

第二章

固体材料中的电子态

课程要求

1. 理解、掌握电子的波动性及其应用
 2. 全面理解并掌握原子的内层电子状态
 3. 了解并掌握固体原子的外层电子状态、特征和描述方法
 4. 了解固体材料电子状态的一些实际应用
 5. 了解量子力学理论体系的基本思想(A班)
了解电子态的基本理论依据(B班)
- 具体内容要点——第二章总结

课程引言

必要性

材料—性能—结构与组织—
成分与工艺

材料性能的某些方面(电、
磁、光、热等方面的性能)

以材料中的电子态为内在依
据

例1：材料的导电性—材料、
电导率、电子态(外层电子)

例2：孤立原子的电子态(固
体中的内层电子)—四个量
子数的描述方法

课程内容框架

1. 固体电子态理论结论在材
料学科中的一些实际应用
2. 原子的内层电子状态
3. 固体中外层电子状态
4. 电子的波动性及其应用
5. 量子力学理论体系的基本
思想

各类材料的电导率 与载流子

材料类	超导体	导体	半导体	绝缘体
($\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$)	10^{15}	$10^7 \sim 10^5$	$10^5 \sim 10^{-5}$	$10^{-9} \sim 10^{-18}$
载流子	电子对	自由电子	电子、空穴	电子和/或离子

电导率：
$$\sigma = \frac{1}{\rho} (\Omega^{-1}\text{m}^{-1})$$

例(室温下)：

- 金属 Ag — Cu — Al — Fe — ；
- 纯 Si — 掺杂1ppm的As、P、B、Al后(代位)，提高1 000 000倍；
- PE —， PP —， 酚醛树脂(电木)—，
- SiO_2 —， 石英 —

§ 2.1 量子力学基础 - 原理I

一、 de Broglie假设

1. De Broglie假设(1924)

自由粒子 (E 、 \mathbf{p})
= 平面波 (ν 、 λ)

其中：

$$E = h\nu = \hbar\omega$$

$$\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$$

$$\mathbf{k} = 2\pi\mathbf{n}_0 / \lambda$$

波矢 \mathbf{k} ： \mathbf{n}_0 为粒子波传播方向上的单位矢量，也就是粒子运动的方向上的单位矢量

2. 电子的波动性

- 波函数

$$\begin{aligned}\Psi(\mathbf{r}, t) &= A \exp[-i(\omega t - \mathbf{r} \cdot \mathbf{k})] \\ &= A \exp[-i(\varepsilon t - \mathbf{r} \cdot \mathbf{p})/\hbar]\end{aligned}$$

- 物质几率波
- 微观粒子的衍射现象
- 电子的波长

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2m_0eU}} = \frac{1.225\text{nm}}{\sqrt{U}}$$

- 100V加速的电子波长为0.1225nm，进行晶体衍射
- TEM中电子需相对论修正

电子的波动性

晶体结构的电子衍射分析

- 历史上，Ni单晶电子衍射证实电子的波动性，获NP(1927)
- 今天普遍应用—
TEM中，相结构分析；
(SEM中也有应用)
- 相关内容，后续课程

§ 2.1 量子力学基础 - 原理I

二、原理I

1. 原理I：微观粒子的状态完全由波函数 $\Psi(\mathbf{r}, t)$ 描述

2. 波函数 $\Psi(\mathbf{r}, t)$ 的物理意义

粒子出现的几率密度

$$P(\mathbf{r}, t) = \Psi^*(\mathbf{r}, t)\Psi(\mathbf{r}, t)$$

3. 波函数 $\Psi(\mathbf{r}, t)$ 的标准条件

- 单值性
- 有界性
- 连续性
- 一阶导函数连续

问题：波函数中包含的微观粒子的信息怎么读取出来？

比如：粒子的动量是什么？能量是多少？

§ 2.1 量子力学基础 - 原理II

一、原理II

1. 原理II：微观粒子的力学量用线性厄密算符表达。

2. 算符(operator)

是运算符号，作用对象是函数，结果得到新的函数

3. 基本力学量的算符

• 位置矢量 \mathbf{r}
$$\hat{\mathbf{r}} = \mathbf{r} = ix + jy + kz$$

• 动量 \mathbf{p}
$$\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla = -i\hbar\left(\mathbf{i}\frac{\partial}{\partial x} + \mathbf{j}\frac{\partial}{\partial y} + \mathbf{k}\frac{\partial}{\partial z}\right)$$

4. 一般力学量 F 的算符

如果 $F = f(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ ，则

$$\hat{F} = f\left(\hat{\mathbf{r}}, \hat{\mathbf{p}}\right)$$

§ 2.1 量子力学基础 - 原理II

例：微观粒子角动量及其分量的算符

轨道角动量： $\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$, $\mathbf{L} = iL_x + jL_y + kL_z$

$$\hat{\mathbf{L}} = \hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}}$$

$$\hat{\mathbf{L}} = i\hat{L}_x + j\hat{L}_y + k\hat{L}_z$$

$$= \mathbf{r} \times (-i\hbar\nabla)$$

$$\hat{\mathbf{r}} = \mathbf{r} = ix + jy + kz$$

$$= (-i\hbar) \begin{vmatrix} \mathbf{i} & \mathbf{j} & \mathbf{k} \\ x & y & z \\ \frac{\partial}{\partial x} & \frac{\partial}{\partial y} & \frac{\partial}{\partial z} \end{vmatrix}$$

$$\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar \left(\mathbf{i} \frac{\partial}{\partial x} + \mathbf{j} \frac{\partial}{\partial y} + \mathbf{k} \frac{\partial}{\partial z} \right)$$

$$\hat{L}_z = -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) = -i\hbar \frac{d}{d\varphi}$$

