Фізика атома

7.1 Модель атома Резерфорда-Бора

7.1.1 Модель атома Резерфорда

Резерфорд був учнем Джозефа Томсона, який відкрив електрон у 1897 році (Кавендишська лабораторія Кембриджського університету, Англія). У 1903 році Томсон запропонував електронну модель атома, відповідно до якої атом має вигляд краплі гіпотетичної позитивної речовини, у яку вкраплені електрони, що компенсують позитивний заряд краплі. Цю модель було складно погодити з властивостями реальних атомів і, незабаром після відкриття А. Беккереля і П'єра і Марії Кюрі природної радіоактивності урану, торію, а потім відкриття радію і полонію, молодий Резерфорд у дослідах по бомбардуванню α-частинками тонких металевих пластинок переконався в існуванні в атомі позитивного заряду, локалізованого в його центральній частині.

Про α - частинки в той час було відоме тільки те, що вони мають масу 6,7·10⁻²⁴ г (більш ніж у 7000 разів тяжче електрона) і позитивний заряд 2е. Джерелом альфа-частинок був препарат радіоактивного елемента полонію. Досліди Резерфорда (рис.7.1) показали, що при проходженні через тонку золоту фольгу в декілька тисяч міжатомних відстаней (10⁻¹⁰ м) деякі частинки різко змінюють напрямок свого руху, у той час як більшість частинок майже не відхиляються від свого шляху – у середньому одна частинка з 20 000 відхилялася на кут порядку 90°.



Рис. 7.1 Схема досліду Резерфорда.

- 1 пластинка речовини, яка опромінюється α-частинками;
- 2 ядра атомів речовини; 3 а-частинка, що сильно

відхилилася в результаті зіткнення з ядром.

Припустивши, що майже вся маса атома зосереджена в позитивно зарядженому ядрі, яке має мізерно малі розміри, Резерфорд розрахував теоретично, які частинки від загального числа частинок будуть розсіюватися в різні інтервали кутів. Розсіювання частинок на кулонівському силовому центрі $U = -\frac{Ze}{4\pi\varepsilon_0 r}$ ілюструє рис. 7.2, на якому зображений потік частинок, що летять з нескінченності з прицільною відстанню р на силовий центр.

Траєкторія частинок у силовому відштовхуючому полі симетрична щодо центра поля. Якщо п — число частинок, що проходять через одиницю площі поперечного переріза пучка, а dN - число частинок, розсіяних на кути в інтервалі χ , χ + d χ , то імовірність розсіювання в заданому інтервалі кутів визначається виразом

$$d\sigma = \frac{dN}{n} = 2\pi\rho d\rho , \qquad (7.1)$$



Рис. 7.2

На рис. 7.2 ефективний переріз розсіювання зображується заштрихованою площею. Розкриваючи явну залежність прицільної відстані ρ від кута розсіювання χ, Резерфорд одержав формулу, названу в його честь формулою Резерфорда

$$d\sigma = \pi \left(\frac{Ze}{4\pi\varepsilon_0 mv_{\infty}^2}\right)^2 \cdot \frac{\cos \chi/2}{\sin^3 \chi/2} d\chi$$
(7.3)

Результати розрахунків прекрасно співпадали з результатами досліду, якщо вважати, що величина заряду дорівнює Ze, де Z – атомний номер елемента.

На підставі цих дослідів Резерфорд розробив планетарну модель атома (1911-1912 рр.), відповідно до якої атом являє собою позитивно заряджене ядро, навколо якого по кругових орбітах обертаються електрони (рис. 7.3).

де

Резерфорд припустив, що ядро складається з позитивних частинок – протонів, які мають масу, що дорівнює $\frac{1}{4}$ маси альфа-частинки $1,6\cdot10^{-27}$ кг, і заряд, абсолютне значення якого збігається з зарядом електрона $1,6\cdot10^{-19}$ Кл. Тим самим, слідом за відкриттям електрона Дж. Томсоном, Е. Резерфорд відкрив нову невідому раніше елементарну частинку – протон.

На основі дослідів по розсіюванню α -частинок Резерфордом було встановлено, що весь позитивний заряд атома зосереджений в області розміром порядку $R_{\pi} \sim 10^{-15}$ м = 1 фм при середньому розмірі атома порядку $R_a \sim 10^{-10}$ м. Тому що атом електрично нейтральний, в області навколо ядра повинний знаходитися негативний заряд, який дорівнює по величині заряду, зосередженому в ядрі. Найбільш простою механічною моделлю атома є планетарна модель, відповідно до якої навколо позитивного центра (ядра) обертаються з постійною лінійною (рис.7.3).



Ернест Резерфорд (1871-1937) – англійський фізик, основоположник атомної і ядерної фізики.

швидкістю електрони



Рис. 7.3 Планетарна модель атома водню.

Умовою стійкості орбіти електрона служить рівність сили Кулона $F_k = \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r^2}$, діючої на електрон з боку ядра, і відцентрової сили $F_{\mu} = \frac{mv^2}{r}$,

що діє на електрон:

$$\frac{\mathrm{Ze}^2}{4\pi\varepsilon_0 \mathrm{r}^2} = \frac{\mathrm{mv}^2}{\mathrm{r}},\tag{7.4}$$

де Z - порядковий номер елемента в періодичній таблиці Менделєєва (число протонів у ядрі).

Оцінюючи достовірність планетарної моделі атома, необхідно підтвердити невід'ємні властивості атомів - їх стабільність і дискретність спектра випромінювання, що підкоряється експериментальному правилу Ритца

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right), \tag{7.5}$$

де R - стала Рідберга, m = номер лінії, що спостерігається, n - номер серії ліній: n =1 ультрафіолетова спектральна область, n =2 - видима спектральна область, n = 3,4 - інфрачервона спектральна область, λ - довжина хвилі лінії випромінювання, що спостерігається.

Необхідно відзначити, що механічна планетарна модель атома не дозволяє пояснити стійкість атомів і не підтверджує дискретність спектра випромінювання атомів.

Дійсно, хоча умова стійкості орбіти (7.4) виконується в кожен момент часу, однак повна енергія електрона,

$$E = \frac{mv^2}{2} - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$
(7.6)

що обертається по орбіті, зменшується за рахунок випромінювання електромагнітної енергії, причому інтенсивність цього випромінювання[14]

$$I = \frac{2}{3} \cdot \frac{e^2 \mathscr{R}}{\left(4\pi\varepsilon_0\right)^2 c^3} \tag{7.7}$$

пропорційна прискоренню електрона 💰.

Завдяки випромінюванню повна енергія електрона буде зменшуватися і в результаті дії кулонівської сили електрон буде безупинно падати на ядро. Оцінка часу такого падіння дає значення порядку 10⁻¹⁰ с, що, безумовно, не узгоджується з часом життя стабільних атомів.

Крім того, частота випромінювання електрона, який обертається, визначається з рівняння (7.4) (v = ω r)

$$\omega^2 = \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 \mathrm{mr}^3} \tag{7.8}$$

безперервно росте при зменшенні радіуса орбіти, що означає безперервність зміни спектральної залежності енергії випромінювання атома Резерфорда, що також суперечить експериментальним даним, відображеним у правилі Ритца.

Приведені вище оцінки вказують на те, що модель атома Резерфорда, яка заснована на законах класичної механіки, не відповідає реальній природі атома.

У цей час (1912 р.) молодий датський фізик Нільс Бор працював в лабораторії Резерфорда. Н. Бор переконався, що рух електронів в атомі Резерфорда можна зрозуміти лише враховуючи квантування, для того щоб пояснити прості закони, яким підкоряються спектри випромінювання атомів.

Бор запропонував вважати, що електрони в атомі, обертаючись по стаціонарних орбітах, у протиріччя з законами класичної електродинаміки, не випромінюють енергію. Радіуси таких орбіт знаходяться з умови (7.4):

$$r = \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 mv^2}$$
(7.9)

і вибираються відповідно до правила квантування Бора-Зоммерфельда

$$\oint \mathbf{L}_{\mathbf{z}} d\varphi = \mathbf{n} \mathbf{h} \,, \tag{7.10}$$

яке, враховуючи значення моменту імпульсу частинки $L_z = mvr$, має вигляд $mvr = n\eta$. (7.11)

$$2\pi r = \frac{nh}{mv} = n\lambda_{\rm B}.$$

Тоді, остаточно, поєднуючи (7.9) і (7.11)

$$\mathbf{r} = \frac{\mathbf{Z}\mathbf{e}^2\mathbf{m}}{4\pi\varepsilon_0 (\mathbf{m}\mathbf{v})^2} = \frac{\mathbf{Z}\mathbf{e}^2\mathbf{m}_{\mathbf{e}}}{4\pi\varepsilon_0} \cdot \frac{\mathbf{r}^2}{\mathbf{n}^2\eta^2},$$

знаходимо радіус стаціонарної орбіти електрона в атомі

$$r_{n} = \frac{n^{2} \eta^{2} 4 \pi \varepsilon_{0}}{Z e^{2} m}.$$
 (7.12)

Процес випромінювання енергії атомом Бор пояснив втратою енергії при переході електрона з однієї стаціонарної орбіти на іншу:

 $\eta \omega_{ik} = \mathbf{E}_i - \mathbf{E}_k.$

Дійсно, енергію електрона на стаціонарній орбіті можна одержати з (7.6), перетворивши цю формулу, враховуючи вираз (7.4):

$$\mathbf{E} = -\frac{1}{2} \cdot \frac{\mathbf{Z}\mathbf{e}^2}{4\pi\varepsilon_0 \mathbf{r}}.$$
(7.13)

(Знак "-" підкреслює той факт, що це енергія зв'язку або притягання).

Підставляючи в (7.13) значення радіуса стаціонарної орбіти (7.12), маємо

$$E_{n} = -\frac{Z^{2}e^{4}m}{2(4\pi\varepsilon_{0})^{2}n^{2}\eta^{2}},$$
(7.14)

де n-номер орбіти.

Схема енергетичних рівнів атома водню представлена на рис.7.4.



Рис. 7.4 Схема енергетичних рівнів атома водню [16].

Як видно з рисунка, при зростанні головного квантового числа n енергетичні рівні розташовуються тісніше, і при n $\rightarrow \infty$, $E_{\infty} = 0$: далі йде область безперервного спектра E > 0, що визначає іонізований атом. Енергія іонізації дорівнює

$$E_{ioH} = -E_1 = \frac{me^4}{2(4\pi\varepsilon_0)^2 \eta^2} = 13,55 \text{ eB};$$
(7.15)

Відповідно до припущення Бора, а також враховуючи формулу Ейнштейна $E = \eta \omega$, зміна енергії при переході електрона з однієї орбіти на іншу повинна визначати частоту випромінювання атома:

$$\omega_{nm} = \frac{E_m - E_n}{\eta} = \frac{Z^2 e^4 m}{2(4\pi\varepsilon_0)^2 \eta^3} \cdot \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2}\right),$$
(7.16)

де n, m - номера орбіт. Вираз (7.16) аналогічний правилу Ритца, якщо врахувати співвідношення $\frac{\omega}{c} = \frac{2\pi}{\lambda}$, одержуємо значення довжин хвиль, що визначають

спектр атома водню (одиниця частоти $\frac{\text{me}^4}{2(4\pi\varepsilon_0)^2\eta^3} = 4,13\cdot10^{16}$ 1/c = ω_e):

$$\frac{1}{\lambda_{\rm nm}} = \frac{\omega_{\rm e}}{2\pi c} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right),$$

звідки одержуємо значення сталої Ридберга

$$R = \frac{Z^2 e^4 m}{2(4\pi\varepsilon_0)^2 \eta^3(2\pi\varepsilon)} = \frac{\omega_e}{2\pi\varepsilon},$$

яке співпадає з значенням, що фігурує в правилі частот Ритца R = 109737,3 1/см = 1,097373·10⁸ 1/м.

Співпадання спостерігаємого спектра атома водню і розрахованого по Бору не може бути випадковим і вказує на адекватність постулатів Бора і реальних властивостей атома.

Бор не тільки пояснив спектр атома водню, отримавши формулу для сталої Рідберга, але й пояснив загадковий спектр, схожий на водневий, але який явно від нього відрізняється та спостерігається в спектрі зірок. Природа цього спектра була цілком незрозуміла. Бор узагальнив свої формули для воднеподібного атома з зарядом ядра 2е і одним електроном на орбіті, враховуючи рух ядра навколо центра тяжіння системи ядро – електрон, для чого ввів ефективну масу електрона

$$\frac{1}{m_{e\varphi}} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_{\pi}}$$

Спостережуваний таємничий спектр точно співпадав з розрахованим спектром іонізованих атомів гелію, що стало блискучим підтвердженням теорії Бора і моделі атома Резерфорда-Бора.

7.2 Корпускулярно-хвильовий дуалізм. Гіпотеза де Бройля

В той же час існували значні труднощі в поясненні властивостей атома в моделі Бора-Резерфорда. В першу чергу це стосувалося закономірностей квантових стрибків електронів та інтерпретації квантування електронних орбіт. Навіть Резерфорд скептично відносився до теорії Бора: на питання, як реагував на його теорію Резерфорд, Бор відповів: "Резерфорд не сказав, що це безглуздо, але він ніяк не міг зрозуміти, яким чином електрон, починаючи стрибок з однієї орбіти на іншу, знає, який квант йому треба випромінювати" [20].



Ейнштейн, озиваючись про теорію Бора, висловився більш жорстко, він сказав: "якщо це правильно, то це означає кінець фізики як науки".

протягом тривалого Тому часу (приблизно з 1916 по 1930 рр.) Н. Бор основні зусилля зосередив на інтерпретації особливостей квантово-механічних законів. В тривалих дискусіях з молодими талановитими фізиками де Бройлем, Шредінгером, Гейзенбергом, Діраком, Паулі та іншими, Бору вдалося знайти обгрунтування квантових властивостей. які він зв'язав з основними принципами квантової механіки: принципом відповідності, принципом лодатковості та принципом причинності, розглядаються що нижче.

7.2.1 Хвиля - частинка де Бройля

Нільс Бор (1885-1962) – датський фізик-теоретик, один з творців квантової фізики.

Теорія теплового випромінювання і фотоефекта, ідеї М. Планка й А. Ейнштейна переконливо свідчать про

подвійність природи і властивостей світла. Дійсно, хвильова природа світла не викликає сумнівів, підтвердження тому – блискуча теорія електромагнітного поля Максвелла і такі явища, як інтерференція, дифракція, поляризаційні ефекти, які знаходять однозначне пояснення з хвильової точки зору. З іншого боку, не менш переконливі факти, що свідчать про корпускулярну, квантову природу світла, дає теорія теплового випромінювання і фотоефекта, заснована на уявленні про світло як про потік частинок (квантових корпускул - фотонів) і яка виключає використання хвильових уявлень про природу світла. Яка ж правдива природа видимого світла? Сучасне наукове уявлення про світло припускає подвійність природи світла - корпускулярно-хвильову, хоча, і це надзвичайно важливо, у природних явищах світло виявляє лише одну з своїх сторін – або корпускулярну, або хвильову, і ніколи ці властивості не виявляються спільно, хоча тільки лише їхнє об'єднання дозволяє однозначно описати природу світла.

Французький

фізик де Бройль у 1921 році висловив дивну ідею про те, що не тільки світло, але і будь-які елементарні фізичні об'єкти (частинки, атоми) мають подвійну корпускулярно-хвильову природу, причому корпускулярні властивості атомів виявляються при взаємодії з макроскопічними системами, а хвильові властивості частинок реалізуються в системах, порівнянних з розмірами атома.

Припущення про хвильові властивості частинок де Бройль обґрунтував зіставленням з корпускулярно-хвильовими

характеристиками світла.

Дійсно, плоска електромагнітна хвиля описується рівнянням

$$\Psi = Ae^{i(\omega t - kx)}, \qquad (7.17)$$

де A - амплітуда хвилі, ω - частота, а k - хвильове число, пов'язане з частотою і довжиною хвилі співвідношенням:

$$\mathbf{k} = \frac{\omega}{\mathbf{c}} = \frac{2\pi}{\lambda}.$$

(7.18)

Фотон, як квант випромінювання, описується корпускулярними характеристиками: енергією фотона $E = \eta \omega$

й імпульсом

$$p=\frac{\eta\omega}{c}=\eta k=\frac{h}{\lambda},$$

Луї де Бройль (1892-1962) – французький фізик, один з творців квантової механіки.

(7.19)

які, у свою чергу, пов'язані з хвильовими характеристиками, чим і встановлюється зв'язок між властивостями фотона і хвилі.

За аналогією зі світлом де Бройль запропонував будь-яку мікроскопічну частинку розглядати як хвилю, яка описується рівнянням хвилі

$$\Psi = Ae^{i(\omega t - kx)},$$

де, однак, частота і хвильове число замінені величинами, пов'язаними з корпускулярними характеристиками, тобто частота хвилі виражена через енергію частинки

$$\omega = E/\eta$$
,

а хвильове число виражене через імпульс

$$k = \frac{p}{\eta}$$
.

