

中等专业学校教材

半导体物理基础

南京无线电工业学校

无锡无线电工业学校

郑福洁

吴士忠

编

江苏科学技术出版社



中等专业技术学校教材

半导体物理基础

南京无线电工业学校 郑福洁
无锡无线电工业学校 吴士忠 编

江苏科学技术出版社

半导体物理基础

郑福洁 吴士忠编

出版：江苏科学技术出版社

发行：江苏省新华书店

印刷：南通韬奋印刷厂

开本 787×1092毫米 1/16 印张 18.25 字数 413,000
1983年3月第1版 1983年4月第1次印刷
印数 1—5,500册

书号：15196·089 定价：1.88元

责任编辑 王永发

前 言

本书系中等专业学校半导体器件专业的统编教材。本课程为该专业的一门专业基础课。

当前，国内无线电工业学校的物理学教材与专业基础课的教材内容脱节。为了改变这一状况，四机部于1979年5月在无锡召开的教材会议上确定：本书分上下两篇，上篇主要讲述理论基础，内容有原子物理、统计物理初步、量子力学初步、晶体结构和能带论初步等，以弥补中专物理学教材的不足；下篇主要讲述半导体物理，内容有掺杂半导体的性质、半导体中载流子的统计分布、半导体中载流子的迁移现象、非平衡载流子及其运动规律、 $p-n$ 结、金属与半导体接触、半导体表面及半导体光、磁、热、电各种物理现象等。

全书共十一章。根据中专四年制教学计划，总计安排了180学时左右。其中上篇约占80学时，下篇约占100学时。中专二年制学校使用本教材时，讲授进度可适当加快，内容可酌情删减。

本书上篇由南京无线电工业学校郑福洁同志执笔，下篇由无锡无线电工业学校吴士忠同志执笔，全书由无锡无线电工业学校吴雪方同志统一审核。本书初稿曾经无锡无线电工业学校邵文生、阜新电子工业学校才玉林、天津仪表无线电学校刘光毅、878厂李顶银、武汉市电子工业学校刘汉春、贵州无线电工业学校王书勤同志审阅，提供宝贵意见。在编写过程中还得到南京无线电工业学校梁孟箴同志的指导和各兄弟学校及有关器件厂的热情帮助。在此一并致谢。

由于我们水平有限，经验不足，加以时间仓促，本书缺点和错误在所难免，恳切希望各兄弟学校及读者批评指正。

编 者

1981年12月

内 容 提 要

本书比较全面地介绍了半导体物理基础及其有关的基础理论知识。上篇有原子结构、统计物理初步、量子力学初步、晶体结构和能带论初步等四章，这些内容可以弥补目前中专物理教材的不足。下篇有掺杂半导体、半导体中载流子的统计分布、半导体中载流子的迁移现象、非平衡载流子、 $p-n$ 结、半导体表面、半导体的光磁热电性质等七章。

本书为全国中等专业学校半导体专业的统编教材，内容全面，文字简炼，说理清晰，可作中专、技工和职工工业余学校学生的教科书，也可供有关教师、工程技术人员、工人阅读参考及青年自学之用。

目 录

上 篇

第一章 原子结构

§1-1 原子的核型结构	1
§1-2 氢原子光谱的规律性	2
§1-3 玻尔的氢原子理论	6
§1-4 椭圆轨道	12
§1-5 空间量子化 电子的自旋	16
§1-6 原子的壳层结构	19
*§1-7 伦琴射线的光谱	25
本章小结	31
复习思考题	31

第二章 统计物理初步

§2-1 几率论的一些基本知识	33
§2-2 统计的规律性	38
§2-3 玻耳兹曼统计分布	45
§2-4 费米-狄拉克统计分布	48
本章小结	51
复习思考题	53

第三章 量子力学初步

§3-1 波和粒子	54
§3-2 定态薛定谔方程	70
§3-3 势垒的反射和透入	72
§3-4 势垒贯穿——隧道效应	74
§3-5 一维方势阱	76
*§3-6 粒子在方盒中的运动	80
§3-7 氢原子问题	83
本章小结	88
复习思考题	89

第四章 晶体结构和能带论初步

§4-1 晶体的结合和结构	91
§4-2 电子的共有化运动和能带	111
§4-3 导体、半导体和绝缘体的能带结构	114
§4-4 晶体中电子的运动 有效质量	116
*§4-5 一维周期场	120
§4-6 布里渊区	124

