

中国加拿大高等教育项目资助

材料科学翻译丛书

[英] S.V.Gaponenko 著

马锡英 译

BANDAOTINAMIJINGTIDE
半导体纳米晶体的光学性质
GUANGXUEXINGZHI

兰州大学出版社

中国加拿大高等教育项目资助材料科学翻译丛书

半导体纳米晶体的 光学性质

[英] S.V.Gaponenko 著

马锡英 译

兰州大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

半导体纳米晶体的光学性质/(英)加波尼科(S. V. Gaponenko)著;马锡英译. —兰州:兰州大学出版社,

2003.7

(中国加拿大高等教育项目资助材料科学翻译丛书)

ISBN 7-311-02216-9

I. 半... II. ①加...②马... III. 半导体晶体—纳米材料—光学性质 IV. TN304.9 0471.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2003)第 064814 号

半导体纳米晶体的光学性质

S. V. Gaponenko(英) 著

马锡英 译

兰州大学出版社出版发行

兰州市天水路 308 号 电话:8617156 邮编:730000

E-mail: press@onbook.com.cn

<http://www.onbook.com.cn>

兰州大学出版社激光照排中心照排

兰州残联福利印刷厂印刷

开本: 787×1092 1/16

印张:12.125

2003 年 7 月第 1 版

2003 年 7 月第 1 次印刷

字数:289 千字

印数:1~1000 册

ISBN7-311-02216-9

定价:18.00 元

内 容 提 要

低维半导体结构通常都涉及到纳米晶体或量子点，显示了非常有趣的现象，尤其是在通讯领域，具有非常广阔的应用前景。本书详尽地描述了这些结构的光学性质，给出了所有理论上和实验上的结论，进而讨论了它们在技术领域方面的应用。

作者首先引出纳米晶体电子态的基本物理性质（采用从“簇-晶体”方法），然后展开了纳米晶体的生长、光的吸收和发射、光学非线性化、界面效应及光学晶格的讨论。解释了相关的敏锐器件，如新型光发射和光开关器件的基本物理原理等。

本书还包括了迅速发展的模糊领域。这将引起光学或微电子领域研究生的极大兴趣，对电子工程、物理、化学和材料科学的研究人员具有同样重要的作用。

前言

原子的空间构型和它的性质决定了分子和晶格中的电子态和光跃迁的几率。原子中的电子占据不连续能态，相应地产生了一系列窄的吸收和发射线。晶体电子子系统元激发，即电子和空穴，具有自由粒子气体的许多性质。在半导体中，导带中的电子和价带中的空穴由禁带分开，从而产生了与原子光谱完全不同的特有的吸收和发射谱。因此，可以提出这样一个合理的问题：从原子到晶体的过程中将会发生什么？这可从小粒子的研究中找到该问题的答案。小粒子包含的原子数目范围从几个到几百甚至上千个。物质的性质从原子到晶体的演化过程分两步：从原子到簇和从簇到晶体。

晶簇的显著特点是一个晶簇由一系列孤立的原子组成。显然这些所谓的幻数决定了簇的空间构型、电子谱及其光学性质。有时，从一个已知的数转变为其相邻数会引起能级和跃迁几率的强烈变化。随粒子尺度增大，其性质由粒子尺度和形状取代特定的原子数和空间构型来描述。当这些粒子的尺度总是大于晶格常数，但仍与元激发的德布罗依波长相当，那么这些类型的微结构可称作介观结构，经常把它们称为“量子晶体”、“量子点”或“准零维结构”。当微晶尺度范围在1到10个纳米之间，则一般称为“纳米晶体”，该名词仅应用于微晶尺寸。根据量子限制效应，其它名词则阐明了它们的电子性质。

从固体物理的观点，纳米晶体正是补充量子阱（二维结构）和量子线（一维结构）的一种低维结构。然而，准零维结构种类的有限性产生了许多在一维和二维结构中非本征的独特性质。在一维或二维中，量子阱和量子线仍具有跃迁对称性，从统计意义上可产生大量的电激发子。在纳米晶体中，完全打破了跃迁的对称性，因此，在同一纳米晶体中只能产生有限数量的电子和空穴，那么，电子—空穴气体和准动量的概念在纳米晶体中不再适用。另外，纳米晶体中的这种有限的原子数会引起各种光诱导现象，如在原子和分子物理中发生的持续性的和永久性的光物理和光化学现象，我们知道，这些现象在固体中一般不发生。纳米晶体的结构技术也有许多种，如借鉴于与晶体的生长并没有多少共同之处的玻璃技术、胶体化学和其它领域的技术。