§ 2.1 量子力学基础 - 原理II

二、力学量算符的本征值问题

例： L_z 的本征值问题

1. 力学量算符的本征方程：

定义：
$$\hat{F} \Psi = q \Psi$$

$$\hat{L}_z \Phi = -i\hbar \frac{d}{d\varphi} \Phi = q \Phi$$

$$\Phi(\varphi) = C \exp(iq\varphi/\hbar)$$

方程中 q 为复常数

单值性要求 $\Phi(\varphi + 2\pi) = \Phi(\varphi)$

$$C \exp(iq\varphi/\hbar) = C \exp(iq\varphi/\hbar) \cdot \exp(i2\pi q/\hbar)$$

2. 本征方程的求解结果

$$\exp(i2\pi q/\hbar) = 1$$

• 本征值(谱)

$$\{ q = m\hbar \}$$

• 本征波函数(系)

$$\left\{ \Phi_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi} \right\}$$

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$$

§ 2.1 量子力学基础 - 原理III

一、原理III

1. 原理III：力学量算符的本征值就是微观粒子的该力学量 F 的可能取值、或其允许取值；与之对应的本征波函数是微观粒子的一种特殊状态——力学量 F 的本征态（第一部分）

例：微观粒子的轨道角动量的 z 分量 L_z

状态波函数

力学量数值

状态符号(量子数)

$$\Phi_2(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i2\varphi}$$

$$L_z = 2\hbar$$

$$m = 2$$

L_z 的允许取值，只能是其本征值谱中的值：

$$L_z \in \{m\hbar\} \quad (m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots)$$

因此， L_z 只能是普朗克常数的整数倍——量子化的

§ 2.1 量子力学基础 - 原理III

一、原理III

2. 原理III (续) : 在已知状态 Ψ 下, 微观粒子的某个力学量 F 取其各本征值的几率 $(P_m = q_m) = |C_m|^2$

其中, 本征值 q_m 对应于本征态 ψ_m ,

而 C_m 是已知状态 Ψ 用 F 的本征波函数系 $\{\psi_m\}$ 进行展开的表达式 $\Psi = \sum_m C_m \psi_m$ 中, 本征态 ψ_m 项的展开系数, 其计算公式为:

$$C_m = \int_{\infty} \psi_m^* \Psi d\tau$$

意义: 将已知状态波函数 Ψ 展开成所关心的力学量 F 的本征波函数的线性加和 — 各本征态函数项的展开系数 (其模的平方) 就代表了该粒子出现在该本征态上的几率。

§ 2.1 量子力学基础 - 原理III

本征值谱类型： (1)分立谱——
(2)连续谱——

2. 原理III(连续谱)：在已知状态 下，微观粒子的某个力学量 F 取某个区间内数值的几率 $P(F = q \sim q + \Delta q) = |C_q|^2 \cdot \Delta q$

本征态 ψ_q 展开系数的计算公式为：
$$C_q = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_q^* \Psi d\tau$$

的 F 本征波函数系 $\{\psi_q\}$ 的表达式为：
$$\Psi = \int_{-\infty}^{\infty} C_q \psi_q d\tau$$

§ 2.1 量子力学基础 - 原理III

二、量子力学描述微观粒子状态的特征

力学量的取值，是以统计形式给出的——平均值，方差

1. 可能取值/允许取值——本征值
2. 取值几率——对应于粒子处于各本征态上的几率
3. 力学量的平均值

对于给定的力学量 F 及微观粒子所处的状态，首先求解 F 的本征方程得可能值；再将已知态函数展开为 F 的本征波函数的线性加和，从而得到处于各本征态上的几率；最后得到力学量 F 在给定状态下的平均值。

F 的平均值的一般计算公式：

$$\langle F \rangle = \int_{\infty} \Psi^* \hat{F} \Psi d\tau$$

§ 2.1 量子力学基础 - 原理III

三、两点说明

(1) 力学量算符为厄密算符——厄密算符特性

- 本征值为实数——保证力学量取值的物理意义
- 本征波函数系具有正交性——函数空间为正交基
- 本征波函数系为完备系——保证任意波函数可线性展开

(2) 波函数的叠加原理

描述微观粒子状态的波函数 满足叠加原理 ，即：

如果 ψ_1 与 ψ_2 都是微观粒子的可能状态，其任意线性组合的波函数 $C_1 \psi_1 + C_2 \psi_2$ ，也一定是微观粒子的允许状态

§ 2.1 量子力学基础 - 角动量问题

一、微观粒子轨道角动量的本征值问题——本征方程
轨道角动量(通过矢量点积避开方向性问题)平方的算符：

直角坐标系
$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left[\left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right)^2 + \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right)^2 + \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)^2 \right]$$