本章小结	128
复习思考题	128

下 篇

第五章 掺杂半导体

§5-1 本征半导体的特性	130
§5-2 半导体掺杂	135
§5-3 n 型半导体和 p 型半导体	137
§5-4 掺杂半导体在室温上下载流子浓度	141
§5-5 掺杂半导体的本征情况	144
§5-6 深能级杂质和缺陷能级	145
本章小结	147
复习思考题	148

第六章 半导体中载流子的统计分布

§6-1 导带电子与价带空穴统计分布的一般表达式	149
§6-2 本征情况下的费米能级和载流子浓度	153
§6-3 杂质半导体的费米能级和载流子浓度	155
§6-4 简并半导体费米能级的位置和载流子浓度	159
§6-5 费米能级的物理意义	163
本章小结	165
复习思考题	166

第七章 半导体中载流子的迁移现象

§7-1 金属自由电子论	167
§7-2 半导体中载流子的运动方式	171
§7-3 半导体的电导率和散射	172
§7-4 电子和空穴的迁移率	177
§7-5 电阻率同杂质浓度和材料温度的关系	180
§7-6 半导体的霍耳效应	182
本章小结	185
复习思考题	186

第八章 非平衡载流子

§8-1 非平衡载流子及其产生	187
§8-2 非平衡载流子的复合与寿命	188
§8-3 准平衡态与准费米能级	198
§8-4 非平衡载流子的运动	200
本章小结	207
复习思考题	208

第九章 p - n 结

§9-1 p - n 结的形成及杂质分布	209
§9-2 平衡 p - n 结	212
§9-3 p - n 结的伏安特性	215

§9-4 p - n 结的电容效应	224
§9-5 p - n 结的击穿特性	229
§9-6 金属与半导体的接触	235
本章小结	241
复习思考题	242
第十章 半导体表面	
§10-1 表面空间电荷区	245
§10-2 理想 MIS 电容器的 C - V 特性	248
§10-3 硅-二氧化硅系统的性质	255
§10-4 实际 MIS 电容器的 C - V 特性及应用	258
§10-5 半导体场效应应用举例——MOS 场效应晶体管	264
§10-6 表面电导率及迁移率	265
本章小结	266
复习思考题	266
第十一章 半导体的光磁热电性质	
§11-1 半导体的光学性质	268
§11-2 半导体的热电性质	275
§11-3 半导体磁电效应	278
本章小结	282
复习思考题	283
附录	
一、常用的物理常数	283
二、锗、硅和砷化镓材料的物理性质	284

第一章 原子结构

直到十八、十九世纪,由于物理学和化学的发展,人们确信物质是由分子构成的,而分子又是由更小的原子所组成的。但这时人们认为,原子是构成物质的不可再分割的最小颗粒。十九世纪末二十世纪初,电子、伦琴射线和放射性的发现,不但证实了原子的存在,而且明确揭示了原子不是什么“不可分割的最小颗粒”,而是具有复杂的结构。物质的原子结构就是在原子可分性的认识基础上开始建立和发展起来的。本章主要内容有:原子的核型结构、氢原子光谱的规律性、玻尔的氢原子理论和原子的壳层结构。

§ 1-1 原子的核型结构

原子的概念起源于古代。早在公元前五世纪,我国的墨子就提出了“端”的概念。他认为物质不断地分割下去,到了一个最小的单位叫做“端”,就不能再分割下去了。与墨子同时代的希腊哲学家德谟克利特也提出了类似的学说。他把实物的最小单元称为“原子”,意即不可再分之物。这就是古代朴素的原子论。然而,这种纯朴的看法尚未经过实验的检验,还不是科学的理论。

许多科学实验告诉我们,原子是由带正电和带负电的两部分所组成的。大量的各种不同实验(如气体导电、阴极射线、光电效应和热电子发射等)都有电子释放出来。这说明电子是一切不同元素的原子的组成部分。实验测定电子的荷质比为

$$\frac{e}{m_e} = 1.76 \times 10^{11} \text{库仑/千克}$$

1911年美国物理学家密立根的油滴实验测定了电子电荷,并证明了一切荷电物质都只能带有基本电荷 e 的整数倍的电量。根据近年的测定,电子电荷(绝对值)及静止电子质量为

$$e = 1.602 \times 10^{-19} \text{库}$$

$$m_e = 9.109 \times 10^{-31} \text{千克}$$

我们应注意,电子的质量虽然只有氢原子质量的1836分之一,却不能说它是自然界质量最小的粒子。根据相对论,当一个电子的速度增大时,它的质量也要随之增大,而电子电荷值 e 却不随速度而变,最近的实验以很高的精确度证明了这一点。

既然原子是由带负电的电子和带正电的部分组成,那么,人们自然要问:原子中的电子和正电部分是怎样排列的?

