

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。

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

$$U(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$



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。

$$U(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

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

由 $x = r \sin \theta \cos \varphi$ $y = r \sin \theta \sin \varphi$ $z = r \cos \theta$

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}$$

得
$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} + \frac{r}{2} \frac{\partial \psi}{\partial r} + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} \right] - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \psi = E\psi$$

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

$$\begin{aligned} & \frac{\sin^2 \theta}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2m}{\hbar^2} r^2 \sin^2 \theta \left(E + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \\ & + \frac{1}{\Theta} \sin \theta \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) = - \frac{1}{\Phi} \frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} = m_l^2 \quad \text{只能} \end{aligned}$$

在分离变量 (r, θ)

分别得到三个独立变量的方程，再根据波函数的物理条件，自然得到三个量子数。

氢原子中电子的状态由**3**个量子数决定



主量子数:

$$\underline{n = 1, 2, 3, 4, 5, \dots}$$

轨道量子数:

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

n 个

轨道磁量子数:

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

$2l+1$ 个

一 主量子数 n



主量子数决定电子（也就是整个氢原子的）能量

$$\begin{aligned} E_n &= -\frac{m_e e^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2} \frac{1}{n^2} && \text{电子的质量} \\ &= -\frac{e^4}{2(4\pi\epsilon_0) a_0} \frac{1}{n^2} && m_e \\ & && \underline{n = 1, 2, 3, \dots} \\ &= \frac{1}{n^2} E_1 = -13.6 \frac{1}{n^2} (eV) \end{aligned}$$