球坐标系
$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \cdot \left[\frac{1}{\sin \theta} \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \cdot \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right]$$

本征方程
$$\hat{L}^2 f(\theta, \varphi) = L^2 f(\theta, \varphi) \quad \text{二元二阶偏微分方程}$$

求解方程，用分离变量法，令
$$f(\theta, \varphi) = \Theta(\theta) \cdot \Phi(\varphi)$$

得到联立

a)
$$\frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} + m^2 \Phi = 0$$

方程组：

b)
$$\frac{1}{\sin \theta} \cdot \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \left(q - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \right) \cdot \Theta = 0$$

§ 2.1 量子力学基础 - 角动量问题

一、微观粒子轨道角动量的本征值问题——求解

a) $\frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} + m^2\Phi = 0$ 其解为 $\left\{ \begin{array}{l} \Phi_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi} \\ L_z \in \{m\hbar\} \quad (m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots) \end{array} \right.$

b) $\frac{1}{\sin\theta} \cdot \frac{d}{d\theta} \left(\sin\theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \left(q - \frac{m^2}{\sin^2\theta} \right) \cdot \Theta = 0$ $L^2 = q\hbar^2$

$x = \cos\theta$ $\Theta(\theta) = g(x)$ 其中 $\left\{ \begin{array}{l} 0 \leq \theta \leq \pi \\ -1 \leq x \leq 1 \end{array} \right.$

$$\frac{d}{dx} \left[(1-x^2) \frac{dg}{dx} \right] + \left(q - \frac{m^2}{1-x^2} \right) g = 0$$

缔合勒让德方程

m 阶 l 次勒让德多项式
在特殊函数中查其具体形式

解函数

$$g(x) = P_l^m(x)$$

其中

$$q = l(l+1)$$

$$L^2 = l(l+1)\hbar^2$$

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

§ 2.1 量子力学基础 - 角动量问题

一、微观粒子轨道角动量的本征值问题——结果

$$P_l(x) = \frac{1}{2^l l!} \cdot \frac{d^l}{dx^l} (x^2 - 1)^l$$

$$f(\theta, \varphi) = \Theta(\theta) \cdot \Phi(\varphi)$$

$$x = \cos \theta$$

$$P_l^m(x) = (1 - x^2)^{m/2} \cdot \frac{d^m}{dx^m} P_l(x)$$

$$\Theta(\theta) = g(x)$$

$$\Theta_{lm}(\theta) = (1 - \cos^2 \theta)^{m/2} \cdot \frac{1}{2^l l!} \cdot \frac{d^{l+m}}{d(\cos \theta)^{l+m}} (\cos^2 \theta - 1)^l$$

$$\boxed{|m| \leq l}$$

结论：

$$L^2 = l(l+1)\hbar^2$$

$$\boxed{l = 0, 1, 2, \dots}$$

$$\boxed{|m| \leq l}$$

$$f(\theta, \varphi) = \Theta(\theta) \cdot \Phi(\varphi) = N_{lm} e^{im\varphi} P_l^m(\cos \theta) = Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad \text{——球谐函数}$$

§ 2.1 量子力学基础 - 角动量问题

一、微观粒子轨道角动量的本征值问题——总结

- 微观粒子的轨道角动量的数值是量子化的： $L^2 = l(l+1)\hbar^2$
- 微观粒子的轨道角动量的z分量也是量子化的： $L_z = m\hbar$
- 微观粒子的轨道角动量的空间取向量子化 $\cos\theta = \frac{L_z}{|L|} = \frac{m}{\sqrt{l(l+1)}}$
- 微观粒子的轨道角动量的矢量表达示意图

§ 2.1 量子力学基础 - 角动量问题

一. 微观粒子的轨道角动量——例子

分析电子处于下面波函数所给状态下轨道角动量的情况。

$$d_{x^2-y^2} = \sqrt{\frac{15}{16\pi}} \cdot \sin^2 \theta \cos(2\varphi)$$

已知d电子的下面两个本征态波函数形式：

$$Y_{2,2} = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \theta \cdot e^{i2\varphi} \quad Y_{2,-2} = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \theta \cdot e^{-i2\varphi}$$

解答思路：微观粒子的状态，用 L^2 的本征波函数的线性加和表达，从而得到处于各本征态上(取相应的本征值)的几率；从而得到角动量在给定状态下的平均值

$$d_{x^2-y^2} = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot Y_{2,2} + \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot Y_{2,-2}$$

注意：球谐函数是 L^2 与 L_z 的共同本征波函数

§ 2.1 量子力学基础 - 角动量问题

二、微观粒子自旋角动量

1. 微观粒子的自旋运动的实验证据 — Stern- Gerlach 实验

基态氢原子中电子的轨道角动量为零，但磁性检测实验证实，它具有不为零的角动量，并且显示其z分量为大小相等、方向相反的两种情况，数值大小等于普朗克常数的一半。因此，电子还有另一种运动方式而具有角动量——自旋运动。

