



无机固体光致发光材料与应用

Inorganic Solid Photoluminescent Materials and Its Applications

王育华 等 编著



科学出版社

兰州大学教材建设基金资助

无机固体光致发光 材料与应用

王育华等 编著

科学出版社

北京

内 容 简 介

发光材料被广泛应用于照明、显示,以及信息存储、光信息传递、传感器、生物分子探针、太阳能光电转换等领域。随着光致发光材料基础和应用研究的发展,无机固体光致发光材料成为发光材料研究中最活跃的部分,是大专院校、科研单位和企业研究关注的热点领域之一。本书从发光机理出发,结合发光材料的制备方法、结构及性能表征,重点描述无机固体光致发光材料在照明、显示及其他方面的应用,既有专门的基础理论知识,又密切结合发光材料的实际应用。

本书可作为大专院校“光致发光材料”课程的教材或教学参考书,也可供从事发光材料研究与生产的工程技术人员和科研人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

无机固体光致发光材料与应用/王育华等编著. —北京:科学出版社,2017.6
ISBN 978-7-03-052927-5

I. ①无… II. ①王… III. ①光致发光-发光材料-研究 IV. ①TB34

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 116341 号

责任编辑:周 炜 朱英彪 / 责任校对:桂伟利

责任印制:张 伟 / 封面设计:蓝正设计

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京中石油彩色印刷有限责任公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2017年6月第一版 开本:720×1000 B5

2017年6月第一次印刷 印张:17 1/2

字数:352 000

定价:108.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换)



前 言

在现代生产、生活中,发光材料起着极其重要的作用。除了用于日常照明和显示外,它还被广泛地应用于光信息传递、传感器、计算机、生物分子探针、太阳能光电转换和航空航天等高科技领域,为人类文明的进步作出了重要贡献。20世纪中,发光材料在阴极射线管显示、荧光灯、电致发光器件、固体激发器和光存储器等方面得到了广泛应用。进入21世纪后,各类大屏幕平板显示器、种类繁多的节能灯迅速出现,被誉为第四代照明光源的半导体发光二极管得到了长足发展,长余辉蓄能发光材料的研究也取得了很大进步。随着工业、科学技术的发展,在平板显示、照明和医学应用领域出现了一些新的概念和技术,如量子剪裁发光材料、量子点等。

随着光致发光材料应用研究的发展,无机固体光致发光材料成为发光材料研究中最活跃的部分,也成为高等学校、科研单位和企业研究开发的热点,各高等学校及科研单位都陆续开设了与无机固体光致发光材料相关的课程,但是目前国内还缺少合适的教材,迫切需要编写一本无机固体光致发光材料方面的教材。

参与本书编写的老师都在无机固体光致发光材料领域从事科研和教学工作,掌握了本领域研究所需要的基础知识,积累了大量的实验技能。本书在总结他们多年的科研成果,并查阅大量国内外相关领域的研究性文献和书籍基础上编写而成。本书从发光机理出发,结合发光材料的制备方法和结构及性能测试方法,重点描述了无机固体光致发光材料在照明和显示上的应用,并对长余辉蓄能发光材料和上转换发光材料进行了详细描述。全书共10章,第1章对光致发光材料进行了简单的介绍;第2章全面概括了发光材料的发光机制;第3章介绍了无机发光材料的制备方法;第4章介绍了荧光粉性能测试方法;第5~9章分别对荧光灯用光致发光材料、真空紫外发光材料、长余辉发光材料、白光LED用光致发光材料、上转换发光材料作了介绍;第10章介绍了量子点光致发光材料。

本书是作者研究组多年来集体工作的结晶。王育华提出总体设计思路,并编写第1章、第9章,第2章由刘晓真编写,第3章、第6章由高辉编写,第4章由刘文晶编写,第5章、第7章由王丹编写,第8章、第10章由慈志鹏编写,王育华、张加驰、刘晓真、高辉、刘文晶、王丹和慈志鹏共同完成全书的定稿。

本书的编写及出版得到兰州大学教材建设基金的资助,在此表示感谢。本书的顺利出版,也离不开很多老师、同事和领导的支持和帮助,在此向他们表示由衷的感谢!