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

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2} = 0.0529nm$$

$n = 1$ 的状态叫氢原子的基态

$$E_1 = -\frac{e^4}{2(4\pi\epsilon_0)a_0} = -13.6(eV)$$

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 $E_1 = 13.6(eV)$



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。

$$h\nu = E_h - E_l$$



如：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。
说明能级的存在

二 轨道量子数 l



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

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

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

n 个 与波尔理论的差异? $L = n\hbar$

轨道角动量的数值也是量子化的



三 轨道磁量子数 m_l

轨道磁量子数，
决定电子轨道角动量在空间某一方向的投影。

$$L_z = m_l \hbar$$

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

$$2l+1 \text{ 个}$$

此投影值的量子化，
意味着电子的轨道角动量的指向是量子化的。
因此这一现象叫空间量子化。



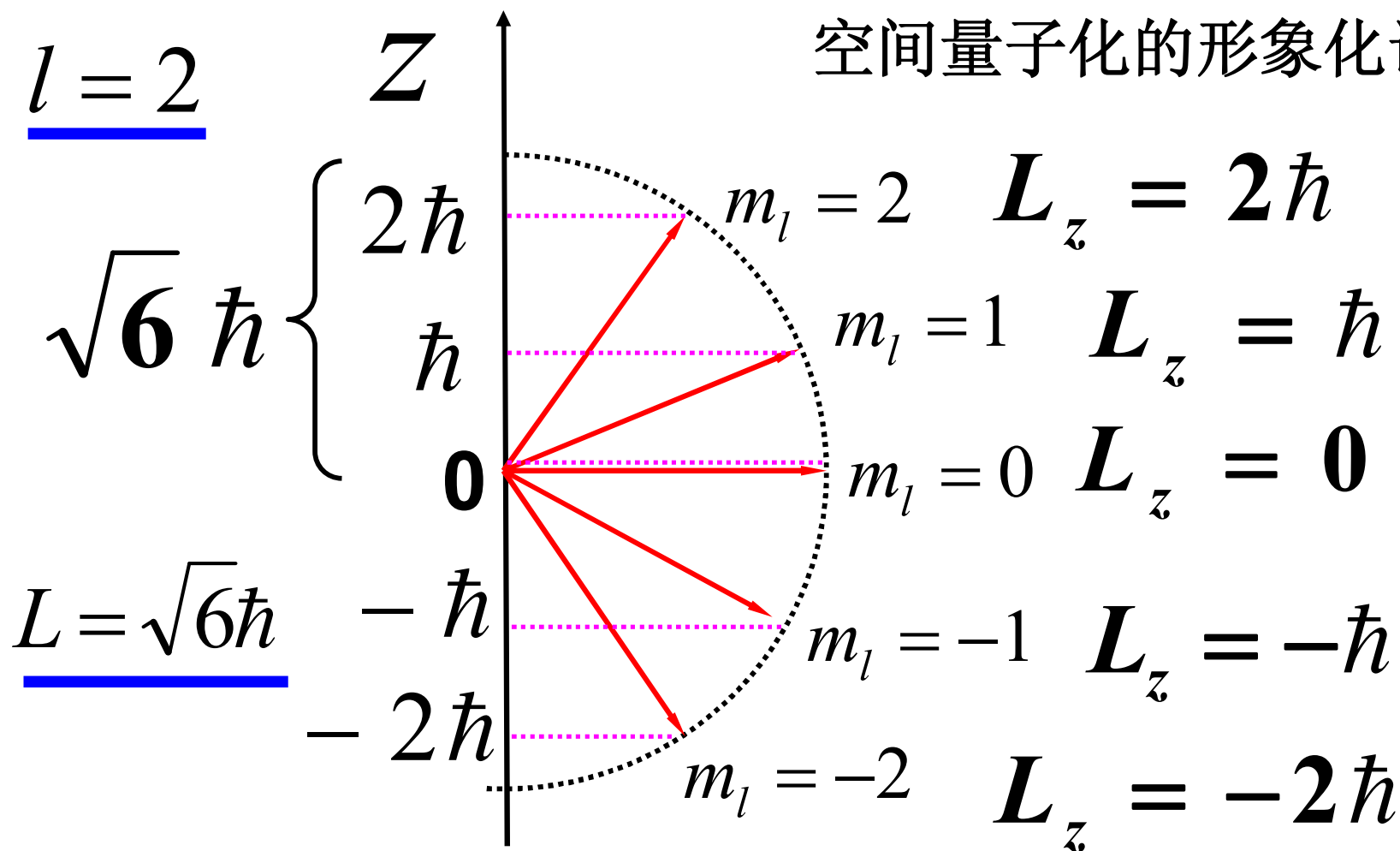
在通常情况下，自由空间是各向同性的，
空间方向（ Z 轴）可以取任意方向，
这一量子数没有什么实际意义。

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 所以叫做磁量子数的原因

空间量子化的形象化说明



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} 。

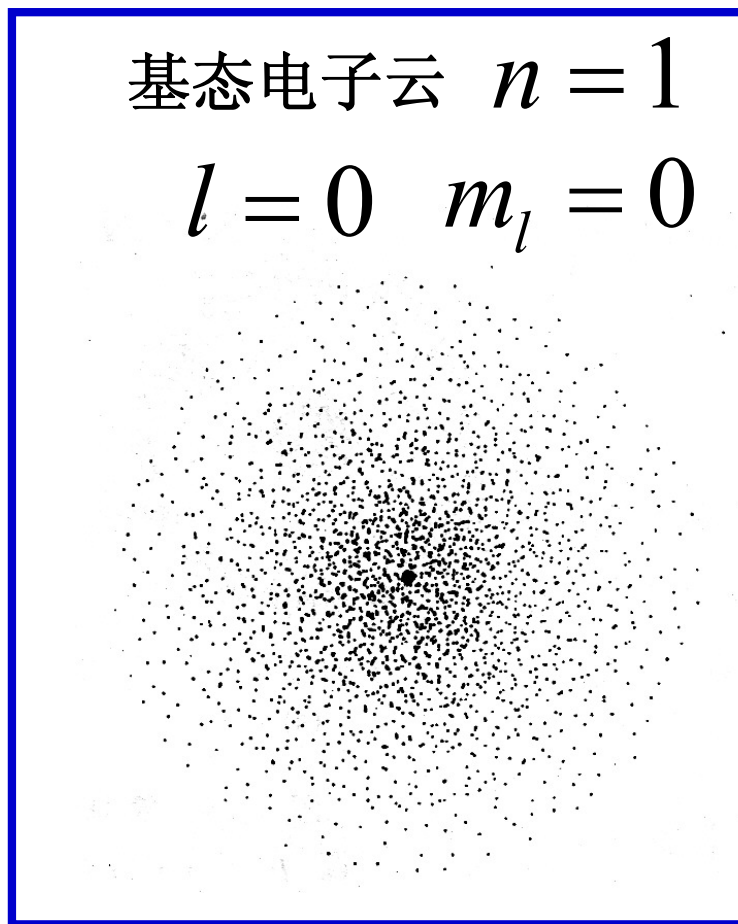
基态 波函数:

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

电子概率密度分布:

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

基态电子云 $n = 1$
 $l = 0 \quad m_l = 0$

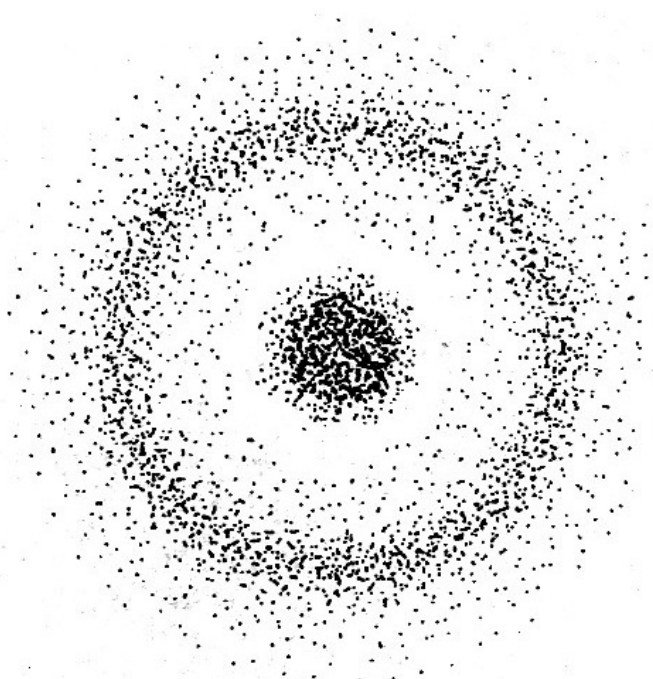


第一激发态 $n = 2$



$$l = 0$$

$$m_l = 0$$

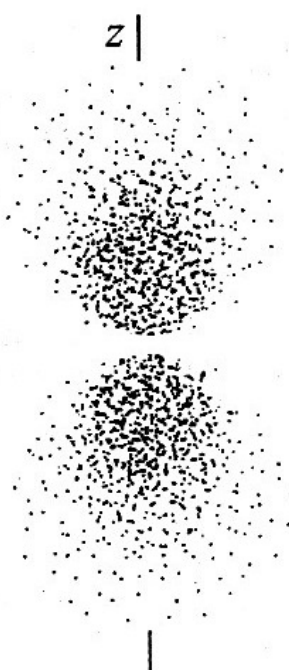


(a)

具有球对称性

$$l = 1$$

$$m_l = 0$$

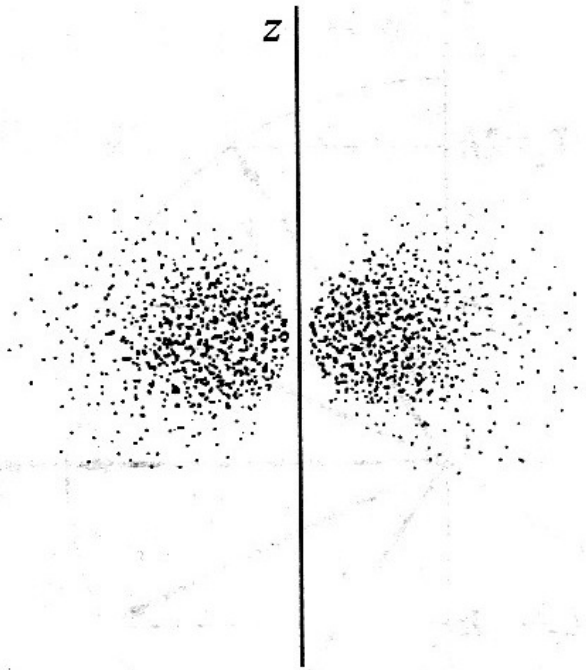


(b)