2. 自旋角动量的特征： $S^2 = s(s+1)\hbar^2$ $s = 1/2$ $|S| = \sqrt{3}\hbar/2$

$$S_z = m_s \hbar \quad m_s = \pm 1/2 \quad \cos \theta = \frac{S_z}{|S|} = \frac{m_s}{\sqrt{s(s+1)}}$$

原子的自旋角动量本征方程： 自旋角动量的空间取向量子化

$$\hat{S}^2 \sigma_{m_s} = \frac{3}{4} \hbar^2 \cdot \sigma_{m_s} \quad \hat{S}_Z \sigma_{m_s} = m_s \hbar \cdot \sigma_{m_s} \quad \hat{S}_Z \sigma_{1/2} = \frac{1}{2} \hbar \cdot \sigma_{1/2}$$

§ 2.1 量子力学基础 - 角动量问题

三、原子中电子的角动量合成——原子的角动量问题

原子中所有电子的轨道运动和自旋运动矢量加和结果表现为原子的角动量。分为轨道角动量和自旋角动量及总角动量

原子中 n 个电子，各电子角动量量子数分别为 m_i 和 m_{si}

- 原子的轨道角动量量子数 $L = \sum_{i=1}^n m_i$

原子的轨道角动量 $P_L = \sqrt{L(L+1)} \hbar$

- 轨道角动量 z 分量量子数 $m_L = -L, -L+1, \dots, L-1, L$

轨道角动量 z 分量 $P_{Lz} = m_L \hbar$

§ 2.1 量子力学基础 - 角动量问题

三、原子中电子的角动量合成——原子的角动量问题

原子中 n 个电子，各电子角动量量子数分别为 m_i 和 m_{si}

• 自旋角动量量子数 $S = \sum_{i=1}^n m_{si}$

原子的自旋角动量 $P_S = \sqrt{S(S+1)} \hbar$

• 自旋角动量 z 分量量子数 $m_S = -S, -S+1, \dots, S-1, S$

原子的自旋的 z 分量角动量 $P_{S_z} = m_S \hbar$

§ 2.1 量子力学基础 - 角动量问题

四、基态原子中电子的排布

1. **能量最低原理**：多电子的原子中，核外电子的能量还与其他量子数有关。基态下，元素周期表中元素的排列顺序对应于电子能级能量由低到高的顺序

2. Pauli不相容原理

3. Hund法则

(1) 电子首先尽量占据自旋相同的状态，使原子具有最大的自旋角动量；

(2) 原子中电子的排布，使其轨道角动量取最大值；

(3) 在亚电子层未达半满时，自旋角动量与轨道角动量方向相反，总的角动量量子数 $J = |L - S|$ ；当亚电子层中电子填充达到或超过半满时，自旋角动量与轨道角动量方向相同，总的角动量量子数 $J = L + S$

§ 2.1 量子力学基础 - 角动量问题

三、原子中电子的角动量合成——原子的角动量问题

基态原子的总角动量—Hund法则

- 总角动量量子数 J

原子的总角动量 $P_J = \sqrt{J(J+1)} \hbar$

- 总角动量z分量量子数

$$m_J = -J, -J+1, \dots, J-1, J$$

原子总角动量的z分量

$$P_{J_z} = m_J \hbar$$

角动量及其z分量与量子数之间关系的一般规律性：

——角动量与量子数的关系为 $P_J = \sqrt{J(J+1)} \hbar$

——角动量的z分量 $P_{J_z} = m_J \hbar$

其中

$$m_J = -J, -J+1, \dots, J-1, J$$

§ 2.1 量子力学基础 - 角动量问题

三、孤立原子中电子的排布与角动量合成

例：基态Fe原子($Z=26$)的核外电子排布及角动量

- 全满的亚电子层—如 $3p^6$ ： $L = S = J = 0$ ，各角动量都为0；
- 未满的亚电子层为 $3d^6$ ：电子的排布情况

m	2	1	0	-1	-2	轨道角动量量子数 $L = 2$
$m_s = 1/2$	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	自旋角动量量子数 $S = 2$
$m_s = -1/2$	(6)					总角动量量子数 $J = 4$

$$P_S = \sqrt{6}\hbar \quad P_{S_z} = -2\hbar, -\hbar, 0, \hbar, 2\hbar$$

$$P_J = 2\sqrt{5}\hbar \quad P_{J_z} = -4\hbar, -3\hbar, \dots, 3\hbar, 4\hbar$$

亚电子层**未达**或超过半满时：
轨道角动量与自旋角动量
分别为**反平行**和**平行**

§ 2.1 量子力学基础 - 原理IV

一、原理IV(波动方程)

1. 非相对论条件下，在势场 $V(\mathbf{r}, t)$ 中的微观粒子的波函数遵循薛定谔方程

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H} \Psi$$

意义：求解波动方程给出势场中运动的微观粒子的波函数！

2. 定态与定态薛定谔方程

定态——指微观粒子所处的势场不随时间变化， $V(\mathbf{r})$

定态下的薛定谔方程 $\hat{H} \psi(\mathbf{r}) = E \psi(\mathbf{r})$

定态波函数 $\Psi(\mathbf{r}, t) = \psi_n(\mathbf{r}) \cdot \exp(-iE_n t / \hbar)$

§ 2.1 量子力学基础 - 原理IV

2. 定态薛定谔方程的推导

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \quad \Psi(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r})f(t)$$