Тоді хвиля, що описує частинку, і яка називається хвилею де Бройля, представляється у вигляді

$$\Psi_{\rm B} = A e^{\frac{i}{\eta} (Et - px)}. \tag{7.20}$$

При цьому довжина хвилі, що відповідає частинці, може бути виражена через імпульс і називається довжиною хвилі де Бройля:

$$\lambda_{\rm E} = \frac{\rm h}{\rm p} = \frac{\rm h}{\rm mv}.\tag{7.21}$$

Щоб обґрунтувати настільки дивне перетворення частинки в хвилю де Бройль звернув увагу на властивості не самої хвилі, а групи, чи пакета хвиль, тобто розглянув суперпозицію (суму) хвиль із близькими частотами.

Обвідна пакета хвиль має вигляд, що спостерігається при битті хвиль з сплесками і западинами (рис.7.5), причому основний сплеск має ширину обумовлену умовою

$$\Delta \mathbf{x} = \frac{2\pi}{\Delta \mathbf{k}},\tag{7.22}$$

де Δk – зсув хвильового числа в пакеті хвиль.



Рис. 7.5 Залежність амплітуди пакета хвиль від хвильового числа.

Де Бройль припустив, що сплеск пакета хвиль, локалізований у просторі з лінійними розмірами

$$\Delta \mathbf{x} = \frac{2\pi}{\Delta \mathbf{k}}$$

являє собою упредметнену частинку, тобто при взаємодії хвилі-частинки з прибором, прибор реагує на стиснутий пакет хвиль як на частинку. Більш того, обчислюючи швидкість пакета хвиль, як швидкість фронту хвилі з постійною фазою

$$kx - \omega t = const,$$

знаходимо, що групова швидкість збігається з швидкістю частинки:

$$v_{r} = \frac{d\omega}{dk} = \frac{d(\eta\omega)}{d(\eta k)} = \frac{dE}{dp} = \frac{d\left(\frac{p^{2}}{2m}\right)}{dp} = \frac{p}{m} = v, \qquad (7.23)$$

що робить ще більш правдоподібним припущення де Бройля про зіставлення пакета хвиль і частинки.

7.2.2 Експериментальне підтвердження гіпотези де Бройля

Незабаром було виявлено, що пучки електронів, протонів і навіть атомів дають дифракцію, аналогічну дифракції світла (дослід Девісона-Джермера). Дифракція електронів спостерігалася на кристалах з сталою кристалічної гратки того ж порядку, що і дебройлівська довжина хвилі електрона, яка обумовлена рівністю

$$\frac{\mathrm{mv}^2}{2} = \mathrm{eU},\tag{7.24}$$

звідки довжина хвилі електрона

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \sqrt{\frac{h^2}{2emU}}.$$
(7.25)

Для електронів, що прискорюються потенціалом U= 10^3 B =1 кB, дебройлівська довжина хвилі порядку 10^{-10} м = 1 Ангстрем, тобто порядку відстані між вузлами кристалічної ґратки у твердому тілі. Таким чином, упорядковано розташовані атоми в кристалі являють собою дифракційну ґратку для електронів.

Дійсно, електрони, як і інші елементарні частинки чи атоми, проходячи через тонку металеву фольгу (рис.7.6), розподіляються на екрані (фотопластинці), створюючи дифракційну картину аналогічно світлу, що пройшло через круглий отвір.



Рис.7.6 Схема досліду Девісона-Джермера.

Більш того, розташування мінімумів у розподілі електронів підкорено умові дифракційних мінімумів при оптичній дифракції:

$$2 \cdot d \cdot \sin \alpha = n \lambda_{\mathrm{F}},$$

(7.26)

де d - відстань між вузлами кристалічної гратки.

Таким чином, дифракція електронів підтверджує корпускулярно-хвильову природу

елементарних частинок і атомів.

У той же час не треба приймати ідеї де Бройля занадто буквально. При більш строгому розгляді хвиля-частинка де Бройля, тобто хвильовий пакет, розпливається з часом і зникає, що з реальною частинкою відбутися не може.

Але ідея де Бройля плодотворна і глибока, хоча зрозуміти і пояснити її можливо лише в рамках квантової теорії на основі статистичних ідей.

7.2.3 Статистична природа квантових об'єктів. Співвідношення невизначеностей

Н. Бор витратив багато часу щоб зрозуміти ідею де Бройля про дуалізм хвилі і частинки, та зв'язок дуалізму з квантовими властивостями атому. На протязі 1922 – 1932 років бесіди Н. Бора з його колегами Гейзенбергом, Діраком, де Бройлем, Паулі та іншими були зосереджені на виявленні протиріч



Вернер Гейзенберг (1901-1976) – німецький фізик, один з творців квантової механіки. Автор співвідношення невизначеностей і моделі атомного ядра.

між зображеннями хвиль та частинок. У цих дискусіях були сформовані основні принципи квантової механіки. Одним з найважливіших є принцип додатковості, математичним виразом якого є принцип невизначеності Гейзенберга. Ось як пояснює появу цього принципу його автор Вернер Гейзенберг: "Якось після чергової тривалої дискусії з Н. Бором, я, глибоко стурбований, пішов в парк щоб прогулятися на свіжому повітрі і трохи заспокоїтися перед сном. Під час цієї прогулянки під засіяним зірками нічним небом, в мене майнула думка, чи не треба висунути постулат, що природа існування тільки дозволяє таких експериментальних ситуацій, які можна описати у квантово-механічного рамках формалізму. Шe очевидно означало б, що не можна одночасно визначити місце і швидкість частинки". Тим самим був сформульований принцип невизначеності. Принцип додатковості був сформульований H.

Бором у 1927 р. Обґрунтування принципу додатковості привело Н. Бора до розуміння статистичної природи квантових об'єктів і ролі вимірювання в мікросвіті, що є основою розуміння квантових законів.

У системах, розміри яких можна порівняти з розмірами атома або властивості речовини, обумовлені молекули, виявляються квантові дискретністю елементарних структур матерії – ядер, атомів, молекул. Принципова відмінність квантових систем від класичних виявляється при вимірюванні характеристик, що визначають стан системи. Дійсно, стан класичної системи визначається задаванням повного набору динамічних змінних – імпульсів і координат, траєкторія однозначно описує стан системи в часі і просторі. При цьому для визначення динамічних змінних, котрі повинні бути взаємно спільними, необхідні фізичні виміри. Однак будь-який вимір містить у собі взаємодію досліджуваної системи і вимірювального приладу, що неминуче збурює систему.

Класичні системи підкоряються принципу безперервності: фізичні об'єкти, що розглядаються в класичній механіці (тверді тіла, гази, рідини і заряди), можуть бути нескінченно поділеними без зміни своїх властивостей. Тому цілком природно, що завжди можна зробити такі вимірювальні прилади, вплив яких на систему, що вивчається, прямує до нуля. Відповідно до принципу безперервності в класичній фізиці обмеження на число динамічних змінних обумовлено лише умовою їх незалежності і визначається числом ступенів вільності системи.

Дискретність вносить зміни в опис станів квантових систем – при цьому деякі фізичні величини не є нескінченно поділеними. В цьому випадку вплив приладу на об'єкт в процесі вимірювання вже не буде нескінченно малим. Наприклад, властивості атома можна вивчати лише при його взаємодії з іншими атомними системами, коли впливом взаємодії на об'єкт, що вивчається, зневажити не можна. Більше того, збурення, що вноситься в систему при кожному конкретному вимірюванні, є випадковою величиною. Це означає, що вимірювального приладу на квантовий вплив об'єкт приводить ЛО статистичного розкиду результатів вимірювання. Іншими словами, при описі стану квантових об'єктів можливий тільки статистичний (імовірний) підхід і в принципі неможливий динамічний детермінований опис.

Як треба видозмінити постановку динамічної задачі при переході в квантову область? Оскільки однозначної відповіді при зміні значення фізичної величини може просто не існувати, в серії рівнозначних експериментів будуть отримані різні результати. При достатньо великій кількості вимірювань проявляються статистичні закономірності і можна судити лише про імовірність тих чи інших результатів досліду. Таким чином, максимальна інформація про квантову систему – це імовірність результатів всіх експериментів, які можуть бути поставлені над системою. В квантовій механіці максимально повна інформація про систему міститься у хвильовій функції $\psi(\mathbf{r}, \mathbf{t})$, квадрат модуля

якої визначає імовірність стану системи

 $\omega = \left| \psi(\mathbf{r}, t) \right|^2$.

Хвиля де Бройля для вільної частинки

$$\psi(\mathbf{\hat{r}},t) = \mathbf{A}e^{i\left(\omega t - \mathbf{\hat{K}r}\right)} = \mathbf{A}e^{\frac{i}{\eta}\left(\mathbf{E}\cdot\mathbf{t} - \mathbf{\hat{p}}\cdot\mathbf{\hat{r}}\right)}$$

є прикладом хвильової функції. Інтенсивність хвиль де Бройля $|\psi(\mathbf{r},t)|^2$ пропорційна імовірності знаходження частинки в точці (r, t). Тоді сама хвильова функція може бути названа амплітудою імовірності.

Збурення, що вноситься в процесі вимірювання, тобто взаємодії приладу і квантового об'єкту, приводить до того, що деякі види вимірювань можуть стати взаємно несумісними. Дійсно, в процесі вимірювання деякої величини, наприклад А, може виявитися, що вплив на систему настільки сильний, що неможливо уявити результат вимірювання іншої величини В, тобто в результаті вимірювання створюється стан з визначеним значенням величини А, в якому не існує визначеного значення величини В. Це означає, що не існує стану, в якому величини А і В одночасно мають визначені значення.

Тим самим, в квантовій області крім динамічних з'являються додаткові обмеження на змінні, що характеризують стани: початкові умови можуть містити лише одночасно вимірювані величини. Однак, це не свідчить про визнання непізнаваної внутрішньої сутності мікросвіту. Координати, імпульси та інші динамічні змінні, за допомогою яких намагаються описати квантові стани, - це класичні величини з макрофізики – мікрочастинка "сама по собі" не має визначених значень якихось класичних змінних. Стан з такими визначеними значеннями створюється в процесі взаємодії з вимірювальним пристроєм. Тому прилад-аналізатор повинен органічно входити в апарат квантової механіки. Існування деяких величин, які не мають одночасно визначених значень, свідчить про те, що природа не може дати відповіді на питання, яке поставлено неправильно, сформульовано на мові, не адекватній фізичній реальності.

Отже, в силу статистичної природи мікрооб'єктів існують додаткові фізичні величини, які в експерименті не можуть бути визначені одночасно. Існування додаткових змінних (координати і імпульсу, енергії і часу) і є змістом принципу додатковості в квантовій механіці. Математичним виразом принципу додатковості служить співвідношення невизначеностей Гейзенберга, яке вказує на те, що на рівні мікрооб'єкта зникає поняття траєкторії в фазовому просторі:

$$\Delta p \Delta x \ge \eta, \tag{7.27}$$

де Δp , Δx – похибки вимірювання імпульсу і координати; чим точніше визначається координата ($\Delta x \rightarrow 0$), тим більше похибка, тобто непередбачуваність, при визначенні імпульсу ($\Delta p \rightarrow \infty$) і навпаки.

За міру відхилення вимірювань від середнього звичайно приймають не Δx або $\overline{\Delta p}$, а середні квадратичні відхилення

$$\overline{\Delta x}^2 = \overline{(x - \overline{x})^2}; \qquad \overline{\Delta p}^2 = \overline{(p - \overline{p})^2}.$$

Тому в найбільш точному вигляді співвідношення невизначеностей виражається наступним чином [I]:

$$\Delta p_x^2 \cdot \Delta x^2 \ge \frac{\eta^2}{4} \, .$$

Завдання цугу хвиль де Бройля показує як співвідношення невизначеностей пов'язано з хвильовими властивостями частинок. Дійсно, цуг хвиль тривалістю $\Delta \tau$ (рис. 7.7) в часовому зображенні має вигляд

$$\psi(\mathbf{t}) = \begin{cases} ae^{-i\omega_0 \mathbf{t}}, & |\mathbf{t}| < \frac{\Delta\tau}{2}; \\ 0, & |\mathbf{t}| > \frac{\Delta\tau}{2}. \end{cases}$$
(7.28)



Рис. 7.7 Цуг хвилі тривалістю Δτ.

В координатному зображенні цуг хвиль (рис. 7.8) визначається співвідношенням

$$\varphi(\mathbf{x}) = \begin{cases} ae^{iK_0\mathbf{x}}, \ |\mathbf{x}| < \frac{\Delta \mathbf{x}}{2}; \\ 0, \qquad |\mathbf{x}| > \frac{\Delta \mathbf{x}}{2}. \end{cases}$$
(7.29)



Рис. 7.9 Цуг хвилі тривалістю Δх.

Задача про побудову короткого хвильового цугу внутрішньо суперечлива, тому що потребує одночасної фіксації часу випромінювання τ_0 і частоти хвилі ω_0 , що фізично неможливо. Дійсно, визначаючи тривалість цугу $\Delta \tau$, тим самим момент випромінювання знаходиться з точністю $\Delta \tau$. Однак короткий цуг вже не еквівалентний хвилі з визначеною частотою ω_0 : цуг хвиль – це неперіодична функція, представлена через інтеграл Фур'є

$$\psi(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} a(\omega) e^{-i\omega t} dt$$

де $a(\omega)$ – коефіцієнт Фур'є розкладання, що визначає частотний спектр функції $\psi(t)$,

$$a(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \psi(t) e^{i\omega t} dt = \frac{a}{2\pi} \int_{-\Delta\tau/2}^{\Delta\tau/2} e^{i(\omega-\omega_0)t} dt =$$

$$= a \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{\sin \Delta\tau/2 (\omega - \omega_0)}{(\omega - \omega_0)} = a \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{\Delta\tau}{2} \cdot \frac{\sin \xi}{\xi}$$
(7.30)
$$\sin \xi = a \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{\sin \xi}{(\omega - \omega_0)} = a \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{\Delta\tau}{2} \cdot \frac{\sin \xi}{\xi}$$

Функція $\frac{\sin \zeta}{\xi}$ має головний максимум при $\xi = 0$, коли $\frac{\sin \zeta}{\xi} = 1$, і обертається на нуль при $\xi = \pm \pi, \pm 2\pi, ...$

Квадрат модуля коефіцієнта розкладання $|a(\omega)|^2$ визначає імовірність реалізації тієї чи іншої частоти в пакеті хвиль, що відповідають цугу (7.28) і основну зміну $|a(\omega)|^2$ зосереджено в інтервалі $\xi = \pm \pi$ або (рис. 7.9)

$$\omega - \omega_0 = \Delta \omega = \frac{2\pi}{\Delta \tau}.$$
(7.31)



Рис. 7.9 Частотний спектр імовірності.

Таким чином, ділянка спектра, в якому амплітуда Фур'є-гармонік помітно відрізняється від нуля, росте зі зменшенням тривалості цугу Δτ. Враховуючи, що ширину частотного спектра можна виразити через енергію

$$\Delta \omega = \frac{\Delta E}{\eta} ,$$

з (7.31) одержуємо співвідношення невизначеностей для енергії-часу:

 $\Delta E \Delta \tau \ge 2\pi \eta \approx h$. (7.32) Цуг хвилі де Бройля, що в координатному представленні має вигляд хвилі $e^{iK_0 x}$ протяжністю Δx , також має спектральні складові з хвильовими числами К, які відрізняються від K₀.

Розклад цугу хвилі (7.29) в інтеграл Фур'є

$$\varphi(\mathbf{x}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} b(K) e^{iK\mathbf{x}} d\mathbf{x}$$

показує, що спектр по хвильовим векторам

$$b(K) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \varphi(\mathbf{x}) e^{iK\mathbf{x}} d\mathbf{x} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} b e^{i(K_0 - K)\mathbf{x}} d\mathbf{x} =$$
$$= b \sqrt{\frac{2}{\pi}} \cdot \frac{\Delta \mathbf{x}}{2} \cdot \frac{\sin \frac{\Delta \mathbf{x}}{2} (K_0 - K)}{(K_0 - K) \frac{\Delta \mathbf{x}}{2}}$$

має відмінну від нуля зміну в інтервалі (рис. 7.10) $\Lambda x \Lambda K > 2\pi$.

(7.33)

(7.34)

або $(\eta K = p)$



Рис. 7.10 Спектральна залежність хвильової функції від хвильового числа.

Таким чином, видно, що будь-яка спроба локалізувати хвилю, або частинку, тому що хвилі де Бройля описують вільну частинку, спричиняє розмивання спектра за частотами (хвильовими числами), тобто веде до невизначеності енергії або імпульсу. Тим самим, координата та імпульс, а також енергія і час є додатковими перемінними один до одного, а експерименти, що вимірюють їх, складають два класи додаткових експериментів.

7.2.4 Корпускулярно-хвильовий дуалізм частинок

Імовірнісна інтерпретація хвильових властивостей частинки Бора викликала заперечення ряду фізиків, зокрема А. Ейнштейна. Між



Поль Дірак (1902-1984) – англійський фізиктеоретик, один з творців квантової механіки.