原子是极微小的粒子。通常我们无法直接观察到它。伦琴射线和放射性元素放射的具有

极高能量的粒子的发现，为人们深入探讨原子结构提供了有力的工具。利用高能粒子碰撞原子，使之发生相互作用，从而获得某些可观察到的现象，分析这些现象，可以探索到原子内部的结构。

卢瑟福在对 α 粒子散射实验作了分析后，提出了原子的核结构模型。他认为原子具有与太阳系相类似的结构。原子是由一个带正电的原子核和带负电的核外电子组成的。电子以很快的速度绕原子核旋转。原子的直径约为 10^{-10} 米，而原子核的直径约为 10^{-15} — 10^{-14} 米。整个原子的质量差不多集中在原子核上。原子核所带的正电荷的电量和绕核旋转的所有电子所带的负电荷的电量相等，所以整个原子呈中性。

卢瑟福的原子核模型仅仅告诉我们一个关于原子的粗糙模型。它没有说明外围电子的分布情况及其运动规律，它还不能说明原子的稳定性以及线状光谱的问题。

在卢瑟福的原子核模型中，电子不能静止着，电子必须围绕着原子核在半径等于原子尺度的圆(或椭圆)轨道上旋转。虽然象这样的一个万有引力系统是稳定的，但是按照经典电磁理论，这样一个电力系统却是不稳定的，因为作加速运动的电子会不断地向外辐射电磁波，使电子的能量逐渐减少而沿着螺旋线趋向原子核，就象卫星在大气中落向地球一样。直径为 10^{-10} 米的原子收缩到原子核尺度 10^{-15} 米所需的时间约为 10^{-12} 秒。原子都变成原子核那么大，这与事实不符。

此外，按照经典电磁理论，原子所发射的光的频率等于原子中电子绕核旋转的频率。沿螺旋线运动的电子，半径不断缩小，其发射频率就不断增高，而且是连续变化的，也就是说，原子光谱应是连续光谱。但是，实验获得的原子光谱不是连续的。

经典电磁理论不能解释原子光谱的事实意味着宏观物理中的理论不能用在原子这样的微观客体上。直到1913年，玻尔发展了一种理论，初步解决了经典理论所遇到的困难。

§ 1-2 氢原子光谱的规律性

人们为了深入了解原子的结构，就需要对原子光谱的规律性作一些探讨。

一、连续光谱和线光谱

当太阳光或白炽光通过棱镜或光栅时，因色散而形成一個彩色的连续变化的光带，就叫做白光的光谱。图1-1为棱镜光谱仪简图，从光源发出的光线进入棱镜后，由于棱镜对各种频率的光具有不同折射率，各种色光的传播方向有不同程度的偏折，因而在离开棱镜时就各自分散，在屏上形成彩色光谱。炽热的固体、液体或高压气体所发出的光形成连续光谱，如图1-2(a)所示。光谱照片上不同位置所对应的是不同波长的光，照片最左边红色光对应的波长大约是 7×10^{-7} 米；最右边紫色光对应的波长大约是 4×10^{-7} 米。在紫光外面是紫外线，在红光外面是红外线。人眼是看不见紫外线和红外线的。假如用彩色感光板，可以拍出红、橙、黄、绿、青、蓝、紫等颜色的光谱的相片。

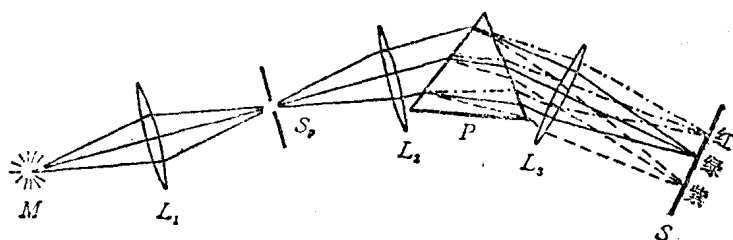


图 1-1 棱镜光谱仪

M 光源, L_1 、 L_2 、 L_3 透镜, S 狭缝, P 棱镜, S 屏

并不是所有的光谱都是连续的。如果用炽热气体或金属蒸气来发光, 象氢灯、汞灯(光刻机中曝光用)、钠灯(测氧化层厚度用)以及充有氖气或氦气的放电管等, 它们发出的光在摄谱仪的光屏上并不形成连续光谱, 而是一条条明亮的光谱线。这种光谱叫做线光谱。如图1-2(b)所示为氢光谱, 它在可见光区有四条明亮的光谱线。图1-2(c)所示为钠光谱, 它的谱线更多, 其中最强的是在 5890 埃附近的黄线, 常称它为 D 线。它占了钠灯光强的很大比例, 所以, 我们平常看到的钠灯的光是黄色的。