具有对 z 轴的轴对称性

$$l = 1$$

$$m_l = \pm 1$$



(c)

$$\underline{n = 2 \quad l = 1}$$

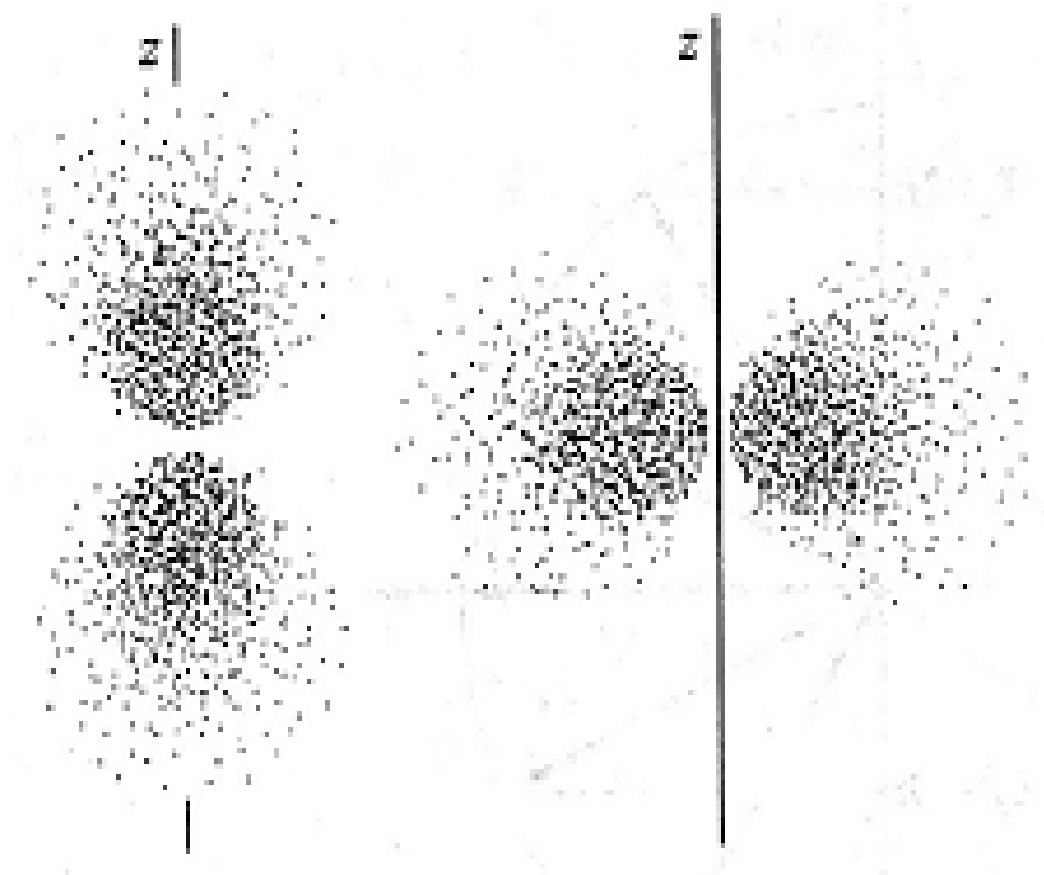


$$m_l = 0$$

$$m_l = \pm 1$$

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，
也具有球对称性。





一般地说, l 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。

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

的支壳层分别依次命名为

$$\underline{s, p, d, f, g, \dots}$$



氢原子的能量只与主量子数 n 有关，
 n 相同而 l 和 m_l 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。

$n = 1, 2, 3, 4, \dots$ 的壳层分别依次命名为

K, L, M, N, \dots



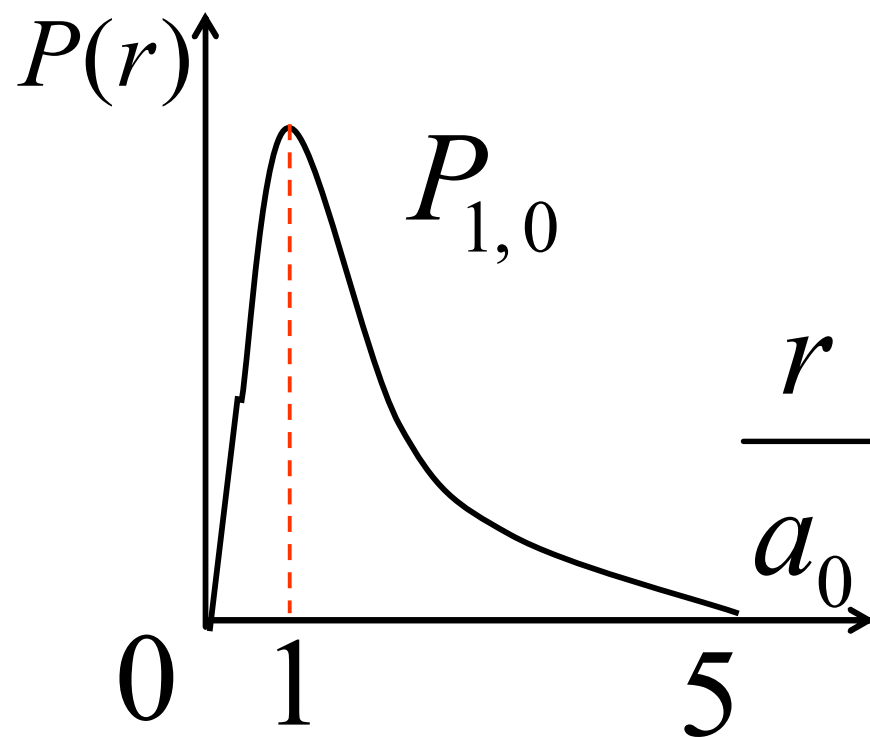
径向概率密度 $P(r)$:

在半径为 r 到 $r + dr$ 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 $n = 1, l = 0$



$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{\mu e^2}$$
$$\approx 0.05\text{nm}$$

— 玻尔半径

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

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,

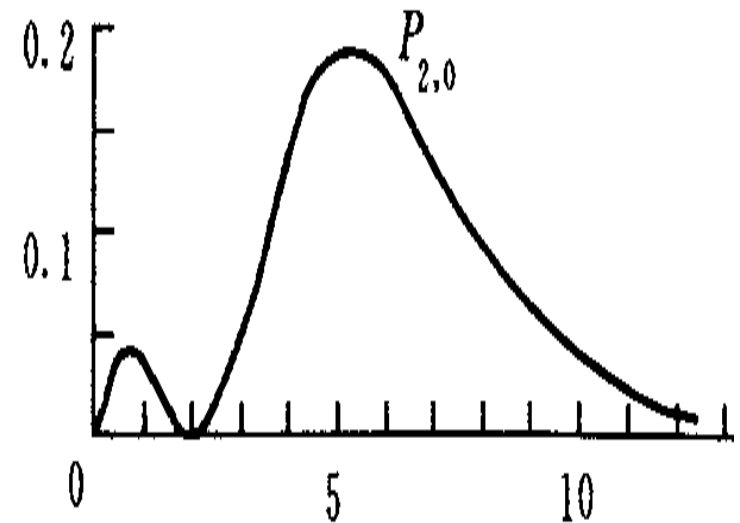
对于主量子数为 n

而轨道量子数 $l = n - 1$ 的状态,

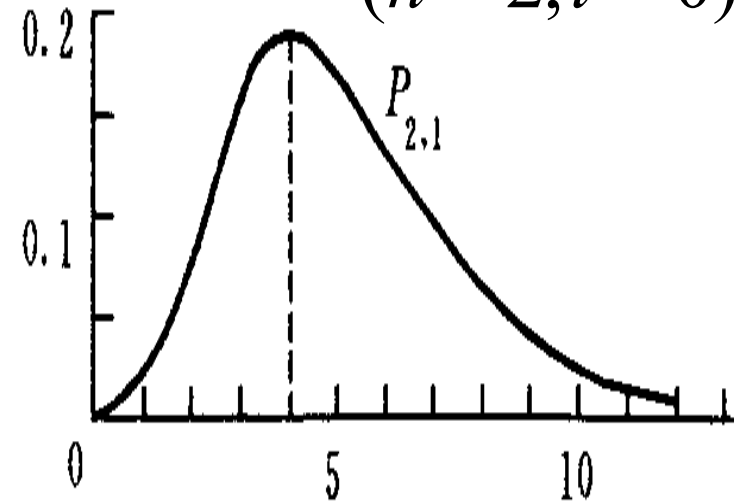
其电子的径向概率密度

分布只有一个极大值,

出现在 $r_n = n^2 a_0$ 处。



$(n = 2, l = 0)$



$(n = 2, l = 1)$ r/a_0

量子数小结



(1) 主量子数

$n = 1, 2, 3, \dots$ 决定能量

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

(2) 轨道角量子数

$l = 0, 1, 2, \dots, (n - 1),$ 决定角动量的大小

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

(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

$$L_z = m_l \hbar$$