Ейнштейном і Бором розгорілися палкі суперечки, зокрема на прикладах тих задач з проходження частинки крізь дві щілини, які описані нижче. Причому ці дискусії продовжувалися не менш 10 років з 1922 по 1932 рік, коли зусиллями молодих фізиків де Бройля, Шредінгера, Гейзенберга, Дірака та інших, була створена квантова механіка і розроблений її математичний апарат, а інтереси Н. Бора зосередилися на задачах ядерної фізики, що динамічно розвивалася.

Таким чином, хвильова природа частинок доводиться експериментально, однак переносити на частинки ідею де Бройля про хвильовий пакет неправомірно, тому що для хвилі-частинки не виконуються закони збереження маси і заряду. Крім того, частинки - це неподільні об'єкти, а хвиля (фронт хвилі) може ділитися в будь-яких співвідношеннях. Розходження частинки і хвилі наочно виявляється в уявному експерименті по проходженню електронів через дві щілини (рис.7.11).



Вольфганг Паулі (1900-1958) – швейцарський фізик-теоретик, ввів поняття нейтрино, спін електрона.



Рис. 7.11 Дослід по проходженню частинки через дві щілини.

Електрон, на відміну від хвилі, ніколи не проходить одночасно через обидві щілини - це доведено дослідним шляхом, а з деякою імовірністю проходить через одну з двох щілин. Тому на екрані поодинокий електрон дає не

систему

інтерференційних

смуг, як в оптичному досліді Юнга, а електрон з тією чи іншою імовірністю попадає або у світлу, або в темну смугу. Якщо електронів досить багато, то їх сліди на екрані створюють систему темних і світлих смуг, тобто по зовнішнім ознакам картину, аналогічну інтерференційній або дифракційній.

Таким чином, хвильові властивості частинок фактично визначаються їхньою статистичною природою, обумовленою їх



Ервін Шредінгер (1887-1961) — австрійський фізик-теоретик, розробив хвильову квантову механіку.

випадковою, передбачуваною лише мовою теорії імовірностей поведінкою. Статистична природа частинок пов'язана з тим, що в процесі взаємодії мікрооб'єкта (частинки) із приладом (у дійсному прикладі як прилад виступає система щілин), прилад впливає на частинку, тобто в процесі виміру прилад передає частинці деяку невизначену кількість енергії ΔE, і після того поведінка частинки стає непередбаченою: частинка здобуває випадковий імпульс

$$\Delta p = \sqrt{2m\Delta E}$$
,

і далі її поведінку можна прогнозувати лише статистично - казати в цьому випадку про траєкторію частинки, тобто про детермінований рух, безглуздо.

Знайдемо зв'язок похибки вимірювання координати і імпульсу при дифракції частинки на щілині [14].

Розглянемо дослід з дифракцією хвилі де Бройля

$$\psi = a e^{\frac{i}{\eta}(\text{px-Et})},$$

що описує вільну частинку на щілині (рис. 7.12).



Рис. 7.12 Дифракція частинки на щілині.

Цей дослід можна розглядати як спробу вимірювання координати частинки, тому що ширина щілини d являє собою похибку вимірювання координати: d ~ Δx .

Однак, спроба локалізації частинки приводить до появи її хвильових властивостей: імпульс частинки одержує розкид в інтервалі від 0 до p·sin α , тобто $\Delta p_x = p sin \alpha$.

Визначити значення імпульсу при розсіюванні частинки стає неможливим – можна лише указати імовірність, з якою частинки попадуть в ту чи іншу точку екрану – тобто дифракційна картина визначає імовірність $|\psi(\mathbf{r}, \mathbf{t})|^2$ знаходження частинки в точці (r, t). Умову отримання максимуму дифракції знайдемо з рис. 7.12 – відрізок ВС повинний бути кратним напівцілому числу півхвиль

BC = dsin
$$\varphi$$
 = n $\frac{\lambda}{2}$. (7.35)

Виражаючи довжину хвилі де Бройля через імпульс $\lambda = \frac{\eta}{p}$, маємо

$$\mathbf{d} \cdot \mathbf{psin} \boldsymbol{\varphi} = \frac{\boldsymbol{\eta}}{2},$$

і враховуючи позначення $d = \Delta x$; psin $\phi = \Delta p_x$, одержуємо співвідношення невизначеностей

$$\Delta x \Delta p_x \ge \frac{\eta}{2},\tag{7.36}$$

яке позначає обмеження, що виникають при зміні координати частинки.

Відзначимо, що пряме ототожнення електрона з хвилею не має сенсу – тоді один електрон давав би всю дифракційну картину, в той час як насправді він попадає в визначену, хоча й непередбачувану точку екрану, а хвильова функція $\psi(\mathbf{r}, \mathbf{t})$ визначає імовірність попадання в ту чи іншу точку. Таким чином, хвильові властивості притаманні кожному окремому електрону, але проявляються в великому числі експериментів. При цьому дуалізм хвилячастинка проявляється аж ніяк не в тому, що об'єкт поводить себе в одному і тому ж досліді як хвиля і як частинка. Навпаки, саме внаслідок додатковості хвильових і корпускулярних властивостей таких експериментів не існує, і ці властивості проявляються в додаткових експериментах – фіксації розмірів щілини і дифракційному.

У зв'язку зі сказаним, зв'язок між хвилями де Бройля і частинками можна тлумачити лише мовою ймовірностей: хвиля де Бройля є амплітудою імовірності, а квадрат амплітуди хвилі в даній точці простору, яка вимірює її інтенсивність, є міра імовірності знайти частинку в цій точці

$$W(\mathbf{x}) = |\Psi_{\mathsf{F}}(\mathbf{x})|^2. \tag{7.37}$$

Статистична природа частинок відбита в принципі додатковості, відповідно до якого існує обмеження при описі властивостей мікрооб'єктів мовою класичної механіки, тобто мікрочастинка може характеризуватися або координатою, або імпульсом. При цьому координата й імпульс є додатковими величинами. Математичним виразом принципу додатковості є співвідношення невизначеностей

$$\Delta \mathbf{x} \Delta \mathbf{p} \ge \mathbf{h},\tag{7.38}$$

де Δx і Δp - похибки визначення координати й імпульсу. Аналогічне співвідношення справедливе і для енергії і часу

$$\Delta \to \Delta t \ge h.$$
 (7.39)
ПРИКЛАДИ

1. Оцінка енергії нульових коливань гармонічного осцилятора. Повна енергія гармонічного осцилятора дорівнює

$$E = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2 x^2}{2} , \qquad (7.40)$$

де ω - частота коливань, $p^2/2m$ - кінетична енергія, а $U(x) = \frac{m\omega^2 x^2}{2}$ - потенціальна енергія (рис. 7.13)



Рис. 7.13 Потенціальна енергія гармонічного осцилятора. Е - задане значення повної енергії.

Мінімальна енергія гармонічного осцилятора має деяку похибку виміру
 Δ E, яка

визначається співвідношенням невизначеностей. Середній приріст енергії дорівнює:

$$\overline{\Delta E} = \frac{\overline{\Delta p^2}}{2m} + \frac{m\omega^2 \overline{\Delta x^2}}{2}, \qquad (7.41)$$

 $de \overline{\Delta p^2}, \overline{\Delta x^2}$ - середньоквадратичні похибки виміру імпульсу і координати, пов'язані різновидом співвідношення невизначеностей

$$\overline{\Delta p^2} \cdot \overline{\Delta x^2} \ge \frac{\eta^2}{4}.$$

Знайдемо тепер мінімум енергії $\overline{\Delta E}$, переходячи до однієї змінної

$$\overline{\Delta p^2} = \frac{\eta^2}{4\overline{\Delta x^2}},$$

після чого приріст енергії має вигляд:

$$\overline{\Delta E} = \frac{\eta^2}{8m\overline{\Delta x^2}} + \frac{m\omega^2 \overline{\Delta x^2}}{2}.$$
(7.42)

Використовуючи умову екстремуму

$$\frac{\partial \left(\overline{\Delta E}\right)}{\partial \left(\overline{\Delta x^2}\right)} = 0 = -\frac{\eta^2}{8m\left(\overline{\Delta x^2}\right)^2} + \frac{m\omega^2}{2},$$

знаходимо значення Δx_m^2 , що відповідає мінімуму енергії

$$\overline{\Delta x_{\rm m}^2} = \frac{\eta}{2m\omega}.\tag{7.43}$$

Підставляючи це значення у вираз (7.42), знаходимо, що енергія основного стану гармонічного осцилятора (енергія нульових коливань) дорівнює половині коливального кванта

$$\overline{\Delta E}_{\min} = \frac{\eta \omega}{2}.$$

2. Знайти основний стан атома водню за допомогою співвідношення невизначеностей.

Повна енергія атома водню дорівнює

$$E = \frac{p^2}{2m} - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}.$$

Використовуючи співвідношення невизначеностей $p \cdot r \sim \eta$, виражаємо енергію через одну змінну - радіус орбіти

$$E = \frac{\eta^2}{2mr^2} - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r},$$

якщо диференціювати по цій змінній, дорівнюючи потім результат нулю:

$$\frac{\partial E}{\partial r} = 0 = -\frac{2\eta^2}{2mr^3} + \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r^2},$$

знайдемо значення радіуса орбіти, що відповідає атому з найменшою можливою енергією, що у свою чергу, дорівнює:

$$r_{M} = \frac{4\pi\varepsilon_{0}\eta^{2}}{Zc^{2}m},$$

$$E_{min} = -\frac{1}{2}\frac{Z^{2}e^{4}m}{\eta^{2}(4\pi\varepsilon_{0})^{2}}.$$
(7.44)

3. Квантова частинка знаходиться в зв'язаному стані. Розмір області локалізації а.

Оцінити енергію зв'язаного стану.

Відповідь:

$$E_{_{3B}} = \frac{p^2}{2m} = \frac{h^2}{2ma^2}.$$

4. Частинка поміщена усередині потенціальної ями з лінійним розміром λ . Знайти роботу, яку потрібно витратити, щоб зменшити розмір ями на величину Δx .

Відповідь:
$$\Delta E = \frac{\Delta p^2}{2m} = \frac{\eta^2}{8m\lambda^2}$$
(7.45)
вказівка:
$$\overline{\Delta p^2} \cdot \overline{\Delta x^2} = \frac{\eta^2}{4}; \quad \overline{\Delta x^2} \sim \lambda^2; \quad \overline{\Delta p^2} = \frac{\eta^2}{4\lambda^2}.$$

7.3 Хвильова функція, її статистичний зміст. Рівняння Шредінгера

7.3.1 Рівняння Шредінгера

Розв'язок:

Підводячи підсумок обґрунтування гіпотези де Бройля й обговорення статистичного змісту хвилі де Бройля, перейдемо до теорії квантової механіки, розробленої Шредінгером, яка є розвитком думок де Бройля про дуалізм хвильової оптики.

Розглянемо систему, що характеризується деякою фізичною величиною f. Значення, які може приймати величина f в процесі вимірювання, називаються її власними значеннями. Існують як фізичні величини, власні значення яких утворюють безперервний спектр, так і дискретні, що утворюють дискретний спектр власних значень.

Стан квантової системи, що відповідає власному значенню f_n , визначається власною хвильовою функцією ψ_n . В силу принципу суперпозиції стан системи, що характеризується повним набором власних хвильових функцій ψ_n , може бути описаний хвильовою функцією

$$\psi = \sum_{n} a_n \psi_n \tag{7.46}$$

Розкладання (7.46) дозволяє знайти імовірність виявлення власного значення f_n : $\omega_n = |a_n|^2$.

Власні функції дискретного спектра ортонормовані, тобто відповідають умові

$$\int \psi_n \psi_n^* \mathrm{d}q = \delta_{nm} \,, \tag{7.47}$$

де dq – приріст квантових перемінних; δ_{nm} – символ Кронекера

$$\delta_{nm} = \begin{cases} 0 & \text{при } n \neq m; \\ 1 & \text{при } n = m. \end{cases}$$

Власні значення безперервної величини позначаються також f. Тоді ψ_f — власна функція, що відповідає власному значенню f. Довільна хвильова функція ψ може бути розкладена в інтеграл по повній системі власних функцій величини f:

$$\psi(q) = \int a_f \psi_f(q) \mathrm{d}q \,,$$

величина $|a_f|^2 df$ визначає імовірність того, що значення розглянутої фізичної величини в стані, що описується хвильовою функцією ψ_f , знаходиться в заданому інтервалі між f і f + df.

Умова ортонормованості:

$$\int \psi_f \psi_f^* \mathrm{d}q = \delta(f' - f), \qquad (7.49)$$

де $\delta(f'-f)$ - δ - функція, тобто власні функції безперервного спектра ортогональні, але не нормовані.

Хвильові функції внаслідок принципу додатковості можуть бути записані або в координатному $\psi(\vec{F}, t)$, або в імпульсному $\psi(\vec{p}, t)$ зображенні, зв'язок між якими здійснюється за допомогою Фур'є-перетворення:

$$\psi(\mathbf{\hat{r}},\mathbf{t}) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \varphi(\mathbf{\hat{p}},\mathbf{t}) e^{i\mathbf{\hat{p}}\cdot\mathbf{\hat{r}}} d\mathbf{\hat{p}}.$$
 (7.50)

Кожній фізичній величині відповідає квантово-механічний оператор \hat{f} , що дозволяє зіставити власні значення і власні хвильові функції відповідно

 $\hat{f} \psi_n = f_n \psi_n$ правилу для дискретних величин

$$J \Psi_n J_n \Psi_n$$

 $\hat{f} \psi = f \psi$

- для безперервних.

Оператор позначає математичну дію і має сенс лише тоді, коли діє на хвильову функцію. Вигляд оператора визначається тим, в якому зображенні вибирається хвильова функція.

зображенні оператор координати являє собою координатному В множення на координату

$$\hat{\mathbf{r}} = \hat{\mathbf{r}}$$
 $\left(\hat{\mathbf{x}} = \mathbf{x}, \hat{\mathbf{y}} = \mathbf{y}, \hat{\mathbf{z}} = \mathbf{z} \right),$

оператор імпульсу являє собою векторний оператор диференціювання [6]:

$$\hat{\mathbf{p}} = -i\eta \nabla = -i\eta \left[i\frac{\rho}{dx} + \overline{g}\frac{d}{dy} + k\frac{\rho}{z} \right], \qquad (7.51)$$

 $\stackrel{\wedge}{\mathrm{H}} = \frac{\mathrm{p}^2}{\mathrm{2m}} + \stackrel{\wedge}{\mathrm{U}}(\mathrm{r}),$ а оператор повної енергії

що називається гамільтоніаном, виражається через оператор Лапласа

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \hat{U}(r) = -\frac{\eta^2}{2m} \nabla^2 + U(r), \qquad (7.52)$$

де \hat{p}^2 - оператор, що являє собою повторну дію операторів \hat{p} , $\hat{\mathbf{p}}^2 = \hat{\mathbf{p}} \cdot \hat{\mathbf{p}} = -i\eta \nabla \left(-i\eta \nabla \right) = -\eta^2 \nabla^2 \quad .$

Квантово-механічні оператори відповідають рівності

$$\hat{f}(a\psi) = a\hat{f}\psi, \qquad \hat{f}(\psi_1 + \psi_2) = \hat{f}\psi_1 + \hat{f}\psi_2, \qquad (7.53)$$

що характерна для лінійних операторів.

Важливою властивістю операторів є їх комутативність. Комутатором операторів \hat{f} , \hat{g} називається комбінація:

$$\left[\hat{f} \cdot \hat{g}\right] = \hat{f} \cdot \hat{g} - \hat{g} \cdot \hat{f}$$
(7.54)

Фізичні величини, оператори яких комутують, тобто

$$\begin{bmatrix} \hat{f} \cdot \hat{g} \end{bmatrix} = 0, \tag{7.55}$$

можуть бути визначені в одному експерименті. Якщо оператори не комутують, тобто $[\hat{f} \cdot \hat{g}] \neq 0$, то фізичні величини, що відповідають таким операторам, є додатковими і не можуть бути визначені за одне вимірювання. Наприклад, некомутуючими є оператори проекції імпульсу і координати:

$$\left[\hat{\mathbf{x}}\cdot\hat{\mathbf{p}}_{\mathbf{x}}\right] = i\eta. \tag{7.56}$$

Стан мікрочастинки (квантового об'єкта) описується за допомогою введення амплітуди імовірності стану, тобто введення аналога хвилі де Бройля, яка називається хвильовою функцією $\Psi(x)$, що повинна бути функцією або тільки координати, або тільки імпульсу, щоб задовольнити співвідношення невизначеностей, а імовірність стану частинки визначається квадратом амплітуди імовірності.

$$\omega_{\rm n} = \left| \Psi_{\rm n} \right|^2. \tag{7.57}$$

Таким чином, механіка квантових об'єктів принципово відрізняється від класичної механіки макроскопічних об'єктів - квантова механіка оперує статистичними законами, а для опису зміни стану квантових об'єктів у часі і просторі ще необхідно одержати рівняння, яке дозволяє обчислювати хвильову функцію шуканого квантового об'єкта в залежності від умов, у яких він знаходиться.