作 者

2017年1月

目 录

前言

第 1 章 概述	1
第 2 章 发光机制	6
2.1 原子的结构	6
2.1.1 单电子原子的运动状态	6
2.1.2 多电子原子的电子组态	11
2.2 原子光谱	13
2.2.1 多电子原子的状态和光谱项符号	14
2.2.2 由电子组态确定光谱项	16
2.2.3 原子能级图	22
2.3 光的吸收	25
2.3.1 吸收光谱及位形坐标图	25
2.3.2 基质晶格的影响	30
2.3.3 离子的能级图	32
2.4 辐射跃迁	38
2.4.1 辐射跃迁的位形坐标模型	38
2.4.2 发光中心	42
2.5 非辐射与能量传递过程	51
2.5.1 非辐射弛豫	52
2.5.2 温度猝灭效应	53
2.5.3 弱耦合系统中的非辐射过程	54
2.5.4 中等及强耦合系统中的非辐射过程	59
2.5.5 能量共振传递模型和 Dexter 公式	60
2.5.6 浓度猝灭	62
2.5.7 交叉弛豫	64
2.5.8 发光敏化	64
参考文献	65
第 3 章 无机发光材料的制备	66
3.1 高温固相法	66
3.1.1 高温固相法的过程和特点	66

3.1.2	影响固相反应的因素	67
3.1.3	高温固相法制备无机发光材料	68
3.2	溶液法制备无机发光材料	70
3.2.1	沉淀法	70
3.2.2	溶胶-凝胶法	72
3.2.3	高分子网络凝胶法	75
3.2.4	水热法和溶剂热法	77
3.2.5	微乳液法	81
3.3	无机发光材料其他合成方法	86
3.3.1	微波合成法	86
3.3.2	超声波化学法	89
3.3.3	组合化学法	92
	参考文献	100
第4章	荧光粉性能测试方法	102
4.1	颗粒特征的测试	102
4.1.1	颗粒的形状、尺寸及分布	102
4.1.2	粒径测量方法	106
4.2	荧光粉发光性能的测试	117
4.2.1	发射和激发光谱	117
4.2.2	反射和吸收光谱	135
4.2.3	发光的瞬态特性	139
4.2.4	发光效率	142
4.2.5	数据的处理	144
4.2.6	真空紫外光谱的测试	148
4.2.7	热释光谱	151
	参考文献	153
第5章	荧光灯用光致发光材料	154
5.1	引言	154
5.2	荧光灯的结构和工作原理	154
5.3	荧光灯用光致发光材料的基本性能要求	156
5.4	荧光灯用光致发光材料的开发和现状	157
5.5	几种典型荧光灯用光致发光材料的发光机理	160
5.6	展望	167
	参考文献	167

第 6 章 真空紫外发光材料	169
6.1 简介	169
6.2 等离子显示器	171
6.3 无汞荧光灯	174
6.4 真空紫外发光材料	176
6.4.1 稀土离子的 VUV 区能级	177
6.4.2 真空紫外发光材料	180
参考文献	200
第 7 章 长余辉发光材料及其应用	202
7.1 引言	202
7.2 长余辉发光材料的分类	202
7.2.1 硫化物长余辉发光材料	202
7.2.2 硫氧化物长余辉发光材料	203
7.2.3 碱土铝酸盐长余辉发光材料	204
7.2.4 硅酸盐长余辉发光材料	206
7.2.5 其他无机长余辉发光材料	207
7.3 长余辉发光材料的发光机理	207
7.3.1 空穴转移模型	208
7.3.2 位形坐标模型	209
7.3.3 能量传递模型	210
7.3.4 热致发光模型	211
7.4 长余辉发光材料的应用	212
7.4.1 在塑料工业中的应用	212
7.4.2 在涂料工业中的应用	212
7.4.3 在陶瓷工业中的应用	212
7.4.4 在玻璃工业中的应用	213
7.4.5 其他应用	213
7.5 展望	213
参考文献	214
第 8 章 白光 LED 用光致发光材料	215
8.1 白光 LED 基础知识	215
8.1.1 LED 的概念	215
8.1.2 LED 的发光原理及特点	215
8.1.3 白光 LED 的制备方式和基本参数	216
8.1.4 白光 LED 的分类	219