从分子物理的观点，一个纳米晶体可看作是一个大分子。分布在一个透明基质中（液体或固体）的纳米晶体与分子系综类似，展现了分子结构中所熟知的各种客—主现象。另外，由于粒度存在一定的分布、缺陷浓度、形状波动、非均匀环境和其它特征，每个纳米晶体系综的吸收和发射有程度不同的非均匀展宽。因此，检测由非均匀展宽掩盖了的单个纳米晶体性质的最有效方法是应用分子和原子光谱中发展起来的各种选择技术。

另外，随微晶尺寸和浓度的增大，“基质—微晶”这种多相媒介已变成超离散介质光学的主题，对纳米晶体系综的光学性质也引入了一些附加观点。

由于这些特征, 纳米晶体光学性质的研究已形成了一个新的领域, 是固体物理、光学、分子物理和化学的边缘学科。

尽管存在这样的事实, 人们了解应用半导体纳米晶体染色基体已几个世纪了, 如染色玻璃等。但系统地研究它们的物理性质是不久前才开始的。Froelich(1937)和 Kubo (1962)可能是研究准零维结构的先驱, 在他们的工作中, 由不连续的电子光谱预言了小金属粒子的非平凡性质。只有当量子限制逼近方法在精细半导体层(量子阱)和针状结构(量子线)的研究取得令人鼓舞的进展后, 才促进了系统化地研究半导体纳米晶体的光学性质与尺寸的相关性。

自前苏联圣.彼得堡(St.Peterburg)学校的固体物理、光谱学和玻璃技术(Ekimov et al.1982;Efros and Efros 1982)小组和美国的 Murray hill 独立小组(rossetti et al.1983)最早提出纳米晶体的性质与尺寸相关的量子限制效应后, 全球成千上万的学者开始了广泛深入地研究, 在此方面取得了巨大进步。在 Banyai 和 Koch(1993)所著的书中详尽描述了半导体量子点理论方面取得的进展。本书主要概述了半导体纳米晶体在实验方面的进步。

本书 1—4 章简述了理想纳米晶体中电子态的理论结果、生长技术和结构性质, 综述了光谱非均匀介质中熟知的选择性光学技术和相关的光学效应。这些章节中给出了引导性的评论, 这些评论对自然界交叉学科领域的考虑似乎是合理的。第五章系统地分析了吸收和发射过程与粒度的相关性, 可通过同一纳米晶体内电子—空穴对的产生和湮灭来描述。研究的材料是 II-VI 簇(CdSe, CdS)、III-V 簇(GaAs, InAs)、I-VII 簇(CuCl, CuBr, AgBr)和 IV 簇元素(Si 和 Ge)化合物及纳米晶体。第 6 章研究各种多体效应, 这种效应导致了强度依赖关系和非线性光学现象。各种微晶基质界面过程对应于大多数持续性和永久性的光诱导效应, 如稳定的光谱烧孔效应或光衰减效应, 是第七章的主题。第八章中考虑了空间有序的纳米或微晶系综的织构并描述了这方面的最新进展, 这正是向人造材料如微晶三维超晶格挑战的开始。这些结构中最有趣的是光子晶体, 这种晶体中的载流子是光子, 就象普通晶体是电子或空穴一样。在某些方面, 该领域结合了纳米晶体光学, 从而引出了光子工程, 假设这些结构有表观的光谱、寿命、和传输条件。