Одержимо спочатку таке рівняння для хвилі де Бройля, що описує вільну частинку з енергією

$$E = \frac{p^2}{2m}$$
. (7.58)

Для цього, продиференціювавши двічі хвильову функцію де Бройля

 $\Psi = A e^{\frac{i}{\eta}(px-Et)},$

маємо

$$\Psi' = \frac{i}{\eta} p \Psi, \qquad \qquad \Psi'' = -\frac{p^2}{\eta^2} \Psi,$$

після чого одержуємо співвідношення

$$p^2 \Psi = -\eta^2 \Psi''. \tag{7.59}$$

Помноживши енергію (7.58) на хвильову функцію Ψ , і враховуючи (7.59), одержуємо зв'язок між енергією і другою похідною від хвильової функції:

$$E\Psi = \frac{p^2\Psi}{2m} = -\frac{\eta^2}{2m}\Psi'',$$

або одержуємо рівняння, що має своїм рішенням хвилю де Бройля

$$-\frac{\eta^2}{2m}\Psi'' = E\Psi.$$
(7.60)

У більш загальному випадку, коли частинка знаходиться в потенціальному полі

U(x), повна енергія має вигляд:
$$E = \frac{p^2}{2m} + U(x),$$

і , проводячи ті ж перетворення, що і вище, одержуємо рівняння для хвильової функції

$$-\frac{\eta^2}{2m}\Psi'' + U(x)\Psi = E\Psi, \qquad (7.61)$$

яке називається рівнянням Шредінгера і грає ту ж роль, що і рівняння Ньютона в класичній механіці. Рівняння Шредінгера дозволяє розрахувати значення хвильової функції в будь-якій точці простору і відображає статистичний принцип причинності у квантовій механіці.

7.3.2 Квантування частинки у потенціальному полі

Загальні властивості одновимірного руху.

Стандартна задача квантової механіки – визначити власні функції і, якщо вони існують, власні значення оператора функції Гамільтона

$$\hat{H} = \hat{p}^2 / 2m + \hat{U}(\hat{r})$$
 (7.62)

- основної характеристики стану квантової системи.

Іншими словами, основна задача квантової теорії зводиться до розв'язання рівняння Шредінгера. В загальному випадку цей розв'язок становить складну математичну задачу, але є цілий ряд достатньо простих постановок, що допускають точне розв'язання і дозволяють досліджувати основні ефекти в реальних квантових системах.

В першу чергу, це стаціонарні задачі, що зводяться до розв'язання стаціонарного рівняння Шредінгера для частинки в постійному полі

$$\left\{-\frac{\eta^2}{2m}\nabla^2 + U(\mathbf{r})\right\}\psi(\mathbf{r}) = \mathbf{E}\psi(\mathbf{r}), \qquad (7.63)$$

і, зокрема, дослідження одномірного руху квантової частинки, що описується одномірним рівнянням Шредінгера

$$\psi'' + \frac{2m}{\eta^2} (E - U(x)) \psi = 0,$$
 (7.64)

де може бути введений хвильовий вектор

$$\mathbf{k} = \sqrt{\frac{2\mathbf{m}}{\eta^2} (\mathbf{E} - U(\mathbf{x}))}.$$
 (7.65)

При вивченні руху частинки в одновимірному полі можна відзначити деякі загальні властивості, характерні для потенціалів будь-якого типу. Нехай, наприклад, поле U(x) має вигляд, зображений на рис. 7.14. Для класичної частинки, що рухається в такому полі, характер руху залежить від співвідношення повної енергії частинки Е і потенціальної енергії U(x). Так, в області негативних енергій

$$U_m < E_1 < 0$$
 (7.66)

класична частинка має дві точки зупинки і рух при цьому є замкненим або фінітним.

Якщо енергія позитивна, тобто

$$U_0 > E_2 > 0 \tag{7.67}$$

то у частинки є лише одна точка зупинки x₃ або x₄ і рух частинки незамкнений, тобто інфінітний – частинка, падає на бар'єр, потім прямує до нескінченності.



Рис. 7.14. До визначення областей фінітного та інфінітного руху. Область простору x₃ > x > x₄ для класичної частинки недосяжна. І, нарешті, якщо енергія частинки перевищує висоту потенціального бар'єру U₀, тобто

$$E_3 > U_0,$$
 (7.68)

то частинка рухається, не міняючи напрямку руху, зі змінною швидкістю.

Рух квантової частинки в одновимірному полі визначається рівнянням (7.64) і в області негативних енергій характеризується наявністю зв'язаних станів, тобто дискретним спектром енергії.

В області позитивних значень енергії можна отримати асимптотичний розв'язок рівняння (7.64), слушний при великих енергіях, коли можна знехтувати *U*(x):

$$\psi'' + \frac{2m}{n^2} E \psi = 0.$$
 (7.69)

Розв'язок рівняння (7.69) має вигляд стоячих хвиль:

$$\nu = a\cos(\mathbf{kx} + \delta), \qquad (7.70)$$

де k = $\sqrt{\frac{2mE}{\eta^2}}$; *a*, δ - сталі інтегрування, що відповідають фінітному руху.

Квантовим ефектом, що не має аналога в класичній фізиці, є можливість проникнення частинки в класично недоступну область потенціального бар'єру. Дійсно, в області $x_3 < x < x_4$ потенціальну енергію U(x) можна замінити максимальним значенням U_0 :

$$\psi'' - \frac{2m}{\eta^2} (U_0 - E) \psi = 0.$$
 (7.71)

Розв'язання рівняння (7.71) дозволяє отримати наступний кінцевий розв'язок, що не обертається в нескінченність при х →∞:

$$\psi = \mathrm{B}e^{-\mathrm{ax}},\tag{7.72}$$

де $a = \frac{1}{h} \sqrt{2m(U_0 - E)}$ - стала затухання.

Рівняння (7.72) показує, що для квантової частинки є імовірність "проникнення" через потенціальний бар'єр, хоча вона зменшується з шириною бар'єру.

Нарешті, при енергіях, що відповідають нерівності (7.68), розв'язок рівняння (7.64) має вигляд суми двох плоских хвиль, що поширюються в позитивному (e^{ikx}) і негативному (e^{-ikx}) напрямках:

$$\psi = a_1 e^{ikx} + a_2 e^{-ikx} \,. \tag{7.73}$$

Цей результат доводить, що для квантової частинки поряд з імовірністю проходження частинки над бар'єром існує імовірність розсіяння.

При дослідженні явищ, пов'язаних з розсіянням квантових частинок на потенціальному бар'єрі, необхідно використовувати властивість збереження густини потоку імовірності j,

де $\rho(\mathbf{r},\mathbf{t}) = |\psi(\mathbf{r},\mathbf{t})|^2$ - густина імовірності, а ј:

$$\mathbf{j} = \frac{\eta^2}{2m} \left(\boldsymbol{\psi}^* \nabla \boldsymbol{\psi} - \left(\nabla \boldsymbol{\psi}^* \right) \boldsymbol{\psi} \right)$$

є густина потоку імовірності.

Для стаціонарних систем умова сталості густини потоку імовірності вздовж обраного напрямку руху

$$j_{\rm x} = const. \tag{7.74}$$

Отже, для розв'язку в областях інфінітного руху, що представляється у вигляді плоских хвиль, повна густина потоку імовірності становить суму густини потоків

$$j_{\rm X} = j_+ - j_-$$

де

$$j_{\pm} = k \left| \mathbf{A}_{\pm} \right|^2 \tag{7.75}$$

густина потоку в одному напрямку.

При цьому можна ввести коефіцієнт відбиття R частинки від бар'єру в області E > 0, $-\infty > x < x_3$, коли існує як падаюча $\psi_{\text{пад}} = A_1 e^{ik_1 x}$, так і відбита $\psi_{\text{від}} = A_2 e^{-ik_1 x}$ хвилі. Цей коефіцієнт визначається відношенням густини потоків імовірності:

$$\mathbf{R} = \frac{\dot{j}_{\text{від}}}{\dot{j}_{\text{пад}}} = \frac{\left|\mathbf{A}_{2}\right|^{2}}{\left|\mathbf{A}_{1}\right|^{2}}.$$
(7.76)

Аналогічно, розглядаючи процес проходження частинки через потенціальний бар'єр, вводять коефіцієнт прозорості бар'єру

$$\mathbf{D} = \frac{j_{\text{прох}}}{j_{\text{пад}}} = \frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{|\mathbf{B}_1|^2}{|\mathbf{A}_1|^2},$$
(7.77)

де $j_{\text{прох.}}$ визначається хвильовою функцією в області х > х₄:

$$\psi_{\rm npox} = \mathbf{B}_1 e^{ik_2 \mathbf{x}}$$

Через безперервність потоку імовірності виконується співвідношення

$$R + D = 1.$$
 (7.78)

При дослідженні квантових явищ плідною є модель прямокутних потенціалів, яка, хоча і є достатньо грубим наближенням до реальних фізичних систем, проте дозволяє якісно дослідити практично всі квантові ефекти.



Розглянемо рух частинки в потенціальній ямі (рис. 7.15)

Рис. 7.15. Прямокутна потенціальна яма.

Класична частинка в області o<x<a рухалася б прямолінійно і рівномірно з енергією $E = \frac{p^2}{2m}$, відбиваючись в точках зупинки x=o, x = a від стінок потенціального бар'єра.

Імовірність знайти класичну частинку в потенціальній ямі з координатою х стала і не залежить від енергії частинки

$$\omega(\mathbf{x}) = \frac{2}{a}.\tag{7.79}$$

Квантова частинка може приймати значення енергії, визначені з співвідношення невизначеностей

$$\Delta \mathbf{x} \cdot \Delta \mathbf{p} \ge \frac{\mathbf{h}}{2} \cdot \mathbf{n},$$

яке для частинки в ямі може бути записане у вигляді

$$\mathbf{a} \cdot \mathbf{p} \sim \frac{\mathbf{h}}{2} \cdot \mathbf{n}. \tag{7.80}$$

Співвідношення (7.80) визначає значення імпульсу, що може мати квантова частинка в потенціальній ямі і, відповідно, дискретні значення енергії

$$E = \frac{p^2}{2m} = \frac{h^2 n^2}{8ma^2} = \frac{\eta^2 n^2 \pi^2}{2ma^2}$$
(7.81)

Імовірність появи квантової частинки в ямі можна знайти, розв'язавши рівняння Шредінгера

$$-\frac{\eta^2}{2m}\Psi'' = E\Psi.$$
(7.82)

Розв'язком цього рівняння є стояча хвиля де Бройля

$$\Psi = \sqrt{\frac{2}{a}}\sin(kx),\tag{7.83}$$

де

нулі якої знаходяться з умови

 $k^2 = \frac{2mE}{\eta^2},$

$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{a} = \mathbf{n} \ \pi \tag{7.85}$$

(7.84)

звідки

$$k = \frac{n\pi}{a}$$

Тоді хвильова функція частинки має вигляд

$$\Psi = \sqrt{\frac{2}{a} \sin \frac{n\pi x}{a}},$$
(7.86)

а імовірність знайти квантову частинку з координатою х

$$\omega(\mathbf{x}) = |\Psi|^2 = \frac{2}{a} \sin^2 \frac{n\pi x}{a}$$
(7.87)

відрізняється від класичного аналога (7.79) - по-перше, визначається періодичною функцією і , по-друге, розподіл імовірності залежить від енергії і квантового числа n - з однієї сторони квантове число n визначає енергію частинки, а з іншого боку, визначає число нулів у виразі (7.87): $\sin^2 \frac{n\pi x}{a}$ обертається в нуль стільки разів, скільки разів а кратне x: $n = \frac{a}{x}$ (не враховуючи точки x = 0) (рис.7.16)



Рис. 7.16. Розподіл імовірності появи квантової частинки в прямокутній ямі в залежності від енергії.

7.3.3 Розсіяння квантових частинок на прямокутному потенціальному бар'єрі

Дослідимо розсіяння частинки на напівнескінченному потенціальному бар'єрі, для чого розглянемо рух частинки в полі (рис. 7.17):



Рис. 7.17. Напівнескінченний потенціальний бар'єр.

В класичному випадку, коли енергія частинки $E > U_0$, частинка рухається в тому ж напрямку зі зменшеною швидкістю і не містить точок зупинки. Якщо $E < U_0$, частинка буде пружно відбиватися від потенціального бар'єра.

Щоб з'ясувати поведінку квантової частинки в такому полі, необхідно записати рівняння Шредінгера в області І і ІІ:

В області І

$$-\frac{\eta^2}{2m} \cdot \frac{d^2 \psi}{dx^2} = E \psi ; \qquad (7.88)$$

в області II

$$-\frac{\eta^2}{2m} \cdot \frac{\mathrm{d}^2 \psi}{\mathrm{dx}^2} + U_0 \psi = \mathrm{E} \psi \,. \tag{7.89}$$

Розглянемо випадок, коли енергія частинки менша висоти потенціального бар'єра (Е < U₀). Розв'язок рівняння (7.88) в такому випадку

$$\psi_1 = A_1 e^{ikx} + A_2 e^{-ikx}$$
(7.90)

де

$$k^2 = \frac{2\mathrm{mE}}{\eta^2}.$$

Розв'язок рівняння (7.90) становить плоску хвилю, перший доданок якої відповідає хвилі, що падає зліва, а другий – хвилі, що відбита від бар'єра і поширюється з правої сторони ліворуч.

В області II розв'язок рівняння (7.89) має вигляд

$$\psi_{\mathrm{II}} = \mathbf{B}_1 e^{\mathbf{a}\mathbf{x}} + \mathbf{B}_2 e^{-\mathbf{a}\mathbf{x}} \tag{7.91}$$

де

$$\mathbf{x}^2 = \frac{2\mathbf{m}}{\eta^2} (U_0 - \mathbf{E}).$$

Рівняння (7.91) становить аперіодичний розв'язок, тому, вимагаючи обмеженості хвильової функції, припускаємо $B_1 = 0$, тому що імовірність проникнення мікрооб'єкта вглиб потенціального бар'єра не може зростати при збільшенні х. Другий доданок в (7.91) описує затухання ψ -функції і задовольняє фізичному змісту задачі.

Таким чином, остаточно

$$\psi_1 = A_1 e^{ikx} + A_2 e^{-ikx}; \qquad \psi_{II} = B_2 e^{-ax}$$

Для визначення коефіцієнта відбиття $\mathbf{R} = \frac{\left|\mathbf{A}_{2}\right|^{2}}{\left|\mathbf{A}_{1}\right|^{2}}$ і коефіцієнта прозорості бар'єра $\mathbf{D} =$

1 – R необхідно знайти сталі A₁, A₂, і В за допомогою граничних умов в точці х = 0:

$$\mathbf{A}_1 + \mathbf{A}_2 = \mathbf{B}_2; \qquad ik\mathbf{A}_1 - ik\mathbf{A}_2 = -\mathbf{a}\mathbf{B}_2,$$

звідки

$$A_{2} = -\frac{|(x + ik)|^{2}}{x^{2} + k^{2}} A_{1} = -A_{1}$$
$$B_{2} = -\frac{2ik(x + ik)}{x^{2} + k^{2}} A_{1}.$$

Відзначимо, що $|A_2|^2 = |A_1|^2$, тобто інтенсивності падаючої і відбитої хвиль рівні. Це означає, що частинки зазнають повне відбиття від бар'єра – аналог повного внутрішнього відбиття в оптиці. В той же час існує відмінна від нуля імовірність знаходження частинки в "класично" недоступній області II:

$$\left|\psi_{II}\right|^{2} = \frac{4k^{2}}{a^{2} + k^{2}}e^{-2ax} = \frac{2E}{U_{0}}\exp\left\{-\frac{2}{\eta}\sqrt{2m(U_{0} - E)}x\right\}.$$
 (7.92)

Імовірність знайти частинку в "класично" недоступній області експоненціально зменшується вглиб бар'єра, залишаючись помітною на відстанях порядку глибини проникнення:

$$\lambda \sim \frac{1}{a} = \frac{\eta}{\sqrt{2m(U_0 - E)}}.$$
(7.93)

Відмінність глибини проникнення від нуля є наслідком нового чисто квантового ефекту – ефекту проникнення частинки через потенціальний бар'єр (тунельного ефекту), що відсутній для класичної частинки.

Для коефіцієнта прозорості прямокутного потенціального бар'єра кінцевої ширини (рис. 7.18).



Рис. 7.18. Потенціальний бар'єр кінцевої ширини.

