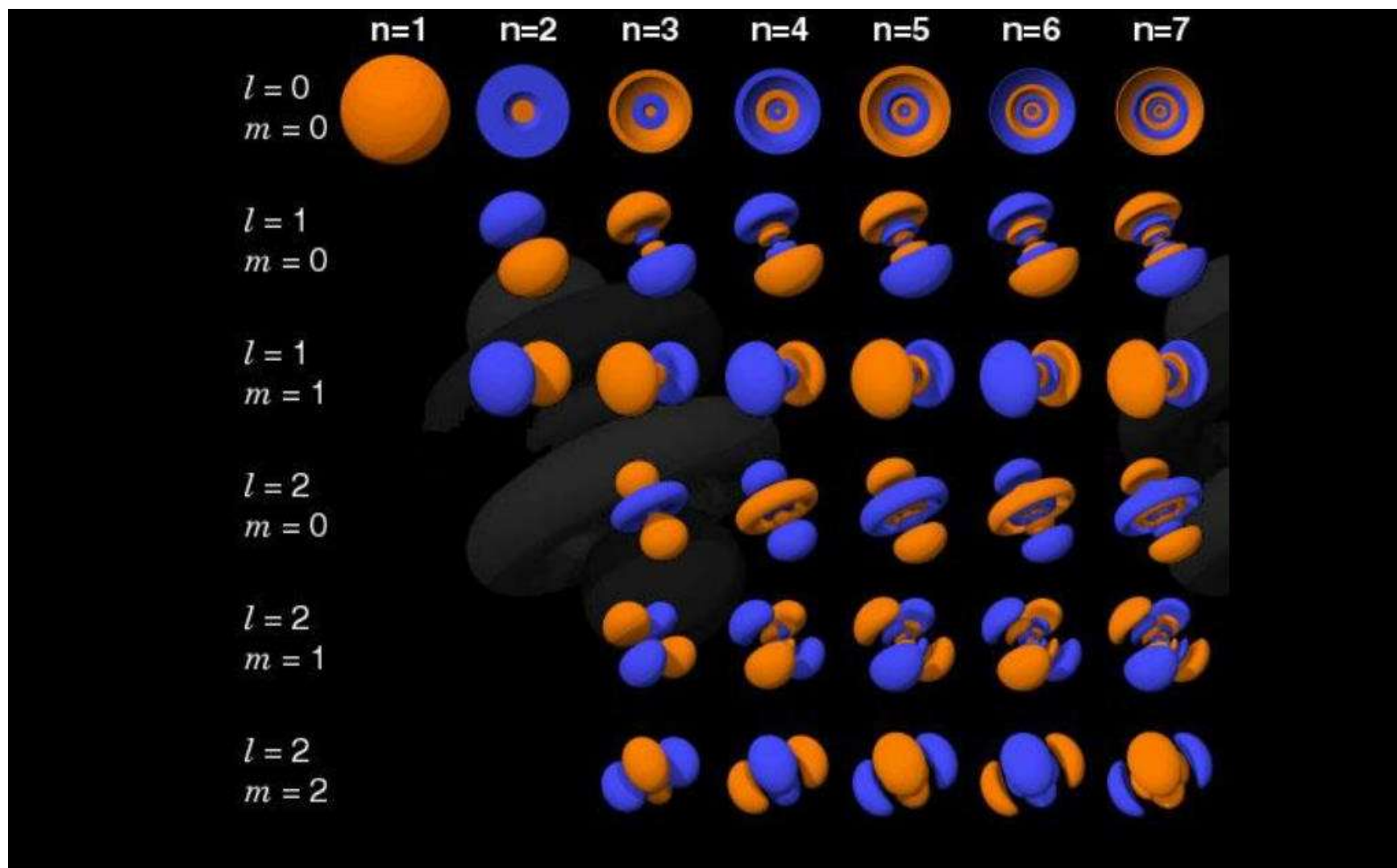
# 氢原子轨道的形态

$$\psi = R(r)Y(\theta, \phi)T(t)$$



(c) Radial probability

# 氢原子轨道的形态



# 求解氢原子中的电子状态

- 如何求解电子状态？

- 1. 解薛定谔方程，得到波函数，同时得到能量-波矢关系（色散关系）

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi + V\psi = i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t}$$

- 2. 利用能量-波矢关系，算得群速度（波包速度）：

$$\boldsymbol{v} = \frac{d\omega}{d\boldsymbol{k}}$$

- 3. 在准经典近似下，利用群速度列出运动方程并求解

# 电子的束缚态和非束缚态

自由电子  $\psi = \psi_0 e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - \omega t)}$   $\left(\frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} = \hbar\omega\right)$

含有波矢量，可以传播，是非束缚态  
能量 $\hbar\omega$ 和动量 $\hbar\mathbf{k}$ 是连续的

氢原子中电子  $\psi = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \phi)e^{-i\omega t}$   $\left(\hbar\omega = -\frac{me^4}{32\pi^2\epsilon_0^2\hbar^2n^2}\right)$

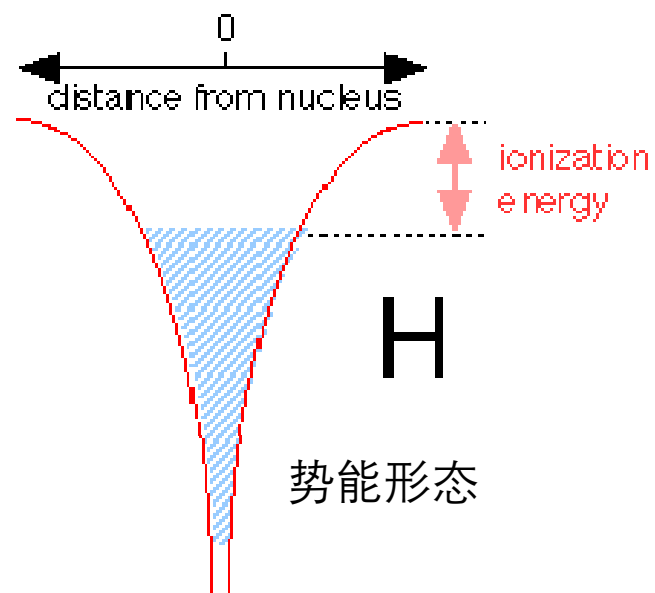
不含波矢量，不能传播，是束缚态  
(bounded states)

含有角频率，具有能量 $\hbar\omega$ ，没有动量  
能量 $\hbar\omega$ 是不连续的（量子化的）

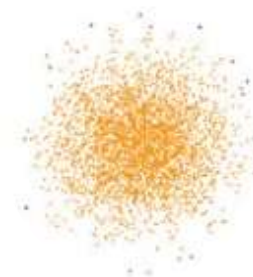
# 原子： 电子的束缚态

原子核产生库伦势，电子落入势场中

$$V = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

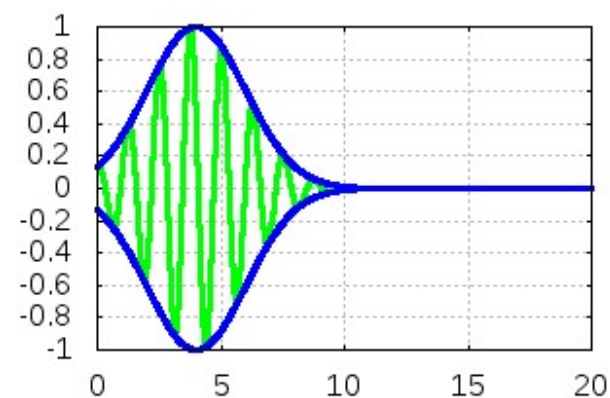


“电子云”： 束缚态



波包： 传播态

wave packet with  $V_g < V_p$





# 求解氢原子中的电子状态

- 如何求解电子状态？

- 1. 解薛定谔方程，得到波函数，同时得到能量-波矢关系（色散关系）：能量和波矢没有关系

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi + V\psi = i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t}$$