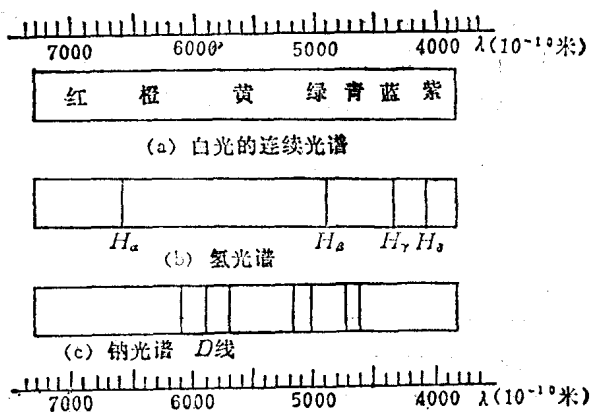


图 1-2 连续光谱和线光谱

可见, 光谱有连续光谱和线光谱两种。线光谱是物质中的原子发射的, 因而称这类光谱为原子光谱。每种元素都有它自己特定的光谱。光谱线的规律性跟原子内部电子的分布情况和运动规律有着密切的联系。于是研究原子光谱也就成为进一步探索原子内部结构的方法之一。

二、氢原子光谱线系

氢原子是最简单的原子, 它的光谱也是最简单的光谱。氢原子光谱线, 除了可见光区的四条明亮的光谱线外, 还有紫外光区和红外光区的谱线, 这些谱线可以分成几个谱线系。

1. 巴耳末线系和巴耳末公式

图 1-3 为氢原子在可见光区和近紫外区的发射光谱。这些光谱组成一个谱线系。谱线的间隔与强度朝着短波方向以一种十分规则的方式递减。

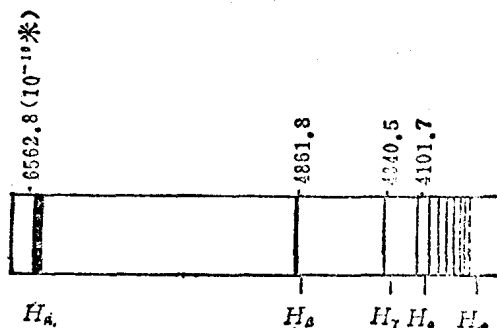


图 1-3 氢原子在可见光区和近紫外区的发射光谱

氢原子光谱线系的明显规律，最先由瑞士的巴耳末于1885年以一个经验公式表达出来。他发现当时已知的十四条氢谱线的波长可精确地由下面的公式表示：

$$\lambda = \frac{n^2}{n^2 - 4} G \quad (1-1)$$

其中 $n = 3, 4, 5, \dots$ ，而 G 为常数，其量值等于 3.6456×10^{-7} 米。这个公式后来由瑞典物理学家里德伯用波长的倒数（频率除以光速 c ）表示出来，改成如下形式：

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (1-2)$$

式中 $R = \frac{4}{G}$ ，叫做里德伯常数，其数值由实验测定为 1.0967758×10^7 1/米。

上式中，使 n 分别等于 3, 4, 5, 6 可算出对应可见光区的四条谱线 H_α 、 H_β 、 H_γ 、 H_δ 的波长， H_α 线的波长为 6.5628×10^{-7} 米， H_β 线的波长为 4.8618×10^{-7} 米， H_γ 线的波长为 4.3405×10^{-7} 米， H_δ 线的波长为 4.1017×10^{-7} 米。巴耳末正确地总结出光谱线系有一个特殊的线系限，就是当 $n = \infty$ 时，对应的 H_∞ 线的波长为 $\lambda = 4/R = 3.6456 \times 10^{-7}$ 米。这些计算值与实验值是非常一致的。由上式所代表的氢原子光谱线系叫做巴耳末线系。