本书的特点是以导论或评论的形式为主, 因此适合于物理化学专业和对固态光学与工程感兴趣的高年级的学生、研究生。

写这本书, 归功于从 1982~1997 年这么长时间在此领域进行的研究。在此阶段, 作者在 B Belarus Minsk 国家科学院 B.I.STEPANOV 物理所工作, 我想在此对我的专业导师 V.P.Gribkovskii 教授表达我最真挚的谢意, 当我还是学生的时候, 教授就鼓励我从事科学活动, 激发了我的写作动力。感谢 Stepanov 研究所 P.A.Apanasevich 教授和其他所有的同事的有益帮助, 在过去的十年里尽管还没有理想的外部环境, 但研究所里总能产生创造性的环境。也感谢我的合作者 L.Zimin 博士、I.Ger 博士、manenko 博士、A.Kapit 博士、onov 博士、E.Petrov 博士、I.Mailinovskii 博士、A.Stupak 博士、V.Lebed 博士、N.Nikeenko 博士和其它研究机构从事半导体纳米晶体研究的同行们, 还要特别感谢 C.Klingshirn 教授和 Dab.U.Woggon(Kaiserslautern/Karlsruhe)博士与我进行的多年的合作, 非常感谢 L.Brus 教授(Murry Hill/纽约)、S.W.Koch 教授(Tucson/Marburg)、V.Tsekhomskii 教授(St.Petersburg)、L.Banyai 教授、A.Efros(华盛顿)博士、T.Itoh 教授(Sendai)在半导体纳米晶体物理和化学方面进行的富有挑战性的讨论。在该书中, 世界上许多杰出的科学家允许使用他们的卓越成果, 使我内心深感不安。

在本书快要完稿的最后阶段, V.Gurin 博士、E.Petrov 博士和 M.Artemyev 博士对有关章节选择的关键性资料提供了很大的帮助, N.Gritsuk P.Meyler 作为助手, 做了该书中的大量的插图工作。

最后, 我要感谢剑桥大学出版社, 特别是 D.Meyler 博士与我的卓越的、富有成果的合作。

S.V.Gaponenko

Minsk 7, 1997

译者前言

本书译自 S. V. Gaponenko 教授所著的、由 Springer 出版社出版的“The Characteristics of Optics of Semiconductors Nanometer Crystals”（1998）。本书共分八章，内容包括半导体纳米晶体中的电子态、纳米晶体的生长、光的吸收和发射、光学非线性化、界面效应及光学晶格的讨论。内容丰富、新颖，很多方面都是目前纳米晶体发展的最前沿性的课题，如光子晶体、新型光发射和光开关器件等。

本书中译本可作为我国已学过固体物理的大学生、研究生的教材或参考书，也可供从事半导体材料物理研究方面的科技工作者和教师阅读、参考。

本书的翻译出版是作为兰州大学与加拿大曼尼托巴大学（University of Manitoba）共同执行的中加高等教育合作项目——“面向 21 世纪高教战略”的内容之一。加拿大国际发展署（CIDA）资助了部分出版经费，在此深表谢意。

衷心感谢兰州大学施维林博士、复旦大学物理系黄仕华博士对本书所做的校对等大量的工作。

由于译者水平有限，译文中的不妥和错误恐在所难免，敬请读者批评指正。

译者

2003 年 1 月

目 录

第一章 晶体中的电子态

1.1 基础量子力学中的一些问题	1	1.1.4 周期势中的粒子	8
1.1.1 势阱中的粒子	1	1.2 晶体中电子的薛定谔方程	12
1.1.2 球对称势阱中的粒子	4	1.3 准粒子概念: 电子、空穴和激子	14
1.1.3 库仑势中的电子	6	1.4 低维结构: 量子阱、量子线和量子点	18

第二章 理想纳米晶体的电子态

2.1 从晶体到簇: 有效质量近似	20	2.2 由簇到晶体: 量子化学逼近法	30
2.1.1 弱限制体系	20	2.2.1 将半导体纳米晶体看作大分子	30
2.1.2 强限制体系	22	2.2.2 量子化学方法的一般性质	32
2.1.3 表面极化和有限势垒效应	26	2.2.3 半经验技术	33
2.1.4 真实半导体的空穴能级和光跃迁	27	2.2.4 半导体簇的量子化学计算	34
2.1.5 振动强度与粒度的相关性	28	2.3 准零维结构中的尺寸范围	38

第三章 纳米晶体的生长

3.1 无机基体中的纳米晶体	39	3.1.6 其它技术	44
3.1.1 玻璃基体: 扩散生长法	39	3.2 有机物中的无机物: 有机溶液和聚合物	44
3.1.2 多孔玻璃中的纳米晶体	42	中的半导体纳米晶体	44
3.1.3 离子晶体中的半导体纳米晶体	43	3.3 纳米晶体在晶体衬底上的自组织生长	45
3.1.4 沸石中的纳米晶体	43	3.4 织构纳米晶体的各种技术概要	46
3.1.5 复合半导体玻璃膜	43		