коефіцієнт прозорості може бути виражений через глибину прозорості бар'єра (рис. 7.19):



Рис. 7.19. Залежність коефіцієнта прозорості від глибини бар'єра. Квантова частинка описується хвильовою функцією, яка усередині бар'єра дорівнює

$$\Psi_{0\langle x\langle a} = \mathbf{A}\mathbf{e}^{\frac{i}{\eta}\mathbf{p}\mathbf{x}} = \mathbf{A}\mathbf{e}^{\frac{i}{\eta}\sqrt{2\mathbf{m}(\mathbf{E}-\mathbf{U}(\mathbf{x}))}\mathbf{x}}$$

і, враховуючи, що в області o<x<a потенціальна енергія перевищує повну енергію U(x) > E, імпульс стає уявним

$$\mathbf{p} = \mathbf{i}\sqrt{2\mathbf{m}(\mathbf{U}(\mathbf{x}) - \mathbf{E})} = \mathbf{i}|\mathbf{p}|,$$

і хвильова функція має дійсний показник $\Psi_{0\langle x}$

$$\Psi_{0\langle x \langle a} = A e^{-\frac{1}{\eta} |p|x}$$

Імовірність того, що частинка пройде через потенціальний бар'єр, дорівнює квадрату амплітуди імовірності $\left(p(a) \cong \int_{0}^{a} p(x) dx\right)$: $|\Psi|^{2} = e^{-\frac{2}{\eta}|p|a} = e^{-\frac{2}{\eta}\int_{0}^{a}|p(x)|dx},$ тобто дорівнює

$$D \sim e^{-\frac{2^{a}}{\eta_{0}}|p(x)|dx}$$
(7.94)

Вираз D має назву коефіцієнта прозорості бар'єра, визначає імовірність проходження частинки через бар'єр, і є математичним виразом так названого тунельного ефекту - чисто квантового ефекту проникнення квантової частинки через потенціальний бар'єр.

ПРИКЛАД 5. Формула квантування Бора-Зоммерферльда.

Правило квантування імпульсу і моменту імпульсу частинок засновано на твердженні, що замкнений (періодичний) рух може здійснюватись лише з таким імпульсом р і моментом імпульсу L, які задовольняють умовам

$$\oint pdx = nh , \qquad (7.95)$$

$$\oint \operatorname{Ld} \varphi = \operatorname{nh} \,. \tag{7.96}$$

Ці рівняння називаються правилами квантування Бора-Зоммерфельда і показують, що фактично квантування означає розбиття площі, що визначається рівняннями (7.95) і (7.96), на елементарні комірки з площею, що кратна сталій Планка h.

Наприклад, знайдемо квантові значення енергії гармонічного осцилятора з повною енергією

$$E = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2 x^2}{2}.$$
 (7.97)

В просторі імпульс-координата (р, х) енергія визначає криву другого порядку, яка може бути приведена до формули еліпсу:

$$1 = \frac{p^{2}}{2mE} + \frac{x^{2}}{2E/m\omega^{2}},$$
(7.98)

або, вводячи напіввісі еліпсу $a = \sqrt{2\text{mE}}$, $b = \sqrt{\frac{2\text{E}}{\text{m}\omega^2}}$, маємо:

 $1 = \frac{p^2}{a^2} + \frac{x^2}{b^2}.$

Площа еліпсу з заданими напіввісями (тобто з заданою енергією) визначається виразом (рис. 7.20):

$$S = \oint p dq = \oint p dx = \pi a b = nh.$$
 (7.99)

Тоді h дорівнює мінімально можливій площі комірки у фазовому просторі.



Рис. 7.20. Квантування енергії гармонічного осцилятора.

Підставляючи значення напіввісей в формулу (7.94), маємо для площі еліпсу вираз

$$\oint pdx = 2\pi \frac{E}{\omega}.$$
(7.100)

З іншого боку, відповідно до правилу квантування (7.95), ця площа повинна бути кратною сталій Планка:

$$2\pi \frac{\mathrm{E}}{\omega} = \mathrm{nh}\,,\tag{7.101}$$

звідки одержуємо значення енергії квантового осцилятора

$$\mathbf{E} = \frac{\mathbf{h}}{2\pi}\boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{n} = \mathbf{n}\eta\boldsymbol{\omega}. \tag{7.102}$$

Якщо врахувати ще енергію нульових коливань

$$\mathrm{E}_{0}=\frac{\eta\omega}{2},$$

то остаточне значення енергії гармонічного осцилятора дорівнює

$$E = \eta \omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \tag{7.103}$$

ПРИКЛАД 6. Квантування стаціонарних орбіт.

Розглянемо тепер частинку, що обертається по деякій орбіті з радіусом R. Умову стійкості орбіти визначає закон збереження моменту імпульсу – при обертанні навколо закріпленої вісі проекція моменту імпульсу на вісь обертання постійна:

$$L = mvr = const$$
.

Правило квантування моменту імпульсу

$$\oint \operatorname{Ld} \varphi = \operatorname{nh}, \qquad (7.104)$$

де кут φ визначає орієнтацію радіусу R в площині обертання. Тому що момент імпульсу при обертанні по колу не змінюється, то при інтегруванні (7.104) момент імпульсу L може бути винесений за знак інтеграла.

$$\oint \operatorname{Ld} \varphi = \operatorname{L} \cdot 2\pi = \operatorname{mvr} \cdot 2\pi = \operatorname{nh}.$$
(7.105)

Перетворюючи вираз (7.105)

$$2\pi R = \frac{\mathrm{nh}}{\mathrm{mv}},\tag{7.106}$$

відзначимо, що в праву частину виразу (7.106) входить довжина хвилі де Бройля

$$\frac{\mathrm{h}}{\mathrm{mv}} = \lambda_{\mathrm{F}},$$

i, отже, квантування орбіт означає, що з усіх можливих орбіт вибираються лише такі, в яких по довжині кола вкладається ціле число довжин хвиль де Бройля відповідної частинки:

$$2\pi \mathbf{R} = \mathbf{n}\lambda_{\mathrm{F}} \tag{7.107}$$

Результат квантування можна інтерпретувати і інакше, використовуючи вираз (7.105) – можливі лише такі стаціонарні орбіти, момент імпульсу яких є кратним сталій Планка:

$$mvR = L = n\frac{h}{2\pi} = n\eta.$$
 (7.108)

Приклади 5, 6 ілюструють зміст видатного відкриття М. Планка – відкриття сталої Планка h (або η). Квант дії h – це свого роду гранична величина – в природі немає і мабуть не може бути дії менше кванта h.

Основні положення цього розділу.

1. Дебройлівська довжина хвилі частинки

$$\lambda_{\rm B} = \frac{\rm h}{\rm p} = \frac{\rm h}{\rm mv} \,.$$

2. Хвиля де Бройля

$$\psi = e^{\frac{i}{\eta} \begin{pmatrix} \rho & \rho \\ p \cdot \mathbf{r} - \mathbf{E} \cdot \mathbf{t} \end{pmatrix}}.$$

3. Співвідношення невизначеностей

$$\Delta x \Delta p \ge h$$
, $\Delta E \Delta t \ge h$, $\overline{\Delta x}^2 \overline{\Delta p}^2 \ge \frac{\eta^2}{4}$

4. Рівняння Шредінгера

$$-\frac{\eta^2}{2m}\nabla^2\psi + U(\mathbf{r})\psi = \mathbf{E}\psi$$

5. Енергія квантового гармонічного осцилятора

$$\mathbf{E} = \eta \boldsymbol{\omega} \left(\mathbf{n} + \frac{1}{2} \right)$$

6. Формула коефіцієнта прозорості бар'єра

$$\mathbf{D} \sim \mathbf{e}^{-\frac{2}{\eta} \int_{0}^{a} \sqrt{2\mathbf{m}(\mathbf{E} \cdot U(\mathbf{x}))}} = \mathbf{e}^{-\frac{2}{\eta} \int_{a}^{b} |\mathbf{p}(\mathbf{x})| d\mathbf{x}}.$$

7. Правило квантування Бора-Зоммерфельда

$$p_x dx = nh$$
, $\oint L_z d\varphi = nh$.

7.4 Квантова теорія атома водню. Квантові числа
7.4.1 Рівняння Шредінгера для атома водню

Дослідження стану атома водню припускає розв'язання тривимірного рівняння Шредінгера для атома

$$-\frac{\eta^2}{2m}\nabla^2\Psi(\mathbf{r},\theta,\varphi) + \left(\frac{-Ze^2}{4\pi\varepsilon_0r} + \frac{L^2}{2\mu r^2}\right)\Psi(\mathbf{r},\theta,\varphi) = E\Psi(\mathbf{r},\theta,\varphi), \qquad (7.109)$$

який знаходиться в потенціальному полі

$$U_{e\phi} = -\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r} + \frac{L^2}{2\mu r^2},$$
(7.110)

що включає кулонівську енергію

$$U(\mathbf{r}) = -\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 \mathbf{r}}$$
(7.111)

і обертальну енергію

$$U_{o6} = \frac{L^2}{2\mu r^2},$$
 (7.112)

де L - момент імпульсу атома, а μ - приведена маса атома, що дорівнює

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_{\mathfrak{g}}} + \frac{1}{m_{\mathfrak{e}}}.$$

Зв'язані стани атома відповідають негативній повній енергії (рис. 7.21), тобто умові, коли електрони рухаються в атомі по замкнутих орбітах. Такий рух аналогічний руху частинки в прямокутній потенціальній ямі і, отже, енергія електрона в поле U_{еф} дискретна.



Рис. 7.21. Потенціал атома водню.



Рис. 7.22. Сферична система координат.

Хвильову функцію атома водню Ψ (r, θ , ϕ), визначену рівнянням (7.109), зручніше досліджувати в сферичній системі координат (рис. 7.22), у якій вона може бути представлена у вигляді добутку радіальної хвильової функції $R_{n\lambda}(r)$ і кутової хвильової функції $Y_{\lambda m}(\theta, \phi)$:

 $\Psi(\mathbf{r},\theta,\varphi) = \mathbf{R}_{n\lambda}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{Y}_{\lambda m}(\theta,\varphi).$

На відміну від якісної теорії атома Бора, розв'язок рівняння Шредінгера (7.109) дозволяє знайти імовірність розподілу електрона в полі ядра в тривимірному просторі - як по радіусу r, так і по кутах θ , ϕ . Більш того, розв'язок дозволяє знайти квантові значення усіх фізичних величин, що характеризують атом як механічну систему: енергію зв'язку E_n , обертальну енергію (модуль моменту імпульсу L) і проекцію моменту імпульсу L_z .

Таким чином, основні результати розв'язку рівняння Шредінгера для атома водню наступні:

- I. Стан електрона в атомі цілком описується трьома фізичними величинами:
- енергією зв'язку, що співпадає зі значенням, отриманим по теорії Бора

$$E_{n} = -\frac{e^{4}\mu}{2(4\pi\varepsilon_{0})^{2}n^{2}\eta^{2}},$$
(7.113)

де п - головне квантове число,

• модулем моменту імпульсу

$$L = \eta \sqrt{\lambda (\lambda + 1)}, \tag{7.114}$$

де λ - орбітальне квантове число,

• і проекцією моменту імпульсу на вісь обертання

$$\mathbf{L}_{\mathbf{z}} = \mathbf{m}_{\lambda} \cdot \mathbf{\eta}, \tag{7.115}$$

- де m_{λ} азимутальне (магнітне) квантове число.
 - II. Стан електрона в атомі характеризується трьома квантовими числами:

головним квантовим числом п:

$$n = 1, 2, 3..., (7.116)$$

яке визначає енергію зв'язку електрона з ядром і радіус орбіти електрона,

ороптальним квантовим числом
$$\lambda$$
:
 $\lambda = 0, 1, 2, \dots, n-1,$ (7.117)

яке визначає обертальну енергію електрона на орбіті

$$E_{o6} = \frac{L^2}{2I} = \frac{\eta^2 \lambda (\lambda + 1)}{2 \mu r^2}; \qquad (7.118)$$

магнітним (азимутальним) квантовим числом т_λ:

 $m_{\lambda} = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm \lambda, \quad -\lambda < m_{\lambda} < \lambda,$ (7.119) яке визначає проекцію моменту імпульсу електрона, що обертається на орбіті, на вісь обертання, тобто характеризує дискретність орієнтації орбіти електрона (рис.7.23).



Рис. 7.23. Зв'язок орієнтації орбіти електрона з проекцією моменту імпульсу.

При кожному значенні орбітального квантового числа λ існує 2λ +1 станів, що відрізняються азимутальним квантовим числом m_{λ} . Така багатозначність станів називається виродженням. При цьому кратність виродження стану з квантовим числом λ дорівнює 2λ + 1. У свою чергу, орбітальне квантове число λ приймає значення від 0 до n –1, і, отже, повне число станів атома дорівнює

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

Таким чином, кожному квантовому рівню E_n відповідає n^2 різних станів атома.

III. Стан електрона в атомі позначається залежно від значення квантових чисел: орбітальне число визначає назву стану - значенню $\lambda = 0$ відповідає стан s, значенню $\lambda = 1$ відповідає стан p, значенню $\lambda = 2$ відповідає стан d, значенню $\lambda = 3$ відповідає стан f, i т.д. При визначенні стану перед літерним позначенням ставлять значення головного квантового числа n. Наприклад:

1 s - ctah 3 n = 1, $\lambda = 0$, 2 s - ctah 3 n = 2, $\lambda = 0$, 2 p - ctah 3 n = 2, $\lambda = 1$.

IV. Будь-який певний стан, що задається трійкою квантових чисел n, λ , m_{λ} , визначається хвильовою функцією

$$\Psi(\mathbf{r},\theta,\varphi) = \mathbf{R}_{n\lambda}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{Y}_{\lambda m_{\lambda}}(\theta),$$

а квадрат абсолютного значення хвильової функції Ψ (r, θ , ϕ) дає імовірність того, що при певному квантовому стані електрона, який характеризується квантовими числами n, λ , m_{λ}, електрон буде виявлений в околиці точки (r, θ , ϕ), причому імовірність розподілу електрона по радіусу r визначається функцією

$$\omega_{n\lambda}(\mathbf{r})\mathbf{d}\mathbf{r} = \left|\mathbf{R}_{n\lambda}(\mathbf{r})\right|^2 \mathbf{r}^2 \mathbf{d}\mathbf{r} = \mathbf{r}^{\lambda} e^{-\frac{2\mathbf{r}}{r_n}} \mathbf{r}^2 \mathbf{d}\mathbf{r}, \qquad (7.120)$$

де r_n - радіус орбіти Бора. На рис. 7.24 представлений розподіл імовірності електрона по радіусу для декількох станів.



Рис. 7.24. Розподіл заряду для декількох перших станів атома водню в атомних одиницях довжини (атомна одиниця довжини дорівнює радіусу першої

боровської орбіти
$$r_1 = \frac{4\pi\varepsilon_0 \eta^2}{me^2} = 5,29 \cdot 10^{-11} \text{ м}$$
) [16]

На відміну від теорії Бора, згідно з якою електрон знаходиться на деякій орбіті з радіусом r_n з імовірністю, що дорівнює одиниці, відповідно до квантово-механічної теорії імовірність знайти електрон відмінна від нуля при будь-яких значеннях радіуса, але максимальна саме при значеннях радіуса, що співпадають з радіусами орбіт Бора r_n . (рис. 7.24)

Розподіл імовірності виявлення електрона в залежності від кутів орієнтації θ, φ визначається формулою

$$\omega_{\lambda \cdot m_{\lambda}}(\theta, \varphi) = |Y_{\lambda m}(\theta, \varphi)|^2$$
(7.121)

Ця імовірність не залежить від азимутального кута *ф* і розподіл імовірності симетричний щодо осі обертання Z.

У стані 1 s $(n = 1, \lambda = 0, m_{\lambda} = 0)$ імовірність

$$\omega_{\rm oo}(\theta) = \frac{1}{4\pi}$$

не залежить від кута θ і, отже, електрон у цьому стані являє собою сферичну краплю з перемінною густиною.

У стані 2р імовірність розподілу має вигляд

$$\omega_{10}(\theta) = \frac{3}{4\pi} \cos^2 \theta$$

і являє собою тор з перемінною густиною, яка визначається розподілом по радіусу $\omega_{21}(r)$ (рис. 7.25).



Рис. 7.25. Просторовий розподіл електрона в s і р станах [16].

Таким чином, відповідно до квантової теорії Шредінгера електрон в атомі обертається не по орбітах, а розподілений у вигляді електронної хмари з перемінною густиною так, що найбільша густина хмари відповідає орбітам атома Бора.