若用 $k = \frac{1}{\lambda}$ 表示波数（在波的传播方向上单位长度内波长的数目，它的值是波长的倒数）。

则(1-2)式可改写成如下形式：

$$k = R \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (1-3)$$

图(1-4)表示了氢光谱线的位置及波数 k 与整数 n 的关系曲线。这条曲线逐渐趋近于直线 k_∞ 。

巴耳末公式的主要特征是相继的一系列光谱线的波长是整数的函数。氢原子的可见光谱能用这样简单的公式表示，其结果又是如此精确，表明了这经验公式确实反映了氢原子本身内在的某种规律性。

2. 其它氢系

在氢原子光谱中，除了可见光区的巴耳末线系以外，还有紫外光区和红外光区的谱线系。

在紫外光区的光谱线系可用下式表示：

$$\text{赖曼系} \quad k = R \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad n = 2, 3, 4, \dots \quad (1-4)$$

在红外光区的光谱线系有：

$$\text{帕邢系} \quad k = R \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad n = 4, 5, 6, \dots \quad (1-5)$$

$$\text{布喇格系} \quad k = R \left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad n = 5, 6, 7, \dots \quad (1-6)$$

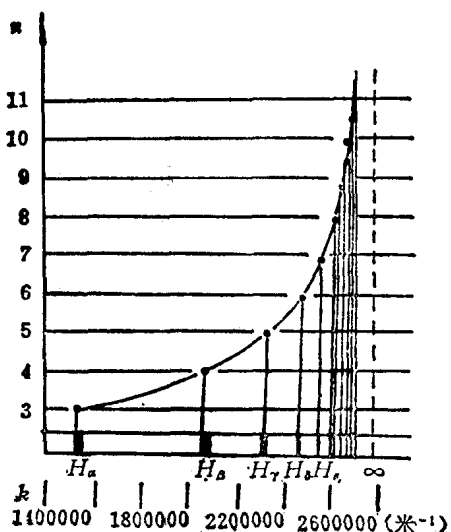


图 1-4 巴耳末线系分布情况

$$\text{普芳德系 } k = R\left(\frac{1}{5^2} - \frac{1}{n^2}\right), \quad n = 6, 7, 8, \dots \quad (1-7)$$

所有这些氢原子光谱线系，可以用一个叫做广义巴耳末公式来表示：

$$k = R\left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2}\right) \quad (1-8)$$

这里 m 与 $n(>m)$ 是整数，对于某一线系来说， m 是一个常数，随着 n 的增大，相邻谱线间的波数差越来越小，即谱线的分布越来越密，当 $n \rightarrow \infty$ 时趋于一极限值 $k_\infty = R/m^2$ ，这就是线系极限。从理论上讲，在靠近极限处有无穷多的谱线。

图(1-5)为完整的氢原子光谱图。图中谱线强度大致用线的宽度表示，虚线相当于线系极限。

例 根据广义巴耳末公式计算氢光谱线系中每一组的波长范围。取 $R = 1.0967758 \times 10^7 \text{ 1/米}$ 。

解 赖曼系：

$$\frac{1}{\lambda_1} = R\left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2}\right), \quad \lambda_1 = 1.216 \times 10^{-7} \text{ (米)}$$

$$\frac{1}{\lambda_\infty} = R\left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{\infty}\right), \quad \lambda_\infty = 9.12 \times 10^{-8} \text{ (米)}$$

巴耳末系：

$$\frac{1}{\lambda_1} = R\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2}\right), \quad \lambda_1 = 6.563 \times 10^{-7} \text{ (米)}$$

$$\frac{1}{\lambda_\infty} = R\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{\infty}\right), \quad \lambda_\infty = 3.647 \times 10^{-7} \text{ (米)}$$

帕邢系：

$$\frac{1}{\lambda_1} = R\left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{4^2}\right), \quad \lambda_1 = 1.8760 \times 10^{-6} \text{ (米)}$$

$$\frac{1}{\lambda_\infty} = R\left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{\infty}\right), \quad \lambda_\infty = 8.210 \times 10^{-7} \text{ (米)}$$

布喇格系：

$$\frac{1}{\lambda_1} = R\left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{5^2}\right), \quad \lambda_1 = 4.0523 \times 10^{-6} \text{ (米)}$$

$$\frac{1}{\lambda_\infty} = R\left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{\infty}\right), \quad \lambda_\infty = 1.4590 \times 10^{-6} \text{ (米)}$$