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H} \Psi$$

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = i\hbar \psi \frac{df}{dt} \quad \hat{H} \Psi(\mathbf{r}, t) = \hat{H}(\psi \cdot f) = f \hat{H} \psi(\mathbf{r})$$

$$i\hbar \frac{1}{f} \frac{df}{dt} = \frac{1}{\psi} \hat{H} \psi = E$$

$$i\hbar \frac{df}{f} = E dt$$

$$\hat{H} \psi(\mathbf{r}) = E \psi(\mathbf{r})$$

$$f(t) = C \exp(-iE_n t / \hbar)$$

定态波函数 $\Psi(\mathbf{r}, t) = \psi_n(\mathbf{r}) \cdot \exp(-iE_n t / \hbar)$

§ 2.1 量子力学基础 - 原理IV

二、氢原子的电子态

1. 定态薛定谔方程 $\hat{H}\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r})$ $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_0}\nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$

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

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0} \left\{ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \left[\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} \right] \right\} \psi - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \psi = E\psi$$

分离变量处理，令 $\psi(r, \theta, \varphi) = g(r)f(\theta, \varphi)$

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0} \left\{ \frac{f}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dg}{dr} \right) + \frac{g}{r^2} \left[\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial f}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2 f}{\partial\varphi^2} \right] \right\} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} fg = Efg$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0} \left\{ \frac{1}{g} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dg}{dr} \right) + \frac{1}{f} \left[\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial f}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2 f}{\partial\varphi^2} \right] \right\} - \frac{re^2}{4\pi\epsilon_0} = Er^2$$

§ 2.1 量子力学基础 - 原理IV

二、氢原子的电子态

1. 定态薛定谔方程 $\hat{H}\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r})$ $\psi(r, \theta, \varphi) = g(r)f(\theta, \varphi)$

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dg}{dr} \right) + \left[\frac{2m_0}{\hbar^2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + E \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] g = 0$$
$$L^2 = l(l+1)\hbar^2, \quad q = l(l+1)$$
$$f(\theta, \varphi) = Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

$$\hat{L}^2 f(\theta, \varphi) = q\hbar^2 f(\theta, \varphi)$$

$$\frac{1}{g} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dg}{dr} \right) + \frac{2m_0}{\hbar^2} \left[\frac{re^2}{4\pi\epsilon_0} + Er^2 \right] = l(l+1)$$

$$\frac{1}{g} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dg}{dr} \right) + \frac{2m_0}{\hbar^2} \left[\frac{re^2}{4\pi\epsilon_0} + Er^2 \right] = \frac{1}{f\hbar^2} \hat{L}^2 f = q$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0} \left\{ \frac{1}{g} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dg}{dr} \right) - \frac{1}{f\hbar^2} \hat{L}^2 f \right\} - \frac{re^2}{4\pi\epsilon_0} = Er^2$$

$$\left\{ \frac{1}{g} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dg}{dr} \right) - \frac{1}{f\hbar^2} \hat{L}^2 f \right\} + \frac{2m_0}{\hbar^2} \left[\frac{re^2}{4\pi\epsilon_0} + Er^2 \right] = 0$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0} \left\{ \frac{1}{g} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dg}{dr} \right) + \frac{1}{f} \left[\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial f}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2 f}{\partial\varphi^2} \right] \right\} - \frac{re^2}{4\pi\epsilon_0} = Er^2$$

§ 2.1 量子力学基础 - 原理IV

二、氢原子的电子态

1. 定态薛定谔方程 $\hat{H}\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r})$ $\psi(r, \theta, \varphi) = g(r)f(\theta, \varphi)$

• 径向波函数方程 $\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dg}{dr} \right) + \left[\frac{2m_0}{\hbar^2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + E \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] g = 0$

缔合拉盖尔方程，其解为：

$$E < 0 \text{ 时, } E_n = -\frac{13.6 \text{ eV}}{n^2} \quad R_{nl}(x) = N_{nl} e^{-\frac{r}{na_0}} \left(\frac{2r}{na_0} \right)^l L_{n+l}^{2l+1}(x) \quad x = \sqrt{-\frac{8m_0 E}{\hbar^2}} r$$

其中 $L_{n+l}^{2l+1}(x) = \frac{d^{2l+1}}{dx^{2l+1}} L_{l+n}(x)$ $L_{n+l}(x) = e^x \frac{d^{l+n}}{dx^{l+n}} (x^{n+l} \cdot e^{-x})$

为保证波函数的物理意义，必须有 $l \leq (n-1)$

§ 2.1 量子力学基础 - 原理IV

二、氢原子的电子态

1. 氢原子的波函数 $\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi)$

• 波函数的归一化 $\int_{\infty} \psi \psi^* d\tau = \int_0^{\infty} r^2 dr \int_0^{\pi} \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \cdot |R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 = 1$

$$\int_0^{\infty} |R_{nl}(r)|^2 r^2 dr = \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} |Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 \sin\theta d\theta d\varphi = 1$$