- 2. 利用能量-波矢关系，算得群速度（波包速度）：没有速度

$$v = \frac{d\omega}{dk}$$

- 3. 在准经典近似下，利用群速度列出运动方程并求解：没有运动方程

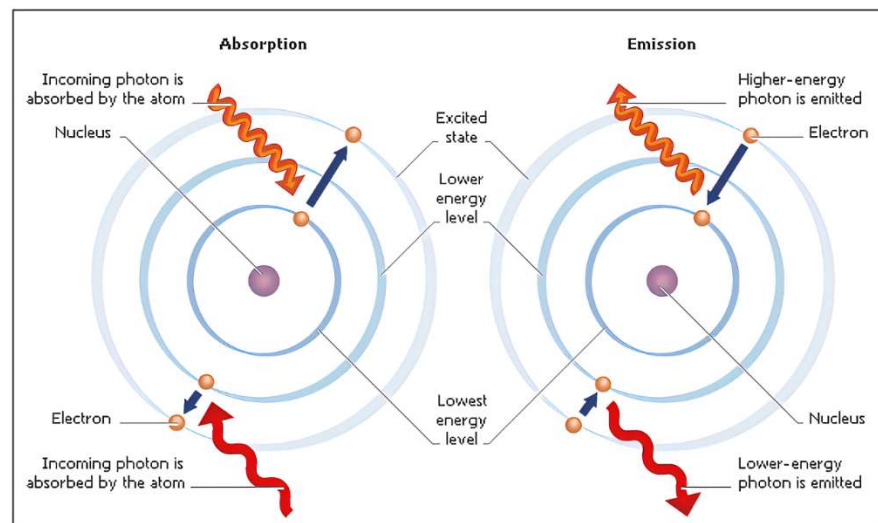
束缚态的电子：不做宏观运动，只会发生极化等现象→散射等

# 氢原子和电磁场的相互作用

束缚态电子可与电磁波发生作用，发生弹性散射  
例如XRD

束缚态电子可与电磁波发生作用，发生跃迁（非弹性）：

满足能量守恒  $E_2 - E_1 = \hbar\omega$



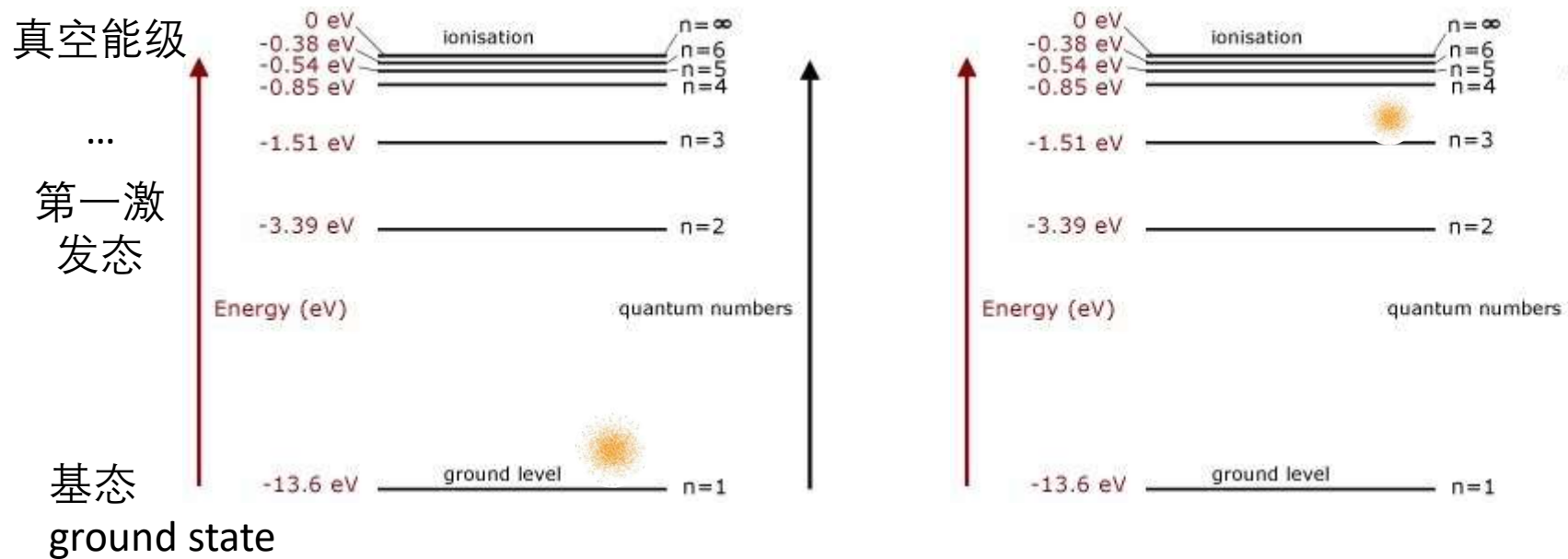
为什么不需满足动量守恒？

注意：图中“轨道”为示意

# 电子-光子作用

$$E = \hbar\omega = -\frac{me^4}{32\pi^2\epsilon_0^2\hbar^2n^2} \quad n \text{ 为主量子数}$$

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

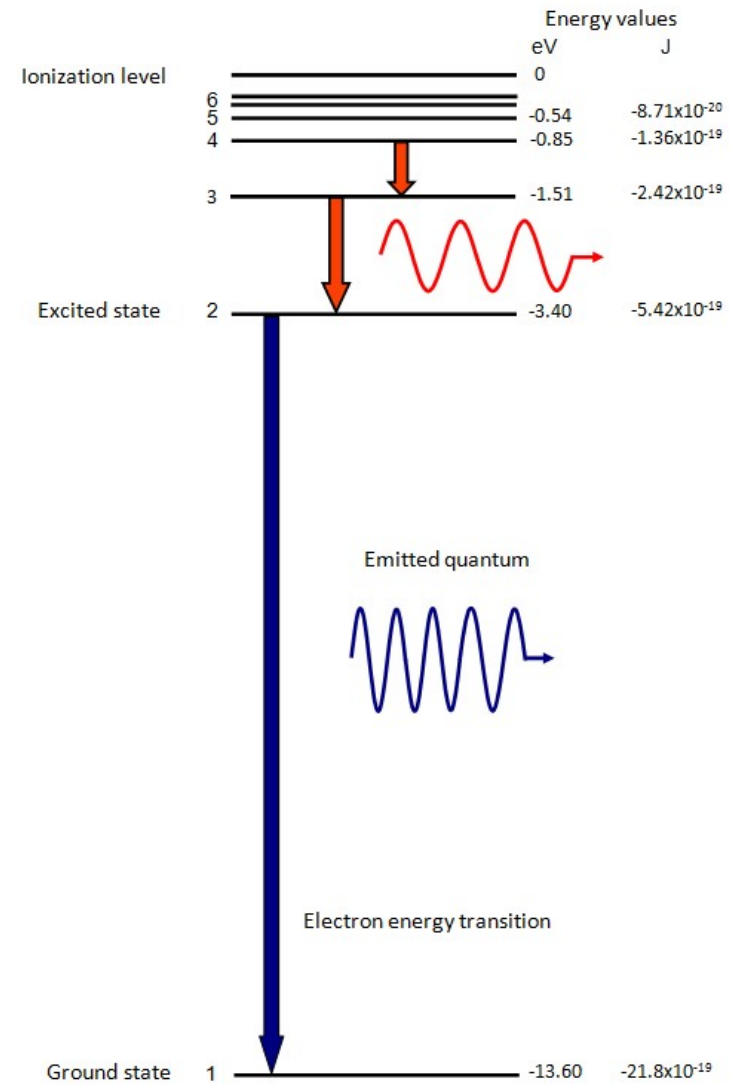
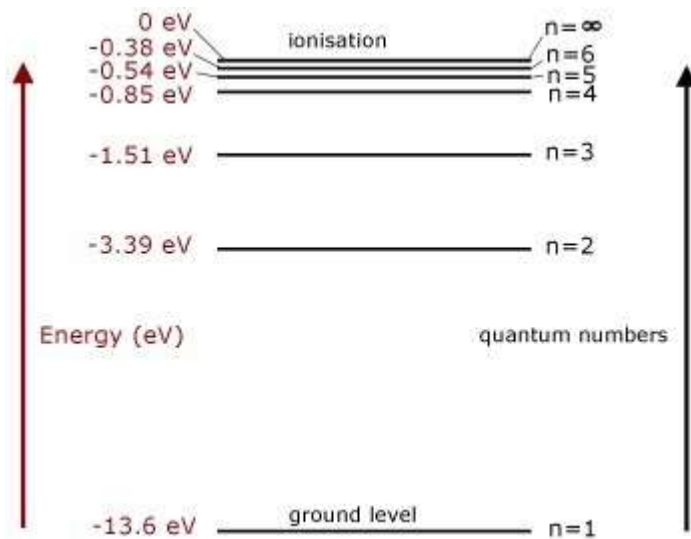


电子通常处于能量最低的基态 可用吸光、升温等方法将电子激发到其它高能级

# 电子-光子作用

$$E = \hbar\omega = -\frac{me^4}{32\pi^2\epsilon_0^2\hbar^2n^2} \quad n \text{ 为主量子数}$$