普芳德系：

$$\frac{1}{\lambda_1} = R\left(\frac{1}{5^2} - \frac{1}{6^2}\right), \quad \lambda_1 = 7.4600 \times 10^{-6} \text{ (米)}$$

$$\frac{1}{\lambda_\infty} = R\left(\frac{1}{5^2} - \frac{1}{\infty}\right), \quad \lambda_\infty = 2.2800 \times 10^{-6} \text{ (米)}$$

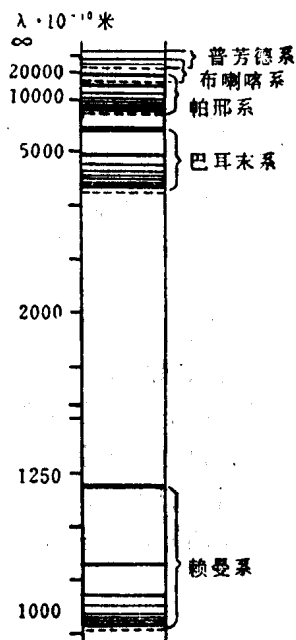


图 1-5 完整的氢原子光谱图

3. 谱线的光谱项 并合原则

广义巴耳末公式(1-8)可写成

$$k = \frac{R}{m^2} - \frac{R}{n^2} = T(m) - T(n) \quad (1-9)$$

其中 $T(m) = \frac{R}{m^2}, \quad T(n) = \frac{R}{n^2} \quad (1-10)$

叫做谱线的光谱项。在氢原子光谱中,对一定的谱线系, $T(m) = \frac{R}{m^2}$ 为定值项, $T(n) = \frac{R}{n^2}$ 为可变项, $n(>m)$ 取整数。

由(1-9)式可见,氢原子光谱的任一条光谱线的波数,可由两个形式为 $T(n) = \frac{R}{n^2}$ 的项的差数表示,这就叫做并合原则。

其它元素的谱线也可以用两个这样的光谱项之差来表示。

或者说,并合原则规定,原子的任何两个光谱项之差定出了这个原子的一条谱线的波数。

关于原子光谱的规律性可总结如下:

(1)谱线的波数由两个光谱项的差值来决定。

(2)如果前项保持定值,后项随整数参变量而改变,则(1-9)式给出同一谱线系中各谱线的波数。

(3)改变前项的数值,就能给出不同的谱线系。

并合原则的深刻意义是在玻尔表述了量子假设之后才显露出来的。这个原则不仅适用于氢原子光谱中的各谱线系,对其它原子光谱也有参考价值,因此,这个原则是光谱分析的重要工具,也是探索原子内部结构的很好线索。

以后我们将看到,原子只能存在于某些稳定的状态,这些状态的能量形成不连续的系列。每一稳定的能量状态相当于每一光谱项。每一个发射的频率是和两个稳定状态联系着的。

§ 1-3 玻尔的氢原子理论

1913年,丹麦物理学家玻尔在卢瑟福的核模型的基础上,结合原子光谱的实验事实,将普朗克的量子概念推广应用到原子系统上,提出与经典力学和经典电磁理论根本相矛盾的三个基本假设,作为他的氢原子结构理论的出发点。

一、玻尔假设

原子中电子绕核作圆周运动时,它的运动状态常用动量矩来描述。若质量为 m_e 的电子,以恒定的线速度 v 绕核作半径为 r 的圆周运动,则电子对核的轨道动量矩的大小等于电子的动量($m_e v$)与 r 的乘积,即

$$p = m_e v r$$

显然,轨道动量矩是恒定的。但是,在经典理论中,电子运动轨道的形状和大小是可以连续变化的,也就是说,电子的轨道动量矩也可以连续地变化。这与实验事实不符合。因此,玻

尔假设:

1. 在电子绕核作旋转运动中, 只有电子的轨道动量矩 p 等于量 $\frac{h}{2\pi}$ 的整数倍的那些轨道运动才是稳定的。即

$$p = n \frac{h}{2\pi}, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (1-11)$$

这样的轨道叫稳定轨道。这条件叫量子化条件。这条件表示, 电子绕核旋转的轨道并不是任意的, 其动量矩 p 不可能有介于 $n \frac{h}{2\pi}$ 与 $(n+1) \frac{h}{2\pi}$ 之间的任何中间量值。它只能在核外一定的稳定轨道上旋转。式中 n 叫量子数, $h = 6.626 \times 10^{-34}$ 焦·秒, 称为普朗克常数。