8.1.5	白光 LED 的应用及技术难点	220
8.2	光转换型白光 LED	220
8.2.1	蓝光转换型荧光粉	221
8.2.2	近紫外光转换型荧光粉	222
8.3	主流白光 LED 发光材料	223
8.3.1	铈(Ⅲ)掺杂钇铝石榴石	223
8.3.2	硅酸盐发光材料	229
8.3.3	硅基氮/氮氧化物白光 LED 用发光材料	235
8.4	展望	242
	参考文献	242
第 9 章	上转换发光材料	244
9.1	简介	244
9.1.1	上转换发光	244
9.1.2	上转换发光的研究历史及现状	244
9.2	上转换基质材料的分类和掺杂离子的选择	246
9.2.1	基质材料的分类	246
9.2.2	掺杂离子的选择	247
9.3	上转换发光机制	249
9.3.1	上转换发光机制介绍	249
9.3.2	上转换发光基本理论	253
9.3.3	影响上转换效率的因素	255
9.4	上转换材料的应用	256
9.4.1	激光技术	256
9.4.2	防伪技术	257
9.4.3	显示技术	257
9.4.4	在生物方面的应用	257
	参考文献	259
第 10 章	量子点光致发光材料	261
10.1	量子点的性质	261
10.2	量子点的分类	263
10.2.1	化学溶胶量子点	263
10.2.2	自组织量子点	263
10.3	量子点的发光机理和荧光性质	264
10.3.1	量子点的发光机理	264
10.3.2	量子点的荧光性质	265

10.4 量子点的制备方法	265
10.4.1 金属有机相合成法	265
10.4.2 水相合成法	266
10.4.3 量子点的表面修饰	266
10.5 量子点应用	267
10.5.1 量子点在生物医学中的应用	267
10.5.2 量子点在 LED 中的应用	268
参考文献	269

第 1 章 概 述

当受到诸如光照、外加电场或电子束等的激发后,物质吸收外界能量,其电子处于激发状态,只要物质不因此而发生化学变化,当外界激发停止后,处于激发状态的电子总会跃迁回到基态。在这个过程中,一部分多余的能量通过光或热的形式释放出来。如果这部分能量以光的形式发射出来,就称为发光现象。概括地说,发光就是物质内部以某种方式吸收能量以后,以热辐射以外的光辐射形式发射出多余的能量过程。用光激发材料而产生的发光现象,称为光致发光。紫外线和红外线虽然看不见,但也把它们归结为光。因此,光致发光是指激发波长在紫外到近红外这个范围内的发光。

光致发光材料能够吸收激发光的能量并将其转换成发射光辐射出来,其中研究和应用的焦点是无机固体发光材料。其发光原理可归为两类:定域中心发光和半导体发光(图 1.1)。定域中心发光是指单个离子(如 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 中 Eu^{3+} 的 f-f 跃迁)或配位离子(如 $CaWO_4$ 中 $[WO_4]^{2-}$ 的电荷转移跃迁)两个能级之间的跃迁,如图 1.1(a)、(b)所示。对发光中心而言,跃迁与量子力学选律相关,并能在强度和跃迁的衰减时间上得到反映。激发和发射可以定域在同一个中心,也可以互相分离:敏化剂(如 $LaPO_4:Ce^{3+}, Tb^{3+}$ 中的 Ce^{3+})先被激发,然后激活剂(如 $LaPO_4:Ce^{3+}, Tb^{3+}$ 中的 Tb^{3+})发射,这就需要在敏化剂和激活剂之间通过偶极子-偶极子相互作用、多极子-多极子相互作用或交换相互作用发生能量传递。半导体发光通常是由带-带激发后电子和空穴在带隙中杂质能态之间的复合引起的(如 $ZnS:Ag^+, Cl^-$ 中的受主-施主对发光),见图 1.1(c)。