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

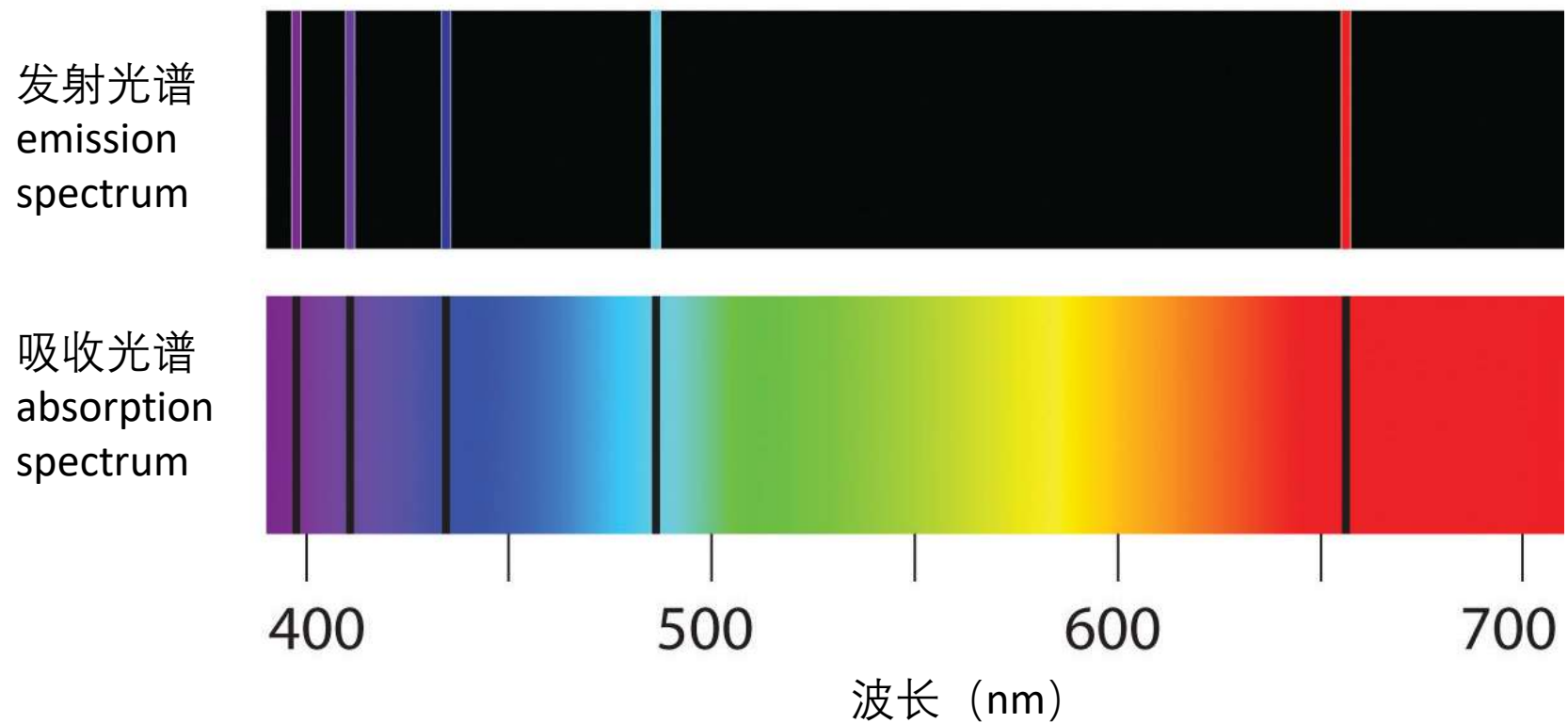


高能电子倾向于发射光子，跃迁回低能级

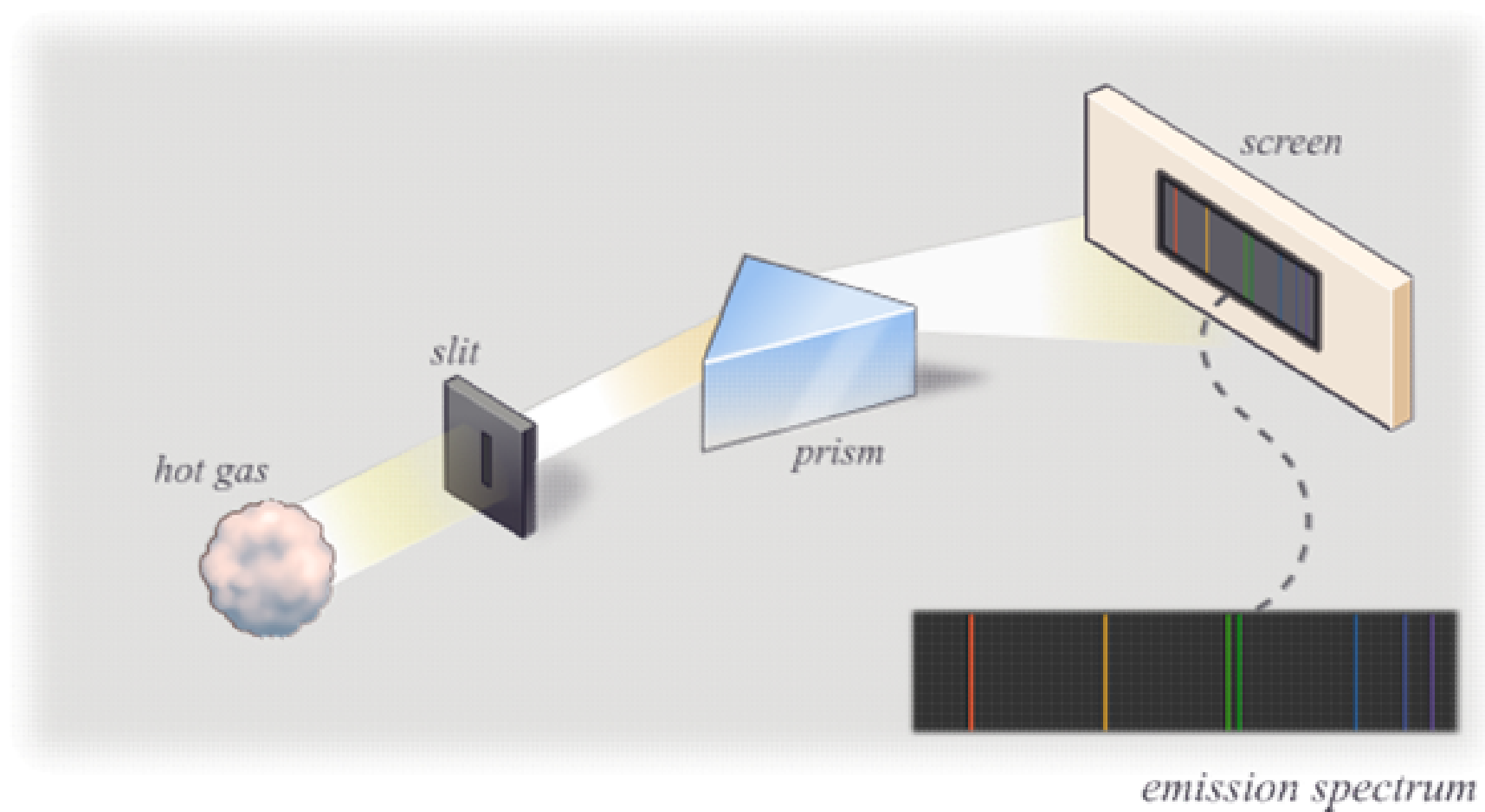
相关实验手段？

# 氢原子光谱 (spectrum)

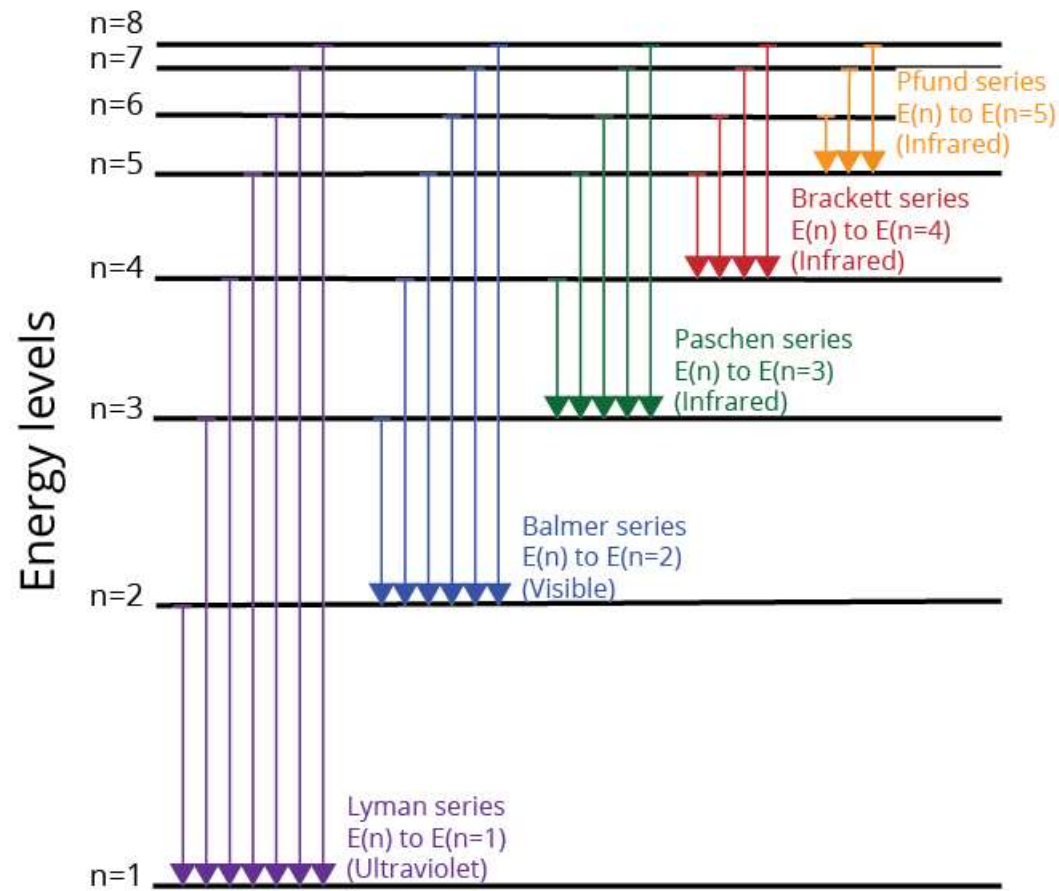
- 氢原子轨道的能级可由光谱观测



# 原子发射光谱



# 氢原子发射光谱



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

-1.5 eV

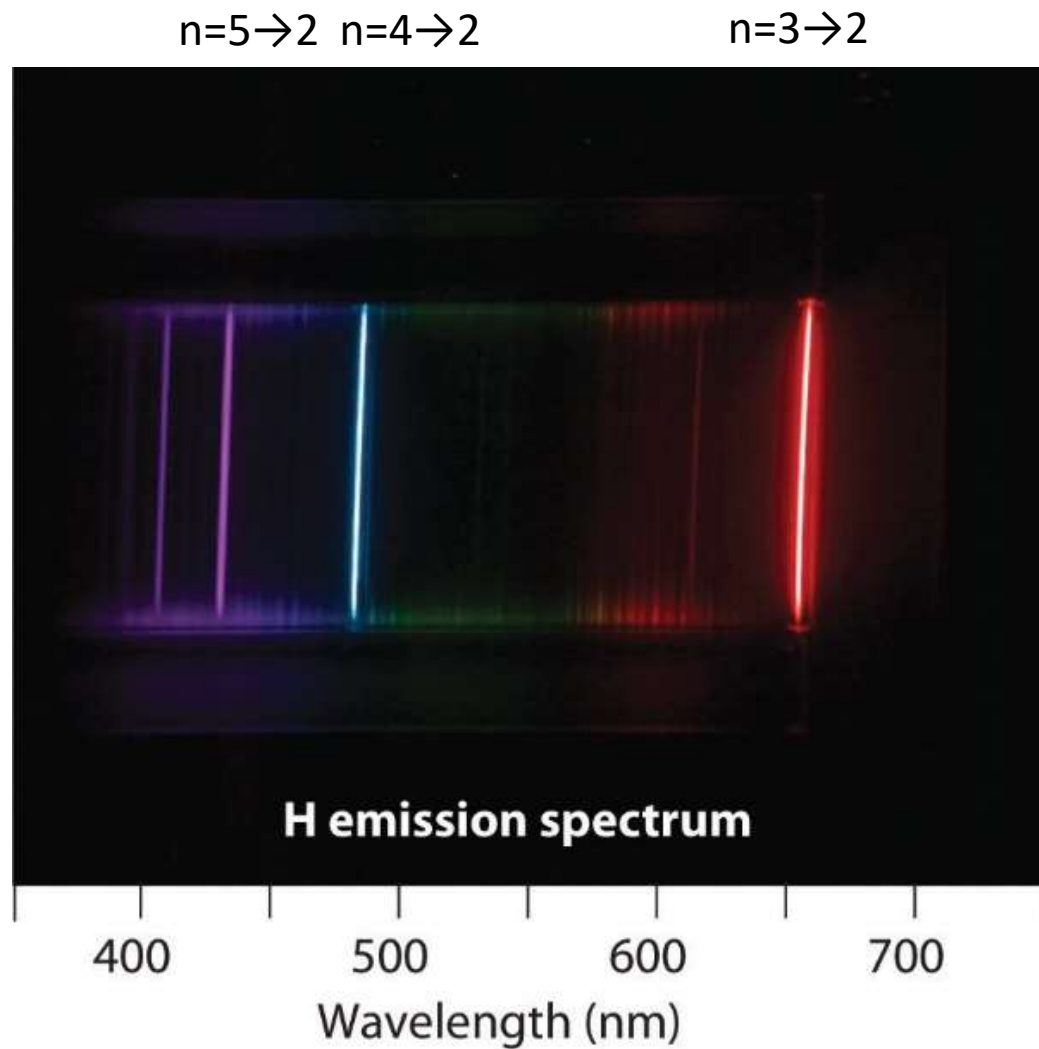
-3.4 eV

-13.6 eV

光子能量/波长不连续（量子化）



# 氢原子发射光谱



发射光波长



发射光子能量

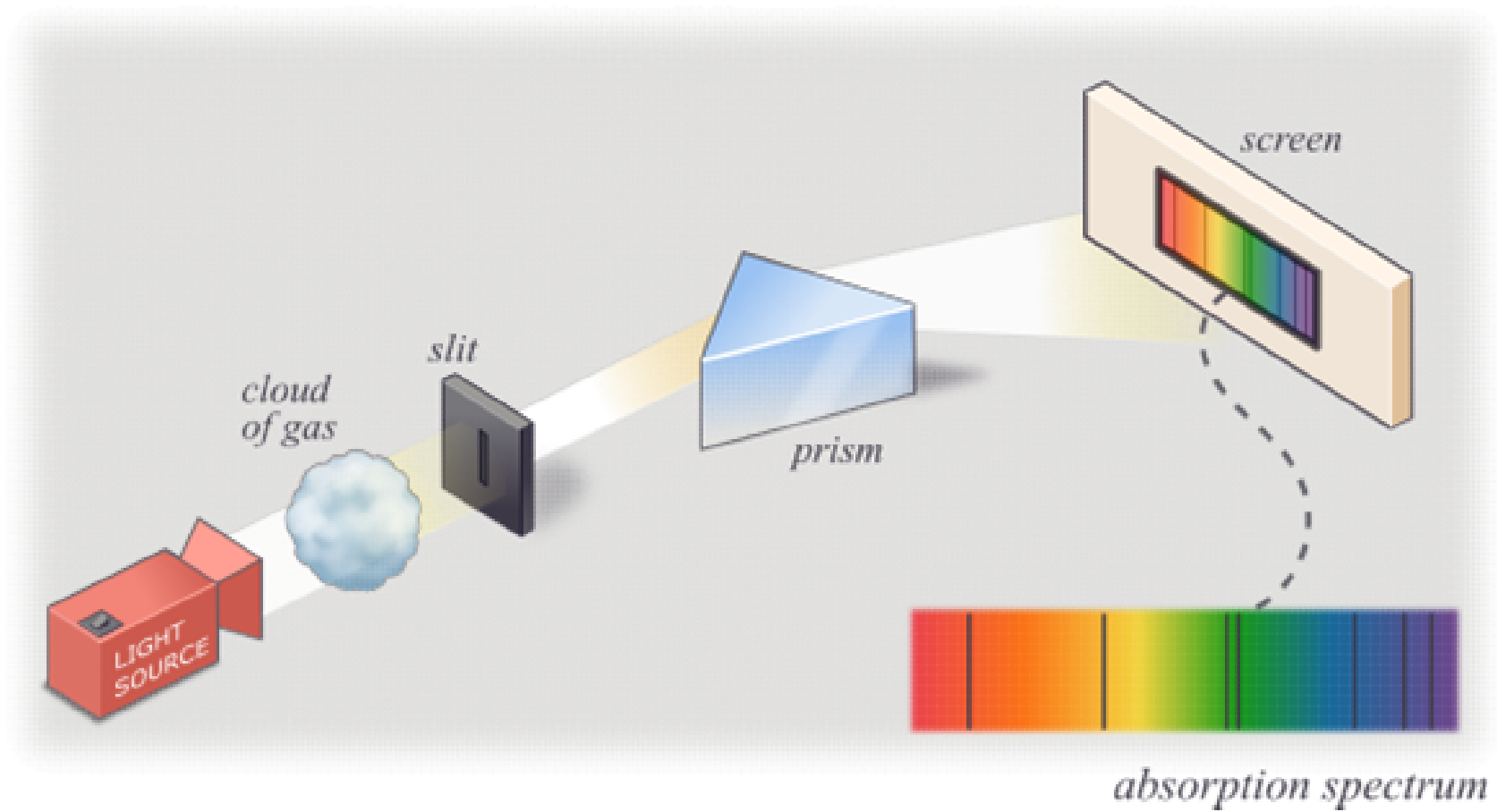


电子能级差

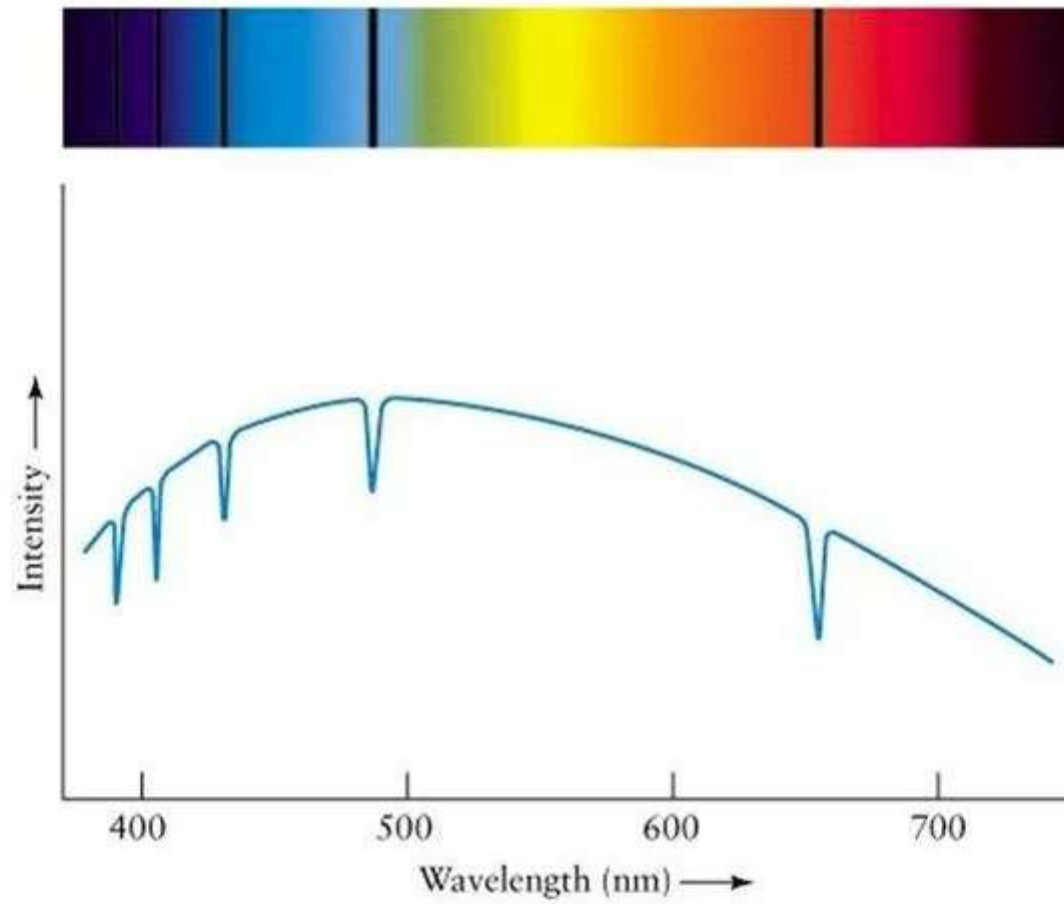


原子轨道能量

# 原子吸收光谱



# 氢原子吸收光谱



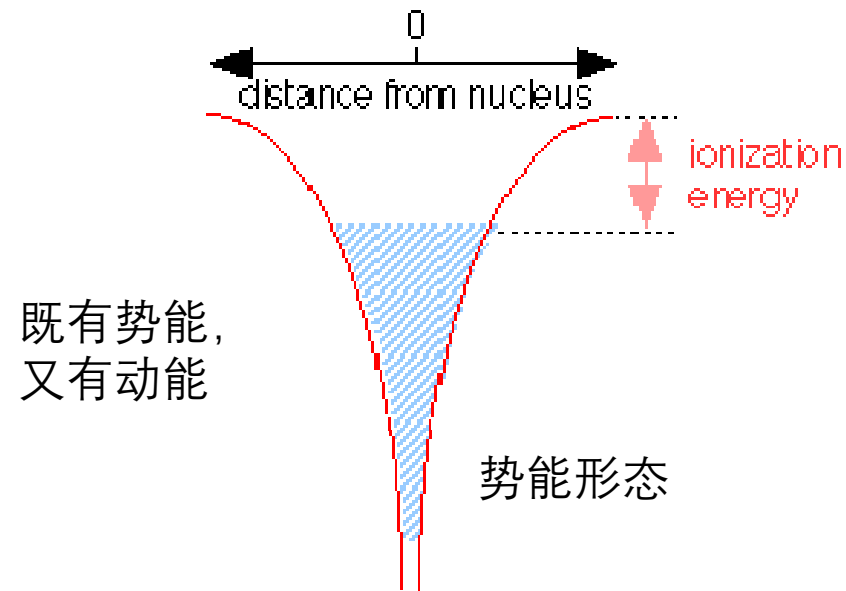
# 小结：氢原子中的电子

- 氢原子中电子状态
  - 库仑势、束缚态
  - 量子数 ( $n, l, m, s, m_s$ ) 标记状态：原子轨道
  - $1s$ 、 $2s$ 、 $2p(2p_x, 2p_y, 2p_z)$ 、 $3s$ 、 $3p(3p_x, 3p_y, 3p_z)$ 、 $3d(3d_{xy}, 3d_{yz}, 3d_{zx}, 3d_{x^2-y^2}, 3d_{z^2})$ 、 $4s$ 、...