玻尔考虑到原子的稳定性及原子光谱的规律性, 毅然抛弃了电子绕核作加速运动必然辐射电磁波这个旧物理学的概念, 他假设:

2. 原子系统只能具有一系列不连续的能量状态, 在这些状态中, 电子即使做加速运动, 也不辐射电磁波。原子具有确定的能量 E_n , 这称为稳定运动状态。简称定态。

对应于电子的不同能量, 电子的轨道也就不同。只要电子继续在它的稳定轨道上运动, 它就不会发射光线。玻尔又假设:

3. 只有当电子从一个能量为 E_n 的稳定运动状态跃迁到另一个能量为 E_m 的稳定运动状态时, 原子才发射(或吸收)单色光。单色光的频率为

$$\nu = \frac{E_n}{h} - \frac{E_m}{h} \quad (1-12)$$

$$\text{波数为} \quad k = \frac{\nu}{c} = \frac{E_n}{hc} - \frac{E_m}{hc} \quad (1-13)$$

二、原子能级与原子光谱

玻尔根据他的三个基本假设计算了氢原子在各个定态中的电子轨道同它的能量, 并推导出与实验一致的氢原子光谱的公式。

1. 电子的稳定轨道半径

按电磁理论, 电子在电荷为 $+e$ 的原子核的电场中绕核作半径为 r 的圆轨道运动(图1-6), 电子所受的向心力 $F = m_e \frac{v^2}{r}$ 就是核的正电荷 $+e$ 和电子 $-e$ 间的库仑力, 即

$$m_e \frac{v^2}{r} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad (1-14)$$

电子在稳定轨道上运动时, 应满足量子化条件〔见式(1-11)〕

$$m_e v r = n \frac{h}{2\pi}$$

由(1-11)和(1-14)式, 并以 r_n 代替 r , 得:

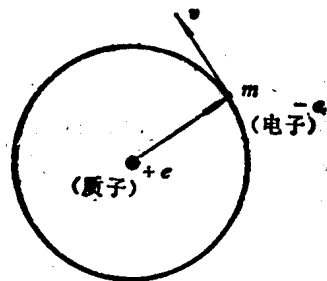


图 1-6 氢原子中的电子圆轨道

$$r_n = \frac{n^2 \epsilon_0 \hbar^2}{\pi m_e e^2} = \frac{4\pi \epsilon_0 n^2 \hbar^2}{m_e e^2} \quad (1-15)$$

这是氢原子中第 n 个稳定轨道的半径 r_n 的公式。 r_n 由量子数 n 决定，所以，我们说，电子只能在一系列一定大小的、彼此分立的稳定轨道上运动。式中 $\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1.054 \times 10^{-34}$ 焦·秒。

当 $n=1$ 时，

$$r_1 = a_0 = \frac{\epsilon_0 \hbar^2}{\pi m_e e^2} = \frac{4\pi \epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2} \quad (1-16)$$

a_0 称为“玻尔半径”。将 $m_e = 9.109 \times 10^{-31}$ 千克， $e = 1.6 \times 10^{-19}$ 库， $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12}$ 库²/(牛·米²)代入(1-16)式得：

$$a_0 = 0.53 \times 10^{-10} \text{ 米}$$

将(1-16)式代入(1-15)式得：

$$r_n = n^2 a_0$$

所以，对氢原子的可能的稳定轨道半径是

$$r = a_0, 4a_0, 9a_0, 16a_0, \dots$$

由此可见，氢原子的电子稳定轨道半径分别是玻尔半径 a_0 的 1, 4, 9, 16, ... 倍。

2. 能量公式

当电子在量子数为 n 的轨道上运动时，原子系统的总能量 E_n 等于电子的动能 $\frac{1}{2} m_e v_n^2$ 和

电子与原子核系统的势能 $-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_n}$ 的代数和，即

$$E_n = \frac{1}{2} m_e v_n^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_n} \quad (1-17)$$

由(1-14)式可得 $\frac{1}{2} m_e v_n^2 = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r_n}$ 代入(1-17)式得

$$E_n = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r_n} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_n} = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r_n} \quad (1-18)$$

将(1-15)式的 r_n 代入上式得：

$$E_n = -\frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 n^2 \hbar^2} = -\frac{m_e e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 \times 2n^2 \hbar^2} \quad (1-19)$$