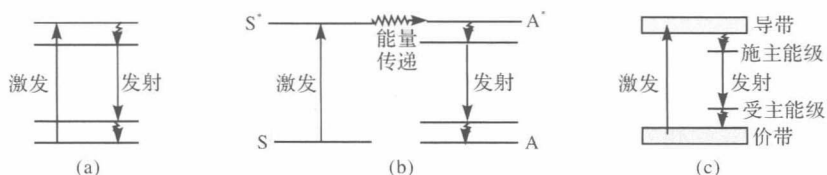


图 1.1 定域中心和半导体发光的物理过程示意图

无机固体光致发光材料有着广泛的应用,包括显示(如等离子显示器等)、照明(如荧光灯、LED 等)以及其他特殊用途(如长余辉材料、上转换材料和生物荧光标记等)。

在等离子显示器(plasma display panel, PDP)中,使用稀有气体 Xe 放电产生的 147nm 和 172nm 的真空紫外线激发涂覆在放电单元内壁的荧光粉,使其发射

出红、绿、蓝三基色而实现彩色显示。PDP 对三基色荧光粉的要求:①在 147nm 和 172nm 的真空紫外线激发下发光强度高;②色纯度好;③余辉时间短。商用的 PDP 用三基色荧光粉主要为红粉 $(Y, Gd)BO_3:Eu^{3+}$ 、绿粉 $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ 和蓝粉 $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$ 。这三种荧光粉在 147nm 和 172nm 真空紫外线激发下都有高的发光强度,但是仍然存在缺点,如红粉色纯度较差、绿粉余辉时间偏长、蓝粉的抗劣化性能差等,所以商用 PDP 荧光粉的改性和新型荧光粉的开发以及对真空紫外荧光粉发光机理的研究是目前 PDP 用荧光粉领域的主要研究内容。随着 3D 技术的发展,3D-PDP 显示器件引起了人们的广泛关注。3D-PDP 显示器件用发光材料在本质上还是常规 2D-PDP 显示器件用发光材料,但由于 3D-PDP 显示器件的显示特性,3D-PDP 显示器件用发光材料必须具备几个特点:短的衰减时间(通常 $\tau_{1/10} \leq 0.4ms$)、高的发光效率(比传统 2D-PDP 用发光材料要高)和较小的颗粒尺寸(通常在 $1 \sim 2\mu m$)。满足 3D-PDP 要求的发光材料的开发研究也成为 PDP 荧光粉研究的新方向。

荧光灯由于具有能量效率高等特点,已经取代白炽灯成为目前主要的照明工具。荧光灯的发光是由灯管内部气体电离释放出的紫外线激发涂覆在灯管内壁的荧光粉而发出可见光。传统荧光灯使用汞蒸气作为放电气体,汞蒸气在放电时主要释放出 254nm 的紫外线。传统荧光灯用荧光粉包括卤磷酸钙 $(Ca_5(F, Cl)(PO_4)_3:Sb, Mn)$ 和稀土三基色荧光粉(红粉 $Y_2O_3:Eu^{3+}$, 绿粉 $LaPO_4:Ce^{3+}, Tb^{3+}, CeMgAl_{11}O_{19}:Eu^{2+}$, 蓝粉 $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$)。其中,稀土三基色荧光粉由于具有发光效率高、显色指数(CRI)高、灯管寿命长等特点,已经取代卤磷酸钙成为荧光灯中主要使用的荧光粉。由于电极的使用,传统荧光灯具有长细的形状,并且电极的失效导致荧光灯寿命的终结。为了克服这种缺点,新型的无极荧光灯已经开始得到应用。无极感应灯通过电磁感应产生的放电腔内的感应电压使灯泡内的低压汞和稀有气体电离,形成等离子体释放出紫外线,紫外线激发涂覆在灯内壁上的荧光粉发光。无极感应灯由于不使用电极,可以突破带电极荧光灯形状的限制,也可以延长荧光灯的使用寿命。由于和传统荧光灯一样使用汞作为放电气体,荧光粉的选择和传统荧光灯相同。传统荧光灯和无极感应灯中使用的汞是有毒重金属,在生产和废弃灯管的回收过程中汞的泄漏是不可避免的,这些汞会挥发到空气中,对人体造成伤害,对周围环境造成污染。开发绿色环保的无汞荧光灯成为荧光灯研究的新课题。在无汞荧光灯中, Xe 放电产生的 147nm 和 172nm 的真空紫外线激发涂覆在放电单元内壁的荧光粉产生发光。无汞荧光灯用荧光粉要求在 147nm 和 172nm 的真空紫外线激发下有更高的发光效率,所以无汞荧光灯用荧光粉的研究和开发也是真空紫外荧光粉研究领域的热点。