  - 电子能级、原子大小
- 氢原子中电子和电磁场的相互作用
  - 电子-光子作用
  - 发射光谱和吸收光谱

# 其它（非氢）原子中的电子

原子核产生库伦势，电子落入势场中

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi + V\psi = i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} \quad V = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad ?$$



# 其它（非氢）原子中的电子

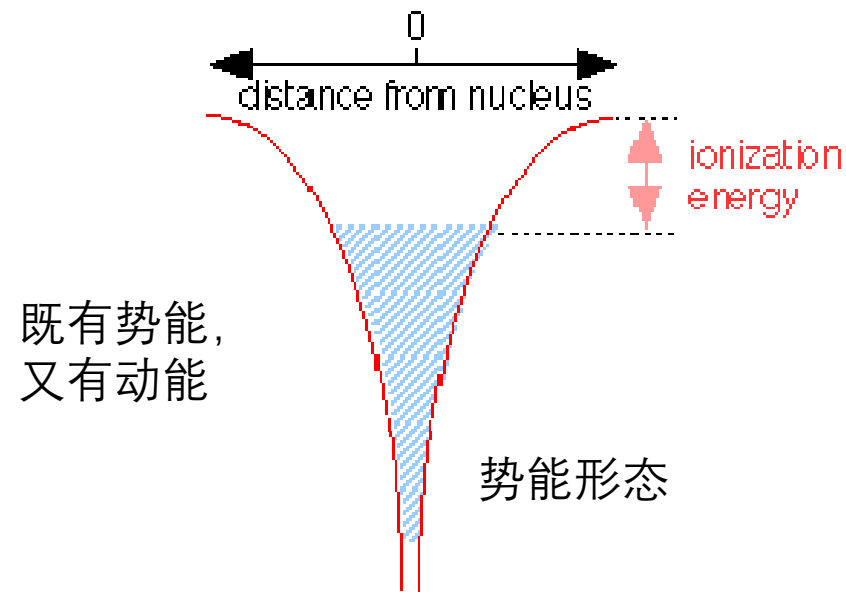
原子核产生库伦势，电子落入势场中

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi + V\psi = i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} \quad V = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{r}-\mathbf{r}_1|} + \dots$$

原子核

电子1

其它电子

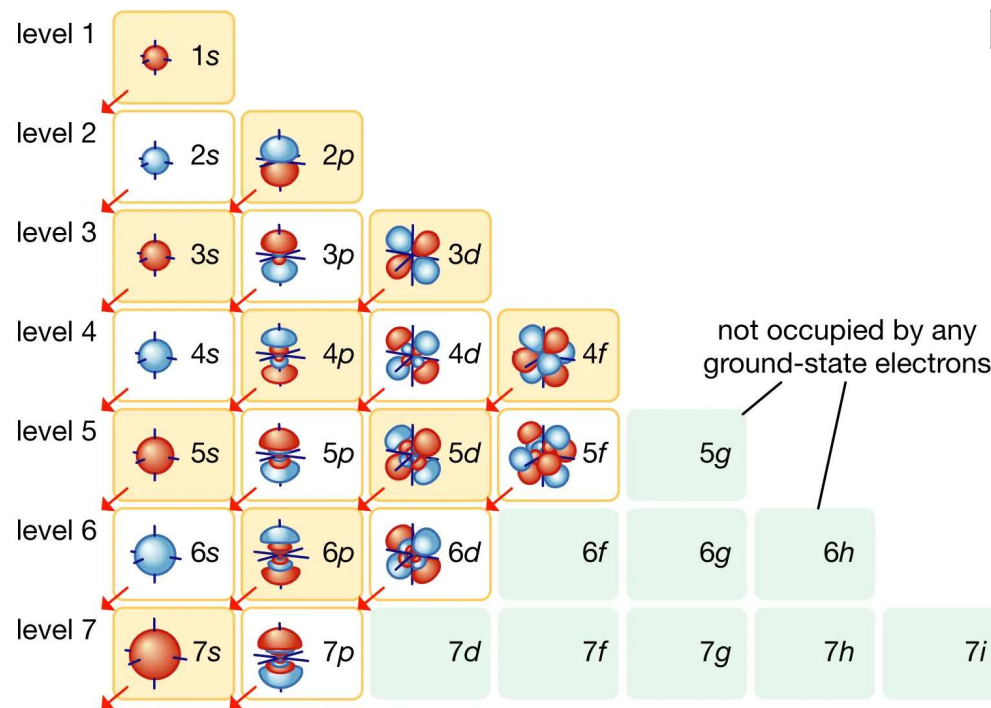


# 其它（非氢）原子中的电子

- 复杂，薛定谔方程无精确解
- 但原子轨道仍和氢原子相似，可用量子数 ( $n, l, m, m_s$ ) 标记
- 区别：轨道能量和 $n$ 、 $l$ 同时有关

# 其它（非氢）原子中的电子

- 复杂，薛定谔方程无精确解