• 角分布—某个空间方向上，单位立体角内电子出现的几率

$$P(\theta, \varphi) = |Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 \quad d\Omega = \sin\theta d\theta d\varphi$$

• 径向分布规律 $P(r, r + dr)dr = |R_{nl}(r)|^2 r^2 dr$

电子层的半径 r_0 的确定依据 $\frac{dP(r)}{dr} = 0 \quad P(r) = |R_{nl}(r)|^2 r^2$

§ 2.1 量子力学基础 - 原理 V

一、原理V (全同性原理)

1 原理：全同粒子体系中交换任意一对粒子都不改变体系的状态

基本思想：全同粒子在一个体系中具有不可分辨性。

计算微观粒子体系的微观状态数量(及熵)时，粒子不可分辨！

2. 交换算符及其本征值

定义
$$\hat{P}_{ij}\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_j, \dots, \mathbf{r}_N, t) = \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_j, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_N, t)$$

本征方程
$$\hat{P}_{ij}\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_j, \dots, \mathbf{r}_N, t) = q\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_j, \dots, \mathbf{r}_N, t)$$

$$\hat{P}_{ij}^2\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_j, \dots, \mathbf{r}_N, t) = q^2\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_j, \dots, \mathbf{r}_N, t)$$

本征值：1, -1
$$= \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_j, \dots, \mathbf{r}_N, t)$$

§ 2.1 量子力学基础 - 原理 V

3. Fermi粒子和Bose粒子

交换算符 \hat{P}_{ij} 的本征值为1和 - 1，据此将微观粒子分为：

Fermi子

$$\hat{P}_{ij}\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_j, \dots, \mathbf{r}_N, t) = (-1)\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_j, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_N, t)$$

静态质量不为零的基本粒子，如电子、质子、中子等

Fermi粒子的波函数为交换反对称的，记做 A

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_j, \dots, \mathbf{r}_N, t) = -\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_j, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_N, t)$$

Bose子

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_j, \dots, \mathbf{r}_N, t) = \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_j, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_N, t)$$

光子、声子等，其波函数为交换对称的，记做 S

§ 2.1 量子力学基础 - 原理 V

4. Fermi粒子体系波函数与Pauli不相容原理

两个电子体系的交换反对称波函数

- 仅考虑轨道波函数：两个电子分别处于不同能级 E_1 与 E_2 上，单个电子的本征波函数分别是 ψ_1 和 ψ_2 ，波函数 

$$\Psi^A(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = [\psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2) - \psi_1(\mathbf{r}_2)\psi_2(\mathbf{r}_1)] / \sqrt{2} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{r}_1) & \psi_1(\mathbf{r}_2) \\ \psi_2(\mathbf{r}_1) & \psi_2(\mathbf{r}_2) \end{vmatrix}$$

- 自旋运动：两个电子体系具有交换对称形的波函数可能方式

$$X(1,2) = \alpha_1\alpha_2 \quad X(1,2) = \beta_1\beta_2$$

$$X^A(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \alpha_1 & \alpha_2 \\ \beta_1 & \beta_2 \end{vmatrix}$$

$$X(1,2) = (\alpha_1\beta_2 + \alpha_2\beta_1) / \sqrt{2}$$

- 总体运动：两个电子体系具有交换反对称形的波函数

$$\Psi^A(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) X^S(1,2) = [\psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2) - \psi_1(\mathbf{r}_2)\psi_2(\mathbf{r}_1)](\alpha_1\alpha_2) / \sqrt{2} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_1\alpha(1) & \psi_1\alpha(2) \\ \psi_2\alpha(1) & \psi_2\alpha(2) \end{vmatrix}$$

$$\Psi^S(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) X^A(1,2)$$

单个粒子态上不能容纳两个全同费米粒子

两个电子体系的交换反对称波函数

例子：仅看轨道波函数，两个电子分别处于不同能级 E_1 与 E_2 上，单个电子的本征波函数分别是 ψ_1 和 ψ_2 ，波函数

- 电子1和2分别处于能级 E_1 与 E_2 上，波函数 $\psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2)$ 满足薛定谔方程，能量本征值为 $E_1 + E_2$ （假设电子运动独立性）

- 电子1和2交换能级，波函数 $\psi_1(\mathbf{r}_2)\psi_2(\mathbf{r}_1)$

同样满足薛定谔方程，能量本征值同为 $E_1 + E_2$

- 电子1和2组成的体系，上述两个波函数都不满足交换的反对称性，因此不能作为体系的能量本征波函数(能量为 $E_1 + E_2$)

$$f(x_1, y_1, z_1)g(x_2, y_2, z_2) \neq f(x_2, y_2, z_2)g(x_1, y_1, z_1)$$

- 2个电子体系满足交换反对称性的本征波函数(能量为 $E_1 + E_2$)

$$\Psi^A(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = [\psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2) - \psi_1(\mathbf{r}_2)\psi_2(\mathbf{r}_1)] / \sqrt{2} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{r}_1) & \psi_1(\mathbf{r}_2) \\ \psi_2(\mathbf{r}_1) & \psi_2(\mathbf{r}_2) \end{vmatrix}$$