LED(light emitting diode)照明具有环保、节能、高效、寿命长、易维护等优点,被称为第四代照明光源。白光 LED 是 LED 照明中最重要的部分。目前,实现白

光 LED 的方法主要有四种:多芯片白光 LED、多量子阱白光 LED、单芯片无荧光粉转换白光 LED、单芯片荧光粉转换白光 LED。其中,单芯片荧光粉转换白光 LED 是由发光二极管芯片和可被 LED 有效激发的发光材料组合而成的能获得白光的器件,是目前技术上最成熟的实现白光 LED 的方法。用于白光 LED 中的荧光粉要求能够被芯片所发射的光有效激发,并能将其高效转换成可见光,透过荧光粉层的芯片的发光和荧光粉所发出的光共同组成白光。目前研究最多的是蓝光芯片和近紫外芯片转换型荧光粉。蓝光 LED 芯片和黄色荧光粉 $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ 体系是第一个实现白光 LED 的体系,已经商业化。另外,蓝光 LED 芯片和红、绿荧光粉体系也能产生白光,能够被蓝光 LED 芯片激发产生红、绿发射的荧光粉是蓝光 LED 芯片激发白光 LED 研究的重要内容。根据三基色原理,近紫外 LED 芯片与多种荧光粉组合,这些荧光粉可以把近紫外光转换成白光,从而得到白光 LED 体系。因此,研究能有效吸收近紫外 LED 芯片发射出的近紫外光并高效转换成可见光发射的发光材料是近紫外 LED 激发白光 LED 研究的重要内容。

长余辉发光材料是一种蓄光材料,能够存储激发光能量并在光源关闭后能在较长时间内释放光。在实际应用中,长余辉发光材料能够把日光能量储存起来,在夜晚或黑暗处发光,是一种绿色环保的发光材料。第一代长余辉发光材料是硫化物体系,但是硫化物化学稳定性差,易潮解,极大地限制了其使用范围。20 世纪 60 年代,研究者发现了 $SrAl_2O_4:Eu^{2+}$ 的长余辉现象,在此基础上进一步研究了其他稀土离子掺杂的 $SrAl_2O_4$ 基长余辉材料,特别是成功开发了 $SrAl_2O_4:Eu^{2+}, Dy^{3+}$ 绿色长余辉发光材料,其余辉亮度、余辉时间、化学稳定性等都超过了硫化物体系。随着长余辉发光材料的进一步研究,长余辉发光材料的颜色已经覆盖整个可见光区,基质材料也扩展到铝硅酸盐、硅酸盐、硫氧化物等。但是其中的红色长余辉发光材料与蓝色和绿色长余辉发光材料相比,余辉时间仍然偏短,需要作进一步的研究。

上转换材料能够通过多光子机制把长波辐射转换成短波辐射,发射出比激发光波长短的荧光。上转换发光是一种反 Stokes 发光,已成为把红外光转换成可见光的有效方法。上转换材料可用于红外防伪、可见光激光器、三维立体显示、生物荧光标记等。通过对上转换现象的大量深入研究,不仅产生了高效光输出材料,而且也在应用研究方面取得了较好的成果,但是距离实际应用还有一段距离,需要进一步加强基础研究,提高上转换的效率。

量子剪裁是把一个高能光子转换成两个或两个以上低能光子的效应,是一种“下转换”过程,可以通过单个离子的光子分步发射和离子对间逐次能量传递来实现。能够把一个高能光子转换成两个或两个以上低能光子的荧光粉称为量子剪裁荧光粉。在真空紫外光子激发下,量子剪裁荧光粉可以把吸收到的一个真空紫外光子转换成两个或两个以上可见光光子,使量子效率大于 100%,可以大大提高

等离子显示器和无汞荧光灯的效率。量子剪裁荧光粉还可以用于太阳能电池从而提高太阳能电池的效率。但是目前关于量子剪裁荧光粉的研究仍然只是在实验室阶段,离实际应用还有一定的距离,还需要进行大量的基础理论研究,并指导开发新的能够满足实用要求的量子剪裁荧光粉体系。