- 但原子轨道仍和氢原子相似



区别：轨道能量和n、l同时有关

$1s <$   
 $2s < 2p <$   
 $3s < 3p <$   
 $4s < 3d < 4p <$   
 $5s < 4d < 5p <$   
 $6s < 4f < 5d < 6p <$   
 $7s < 5f < 6d < \dots$



# 泡利不相容原理

- 电子自旋 $1/2$ ，为费米子，满足泡利不相容原理
  - 任意两个电子波函数必须交换反对称

电子1波函数  $\psi_1(r_1)$       电子2波函数  $\psi_2(r_2)$

总波函数必须为  $\psi_{12}(r_1, r_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_1(r_1) \psi_2(r_2) - \psi_2(r_1) \psi_1(r_2)$

将 $r_1$ 、 $r_2$ 交换后得到  $\psi_{12}(r_2, r_1) = \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_1(r_2) \psi_2(r_1) - \psi_2(r_2) \psi_1(r_1)$   
 $= -\psi_{12}(r_1, r_2)$     负号=“反对称”

- 特例：不能有两个波函数（即  $n \ l \ m \ s \ m_s$ ）完全一样的电子

如有，总波函数为  $\psi_{12}(r_1, r_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \psi(r_1) \psi(r_2) - \psi(r_1) \psi(r_2) = 0$