第四章 非均匀介质的光谱性质

4.1 粒子数诱导的光学非线性和光学烧孔效应	50	4.3 发光特征	55
4.2 多相介质中的持久性光谱烧孔效应	55	4.4 单分子光谱	57

第五章 半导体纳米晶体的光吸收和发射

5.1 吸收谱与尺寸的关系：非均匀性展宽和均匀线宽度	59	5.3.5 光谱线形和线宽度	77
5.1.1 真实纳米晶体中量子一尺寸效应的实验证实	59	5.3.6 寿命展宽	78
5.1.2 选择性的吸收光谱：光谱烧孔效应	65	5.3.7 激子-声子相互作用产生的移相	79
5.1.3 选择性发射光谱	65	5.4 激子辐射衰减与尺寸的关系	81
5.1.4 非均匀展宽的其它表现	66	5.4.1 大微晶中激子的超辐射衰减	81
5.1.5 玻璃基体中纳米晶体的光学性质与沉积阶段的相关性	67	5.4.2 间接带隙纳米晶体材料的辐射跃迁	83
5.2 价带混合	68	5.4.3 发光的偏振性	88
5.3 激子-声子相互作用	71	5.4.4 交换相互作用和肖特基移动	89
5.3.1 晶格振动	71	5.5 单点光谱	92
5.3.2 声子概念	73	5.6 微空腔中的量子点	95
5.3.4 “声子瓶颈”：高能态选择和粒子数	75	5.7 复合机理	98
		5.8 电场对激子吸收的影响	101
		5.9 电致发光	104
		5.10 掺杂的纳米晶体	105

第六章 共振光学非线性和相关的多体效应

6.1 纳米晶体多体效应的特殊性质	106	6.5 光学增益和发射激光	118
6.2 大量子点中的激子-激子相互作用	107	6.6 双光子吸收	120
6.3 小量子点的本征吸收饱和	111	6.7 光学双稳定性和波动	121
6.4 小量子点上的双激子	116		

第七章 界面效应

7.1 激光退火、光暗化和光降解作用	123	7.5 量子点体系光谱烧孔现象的分类	133
7.2 界面效应对卤化铜纳米晶体的影响	125	7.6 载流子的隧道效应和迁移对发光衰减的影响	135
7.3 持久性的光谱烧孔效应	127		
7.4 光化学烧孔效应	129		

第八章 空间组织化的纳米晶体系统

8.1 纳米晶体超晶格：量子固体	138	8.2 光子纳米晶体	140
References			145
Index			161

第一章 晶体中的电子态

在量子限制方法中, 将一个纳米晶体看作一个三维势箱, 吸收和发射光子可使电子子系统中的某些元激发子生成或湮灭, 因而我们可以用来解释纳米晶体中许多与光的吸收和发射相关联的特性。而这些元激发子(电子、空穴和激子)可以用体晶体中我们所熟悉的准粒子来描述。

这一章我们将概述基础量子力学的一些主要结果, 并简单介绍固体物理方面的知识, 它们对后面的章节是非常重要的。然后抛开基本的“箱中粒子”问题, 来研究电子在周期势中的性质。接下来, 我们引入有效质量和准粒子作为多体系统的元激发子这两个概念。最后来了解一下低维结构, 毫无疑问, 低维结构已是现代凝聚态物理的主要研究领域之一。

1.1 基础量子力学中的一些问题

1.1.1 势阱中的粒子

研究晶体中的电子, 有必要先重温量子粒子的基本性质。我们先从一维势阱中有一个粒子开始(图 1.1), 与时间无关的薛定谔方程写为:

$$-\frac{\hbar}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x) + U(x)\psi(x) = E\psi(x) \quad (1.1)$$

m 是粒子的质量, E 是粒子能量, 势能 $U(x)$ 认为是一个有无限深的直角阱, 即:

$$U(x) = \begin{cases} 0 & |x| \leq a/2 \\ \infty & |x| > a/2 \end{cases} \quad (1.2)$$