量子点是一种由 II ~ VI 族或 III ~ V 族元素组成的能够接受激发光产生荧光的半导体纳米颗粒。由于量子点具有光谱接近连续、显色性高的特性,可用于白光 LED 用荧光转换材料。量子点发射光的颜色取决于晶体的尺寸,可以通过合成不同颗粒尺寸的量子点实现彩色显示,所以量子点的彩色 LED 可用于阵列显示。由于其良好的光谱特征和光化学稳定性,量子点还可以用于生物荧光标记。

受篇幅所限,纳米光致发光材料及其他光致发光材料等不再一一介绍。

针对各种使用的要求,有成千上万的荧光粉被开发和表征,但是其中性能能够满足实用要求的只有几十种(表 1.1)。就实用而言,必须要考虑发光效率、发光颜色、衰减时间、猝灭效应、化学和物理稳定性、制备和性能的重现性、原材料的可得性、环境和成本等因素。

表 1.1 重要的实用无机固体发光材料

颜色	应用			
	等离子体平板显示 无汞荧光灯	荧光灯	LED	长余辉
蓝	BaMgAl ₁₀ O ₁₇ :Eu ²⁺	BaMgAl ₁₀ O ₁₇ :Eu ²⁺ Sr ₄ Al ₁₄ O ₂₅ :Eu ²⁺ Sr ₃ (PO ₄) ₅ Cl:Eu ²⁺		SrAl ₂ O ₄ :Eu ²⁺ ,Nd ³⁺ Sr ₂ MgSi ₂ O ₇ :Eu ²⁺ ,Dy ³⁺
绿	BaAl ₁₂ O ₁₉ :Mn ²⁺ Zn ₂ SiO ₄ :Mn ²⁺ BaMgAl ₁₀ O ₁₇ :Eu ²⁺ , Mn ²⁺	GdMgB ₅ O ₁₀ :Ce ³⁺ ,Tb ³⁺ LaPO ₄ :Ce ³⁺ ,Tb ³⁺ CeMgAl ₁₁ O ₁₉ :Tb ³⁺	SrSi ₂ O ₂ N ₂ :Eu ²⁺	SrAl ₂ O ₄ :Eu ²⁺ ,Dy ³⁺
黄			Y ₃ Al ₅ O ₁₂ :Ce ³⁺	
红	(Y,Gd) ₂ O ₃ :Eu ³⁺ (Y,Gd)BO ₃ :Eu ³⁺	Y ₂ O ₃ :Eu ³⁺	CaAlSiN ₃ :Eu ²⁺ Ca ₂ Si ₅ N ₈ :Eu ²⁺ Sr ₂ Si ₅ N ₈ :Eu ²⁺	Y ₂ O ₂ S:Eu ³⁺ ,Mg ²⁺ ,Ti ⁴⁺
白		Ca ₅ (PO ₄) ₃ (F,Cl): Sb ³⁺ ,Mn ²⁺		

目前,以开发传统应用新型荧光粉为目的的活动仍然在进行中,如为了降低成本的低 Eu 含量 Y₂O₃:Eu³⁺ 等的开发。另外,主要关注次级性能的材料的研究和开发也还在继续,这包括荧光粉涂层的表面结构的研究和优化,荧光粉粒子的

形态结构影响,光的产生、传播和劣化效应,以及许多其他方面的课题。有关研究单位和企业对大多数工业应用的荧光粉进行表面改性,以提高它们的性能,达到各自的目的。除了这些次级性能之外,标准荧光材料的微调也在进行中。

工业、科学技术的发展将导致显示、照明和医学应用领域会不断涌现出新的概念和新的技术。新的应用在技术上经常要求新型的激发源和不同的化学和物理条件。为了满足技术和驱动装置上的要求,必须对具有合适性能的新型荧光粉进行鉴别、制备和表征。因此,发光材料的研究仍然是富有挑战性的,并将继续发展。

第2章 发光机制

2.1 原子的结构

任何材料的性质均由该材料的结构所决定,发光材料也不例外。发光材料的性质,取决于该材料的显微组织、化学组成、晶体结构、表面与界面等不同层次的结构特性,而原子结构则是讨论发光性质的基础。

2.1.1 单电子原子的运动状态

按照卢瑟福的原子核式结构模型,原子由带正电的原子核和带负电的核外电子构成。原子核占据了整个原子 99.9% 以上的质量,但只占据了原子中心很小的体积。由于微观粒子的波粒二象性,电子可由波函数描述

$$\Psi = \Psi_0 e^{i(\mathbf{K} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \quad (2.1)$$