等于什么都没有

# 其它（非氢）原子中的电子

- 轨道能量和n、l同时有关
- 电子通常处于能量最低的状态（基态）
- 不能有两个波函数完全一样的电子

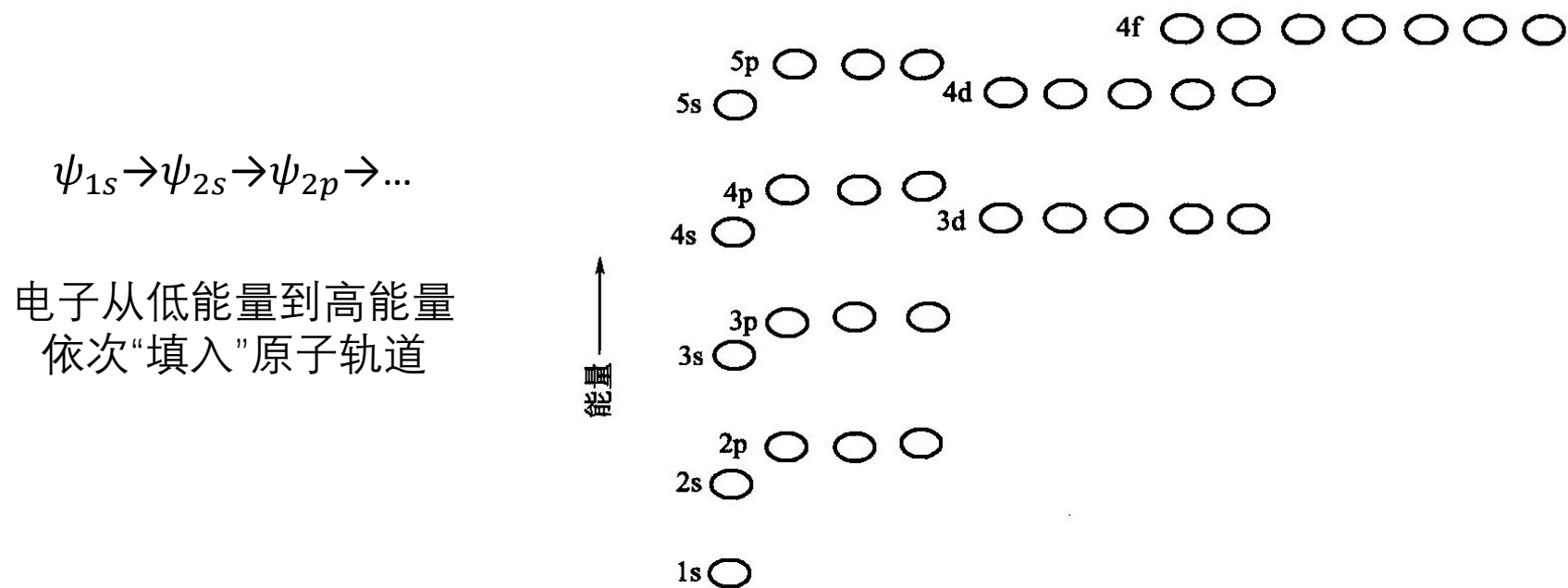


图 2-13 原子的电子能级示意

# 其它（非氢）原子中的电子

- 电子自旋在任意方向上的分量有 $+1/2$  ( $\uparrow$ ) 和 $-1/2$  ( $\downarrow$ ) 两个取值

$\psi_{1s}(\uparrow)$ 和 $\psi_{1s}(\downarrow)$ 不同

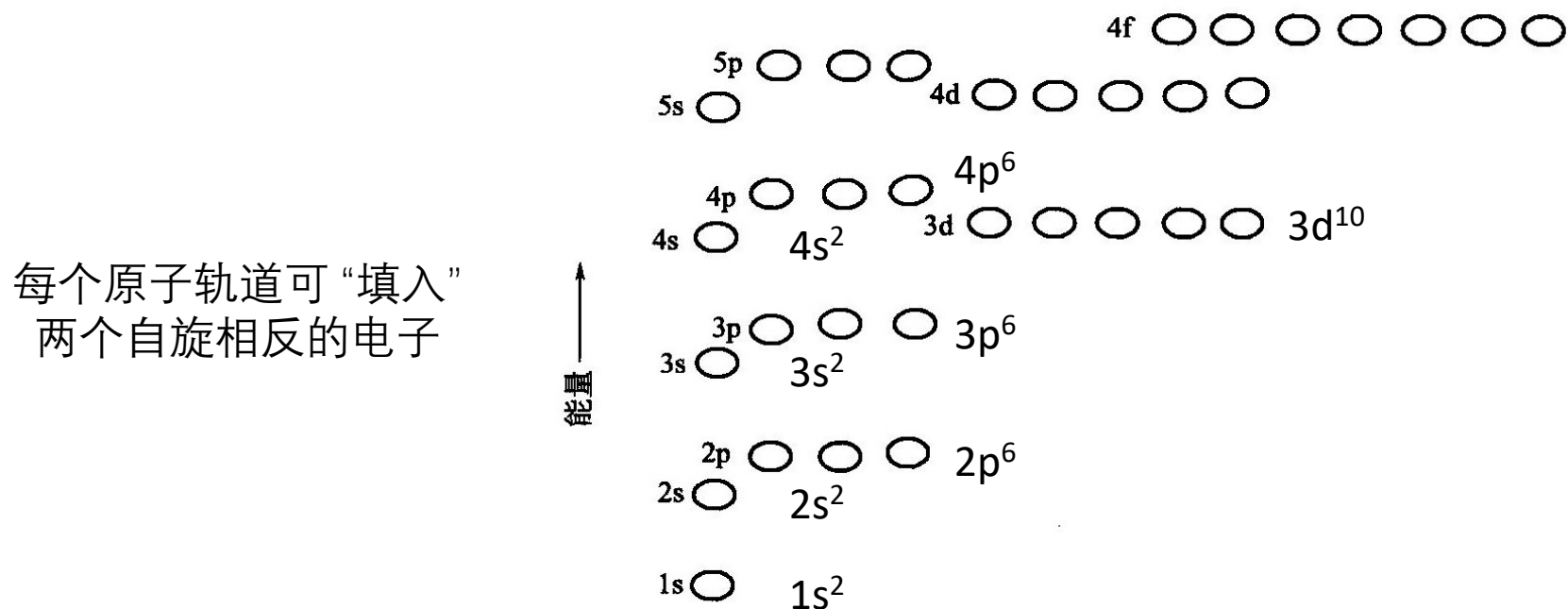


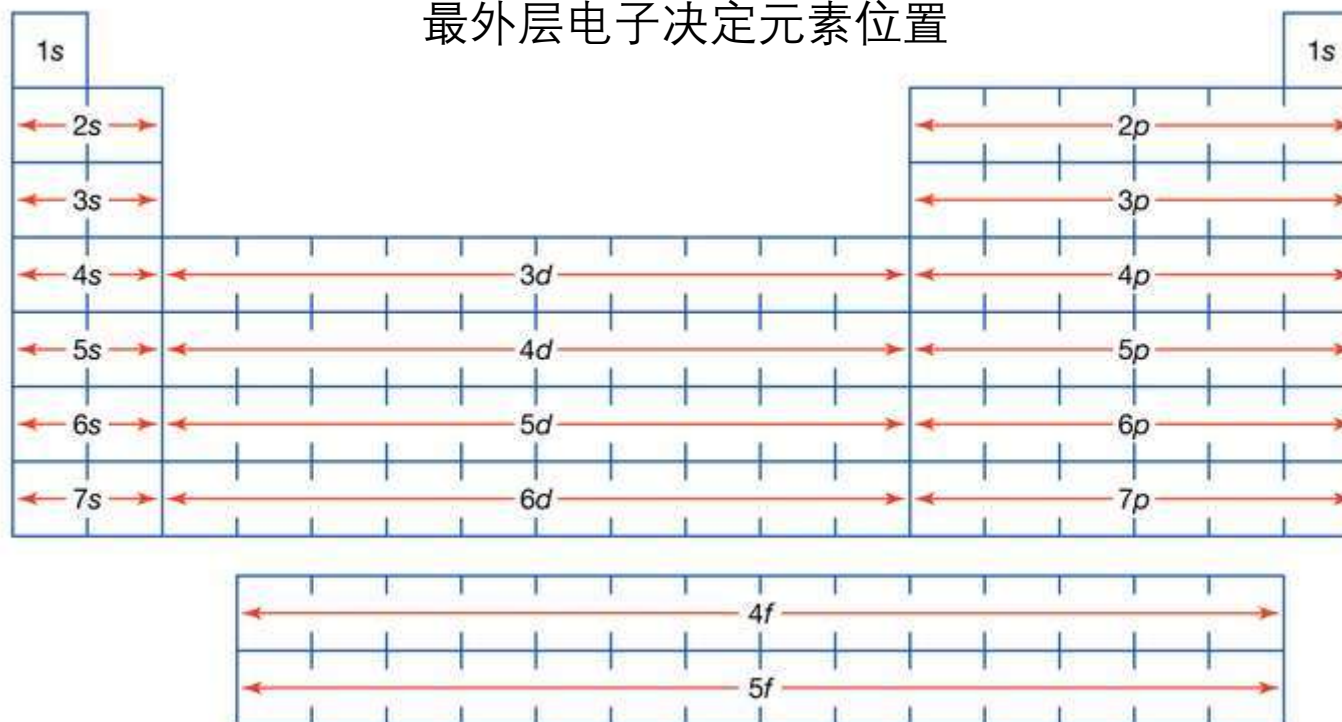
图 2-13 原子的电子能级示意

# 元素周期表

按电子数排序

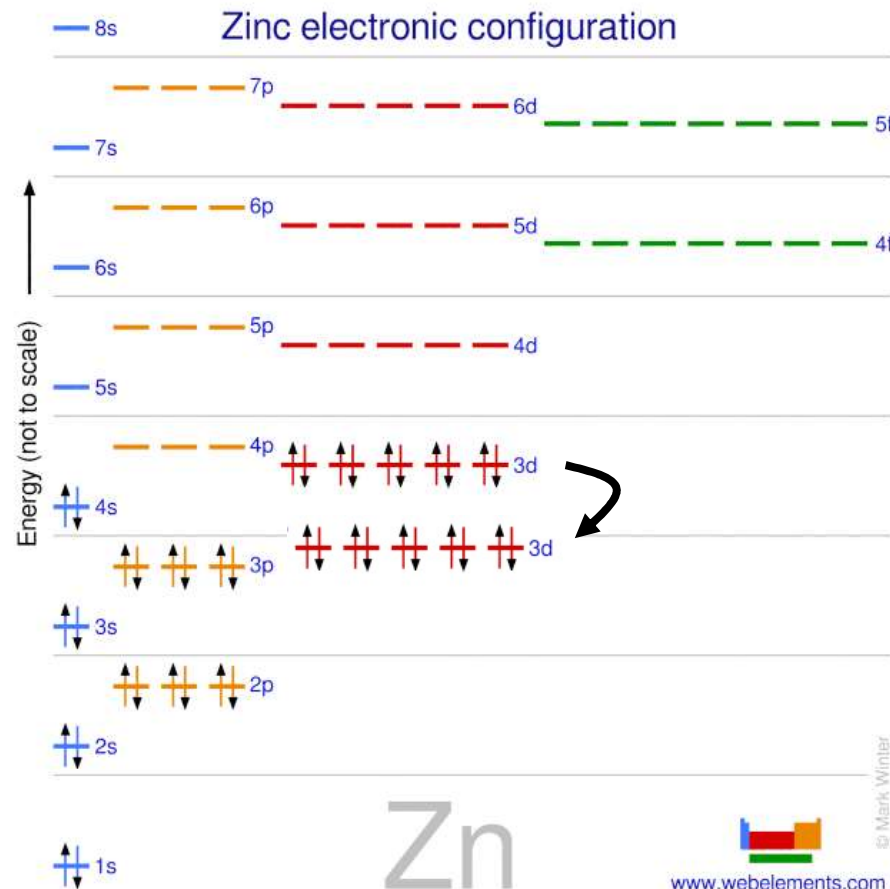
Periodic table of the elements showing the valence shells