7.4 Квантова теорія атома водню. Квантові числа

7.4.1 Рівняння Шредінгера для атома водню

Дослідження стану атома водню припускає розв'язання тривимірного рівняння Шредінгера для атома

$$-\frac{\eta^2}{2m}\nabla^2\Psi(\mathbf{r},\theta,\varphi) + \left(\frac{-Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r} + \frac{L^2}{2\mu r^2}\right)\Psi(\mathbf{r},\theta,\varphi) = E\Psi(\mathbf{r},\theta,\varphi), \quad (7.109)$$

який знаходиться в потенціальному полі

$$U_{e\phi} = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{L^2}{2\mu r^2},$$
(7.110)

що включає кулонівську енергію

$$U(\mathbf{r}) = -\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 \mathbf{r}}$$
(7.111)

і обертальну енергію

$$U_{o6} = \frac{L^2}{2\mu r^2},$$
(7.112)

де L - момент імпульсу атома, а µ - приведена маса атома, що дорівнює

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_{\pi}} + \frac{1}{m_{e}}.$$

Зв'язані стани атома відповідають негативній повній енергії (рис. 7.21), тобто умові, коли електрони рухаються в атомі по замкнутих орбітах. Такий рух аналогічний руху частинки в прямокутній потенціальній ямі і, отже, енергія електрона в поле U_{еф} дискретна.



Рис. 7.21. Потенціал атома водню.



Рис. 7.22. Сферична система координат.

Хвильову функцію атома водню Ψ (r, θ , ϕ), визначену рівнянням (7.109), зручніше досліджувати в сферичній системі координат (рис. 7.22), у якій вона може бути представлена у вигляді добутку радіальної хвильової функції $R_{n\lambda}(r)$ і кутової хвильової функції $Y_{\lambda m}(\theta, \phi)$:

$$\Psi(\mathbf{r},\theta,\varphi) = \mathbf{R}_{n\lambda}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{Y}_{\lambda m}(\theta,\varphi).$$

На відміну від якісної теорії атома Бора, розв'язок рівняння Шредінгера (7.109) дозволяє знайти імовірність розподілу електрона в полі ядра в тривимірному просторі - як по радіусу r, так і по кутах θ , ϕ . Більш того, розв'язок дозволяє знайти квантові значення усіх фізичних величин, що характеризують атом як механічну систему: енергію зв'язку E_n , обертальну енергію (модуль моменту імпульсу L) і проекцію моменту імпульсу L_z .

Таким чином, основні результати розв'язку рівняння Шредінгера для атома водню наступні:

- III. Стан електрона в атомі цілком описується трьома фізичними величинами:
- енергією зв'язку, що співпадає зі значенням, отриманим по теорії Бора

$$E_{n} = -\frac{e^{4}\mu}{2(4\pi\varepsilon_{0})^{2}n^{2}\eta^{2}},$$
(7.113)

де n - головне квантове число,

• модулем моменту імпульсу

$$L = \eta \sqrt{\lambda (\lambda + 1)}, \tag{7.114}$$

де λ - орбітальне квантове число,

• і проекцією моменту імпульсу на вісь обертання

$$\mathbf{L}_{\mathbf{z}} = \mathbf{m}_{\lambda} \cdot \mathbf{\eta}, \tag{7.115}$$

де m_{λ} - азимутальне (магнітне) квантове число.

IV. Стан електрона в атомі характеризується трьома квантовими числами:

головним квантовим числом п:

$$n = 1, 2, 3..., (7.116)$$

яке визначає енергію зв'язку електрона з ядром і радіус орбіти електрона,

орбітальним квантовим числом λ:

$$\lambda = 0, 1, 2, \dots, n-1, \tag{7.117}$$

яке визначає обертальну енергію електрона на орбіті

$$E_{o6} = \frac{L^2}{2I} = \frac{\eta^2 \lambda (\lambda + 1)}{2 \mu r^2}; \qquad (7.118)$$

магнітним (азимутальним) квантовим числом т_λ:

$$m_{\lambda} = 0, \pm 1, \ \pm 2, \dots, \pm \lambda, \qquad -\lambda < m_{\lambda} < \lambda, \tag{7.119}$$

яке визначає проекцію моменту імпульсу електрона, що обертається на орбіті, на вісь обертання, тобто характеризує дискретність орієнтації орбіти електрона (рис.7.23).



Рис. 7.23. Зв'язок орієнтації орбіти електрона з проекцією моменту імпульсу.

При кожному значенні орбітального квантового числа λ існує 2λ +1 станів, що відрізняються азимутальним квантовим числом m_{λ} . Така багатозначність станів називається виродженням. При цьому кратність виродження стану з квантовим числом λ дорівнює 2λ + 1. У свою чергу, орбітальне квантове число λ приймає значення від 0 до n –1, і, отже, повне число станів атома дорівнює

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

Таким чином, кожному квантовому рівню E_n відповідає n^2 різних станів атома.

III. Стан електрона в атомі позначається залежно від значення квантових чисел: орбітальне число визначає назву стану - значенню $\lambda = 0$ відповідає стан s, значенню $\lambda = 1$ відповідає стан p, значенню $\lambda = 2$ відповідає стан d, значенню $\lambda = 3$ відповідає стан f, i т.д. При визначенні стану перед літерним позначенням ставлять значення головного квантового числа n. Наприклад:

1 s - стан з
$$n = 1, \lambda = 0,$$

2 s - ctah 3 n = 2,
$$\lambda = 0$$
,

2 р - стан з $n = 2, \lambda = 1.$

IV. Будь-який певний стан, що задається трійкою квантових чисел n, λ , m_{λ} , визначається хвильовою функцією

$$\Psi(\mathbf{r},\theta,\varphi) = \mathbf{R}_{n\lambda}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{Y}_{\lambda m_{\lambda}}(\theta),$$

а квадрат абсолютного значення хвильової функції Ψ (r, θ , ϕ) дає імовірність того, що при певному квантовому стані електрона, який характеризується квантовими числами n, λ , m_{λ}, електрон буде виявлений в околиці точки (r, θ , ϕ), причому імовірність розподілу електрона по радіусу r визначається функцією

$$\omega_{n\lambda}(r)dr = |R_{n\lambda}(r)|^2 r^2 dr = r^{\lambda} e^{-\frac{2r}{r_n}} r^2 dr, \qquad (7.120)$$

де r_n - радіус орбіти Бора. На рис. 7.24 представлений розподіл імовірності електрона по радіусу для декількох станів.



Рис. 7.24. Розподіл заряду для декількох перших станів атома водню в атомних одиницях довжини (атомна одиниця довжини дорівнює радіусу першої

боровської орбіти
$$r_1 = \frac{4\pi\varepsilon_0 \eta^2}{me^2} = 5,29 \cdot 10^{-11} \text{ м}$$
) [16].

На відміну від теорії Бора, згідно з якою електрон знаходиться на деякій орбіті з радіусом r_n з імовірністю, що дорівнює одиниці, відповідно до квантово-механічної теорії імовірність знайти електрон відмінна від нуля при будь-яких значеннях радіуса, але максимальна саме при значеннях радіуса, що співпадають з радіусами орбіт Бора r_n . (рис. 7.24)

Розподіл імовірності виявлення електрона в залежності від кутів орієнтації θ, φ визначається формулою

$$\omega_{\lambda \cdot m_{\lambda}}(\theta, \varphi) = |Y_{\lambda m}(\theta, \varphi)|^2$$
(7.121)

Ця імовірність не залежить від азимутального кута ϕ і розподіл імовірності симетричний щодо осі обертання z.

У стані 1 s $(n = 1, \lambda = 0, m_{\lambda} = 0)$ імовірність

$$\omega_{\rm oo}(\theta) = \frac{1}{4\pi}$$

не залежить від кута θ і, отже, електрон у цьому стані являє собою сферичну краплю з перемінною густиною.

У стані 2р імовірність розподілу має вигляд

$$\omega_{10}(\theta) = \frac{3}{4\pi} \cos^2 \theta$$

і являє собою тор з перемінною густиною, яка визначається розподілом по радіусу $\omega_{21}(r)$ (рис. 7.25).



Рис. 7.25. Просторовий розподіл електрона в s і р станах [16].

Таким чином, відповідно до квантової теорії Шредінгера електрон в атомі обертається не по орбітах, а розподілений у вигляді електронної хмари з перемінною густиною так, що найбільша густина хмари відповідає орбітам атома Бора.

7.6 Двохатомна молекула. Поглинання та випромінювання світла

7.6.1 Енергія зв'язку в двохатомній молекулі

Механічна модель двохатомної молекули становить гантель (рис. 7.33), де r_{ab} - відстань між центрами атомів, О – центр тяжіння молекул.



Рис.7.33. Механічна схема двохатомної молекули.

Потенціальна енергія зв'язку молекули утворюється за рахунок взаємодії атомів (докладніше типи зв'язку в молекулах і твердих тілах розглядатимуться в розділі "Фізика твердого тіла"), взаємодії валентних електронів один з одним і з власними ядрами:

$$V(\mathbf{r}) = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \left(\frac{1}{\mathbf{r}_{ab}} + \frac{1}{\mathbf{r}_{12}} - \frac{1}{\mathbf{r}_{a1}} - \frac{1}{\mathbf{r}_{b1}} \right), \tag{7.140}$$

де r_{12} – відстань між валентними електронами, $r_{a1} r_{b1}$ - відстань електрона до власного ядра. Модельний потенціал двохатомної молекули має вигляд двох пов'язаних між собою потенціальних ям, кожна з яких є залишком потенціалу індивідуального атома (рис. 7.34). Через взаємодію атомів потенціальний бар'єр між атомами знижується і з'являється імовірність обміну електронами, а кожному енергетичному рівню ізольованого атома відповідає два підрівня, що позначає можливість двох станів в молекулі – або атоми зі своїми електронами (a1, в2), або з сусідніми (a2, в1). Стан рівноваги відповідає мінімуму потенціальної енергії V(r) (рис. 7.35), стани з від'ємною енергією відповідають зв'язаним станам, а стани з позитивною енергією відповідають безперервному спектру.

Перехід молекули з області дискретного спектру в область безперервного спектру приводить до руйнування (дисоціації) молекули.



Рис. 7.34. Потенціал двохатомної молекули (А). Дві зв'язані прямокутні потенціальні ями (В).



Рис. 7.35. Потенціал двохатомної молекули (r – відстань між ядрами, r₀ – рівноважний стан, V_{min} – енергія дисоціації).

Крім потенціальної енергії зв'язку (7.140), двохатомна молекула має потенціальну енергію, що обумовлена обертанням атомів відносно центра тяжіння молекули

$$E_{o6} = \frac{L^2}{2\mu r^2}$$
(7.141)

де µ - приведена маса молекули

 $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_a} + \frac{1}{m_b}$

і енергію пружних коливань атомів

$$E_{_{KOJI}} = \frac{\mu \omega_{\alpha}^2 x^2}{2}$$
(7.142)

відносно стану рівноваги (рис.7.36).

Обертальна енергія молекули квантується за законом

$$E_{o\delta} = \frac{\eta^2 \lambda (\lambda + 1)}{2 \mu r^2}, \qquad (7.143)$$

де λ – обертальне квантове число, яка може розглядатися як додаткова потенціальна енергія. Тоді повну потенціальну енергію молекул, як функцію відстані г між атомами можна записати у вигляді

$$W_{\lambda}(\mathbf{r}) = \mathbf{V}(\mathbf{r}) + \frac{\eta^2 \lambda (\lambda + 1)}{2\mu r^2}.$$
(7.144)

Графік функції $W_{\lambda}(\mathbf{r})$ для різних λ зображений на рис. 7.37.



Рис. 7.36. Схема руху атомів в молекулі.



Рис. 7.37. Ефективна потенціальна енергія двохатомної молекули.

Коли відсутнє обертання ($\lambda = 0$) $W_0(r) = V(r)$. При малих $\lambda W_{\lambda}(r)$ не дуже відрізняється від V(r), а при $\lambda >>1$ дискретний спектр переходить в безперервний.

Таким чином, порівнюючи енергетичний спектр атома і молекули, відмітимо, що енергетичні рівні молекул, на відміну від атомних, розщеплені на підрівні і залежать від відстані між атомами r (рис. 7.38).



Рис. 7.38. Енергетична схема електронних рівнів молекул.

В той же час, на відміну від лінійчатих атомних спектрів випромінювання, спектр випромінювання молекул смугастий, тобто замість однієї лінії атомного спектру для

молекули спостерігається смуга (рис. 7.39), яка містить велику кількість близько розташованих ліній.

Смугастий спектр випромінювання молекул обумовлений квантуванням коливальної та обертальної енергії молекули, що приводить до накладання на електронну структуру рівнів додаткової коливально-обертальної структури енергетичних рівнів.



Рис. 7.39. Порівняння лінійчатих атомних і смугастих молекулярних спектрів.

7.6.2 Коливально-обертальна структура молекулярних спектрів

Знайдемо, враховуючи обертальну енергію молекули (7.143), обертальний квант ΔЕ_λ,

тобто відстань між сусідніми обертальними рівнями (І - момент інерції):

$$\Delta E_{\lambda} = E_{\lambda+1} - E_{\lambda} = \frac{\eta^2}{2I} \left[(\lambda+1)(\lambda+2) - \lambda(\lambda+1) \right] = \frac{\eta^2}{I} (\lambda+1)$$
(7.145)

Частота обертального переходу при цьому дорівнює (момент інерції молекули $I = \mu r^2 \sim 10^{-26} \, \mathrm{kr} \cdot 10^{-20} \, \mathrm{m} \sim 10^{-46} \, \mathrm{kr} \cdot \mathrm{m}^2$):

$$\omega_{\lambda} = \frac{\Delta E_{\lambda}}{\eta} = \frac{\eta^2}{I\eta} (\lambda + 1) = \frac{6.6 \cdot 10^{-34} \, \text{Дж} \cdot \text{c}}{10^{-46} \, \text{kr} \cdot \text{m}^2} = 10^{12} \, \frac{1}{\text{c}}$$
(7.146)

Довжина хвилі обертального кванта дорівнює

$$\lambda_{\rm of} = \frac{2\pi c}{\omega_{\lambda}} = \frac{2\pi \cdot 3 \cdot 10^8 \text{ m/c}}{10^{12} \text{ }^{1/2} \text{ c}} \sim 1.8 \cdot 10^{-3} \text{ m} \sim 1800 \text{ мкм.}$$
(7.147)

Коливальна енергія молекул (7.142) також квантується

$$E_{_{KOЛ}} = \eta \omega_{\alpha} \left(\alpha + \frac{1}{2} \right), \tag{7.148}$$

де α – коливальне квантове число. Частота коливань приблизно дорівнює 10^{+14} 1/с, звідки довжина хвилі коливального кванта

$$\lambda_{\text{кол}} = \frac{2\pi c}{\omega_{\alpha}} = \frac{2\pi \cdot 10^8 \text{ м/c}}{10^{14} \text{ /c}} \sim 10^{-6} \text{ м} \sim 1 \text{ мкм}$$
(7.149)

Порівнюючи коливальний і обертальний квант, знаходимо, що коливальний квант на декілька порядків перевищує квант обертальний

$$\eta \omega_{\alpha} >> \eta \omega_{\lambda} \tag{7.150}$$

Тому що повна структура енергетичного спектру молекули містить електронну, коливальну і обертальну складові

$$\mathbf{E}_{\mathbf{n}\lambda\alpha} = \mathbf{E}_n + \mathbf{E}_\lambda + \mathbf{E}_{\mathbf{к}\mathbf{o}\mathbf{n}},$$

то кожному електронному рівню відповідає система рівнів коливальнообертальної структури (рис. 7.40).



Рис. 7.40. Коливально-обертальна структура молекулярних спектрів.

Переходи в молекулах підкоряються принципу Франка-Кондона: дозволені лише такі переходи, при яких в молекулі не змінюється відстань між атомами і не змінюється швидкість атомів.

7.6.3 Комбінаційне розсіяння світла

Процес поглинання світла як правило зворотний процесу випромінювання. Тому що в молекулах є коливально-обертальна структура рівнів (рис.7.41)



Рис. 7.41. Схема переходів при комбінаційному розсіянні світла.

то після поглинання світла молекула збуджується і випромінює, і відбуваються переходи як на основний рівень, так і на коливально-обертальні рівні:

$$\omega_0 \to \omega_0$$
 $\omega_c \to \omega_0 - \omega_{\phi}$ (стоксовська лінія)
 $\omega_A \to \omega_0 + \omega_{\phi}$ (антистоксовська лінія)

при стоксовських переходах частина енергії випромінювання переходить до квантів теплових коливань, а антистоксовські переходи виникають при зворотній перекачці коливальної теплової енергії в випромінювання. Короткохвильова область спектру розсіювання називається антистоксовською, а довгохвильова – стоксовською.

7.6.4 Спонтанні і змушені світлоіндуковані переходи. Оптичні квантові генератори

Розглянемо переходи в ансамблі дворівневих атомів (рис. 7.42). Тут N₁, N₂ - число атомів у відповідному стані.



Рис. 7.42. Дворівнева схема переходів.