氢分子中的电子态与原子结合能

例子：基态H₂分子中两个电子体系的能量——LCAO理论

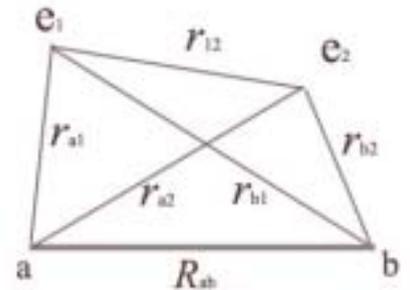
- 两个电子1和2的波函数分别假设为孤立H原子中的1s态。体系的交换对称和反对称波函数形式分别为：

$$\Psi^{S/A}(1,2) = \psi_a(1)\psi_b(2) \pm \psi_a(2)\psi_b(1) \quad \psi_a(i) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} \cdot \exp\left(-\frac{r_{ai}}{a_0}\right)$$

$$\Psi^{S/A}(1,2) = \Psi_I \pm \Psi_{II}$$

- H₂中电子体系的能量分析：

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_0} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_{a1}} + \frac{1}{r_{b2}} + \frac{1}{r_{a2}} + \frac{1}{r_{b1}} - \frac{1}{R_{ab}} - \frac{1}{r_{12}} \right)$$



$$E = \langle E \rangle = \frac{\iint \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau_1 d\tau_2}{\iint \Psi^* \Psi d\tau_1 d\tau_2}$$

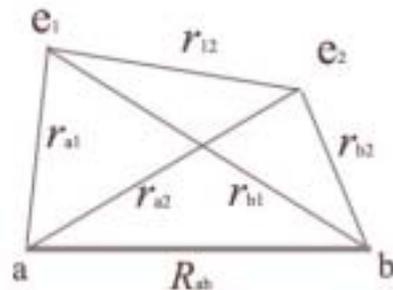
$$\hat{H}_I = -\frac{\hbar^2}{2m_0} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_{a1}} + \frac{1}{r_{b2}} \right)$$

$$\hat{H}_{II} = -\frac{\hbar^2}{2m_0} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_{a2}} + \frac{1}{r_{b1}} \right)$$

氢分子中的电子态与原子结合能

例子：基态H₂分子中两个电子体系的能量——LCAO理论

• H₂中电子体系的能量：



$$H_{\text{I}} = \iint_{\infty} \Psi_{\text{I}}^* \hat{H} \Psi_{\text{I}} d\tau_1 d\tau_2 = \iint_{\infty} \Psi_{\text{I}}^* \left(\hat{H}_{\text{I}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b1}} \right) \right) \Psi_{\text{I}} d\tau_1 d\tau_2$$

$$= 2E_{\text{H}}^0 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \iint_{\infty} \left(\frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b1}} \right) \psi_a^2(1) \psi_b^2(2) d\tau_1 d\tau_2$$

$$= 2E_{\text{H}}^0 + K$$

$$\hat{H}_{\text{I}} = -\frac{\hbar^2}{2m_0} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_{a1}} + \frac{1}{r_{b2}} \right)$$

$$H_{\text{II}} = \iint_{\infty} \Psi_{\text{II}}^* \hat{H} \Psi_{\text{II}} d\tau_1 d\tau_2 = \iint_{\infty} \Psi_{\text{II}}^* \left(\hat{H}_{\text{II}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{a1}} - \frac{1}{r_{b2}} \right) \right) \Psi_{\text{II}} d\tau_1 d\tau_2$$

$$= 2E_{\text{H}}^0 S + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \iint_{\infty} \left(\frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{a1}} - \frac{1}{r_{b2}} \right) \psi_a^*(1) \psi_a(2) \psi_b(2) \psi_b^*(1) d\tau_1 d\tau_2 = 2E_{\text{H}}^0 S + A$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_0} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_{a1}} + \frac{1}{r_{b2}} + \frac{1}{r_{a2}} + \frac{1}{r_{b1}} - \frac{1}{R_{ab}} - \frac{1}{r_{12}} \right)$$

氢分子中的电子态与原子结合能

例子：基态H₂分子中两个电子体系的能量——LCAO理论

• H₂中电子体系的能量：

$$E_1(\Psi^S X^A) = (H_{II} + H_{III}) / (1 + S) \quad E_2(\Psi^A X^S) = (H_{II} - H_{III}) / (1 - S)$$

其中

$$H_{II} = 2E_H^0 + K \quad H_{III} = 2E_H^0 S + A$$

库仑势能

$$K = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \iint_{\infty} \left(\frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b1}} \right) \psi_a^2(1) \psi_b^2(2) d\tau_1 d\tau_2$$

交换能积分

$$A = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \iint_{\infty} \left(\frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{a1}} - \frac{1}{r_{b2}} \right) \psi_a^*(1) \psi_a(2) \psi_b^*(2) \psi_b(1) d\tau_1 d\tau_2$$