最外层电子决定元素位置



The Periodic Table of Elements																																																																																																																																																																																
1		2		3		4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18																																																																																																																																																												
1	1	2	3	4	<div> <div>Atomic Number</div> <div>Valence</div> <div>Symbol</div> <div>Element Name</div> <div>Atomic Mass (u)</div> </div>		<table> <tr><td>Alkali metals</td><td>Lanthanides</td></tr> <tr><td>Alkaline earth metals</td><td>Actinides</td></tr> <tr><td>Transition metals</td><td>Nonmetals</td></tr> <tr><td>Post-transition metals</td><td>Halogens</td></tr> <tr><td>Metalloid</td><td>Noble gases</td></tr> </table>		Alkali metals	Lanthanides	Alkaline earth metals	Actinides	Transition metals	Nonmetals	Post-transition metals	Halogens	Metalloid	Noble gases	$ns^2$		$ns^2np^1$		$ns^2np^2$		$ns^2np^3$		$ns^2np^4$		$ns^2np^5$		$ns^2np^6$		$ns^2np^7$		$ns^2np^8$		$ns^2np^9$		$ns^2np^{10}$		$ns^2np^{11}$		$ns^2np^{12}$		$ns^2np^{13}$		$ns^2np^{14}$		$ns^2np^{15}$		$ns^2np^{16}$		$ns^2np^{17}$		$ns^2np^{18}$		$ns^2np^{19}$		$ns^2np^{20}$		$ns^2np^{21}$		$ns^2np^{22}$		$ns^2np^{23}$		$ns^2np^{24}$		$ns^2np^{25}$		$ns^2np^{26}$		$ns^2np^{27}$		$ns^2np^{28}$		$ns^2np^{29}$		$ns^2np^{30}$		$ns^2np^{31}$		$ns^2np^{32}$		$ns^2np^{33}$		$ns^2np^{34}$		$ns^2np^{35}$		$ns^2np^{36}$		$ns^2np^{37}$		$ns^2np^{38}$		$ns^2np^{39}$		$ns^2np^{40}$		$ns^2np^{41}$		$ns^2np^{42}$		$ns^2np^{43}$		$ns^2np^{44}$		$ns^2np^{45}$		$ns^2np^{46}$		$ns^2np^{47}$		$ns^2np^{48}$		$ns^2np^{49}$		$ns^2np^{50}$		$ns^2np^{51}$		$ns^2np^{52}$		$ns^2np^{53}$		$ns^2np^{54}$		$ns^2np^{55}$		$ns^2np^{56}$		$ns^2np^{57}$		$ns^2np^{58}$		$ns^2np^{59}$		$ns^2np^{60}$		$ns^2np^{61}$		$ns^2np^{62}$		$ns^2np^{63}$		$ns^2np^{64}$		$ns^2np^{65}$		$ns^2np^{66}$		$ns^2np^{67}$		$ns^2np^{68}$		$ns^2np^{69}$		$ns^2np^{70}$		$ns^2np^{71}$		$ns^2np^{72}$		$ns^2np^{73}$		$ns^2np^{74}$		$ns^2np^{75}$		$ns^2np^{76}$		$ns^2np^{77}$		$ns^2np^{78}$	
Alkali metals	Lanthanides																																																																																																																																																																															
Alkaline earth metals	Actinides																																																																																																																																																																															
Transition metals	Nonmetals																																																																																																																																																																															
Post-transition metals	Halogens																																																																																																																																																																															
Metalloid	Noble gases																																																																																																																																																																															

# d轨道填入电子后能量降低



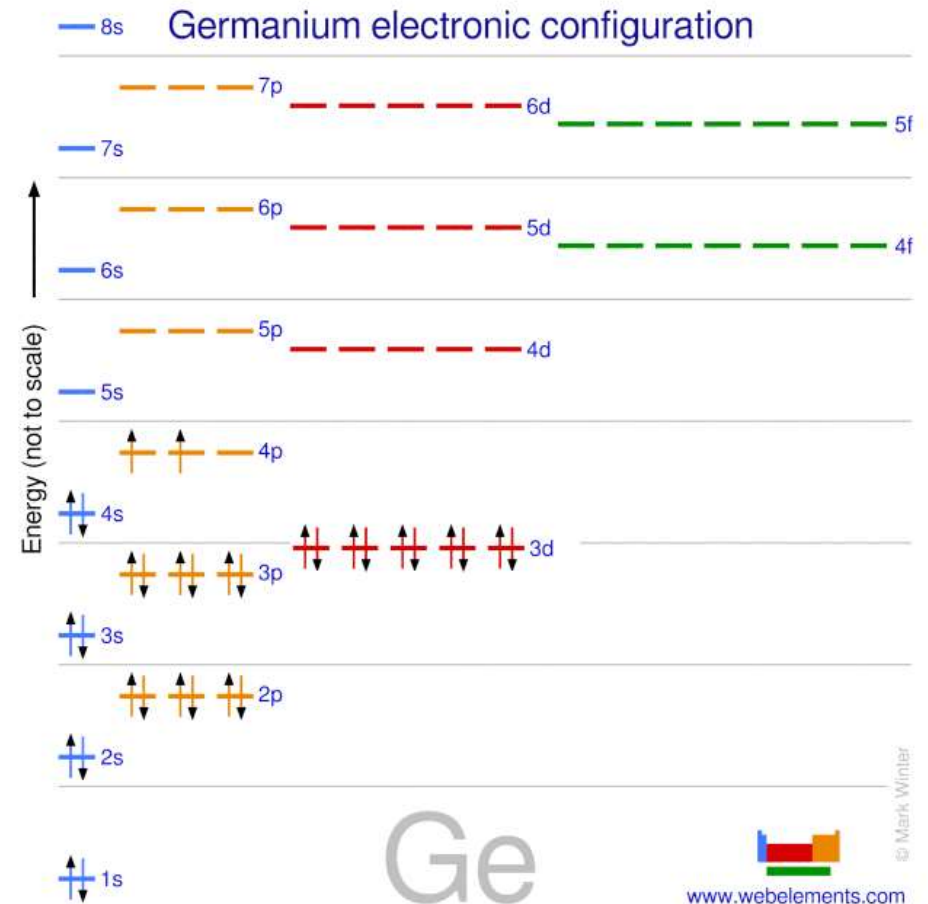
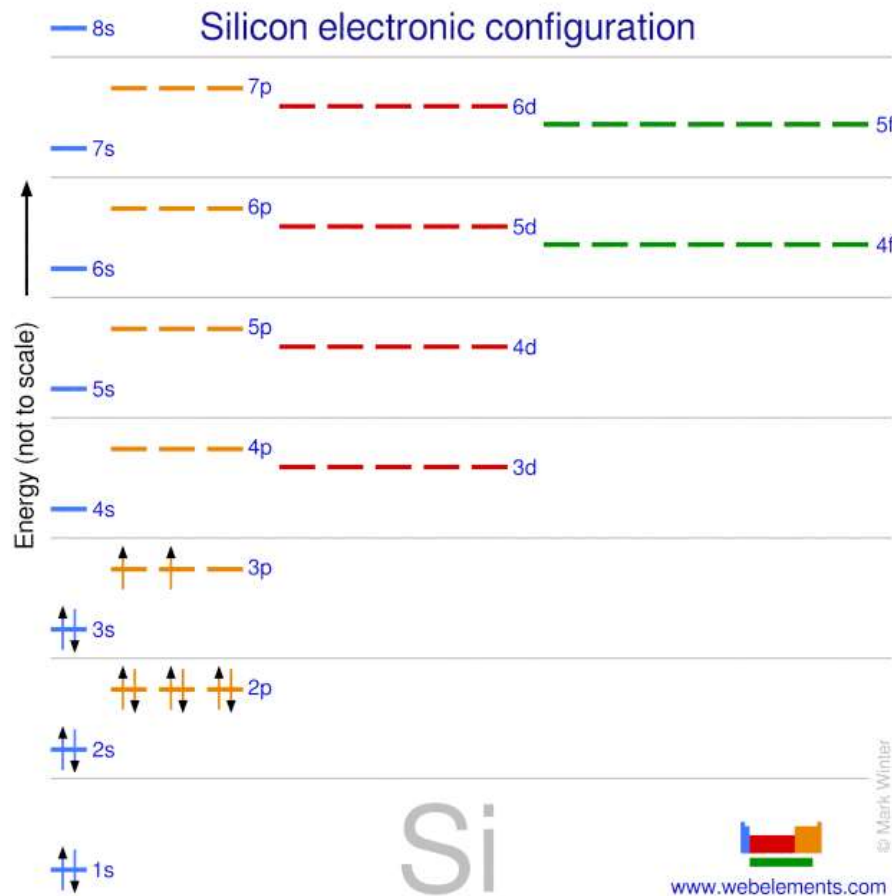
d、f轨道在填入电子后  
能量会降低