式中, $|\mathbf{K}| = \frac{2\pi}{\lambda}$; $\omega = 2\pi\nu$; $|\Psi|^2$ 为在给定时间,在 \mathbf{r} 处的单位体积中发现该电子的概率。有了波,就应有相应的波动方程来描述势场中的波函数以及波函数随时间的变化,这可以由薛定谔方程给出(褚圣麟,1979)

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \Psi(\mathbf{r}, t) = i \hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, t) \quad (2.2)$$

在 $V(\mathbf{r})=0$ 时,自由粒子的解为

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \Psi_0 e^{i(\mathbf{K} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \quad (2.3)$$

在假定原子核不动的条件下,对于单电子原子,在球坐标系中的薛定谔方程为(王军,2008)

$$\left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] \psi + \frac{2m_e}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze^2}{r} \right) \psi = 0 \quad (2.4)$$

可用 $R_{n,l}(r)$, $\Theta_{l,m}(\theta)$, $\Phi_m(\phi)$ 三个函数相乘得到单电子原子的波函数 ψ ,并由三个量子数 n, l, m 来标记

$$\psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r) \cdot \Theta_{l,m}(\theta) \cdot \Phi_m(\phi) \quad (2.5)$$

三个量子数的取值及其关系为

$$n=1, 2, 3, \dots$$

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

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

可以用电子的运动状态表示原子的状态。用于描述单电子运动状态的量子数有 7 种,各量子数的物理意义概括如下。

(1) 主量子数 n 。

电子运动的能量主要由主量子数 n 来决定。 n 值越大,电子的能量越高。 n 为 ∞ 时,能量为 0,达到最高,相当于电子离核为无穷远,即已脱离核的束缚电离出去。所以,主量子数 n 也决定着电子离核的平均距离。由于主量子数相同的电子几乎在同样的空间内运动,所以通常将具有相同 n 值的原子轨道归并到一起,称为同属一电子层。与 n 值相对应的电子层符号表示见表 2.1。

表 2.1 与 n 值相对应的电子层符号

n	1	2	3	4	5	6	7
电子层	K	L	M	N	O	P	Q

考虑到电子在库仑场中运动,还可以算出电子能量本征值

$$E_n = - \left(\frac{Z}{n} \right)^2 E_{11} \quad (2.6)$$

式中, $E_{11} = \frac{1}{2} \left(\frac{m_e M}{m_e + M} \right) c^2 \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar^2 c} \right)^2 \approx 13.6 \text{ eV}$ 为波尔基态能量,右下角 11 表示 n 和 Z 都是 1。 n 为主量子数,表明能量也是量子化的。

(2) 轨道角动量子数 l 。

电子有两种运动形式,一种为电子围绕原子核作轨道运动,另一种为电子自身作自旋运动。电子的轨道运动有轨道角动量(为一个矢量)。将角动量平方算符

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\phi^2} \right] \quad (2.7)$$

作用于 $\psi_{n,l,m}(r,\theta,\phi)$ 上得

$$\hat{L}^2 \psi_{n,l,m} = l(l+1)\hbar^2 \psi_{n,l,m} \quad (2.8)$$

式中, $l(l+1)\hbar^2$ 为常数。说明 $\psi_{n,l,m}$ 是 \hat{L}^2 的本征函数,其本征值即角动量 L 的平方

$$|\mathbf{L}|^2 = l(l+1)\hbar^2, \quad l=0,1,2,\dots,n-1 \quad (2.9)$$

电子轨道运动的角动量 L 也有确定值,其大小为

$$|\mathbf{L}| = \sqrt{l(l+1)} \hbar \quad (2.10)$$

由此可知,电子轨道角动量 L 的大小由 l 决定, l 称为角量子数,电子轨道角动量的取值是量子化的。当 n 一定时, l 共有 n 个值。例如,当 $n=2$ 时, l 可以取 0 和 1 两个值,对应轨道角动量大小分别为 0 和 $\sqrt{2}\hbar$ 。

轨道角量子数 l 决定着电子的原子轨道角动量的大小。由于它与波函数的角