量子数 n 可取 1, 2, 3, ... 等任意正整数。所以，原子系统的能量是一系列分立的、量子化的特定值 $E_1, E_2, E_3, \dots$ 而不可能具有连续改变的任何量值。这种量子化的能量值称为原子能级。当 $n=1$ 时，将电子的 m_e, e 及 $\epsilon_0, \hbar$ 等数值代入(1-19)式，则得氢原子的“基态”能级。

$$E_1 = -13.6 \text{ 电子伏}$$

而

$$E_n = -\frac{E_1}{n^2} = -\frac{13.6}{n^2} \text{ (电子伏)}, n=1, 2, 3, \dots$$

$$\text{当 } n=2 \quad E_2 = -\frac{13.6}{4} = -3.40 (\text{电子伏})$$

$$n=3 \quad E_3 = -\frac{13.6}{9} = -1.51 (\text{电子伏})$$

$$n=4 \quad E_4 = -\frac{13.6}{16} = -0.85 (\text{电子伏})$$

等等。

当 $n \rightarrow \infty$ 时, $E_n \rightarrow 0$ 。即随着 n 的增大, 能级逐渐靠近, n 很大时, 就趋近于经典的连续能谱。在正电荷的电场中, 通常规定静止在无限远处的正电荷所具有的能量为零。离正电荷越近, 能量就越大。对于处在原子核电场中的电子说来, 由于它带负电, 所以, 情况正相反, 电子的电势能总是负的, 而且离核越近, 电势能负得越多, 即能量越小。在无限远处, 电子的电势能为最大, 其值为零。由(1-18)式, 我们看到电子的总能量(包括动能和势能)是随 r 而增加的, $r \rightarrow \infty$ 时, 其最大值也为零。总之, 原子能级用负值是由于把 r 为无穷大时的电势能定为零。这仅仅是为了方便。

图 1-7 画出了氢原子的能级图。由图可见, E_1 所处的位置最低, 它对应于 $n=1$, 称为氢原子的基态; $n=2, 3, 4, \dots$ 其能级依次升高, 统称为激发态; n 越大, 能级越密集。无论处在基态或激发态的电子, 都还没有脱离原子核的束缚, 所以, 都是束缚态。当 $n = \infty$, $E_\infty = 0$ 时, 即 $E \geq 0$ 时, 电子才脱离原子, 这种状态对应于氢原子的电离态, 此时, 能级是连续的, 不再受量子化条件的限制。在图上用斜线阴影表示这个连续谱的区域。

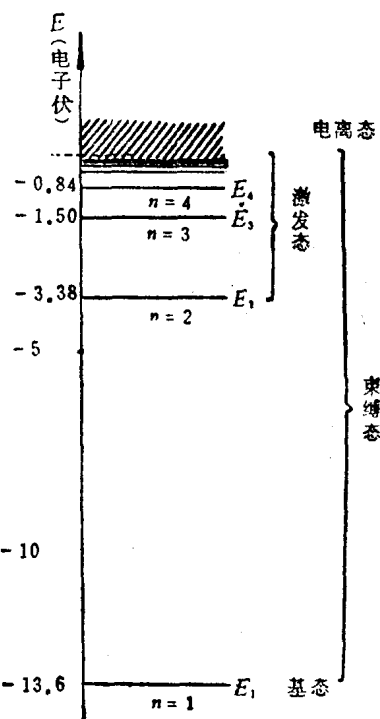


图 1-7 氢原子的能级

3. 频率(或波数)公式

根据玻尔假设, 原子中电子从能量为 E_n 的能级跃迁到能量为 E_m 的能级时, 发射的单色光的频率和波数分别为

$$\nu = \frac{E_n}{h} - \frac{E_m}{h}, \quad k = \frac{\nu}{c} = \frac{E_n}{hc} - \frac{E_m}{hc}$$

将(1-19)式代入第二式中得

$$k = \frac{m_e e^4}{8 \epsilon_0^2 h^3 c} \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right) = R \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (1-20)$$

式中 $R = \frac{m_e e^4}{8 \epsilon_0^2 h^3 c}$ 就是公式(1-2)中的里德伯常数, 可从基本常数 m_e, e, ϵ_0, c, h 等的值计算出 R 的值等于 1.0962859×10^7 1/米。这个数值与第二节中从光谱实验总结出来的数据 ($R = 1.0967758 \times 10^7$ 1/米) 基本上符合。这证明玻尔的氢原子理论是十分成功的。玻尔理论也为里德伯常数提供了理论上的说明。由于氢原子核质量不是无穷大, 当电子绕核旋转时, 核