填入就降低，无需填满

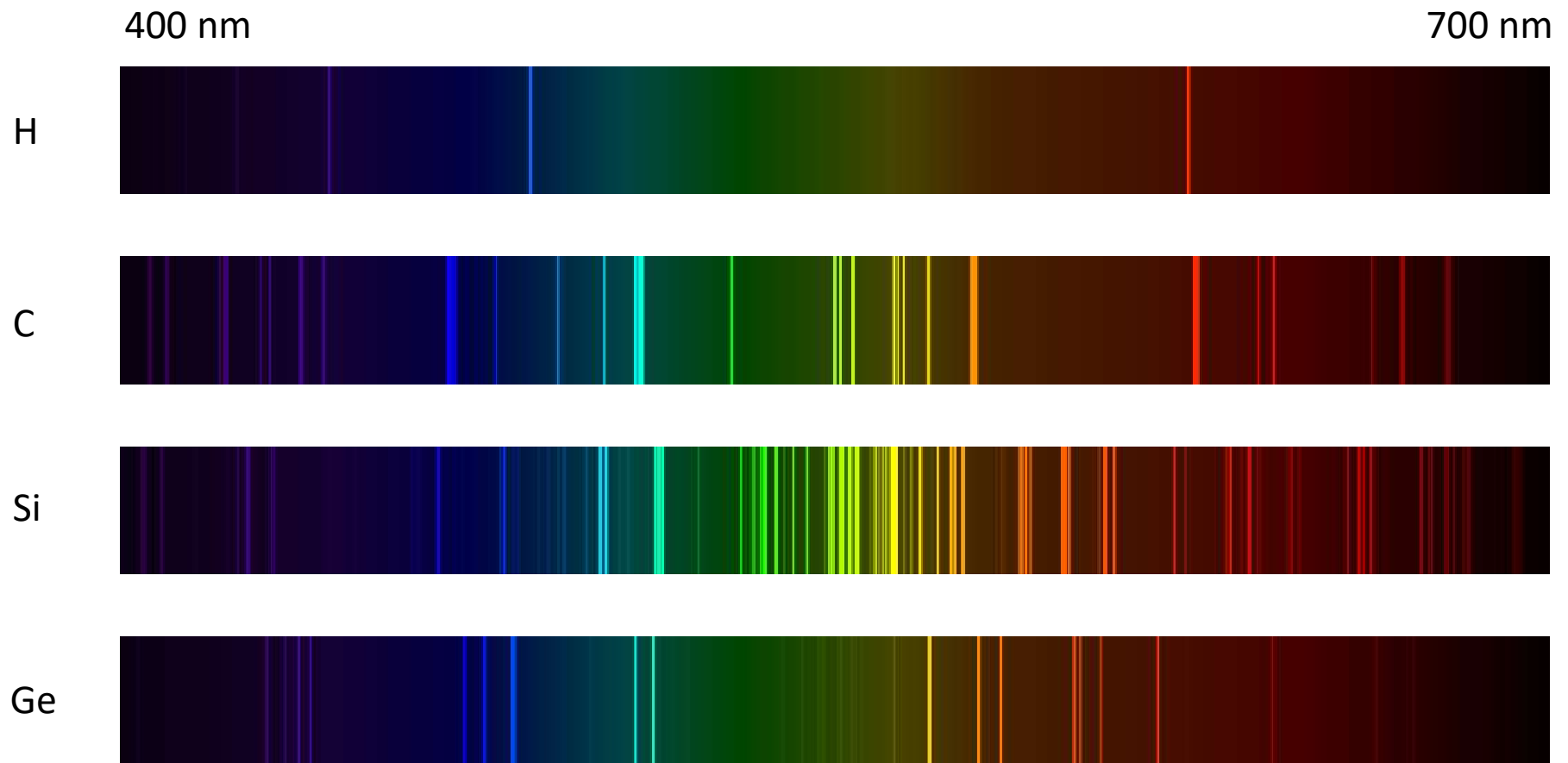
# 半导体材料中的常见元素

Si: 14个电子;  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$

Ge: 32个电子;  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^2$



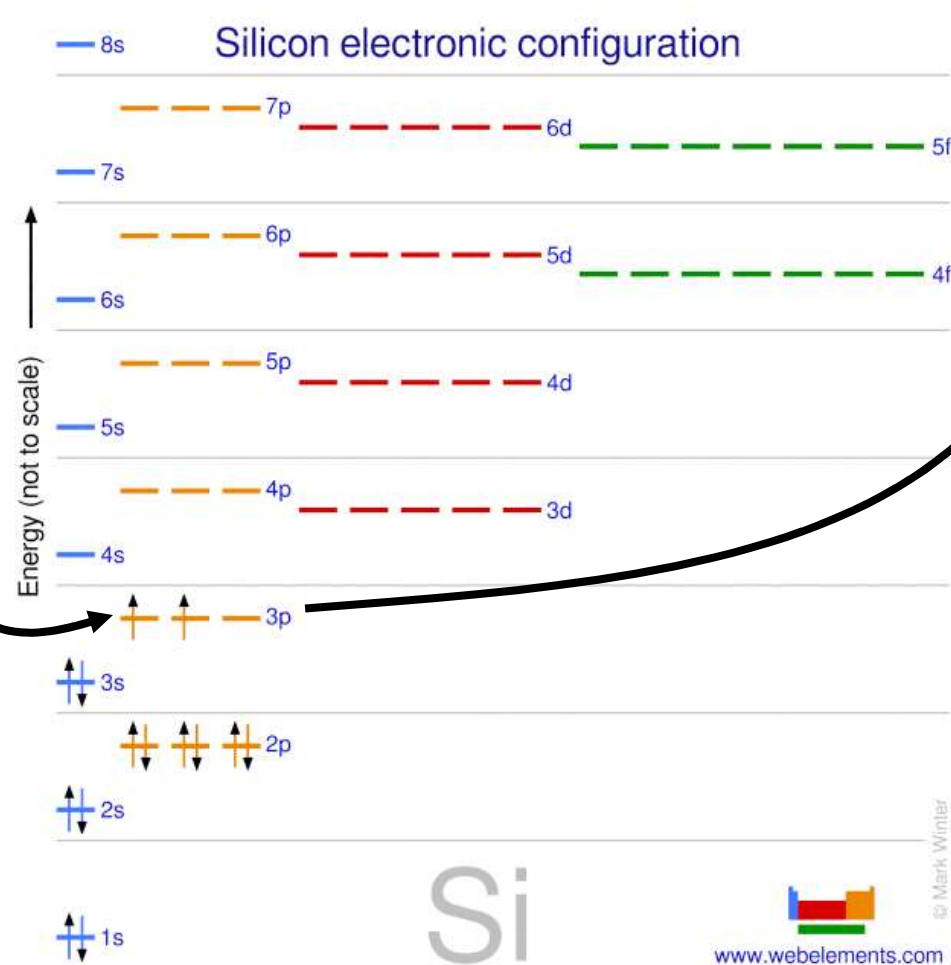
# 原子光谱





# 电离能和电子亲和能

放入一个电子  
到基态放出的  
能量：电子亲和能



从基态拉出一个电子到外界  
(真空能级)  
需要的能量：  
电离能

# 电负性表

Pauling参考了元素的电子亲和能/电离能，编制了电负性表

Group (vertical)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Period (horizontal)																		
1	H 2.20																	He
2	Li 0.98	Be 1.57											B 2.04	C 2.55	N 3.04	O 3.44	F 3.98	Ne
3	Na 0.93	Mg 1.31											Al 1.61	Si 1.90	P 2.19	S 2.58	Cl 3.16	Ar
4	K 0.82	Ca 1.00	Sc 1.36	Ti 1.54	V 1.63	Cr 1.66	Mn 1.55	Fe 1.83	Co 1.88	Ni 1.91	Cu 1.90	Zn 1.65	Ga 1.81	Ge 2.01	As 2.18	Se 2.55	Br 2.96	Kr 3.00
5	Rb 0.82	Sr 0.95	Y 1.22	Zr 1.33	Nb 1.6	Mo 2.16	Tc 1.9	Ru 2.2	Rh 2.28	Pd 2.20	Ag 1.93	Cd 1.69	In 1.78	Sn 1.96	Sb 2.05	Te 2.1	I 2.66	Xe 2.60
6	Cs 0.79	Ba 0.89	*	Hf 1.3	Ta 1.5	W 2.36	Re 1.9	Os 2.2	Ir 2.20	Pt 2.28	Au 2.54	Hg 2.00	Tl 1.62	Pb 2.33	Bi 2.02	Po 2.0	At 2.2	Rn 2.2
7	Fr 0.7	Ra 0.9	**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Uub	Uut	Uuq	Uup	Uuh	Uus	Uuo
Lanthanides	*	La 1.1	Ce 1.12	Pr 1.13	Nd 1.14	Pm 1.13	Sm 1.17	Eu 1.2	Gd 1.2	Tb 1.1	Dy 1.22	Ho 1.23	Er 1.24	Tm 1.25	Yb 1.1	Lu 1.27		
Actinides	**	Ac 1.1	Th 1.3	Pa 1.5	U 1.38	Np 1.36	Pu 1.28	Am 1.13	Cm 1.28	Bk 1.3	Cf 1.3	Es 1.3	Fm 1.3	Md 1.3	No 1.3	Lr 1.291		

Periodic table of electronegativity using the Pauling scale