其中 a 为阱宽。从基本量子力学知, 方程 1.1 的奇数和偶数型解可表示为:

$$\psi^{(-)} = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{a}} \cos \frac{1}{\hbar} \sqrt{2mE} \quad (n = 1, 3, 5, \dots) \quad (1.3)$$

$$\psi^{(+)} = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{a}} \sin \frac{1}{\hbar} \sqrt{2mE} \quad (n = 2, 4, 6, \dots) \quad (1.4)$$

该方程最重要的结果是给出了不连续的能量值:

$$E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} n^2 \quad (1.5)$$

图 1.1(a) 为 $n=1, 2, 3$ 的前三个 $\psi(x)$ 函数和对应的能级位置。相邻两能级间距为:

$$\Delta E_n = E_{n+1} - E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} (2n+1) \quad (1.6)$$

能间距 ΔE_n 随 n 增大而单调增大。每个能态的波函数在 $x \geq a$ 处消失, 所有波函数的振幅都相等, 对所有态而言, 箱中发现粒子的总几率正好等于 1。

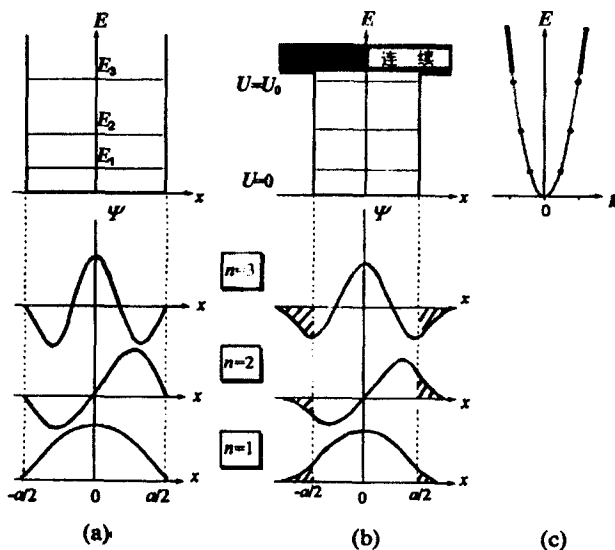


图 1.1 (a) 无限深和 (b) 有限深的一维势阱, $n=1, 2, 3$ 分别对应前三个能态及有限势阱 (c) 中的色散规律。在无限深的(a)中, 能态服从 $E_n \sim n^2$ 规律, 波函数在势阱两边消失, 总能态数为无穷多, 那么, 在此势阱中发现一个粒子的几率正好等于 1。在有限势阱 (b) 中, 能量高于 U_0 的态为连续态, 对应无穷远运动, 这样, 势阱中总是至少有一个态, 总的量子化态数由势阱的宽度和高度决定。图 1.1(b) 中的参数与阱内的三个能态相对应, 与(a)不同的是, 波函数伸展到经典禁区 $x > a/2$ 或 $x < -a/2$ 以外, 因此, 阱中发现粒子的几率总是小于 1, 且随 E_n 的增加而减小。在图 1.1(c) 中, 自由粒子的 E 和 k 之间的关系为 (色散规律): $E = \hbar^2 k^2 / 8\pi^2 m$ (虚线), 与限制态有关的色散曲线部分被非连续点取代 [实线]。

注意, 方程 1.5 还给出了动能值。应用能量 E 、动量 p 和波矢 k 之间的关系:

$$E = \frac{p^2}{2m}, \quad p = \hbar k \quad (1.7)$$

可写出相应的动量和波数值:

$$p_n = \frac{\pi \hbar}{a} n, \quad k_n = \frac{\pi}{a} n \quad (1.8)$$

同样, 也是量子化的。

如果有一个粒子存在, 则 $\psi\psi^*$ 值在某处必不为零。当 $n=0$ 时, 满足(1.1)和(1.2)的解是不

存在的, 如果有解的话, 则否定了粒子的存在。粒子的最小能量为:

$$E_1 = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m a^2} \quad (1.9)$$

该能量称为粒子的零一点能量。根据海森堡测不准关系:

$$\Delta p \Delta x \geq \frac{\hbar}{2} \quad (1.10)$$

也可推出此式。 当一个粒子被限制在 $\Delta x = a$ 的区间时, 根据(1.10)必有测不准动量 $\Delta p \geq \hbar/2a$, 对应的最小能量为:

$$\Delta E = \frac{(\Delta p)^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{8ma^2} \quad (1.9')$$