Виділяють два типи переходів - змушені і спонтанні. Змушені переходи стимульовані впливом світла. При цьому вводять поняття імовірності поглинання $B_{12} u(\omega)$ і імовірності випромінювання $B_{21} u(\omega)$,

де B_{12} , B_{21} - імовірності збудження атома, а $u(\omega)$ - густина енергії випромінювання. Другий тип переходів - мимовільні або спонтанні переходи, імовірність яких позначається А. Імовірність спонтанних переходів пов'язана з часом життя збудженого рівня. Дійсно, розпад збудженого стану описується рівнянням

$$dN = -AN_2 dt, \qquad (7.151)$$

звідки знайдемо залежність числа збуджених атомів від часу:

$$N_2 = N_0 e^{-At},$$
 (7.152)

тобто час, протягом якого число збуджених атомів зменшується в "е" разів, дорівнює зворотному значенню імовірності спонтанних переходів.

$$\tau = \frac{1}{A} \sim 10^{-8} \,\mathrm{c} \,. \tag{7.153}$$

7.6.5 Принцип детальної рівноваги. Формула Планка

Розглянемо динаміку переходів атомів у збуджений стан і назад, враховуючи всі можливі переходи. Зміна числа атомів визначається балансом прямих і зворотних переходів.

$$\frac{dN_1}{dt} = (A + B_{21}u(\omega))N_2 - B_{12}u(\omega)N_1 . \qquad (7.154)$$

В умовах стаціонарної рівноваги

$$\frac{\mathrm{dN}_1}{\mathrm{dt}} = \frac{\mathrm{dN}_2}{\mathrm{dt}} = 0,$$

дійсний принцип детальної рівноваги

$$N_2(A + B_{21}u(\omega)) - B_{12}u(\omega)N_1,$$
 (7.155)

відповідно до якого при термодинамічній рівновазі кожному прямому процесу переходу можна зіставити обернений йому процес.

Знайдемо відношення числа збуджених атомів до числа атомів в основному стані

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{B_{12}u(\omega)}{A + B_{12}u(\omega)}.$$
(7.156)

З іншого боку, відношення числа атомів в різних енергетичних станах визначається розподілом Больцмана:

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{e^{-E_2/kT}}{e^{-E_1/kT}},$$
(7.157)

де E₁, E₂ – енергії атомів у відповідних станах:

$$\frac{N_2}{N_1} = e^{-\frac{(E_2 - E_1)}{kT}} = e^{-\frac{\eta\omega}{kT}}.$$
(7.158)

Прирівнюючи (7.158) і (7.159), отримаємо

$$e^{-\frac{\eta\omega}{kT}} = \frac{B_{12}u(\omega)}{A + B_{21}u(\omega)},$$

Звідки знайдемо визначення спектральної густини енергії

$$u(\omega) = \frac{A \cdot e^{-\frac{\eta \omega}{kT}}}{B_{12} - B_{21}e^{-\frac{\eta \omega}{kT}}} = \frac{A}{e^{\frac{\eta \omega}{kT}} - \frac{B_{21}}{B_{12}}}.$$
(7.159)

Порівнюючи з формулою Планка для u(ω)

$$\mathbf{u}(\omega) = \frac{8\pi\eta\omega^3}{(2\pi\mathrm{c})^3} \cdot \frac{1}{e^{\frac{\eta\omega}{\mathrm{kT}}} - 1}$$
(7.160)

знаходимо, що формула Планка буде справедлива в умовах, коли виконуються наступні рівності для імовірності переходів

$$\frac{B_{21}}{B_{12}} = 1, \qquad \frac{A}{B_{12}} = \frac{8\pi\eta\omega^3}{(2\pi\varepsilon)^3}, \qquad (7.161)$$

тобто імовірності прямих і обернених світлоіндукованих переходів рівні

$$B_{12} = B_{21}$$

7.6.6 Посилення світлоіндукованого випромінювання

Радянським фізиком В.А.Фабрикантом уперше (1940 р.) передвіщено, що в збудженому середовищі атомів потік фотонів може безупинно збільшувати свою густину. Ґрунтується це припущення на законі поглинання світла (закон Бугера)

$$\mathbf{I}_{\omega} = \mathbf{I}_{0} \mathrm{e}^{-\mathbf{K}_{\omega} \mathbf{d}}, \qquad (7.162)$$

де I_{ω} - спектральна інтенсивність поглиненого світла, I_0 - спектральна інтенсивність падаючого на середовище випромінювання, d - глибина проникнення випромінювання, K_{ω} - коефіцієнт поглинання. Знайдемо залежність коефіцієнта поглинання від числа збуджених атомів. Для цього продиференціюймо закон Бугера

$$\frac{\mathrm{d}\mathbf{I}_{\omega}}{\mathrm{d}\mathbf{x}} = -\mathbf{K}_{\omega}\mathbf{I}_{\omega},$$

звідки одержимо приріст інтенсивності при нескінченно малому прирості dx: $dI_{\omega} = -K_{\omega}I_{\omega}dx$. (7.163)

3 іншого боку, приріст інтенсивності визначається різницею поглинених $N_1B_{12}u(\omega)$ і випромінених квантів $N_2B_{21}u(\omega)$ і пропорційний енергії кванта $\eta\omega$:

 $dI_{\omega} = -(N_1 B_{12} - N_2 B_{21})u(\omega)\eta\omega dx$ (7.164) Прирівнюючи (7.163) і (7.164) і враховуючи вираз си(ω)

$$\frac{\operatorname{cu}(\omega)}{4\pi} = \mathrm{I}_{\omega}$$

маємо

$$\mathbf{K}_{\omega}\mathbf{I}_{\omega}\mathbf{dx} = 4\pi (\mathbf{N}_{1}\mathbf{B}_{12} - \mathbf{N}_{2}\mathbf{B}_{21})\mathbf{I}_{\omega} \frac{\eta\omega}{c}\mathbf{dx}.$$

Коефіцієнт поглинання, враховуючи, що $B_{12} = B_{21}$, має наступне значення:

$$K_{\omega} = \frac{\eta \omega}{c} \left(N_1 B_{12} - N_2 B_{21} \right) = \frac{\eta \omega}{c} N_1 B_{12} \left(1 - \frac{N_2}{N_1} \right).$$
(7.165)

У термодинамічно рівноважній системі справедливе відношення

$$\frac{N_2}{N_1} < 1,$$
 (7.166)

яке можна переписати враховуючи розподіл Больцмана

$$\frac{N_2}{N_1} = e^{-\frac{E_2 - E_1}{kT}} = e^{-\frac{\eta\omega}{kT}} < 1.$$
(7.167)

Таким чином, при термодинамічній рівновазі коефіцієнт поглинання завжди позитивний

$$K_{\omega} > 0,$$
 (7.168)

що відповідає процесу поглинання світла в середовищі. Однак у квантових системах можливий і інший стан - нерівноважний, коли число збуджених атомів більше числа атомів в основному стані

$$\frac{N_2}{N_1} > 1. (7.169)$$

Правда, такий стан відповідає негативній температурі: логарифмуючи відношення

$$\frac{\mathrm{N}_2}{\mathrm{N}_1} = e^{-\frac{\eta\omega}{\mathrm{kT}}},$$

одержуємо

$$\lambda n \frac{N_2}{N_1} = -\frac{\eta \omega}{kT},$$

звідки виходить, що температура нерівноважного (інверсного) стану дорівнює

$$\Gamma = -\frac{(E_2 - E_1)}{k\lambda n \frac{N_2}{N_1}} = -\frac{\eta\omega}{k\lambda n \frac{N_2}{N_1}},$$
(7.170)

що свідчить ще раз про те, що інверсія частинок $N_2 > N_1$ може бути створена тільки в нерівноважних умовах.

Якщо ж такий стан досягнутий, то коефіцієнт поглинання стає негативним

$$\mathbf{x}_{\omega} < \mathbf{0}. \tag{7.171}$$

При цьому інтенсивність світла в міру проходження в середовище збільшується, тобто виникає посилення випромінювання. У системі двох енергетичних рівнів виникає ще один квантовий ефект - ефект просвітління середовища, коли ні поглинання, ні посилення не відбувається, а середовище стає прозорим - це відбувається, якщо заселеності рівні N₁ = N₂, коли коефіцієнт поглинання стає рівним нулю:

$$\mathbf{K}_{\mathbf{\omega}} = \mathbf{0} \ . \tag{7.172}$$

7.6.7 Принцип дії ОКГ

Відомі три умови для створення оптичного квантового

генератора (Н.Басов, А.Прохоров, Р.Таунс, 1959 рік,

Нобелівська премія 1964 р.):

- 1) Можливість змушеного випромінювання.
- 2) Можливість посилення випромінювання.
- 3) Позитивний зворотний зв'язок.

Позитивний зворотний зв'язок створюється в резонаторі, у якому відбувається формування спрямованого потоку монохроматичного випромінювання. Крім формування пучка, у резонаторі (рис.7.43) здійснюється придушення



Олександр Михайлович Прохоров (1916-2002) – радянський фізик, один з творців лазерів.



Рис. 7.43. Схема оптичного резонатора.

поперечних і неколінеарних мод (стоячих хвиль) випромінювання і створюються умови для великого числа проходів випромінювання через активне середовище (багатопрохідний резонатор), у результаті чого і виконується умова посилення: якщо на довжині резонатора сумарні втрати менше посилення, то посилення досягає насичення.

Як приклад генератора змушеного випромінювання розглянемо рубіновий ОКГ. Рубін має широкі смуги поглинання в зеленій і фіолетової спектральних областях. Можна виділити наступну систему робочих енергетичних рівнів (рис.7.44)



Рис. 7.44. Схема рівнів рубіна.

Час життя збудженого стану 3,3'

$$\tau_{3,3}' \sim 10^{-8} \, c_{3,3}$$

Час життя стану 2

 $\tau_2 \sim 10^{-3}$ c.

Цей стан називається метастабільним, тому що $\tau_2 >> \tau_{3,3}'$.



Михайло Семенович Бродин (1931 р.н.) – український фізик, один з фундаторів лазерної фізики в Україні.

Принцип дії генератора такий. Активне (рубін) середовище збуджується лампою накачування з потужністю 2 кВт. Тим самим збуджуються рівні Е₃, Е'₃. За час життя $\tau_{3,3}' \sim 10^{-8}$ с збудження релаксує (без випромінювання) на рівень Е2, і, тому що це метастабільний рівень, час життя якого $\tau_2 \sim 10^{-3}$ с набагато перевищує час життя збуджених рівнів $\tau_{3,3}'$, у стані E_2 накопичуються збуджені атоми, число яких N₂ може стати більше, ніж число атомів в основному стані N₁ - тим самим створюється інверсія станів 1 і 2.

У результаті випадкових флуктуацій системи збудження з рівня Е2 зривається і $\tau_2 \sim 10^{-3} c$ протягом часу відбувається тобто генерація збудженого випромінювальний перехід, посиленого випромінювання. Повторення цього процесу приводить до виникнення лазерного імпульсного випромінювання.

приклади

- Енергія обертального кванта E_λ ~ 4·10⁻²² Дж, енергія коливального кванта E_α~ 200·10⁻²² Дж, енергія електронного кванта E_n~5000·10⁻²² Дж. Знайти довжини хвиль і частоти відповідних ліній.
- 2. Знайти коливальну і обертальну частоти для молекул HF, HCl, HBr, для яких хвильові числа K = $\frac{1}{2}$ дорівнюють:

| | λ | | |
|-------------------------|------|------|------|
| | HF | HC1 | HBr |
| К _{кол} (1/см) | 4003 | 2907 | 2575 |
| К _{об} (1/см) | 41,1 | 20,8 | 16,7 |

3. Знайти обертальні частоти молекул, момент інерції І яких дорівнює:

I (HF) = $1,35 \cdot 10^{-40} \text{ r} \cdot \text{cm}^2$ I (HCl) = $2,68 \cdot 10^{-40} \text{ r} \cdot \text{cm}^2$ I(HBr) = $3,31 \cdot 10^{-40} \text{ r} \cdot \text{cm}^2$

4. Розрахувати температуру інверсії при E2 - E1 = 0,5 eB, $\frac{N_2}{N_1} = 0,01; 1; 1,1.$

Основні результати.

1. Повна енергія молекул містить в собі енергію зв'язку електронів з атомами, енергію коливань атомів відносно стану рівноваги і енергію обертального руху відносно центра тяжіння молекули

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_{_{\mathbf{3B}}} + \mathbf{E}_{_{\mathbf{KOЛ}}} + \mathbf{E}_{_{\mathbf{O}\mathbf{G}}}.$$

- 2. Енергія зв'язку молекули квантується, як і в атомі. Відмінність в тому, що в кожному стані енергія залежить від відстані.
- 3. Квантова формула обертальної енергії

$$E_{\lambda} = \frac{\eta^2 \lambda (\lambda + 1)}{2I} = \frac{L^2}{2I}$$

Частота обертального кванта

$$\omega_{\rm of} = \frac{E_{\lambda} - E_{\lambda-1}}{\eta} \sim 10^{12} \, \frac{1}{\rm c}, \qquad \qquad \lambda_{\rm of} = \frac{2\pi c}{\omega_{\rm of}} \sim 30 \,\rm mkm$$

4. Квантова формула коливальної енергії

$$\mathbf{E}_{\alpha} = \eta \boldsymbol{\omega}_{\alpha} \left(\alpha + \frac{1}{2} \right)$$

5. Принцип детальної рівноваги: при термодинамічній рівновазі кожному процесу випромінювання можна зіставити оборотний йому процес поглинання (число переходів з поглинанням дорівнює числу випромінювальних переходів).

6. Принцип детальної рівноваги дозволяє отримати формулу Планка для спектральної густини енергії випромінювання:

$$u(\omega) = \frac{8\pi\eta\omega^3}{(2\pi c)^3} \cdot \frac{1}{e^{\frac{\eta\omega}{kT}} - 1}$$

за умови, що імовірності змушеного випромінювання і поглинання рівні $\mathbf{B}_{12} = \mathbf{B}_{21},$

а імовірність спонтанного випромінювання дорівнює

$$A = B_{12} = \frac{8\pi\eta\omega^3}{(2\pi\varepsilon)^3}$$

7. Коефіцієнт посилення світлоіндукованого випромінювання дорівнює

$$\mathbf{K}_{\omega} = \frac{4\pi\eta\omega}{c} \mathbf{N}_1 \mathbf{B}_{12} \left(1 - \frac{\mathbf{N}_2}{\mathbf{N}_1} \right)$$

Поглинання відповідає умові
 $K_{\omega}>0,$ випромінювання (посилення) — умові
 $K_{\omega}<0$.

Фізика твердого тіла

8.1 Типи зв'язку у твердих тілах

8.1.1 Кристалічна ґратка

Кристали складаються з періодичних рядів атомів. Ідеальний кристал можна побудувати шляхом нескінченного закономірного повторення в просторі однакових структурних одиниць. У простих кристалах структурна одиниця складається з одного атома. У більш складних речовинах структурна одиниця може містити кілька атомів чи молекул.

Кристал може складатися з атомів декількох хімічних елементів (HF) чи містити зв'язані групи однакових атомів (H₂). Кристалічну структуру описують за допомогою періодично повторюваної в просторі елементарної частини кристалічної ґратки, яка називається елементарною коміркою, з кожною точкою якої пов'язана деяка група атомів. Ця група атомів повторюється в просторі і утворює кристалічну структуру.

Для опису кристалічної ґратки вводять вектор зворотної ґратки. Так, якщо *a* і b – відстані між вузлами кристалічної ґратки (рис.8.1), то вектор зворотної ґратки



Рис. 8.1. Кристалічна гратка.

Лінії, перпендикулярні векторам A і –A, і, які розділяють їх навпіл, утворюють границі першої зони Бріллюена – центральної комірки зворотної гратки (рис. 8.2).





Рис. 8.2. Одновимірна кристалічна і зворотна ґратка [17].

На границях зони Бріллюена $k = \pm \frac{\pi}{a}$ стоячі хвилі утворюють вузли.

Енергія вільної частинки

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m} = \frac{\eta^2 k^2}{2m}$$
(5.2)

в зворотній гратці в системі приведених зон Бріллюена зображена на рис. 8.3.



Рис. 8.3. Енергія вільної частинки в першій зоні Бріллюена (в системі приведених зон). А, А' - границі зони Бріллюена.

8.1.2 Основні типи зв'язку

Розглянемо питання про те, що утримує разом атоми в кристалі. Зв'язок між атомами майже цілком забезпечується силами електростатичного притягання між негативно зарядженими електронами і позитивно зарядженими ядрами атомів (або атомними залишками, що утворилися після виходу з атомів валентних електронів). Існування стабільних зв'язків між атомами в кристалі припускає, що повна енергія кристала - кінетична плюс потенціальна - менше повної енергії такої ж кількості вільних атомів. Різницю цих двох енергій називають енергією зв'язку. На рис. 8.4 схематично показані основні типи зв'язку в кристалах.



Рис. 8.4. Основні типи зв'язку в кристалах: а) кристалічний аргон - Вандер-ваальсівський зв'язок, б) хлористий натрій - іонний зв'язок, в) натрій - металевий зв'язок, г) алмаз - ковалентний зв'язок [17].