重叠积分

$$S = \iint_{\infty} \Psi_I^* \Psi_{II} d\tau_1 d\tau_2$$

交换能本质上是静电作用，是量子效应

氢分子中的电子态与原子结合能

例子：基态H₂分子中两个电子体系的能量——LCAO理论

• H₂中电子体系的能量：

$$E_1(\Psi^S X^A) = (H_{II} + H_{III}) / (1 + S)$$

$$E_2(\Psi^A X^S) = (H_{II} - H_{III}) / (1 - S)$$

两个电子自旋反平行时， $S^2 = 0$

$$E_{H_2} = 2E_H^0 + K + A$$

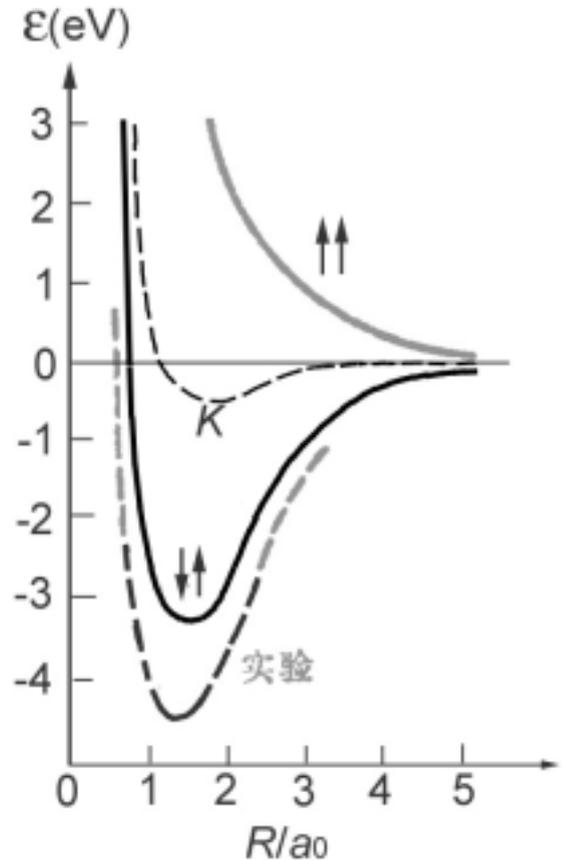
两个电子自旋平行时 $S^2 = 2\hbar^2$

$$E_{H_2} = 2E_H^0 + K - A$$

$$E_{H_2} = 2E_H^0 + K - \frac{A}{2} + E_{ex}$$

交换能

$$E_{ex} = -2AS_1 \cdot S_2 / \hbar^2$$



氢分子中的电子态与原子结合能

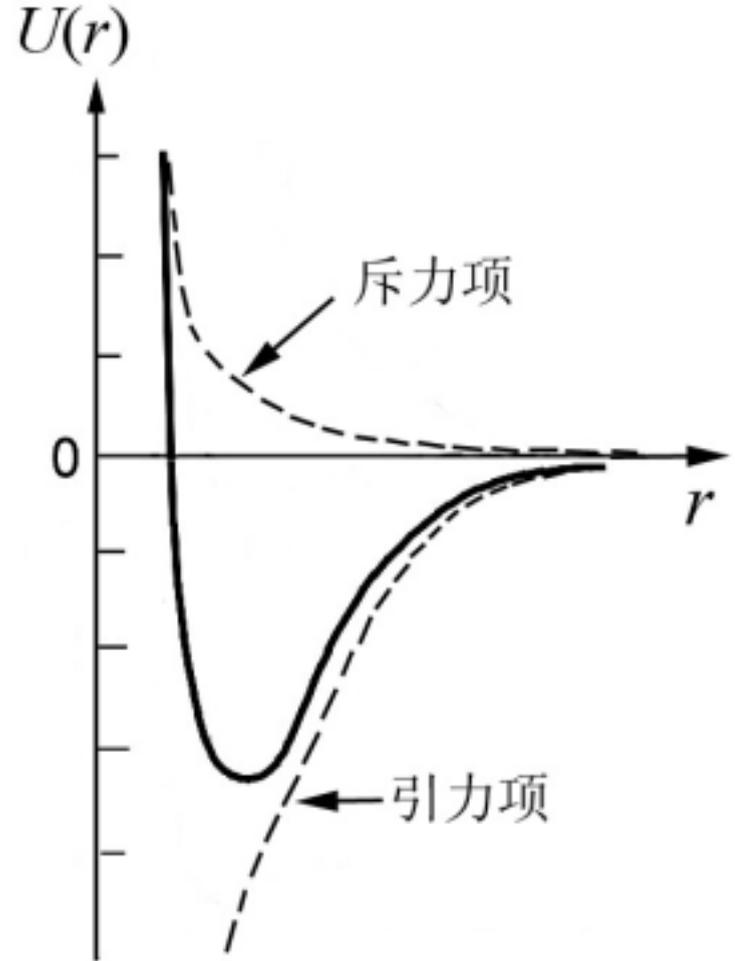
固体中原子结合能曲线

- (1) 排斥能项：Pauli斥力
- (2) 结合能项：与结合键类型相关

一般可用下面公式表达：

$$U(r) = -\frac{a}{r^m} + \frac{b}{r^n}$$

例：离子键结合能项来自正负离子之间的库仑作用能，可以表达成最近邻离子间距的函数， $m = 1$ ，用Madelung常数表示每个离子与所有其他离子的作用能之和的系数



习题 2 - 8