这与(1.9)中的 E_1 相似, 但精确了 $\pi^2/4$ 。

我们知道, 从问题的对称性可预测粒子波函数的奇偶性。势阱的对称性为:

$$U(x) = U(-x)$$

它也决定了粒子密度的对称性:

$$|\psi(x)|^2 = |\psi(-x)|^2$$

因而:

$$\psi(x) = \pm \psi(-x)$$

这是两个独立的解。一般来说, 在求解复杂系统的波动方程时波函数的对称性是一种很有用的工具。

当势垒高度有限时, 波函数在阱边不消失, 而是伸展到阱外, 但在 $|x| > a/2$ 经典禁区呈指数级衰减[如图 1.1(b)], 因此, 阱外发现粒子的几率并不为零。随 n 增大, 该几率也增大, 阱内能态数由下式条件决定:

$$a\sqrt{2mU_0} > \pi\hbar(n-1) \quad (1.11)$$

U_0 为势阱高度, $n=1$ 时, 条件(1.11)总是成立。因此, 对任意的 a 和 U_0 组合, 一维势阱内至少有一个态存在。阱内存在的可能的能态数与 (1.11)成立的最大的 n 值相对应。在图 1.1 (b) 中, 能态数正好等于 3。与 $U_0 \rightarrow \infty$ 相比, 当 U_0 有限时, 由于有效的粒子波长变长, 能级的绝对位置较低。对深能级而言, 方程 (1.5) 是一个比较好的近似。所有 $E_n > U_0$ 的能态都对应无穷远运动的连续态。

为了给出绝对值概念, 我们考虑 $a=1 \text{ nm}$ 的无限势阱中有一个电子($m=m_0$), 这时, 能量值 $E_1=0.094 \text{ eV}$, $E_2=0.376 \text{ eV}$ 等, 为了便于比较, 将室温下的 kT 换算为 0.025 eV 。如果我们考虑通过吸收光子激发后, 电子从 E_1 跃迁到 E_2 , 即 $\hbar\omega = E_2 - E_1$ 。相应的光子波长 $\lambda=4394 \text{ nm}$ 在中红外区¹。

¹ 1 电子伏特 $= 1.602 \times 10^{-19}$ 焦耳, 此单位广泛应用于原子和固体物理中。在分子光谱学中, 波长的倒数 λ^{-1} 以 cm^{-1}

1.1.2 球对称势阱中的粒子

球对称势阱中粒子的哈密顿式为:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(r) \quad (1.12)$$

其中 $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$, 考虑到对称性, 引入球坐标系 r, ϑ 和 φ 是比较合理的 (图 1.2):

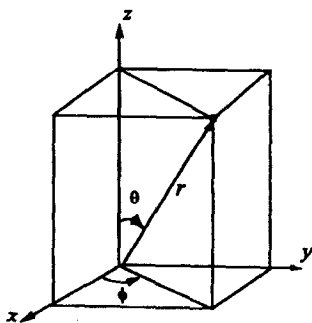


图 1.2 球形坐标系

$$x = r \sin \theta \cos \varphi, \quad y = r \sin \theta \sin \varphi, \quad z = r \cos \theta \quad (1.13)$$

在球坐标系中, 哈密顿式 (1.12) 成为:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2mr^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{\hbar^2 \Lambda}{2mr^2} + U(r) \quad (1.14)$$

$$\nabla^2 \text{算子为:} \quad \nabla^2 = \frac{1}{\sin \vartheta} \left[\frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] \quad (1.15)$$

我们略去数学方面的详细推导, 只注重球对称势阱得到的主要结果, 此时, 波函数是 r, ϑ 和 φ 的函数。

$$\psi = R(r) \Theta(\vartheta) \Phi(\varphi) \quad (1.16)$$

还可写成如下的形式:

$$\psi_{n,l,m}(r, \vartheta, \varphi) = \frac{u_{nl}(r)}{r} Y_{lm}(\vartheta, \varphi) \quad (1.17)$$

其中 Y_{lm} 是球函数, $u(r)$ 满足方程:

为单位, 常用来取代光子能量 $\hbar\nu$, 用下面的公式可简单地导出这两个单位之间的关系。 $E[\text{J}] = \hbar\nu$, $E[\text{eV}] = \hbar\nu/e$, $\lambda^{-1} = \nu/c$ 因此, 有

$$E[\text{eV}] = \frac{hc}{\lambda e} = \frac{1.239 \dots \cdot 10^3}{\lambda[\text{nm}]}, \quad \lambda^{-1}[\text{cm}^{-1}] = \frac{E[\text{eV}]}{1.239} \cdot 10^4.$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 u}{dr^2} + \left[U(r) + \frac{\hbar^2}{2mr^2} l(l+1) \right] u = Eu \quad (1.18)$$

为了得到能量值, 可以用一维方程(1.18)代替含哈密顿量的(1.14)式, 系统的态以三个量子数为特征: 我们称为主量子数 n , 轨道量子数 l 和磁量子数 m 。轨道量子数决定角动量 L 值:

$$L^2 = \hbar^2 l(l+1), \quad l = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (1.19)$$

磁量子数决定于 L 在 z 方向的分量:

$$L_z = \hbar m, \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l \quad (1.20)$$

因 m 有 $2l+1$ 个值, 对每个有确定 l 值的态, 简并度为 $2l+1$ 。对不同的 l 值, 用 s, p, d, f, g 等符号来表示相应的态。如零角动量状态, 即 $l=0$, 称为 s 态; 而对应 $l=1$ 的态称为 p 态; 等等。因为反演操作对径向函数无影响 (反演后 r 不变), 所以状态的奇偶性对应 L 值的奇偶性, 反演后的球函数为:

$$Y_{lm}(\vartheta, \varphi) \rightarrow (-1)^l Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$$

$U(r)$ 函数决定能量的特征值, 我们考虑无限深势垒的球对称势阱这种简单情况, 即势能表示为:

$$U(r) = \begin{cases} 0 & |x| \leq a \\ \infty & |x| > a \end{cases} \quad (1.21)$$

此时, 能量可表示为:

$$E_{nl} = \frac{\hbar^2 \chi_{nl}^2}{2ma^2} \quad (1.22)$$

χ_{nl} 是球形贝塞函数的根, n 是根的数目, l 是函数的次方。表 1.1 列出了一些 n 和 l 取不同值所对应的 χ_{nl} 值。注意, 对 $l=0$, 有 πn ($n=1, 2, 3$) 个值与此对应, 方程 (1.22) 还包含了一维势箱 [方程 (1.5)] 的能量关系式。事实上, 当 $l=0$ 时, 从径向函数 $U(r)$ 满足的 (1.18) 得到的结果正好是含有势能 (1.2) 式的方程 (1.1)。总之, 球形势阱中一个粒子的能级为: $1s, 2s, 3s, \dots$, 与一维直角势阱中的粒子能级一致, 阱的球对称性产生的附加能级为: $1p, 1d, 1f, \dots, 2p, 2d, 2f, \dots$ (图 1.3)。

在含有限势 U_0 的球形势阱中, 只有当有限势能 U_0 足够大时, 即 $U_0 \gg \hbar^2/8ma^2$, 方程 (1.22) 是一个比较好的近似, 此不等式的右边是测不准关系 [见方程 (1.9')] 的结果。当

$$U_0 = U_{0min} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{8ma^2}$$

势阱中只有一个能态, 即 $E_l = U_0$ 。若 $U_0 < U_{0min}$, 则阱中无任何能态存在, 这正是三维与一维之间最重要的差别。

表 1.1 贝塞函数 χ_{nl} 的根

l	n=1	n=2	n=3
0	3.142(π)	6.283(2π)	9.425(3π)
1	4.493	7.725	10.904
2	5.764	9.095	12.323
3	6.988	10.417	
4	8.183	11.705	
5	9.356		
6	10.513		
7	11.657		

出处: Flugge 1971

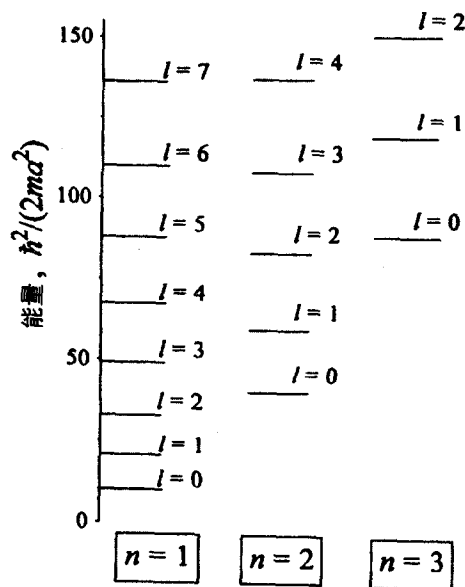


图 1.3 球形无穷远势阱中粒子的能级图。能级以 $\chi_{nl}=E_{nl}(\hbar^2/2ma^2)^{-1}$ 无量纲单位为尺度, χ_{nl} 是列于表 1.1 中的贝塞函数的根。能态用主量子数 n 和轨道量子数 l 分类, 每个态的简并度为 $2l+1$ 。当 $l=0$ 时 (称为 s 态), $\chi_{n0}=\pi n$, 相应的能量值与一维直角势阱的量子化能值系列一一对应。

1.1.3 库仑势中的电子

库仑势表示为:

$$U(r) = -\frac{e^2}{r}, \quad (1.23)$$

波函数的径向方程可写为:

$$\left[\frac{d^2}{d\rho^2} + \epsilon + \frac{2}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right] u(\rho) = 0 \quad (1.24)$$

根据原子的长度单位 a^0 和原子的能量单位 E^0 , 无量纲的变量和能量表示为

$$\rho = \frac{r}{a^0}, \quad \varepsilon = \frac{E}{E^0}$$

其中

$$a^0 = \frac{\hbar^2}{m_0 e^2} \approx 5.292 \times 10^{-2} \quad (1.25)$$

和

$$E^0 = \frac{e^2}{2a^0} \approx 13.60 \quad (1.26)$$

m_0 为电子的质量。方程(1.24)的解可导出如下结果, 每个能级服从:

$$\varepsilon = -\frac{1}{(n_r + l + 1)^2} \equiv -\frac{1}{n^2} \quad (1.27)$$

示于图 1.4 中。 $n=n_r+l+1$ 称为“主量子数”, n 取从 1 开始的正整数。毫无疑问, 能量由 n 决定, n_r 决定相应波函数的节点数, 称为“径向量子数”。对每一个 n 值, 因 l 值从 0 到 $(n-1)$ 变化, 正好有 n 个能态存在。另外, 因 $m=0, \pm 1, \pm 2, \dots$, 对每一个 l 值, 有 $2l+1$ 个简并态。因此, 总的简并数为:

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2$$

当 $n=1, l=0$ (1s 态) 时, 波函数呈球对称形, a^0 为发现电子的最可机半径。在真实的类原子结构中把此相关值称为“玻尔半径”。当 $E>0$, 粒子呈无穷远运动, 能谱呈连续性。

以上我们回顾了理想的基本粒子问题。现在, 我们来处理最简单的真实量子力学问题, 即质量为 M_0 的质子和电子组成的氢原子。对应的薛定谔方程是双粒子哈密顿方程:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2M_0} \nabla_p^2 - \frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla_e^2 - \frac{e^2}{|\mathbf{r}_p - \mathbf{r}_e|} \quad (1.28)$$

此处 $\mathbf{r}_p$ 和 $\mathbf{r}_e$ 分别为质子和电子的矢量半径, ∇^2 算子的下标 p 和 e 分别表示质子和电子坐标系。引入相对失径 $\mathbf{r}$ 和质心失径 $\mathbf{R}$:

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_p - \mathbf{r}_e \quad \mathbf{R} = \frac{m_0 \mathbf{r}_e + M_0 \mathbf{r}_p}{m_0 + M_0} \quad (1.29)$$

系统的总质量 M 和折合质量 μ 分别为:

$$M = m_0 + M_0 \quad \mu = \frac{m_0 M_0}{m_0 + M_0} \quad (1.30)$$

哈密顿(1.28)方程变成:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_R^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_r^2 - \frac{e^2}{r} \quad (1.31)$$

显然, (1.31) 由质量为 M 的自由粒子的哈密顿量和质量为 μ 的粒子在势能 $-e^2/r$ 中的哈密顿量两