8.1.3 Кристали інертних газів

Кристали інертних газів у багатьох відносинах є найбільш простими з відомих кристалів. Деякі властивості кристалів наведені в таблиці 8.1.

| | Відстань між найближчими | Енергія зв'язку еВ/атом | Температура плавлення | Параметри, ш виразу для Ленарда-Джон | о входять до потенціалу са |
|----|-----------------------------|----------------------------|--------------------------|--|----------------------------------|
| | сусідами, А | | К | ε 10 ⁻¹⁶ ерг | σ, Å |
| Ne | 3,13 | 0,02 | 24 | 50 | 2,74 |
| Ar | 3,76 | 0,08 | 84 | 167 | 3,4 |
| Kr | 4,01 | 0,116 | 117 | 225 | 3,65 |

Таблиця 8.1. Деякі властивості кристалів інертних газів [17].

Ці кристали є прозорими діелектриками з низькими значеннями енергії зв'язку і низьких температур плавлення. В атомах інертних газів найбільш віддалені від ядра електронні оболонки цілком заповнені. Розподіл електронів в атомах таких кристалів незначно відрізняється від розподілу електронів у вільних атомах і, отже, кулонівська взаємодія атомів, як і обмінна квантовомеханічна, виключається.

Взаємодія інертних атомів пояснюється наявністю сил Ван-дер-Ваальса, що виникають при порушенні сферичної симетрії електронних хмар атомів

через рух електронів відносно атомних ядер (рис. 8.5). При цьому миттєве положення центра електронної хмари зміщується відносно ядра атома і у атома з'являється миттєвий, відмінний від нуля електричний дипольний момент p_1 . Миттєвий дипольний момент атома p_1 створює в центрі другого атома, що знаходиться на відстані R від першого, електричне поле



Рис. 8.5. Схема походження сил Ван-дер-Ваальса. Показано два моменти часу t_a i t_b .

Це поле індукує миттєвий дипольний момент у другого атома.

$$\mathbf{p}_2 = \alpha \mathbf{E} = \frac{2\alpha \mathbf{p}_1}{4\pi\varepsilon_0 \mathbf{R}^3} \ . \tag{8.2}$$

Тут α - електронна поляризовність - дипольний момент, створюваний одиничним електричним полем.

Потенціальна

енергія диполів визначається виразом

$$U(R) = -(p_2 E_1) = -\frac{2p_1 p_2}{4\pi\varepsilon_0 R^3} = -\frac{4\alpha p_1^2}{(4\pi\varepsilon_0)^2 R^6} = -\frac{C}{R^6}$$
(8.3)

де введена стала

$$C = \frac{4\alpha p_1^2}{\left(4\pi\varepsilon_0\right)^2}$$

Формула (8.3) визначає енергію Ван-дер-Ваальсівської взаємодії.

Енергія Ван-дер-Ваальсівської взаємодії для криптону (R_0 = 4·10⁻¹⁰ м) дорівнює U ≈ 0,012 eB = 2·10⁻²¹ Дж, що можна порівняти з енергією зв'язку в криптоні E_{36} = 0,116 eB. У температурних одиницях енергія взаємодії

$$T = \frac{U}{k_{\rm B}} \sim 145 \ \rm K$$

по порядку величини дорівнює температурі плавлення кристалів інертних газів. (Т_{пл} криптону 117 К).

При зменшенні відстані R між атомами взаємодія швидко збільшується. Однак, враховуючи, що розподіл електронного заряду в атомі обмежений жорсткою сферою, при зближенні атомів з'являються сили відштовхування, які протидіють стиску атома (рис. 8.6).



Рис. 8.6. 1 – кінетична; 2 – повна; 3 – потенціальна [17].

Залежність потенціалу відштовхування від відстані може бути представлена у вигляді емпіричної формули

$$U(R) \approx \frac{B}{R^{12}},$$

де В - константа. Повна потенціальна енергія, враховуючи сили відштовхування і притягання, має вигляд (потенціал Ленарда - Джонса) (рис. 8.7):

$$U(R) = \frac{B}{R^{12}} - \frac{C}{R^6},$$
 (8.4)

або потенціал Ленарда – Джонса може бути представлений у вигляді

$$U(R) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{R}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R}\right)^{6} \right], \qquad (8.5)$$

де є і σ - сталі, пов'язані з В і С: $4\varepsilon\sigma^6 = C, \quad 4\varepsilon\sigma^{12} = B.$



Рис. 8.7. Потенціал взаємодії при диполь-дипольному зв'язку.

Енергія зв'язку, що відповідає значенню радіуса R_0 , відповідає рівноважному стану. Емпіричні значення $\frac{R_0}{\sigma}$ наведені в таблиці 8.2.

Таблиця 8.2. [17].

| | Ne | Ar | Kr | Xe |
|--------------|------|------|------|------|
| $R_0 \sigma$ | 1,14 | 1,11 | 1,10 | 1,09 |

8.1.4 Іонні кристали

Іонні кристали складаються з позитивних і негативних іонів (рис. 8.4). Зв'язок в іонних кристалах обумовлений в основному електростатичною взаємодією протилежно заряджених іонів. Процес утворення кристала з іонів Na i Cl - показаний на рис. 8.8.



Рис. 8.8. Енергія зв'язку молекули NaCl.

Повна енергія кристалічної ґратки, що складається з 2N іонів і в стані рівноваги ($R = R_0$), дорівнює

$$U(R) = -\frac{N\alpha e^2}{4\pi\varepsilon_0 R_0} \left(1 - \frac{\rho}{R_0}\right), \qquad (8.6)$$

де

$$U(R) = -\frac{N\alpha e^2}{4\pi\varepsilon_0 R_0}, \qquad (8.7)$$

енергія Маделунга, α - стала Маделунга, яка дорівнює $\alpha \approx 2 \lambda n 2$

і враховує внесок у потенціальну енергію найближчих сусідів іона, ρ / R_0 визначає сили відштовхування ($\rho \approx 0, 1 \cdot R_0$). Відштовхування між іонами аналогічно відштовхуванню між атомами інертних газів і обумовлено жорсткими іонними кістяками, що протидіють перекриттю електронних оболонок сусідніх іонів.

Залежність повної енергії молекули від відстані між іонами зображена на рис. 8.9. Повна енергія складається з кулонівської енергії й енергії відштовхування.



Рис. 8.9. Потенціал взаємодії при іонному зв'язку.

Розмір області відштовхування для деяких кристалів наведений в таблиці 8.3.

| | р ' | •• | • | r 1 77 1 |
|--------------|-------------|------------------|-----------|----------|
| | Впастивості | пужно-гаполлних | кристалів | |
| гаозици 0.5. | Diavindovni | Jymile Twiethink | Rpmeramb | ייין די |

| Кристал | Відстань між | Розмір області | Стала | Енергія зв'язку |
|---------|--------------|----------------|-----------|-----------------|
| | найближчими | взаємодії | Маделунга | кал/моль |
| | сусідами, | відштовхування | | еВ/моль |
| | R, Å | ρ, Å | α | |
| NaCl | 2,820 | 0,321 | 1,7475 | 7,75 |
| KC1 | 3,14 | 0,326 | 1,75 | 7,03 |

Розрахунок енергії зв'язку в NaCl за формулою (8.6) для значень $R_0 = 2,82 \cdot 10^{-10}$ м, $\rho = 0,32 \cdot 10^{-10}$ м

$$\frac{U_{_{3B}}}{N} = -\frac{\alpha e^2}{4\pi\varepsilon_0 R_0} \left(1 - \frac{\rho}{R_0}\right) = \sim 7,26 \text{ eB},$$

що узгоджується з дослідними даними.

8.1.5 Ковалентні кристали

Ковалентний зв'язок (рис.8.4) здійснюється за допомогою електронної пари. Сила зв'язку залежить від відносної орієнтації спінів і визначається взаємним перекриттям електронних хмар. Електрони, що утворюють зв'язок, прагнуть до часткової локалізації в просторі між двома атомами, з'єднаними цим зв'язком. Спіни електронів, що утворюють зв'язок, антипаралельні. На рис. 8.10 показаний розподіл густини заряду в станах A і S. Стан A - нестабільний, а S - стабільний стан.



Рис. 8.10. Залежність енергії молекули водню від між'ядерної відстані. Контурними лініями показаний розподіл заряду в станах A і S.

Залежна від взаємної орієнтації спінів кулонівська енергія називається обмінною енергією.

| Зв'язок | Енергія зв'язку | | |
|---------|-----------------|-----|--|
| | еВ кал/моль | | |
| H-H | 4,5 | 104 | |
| C-C | 3,6 | 83 | |
| Si-Si | 1,8 | 42 | |
| Cl-Cl | 2,5 | 58 | |

Таблиця 8.4. Значення енергії ковалентного зв'язку для деяких пар атомів [17].

8.1.6 Металеві кристали

У металах на атом приходиться один-два валентних електрона. Ці електрони називаються вільними електронами або електронами провідності. Кристали лужних металів можна уявити собі у вигляді правильно розташованих позитивних іонів, занурених у негативну електронну рідину (рис.8.4). Характерною рисою металевого зв'язку є зменшення кінетичної енергії валентного електрона в металі в порівнянні з вільним атомом. Енергія зв'язку, обумовлена майже вільними електронами провідності, не є дуже сильною. Одна з причин цього - відносно великі міжатомні відстані в ґратці лужних металів, що приводить до слабкого зв'язку.

Кристалічний зв'язок в металах визначається колективною взаємодією електронного газу і атомних залишків і має статистичну природу. Проте усереднена взаємодія електронів і атомних залишків приводить до утворення стійких станів з деякою мінімально можливою енергією. Враховуючи, що температура плавлення більшості металів порядку 1000° С, енергія зв'язку в металах того ж порядку, що і при іонному і ковалентному зв'язку.

Основні результати.

Таким чином, атоми в кристалах інертних газів пов'язані між собою силами Ван-дер-Ваальса (наведена диполь-дипольна взаємодія). Враховуючи сили відштовхування, що виникають через перекриття електронних хмар електронів з однаковими спінами, потенціал взаємодії в інертних газах визначається формулою Ленарда-Джонса:

$$\mathrm{U}(\mathrm{R}) = \frac{\mathrm{B}}{\mathrm{R}^{12}} - \frac{\mathrm{C}}{\mathrm{R}^{6}}.$$

Іони утворюють кристали за рахунок електростатичного притягання іонів різного знака. Енергія електростатичної взаємодії в структурі, що складається з 2N іонів із зарядом е дорівнює

$$U = -N\alpha \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 R},$$

де α - постійна Маделунга, R - відстань між найближчими сусідами. Зв'язок між атомами в металах у значній мірі обумовлений зменшенням кінетичної

енергії валентних електронів у металі в порівнянні з кінетичною енергією електронів у

вільному атомі.

Ковалентний зв'язок характеризується перекриттям електронних хмар і участю в утворенні зв'язку електронів з антипаралельними спінами.

ПРИКЛАДИ

1. Показати, що в іонному кристалі в стані рівноваги

$$U_{\rm pib} = -\frac{N\alpha e^2}{16\pi\varepsilon_0\rho}.$$

2. В іонному кристалі потенціальна енергія відштовхування дорівнює $U_{\text{відшт}} = A/R^n$.

Показати, що в стані рівноваги потенціальна енергія дорівнює

$$U(R_0) = -\frac{2Ne^2\lambda n2}{4\pi\varepsilon_0 R_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

Розв'язок

Повна потенціальна енергія

$$U_{\text{IIOB}} = -\frac{N\alpha e^2}{4\pi\varepsilon_0 R} + \frac{A}{R^n}.$$

Знайдемо мінімум енергії:

$$\frac{\mathrm{dU}_{\mathrm{noB}}}{\mathrm{dR}} = 0 = \frac{\mathrm{N}\alpha \mathrm{e}^2}{4\pi\varepsilon_0 \mathrm{R}^2} - \frac{\mathrm{nA}}{\mathrm{R}^{\mathrm{n+1}}} = \frac{1}{\mathrm{R}} \left(\frac{\mathrm{N}\alpha \mathrm{e}^2}{4\pi\varepsilon_0 \mathrm{R}} - \mathrm{nU}_{\mathrm{Bigunr.}} \right),$$

звідки в стані рівноваги

$$\frac{N\alpha e^2}{4\pi\varepsilon_0 R_0} = nU_{\text{від.шт}},$$
$$U_{\text{від.шт}} = \frac{1}{n} \cdot \frac{N\alpha e^2}{4\pi\varepsilon_0 R_0}$$

де

Тоді повна потенціальна енергія в стані рівноваги

$$U_{\text{повна}} = -\frac{N\alpha e^2}{4\pi\varepsilon_0 R_0} + U_{\text{відшт}} = -\frac{N\alpha e^2}{4\pi\varepsilon_0 R_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right),$$

3. Розрахувати енергію зв'язку у стані рівноваги для кристала інертного газу.

Розв'язок: Енергія зв'язку в інертних газах описується потенціалом Ленарда – Джонса

$$U(R) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{R}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R}\right)^{6} \right],$$
де сталі є і σ визначені в таблиці 8.5 (C = 4 $\varepsilon \sigma^{6}$, B = 4 $\varepsilon \sigma^{12}$).

Таблиця 8.5. Параметри молекул інертних газів [17].

| Кристал | Енергія зв'язку еВ/атом | ε·10 ⁻¹⁶ ерг | σ Å | Відстань між найближчими сусідами R, Å |
|---------|-------------------------------|-------------------------|--------|--|
| Ne | 0,02 | 50 | 2,74 | 3,13 |
| Ar | 0,08 | 167 | 3,40 | 3,76 |

Енергію зв'язку в стані рівноваги знайдемо, підставляючи в формулу Ленарда - Джонса сталі з таблиці 8.5.

4. Знайти відстань між найближчими сусідами R в стані рівноваги в кристалі інертного газу Ne(Ar).

Розв'язок: Використовуючи умову рівноваги

$$\frac{\mathrm{dU}}{\mathrm{dR}} = 0$$

Знайдемо R, враховуючи таблицю 8.2.

5. Знайти енергію зв'язку в стані рівноваги в іонному кристалі NaCl (KCl).

Розв'язок: Енергія зв'язку в іонному кристалі

$$\frac{U_{_{3B}}}{N} = -\frac{\alpha \cdot e^2}{4\pi\varepsilon_0 R_0} \left(1 - \frac{\rho}{R_0}\right)$$

Далі розрахунок іде, враховуючи таблицю 8.3.

8.2. Фонони і коливання гратки. Теплоємність кристалів. Теорія Дебая

8.2.1 Загальні відомості

Теплові властивості твердих тіл визначаються внутрішньою енергією твердого тіла, яка формується за рахунок коливань кристалічної ґратки. В металах додатковий внесок у внутрішню енергію дає кінетична енергія валентних електронів. Інформацію про внутрішню енергію фізичних систем отримують, визначаючи теплоємність об'єкту, тому що значення теплоємності (зокрема, теплоємність при постійному об'ємі) пов'язано з запасеною внутрішньою енергією системи:

$$C_{v} = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_{v} = \left(\frac{dE}{dT}\right)_{v}, \qquad (8.8)$$

де Q – кількість теплоти, а Е – внутрішня енергія системи.

Відомі наступні експериментальні факти, що мають відношення до теплоємності твердих тіл:

 При кімнатних температурах значення теплоємності твердих тіл визначається за законом Дюлонга – Пті (k_Б – стала Больцмана)

$$C_{v} = 3Nk_{b} = 24,8 \frac{Дж}{MOЛb \cdot град}$$
(8.9)

2) При низьких температурах теплоємність зменшується і в області поблизу абсолютного нуля температур наближується до нуля за законом

$$C_v \sim T^3$$
 (8.10)

для діелектриків, і за законом

)

для металів.

Теплоємність діелектриків пов'язана з тепловим рухом кристалічної гратки, тобто з коливанням вузлів кристалічної ґратки. У наближенні пружних коливань (наближення закону Гука) ці коливання є незалежними. Тому розрахунок теплоємності ґратки зводиться до розрахунку енергії Е всіх нормальних коливань.

8.2.2 Динаміка кристалічної ґратки

 $C_v \sim T$

Розглянемо пружні коливання атомів у кристалах. Для простоти розглянемо поширення пружних хвиль у напрямках, для яких пружна хвиля є або чисто поперечною, або чисто повздовжньою. Коли пружна хвиля поширюється вздовж одного з таких напрямків, всі атомні площини в кристалі зміщуються синфазно. Якщо атомні площини зміщуються як єдине ціле паралельно або перпендикулярно напрямку поширення хвилі (хвильовому вектору k), то зміщення площини S з положення рівноваги задається величиною U_3 (рис. 8.11).



Рис. 8.11. Зміщення атомних площин при проходженні поперечної хвилі.



Рис. 8.12. Одновимірний ланцюг.

Тоді рівняння руху для одновимірного ланцюга, враховуючи тільки найближчих сусідів (рис. 8.12), має вигляд:

$$\mathsf{M} \overset{\mathbf{W}}{\mathbf{W}}_{S} = -2\alpha \mathsf{U}_{S} + \alpha \mathsf{U}_{S+a} + 2\mathsf{U}_{S-a}, \qquad (8.12)$$

де M – маса атома, α - пружна стала зв'язку з сусідами, U_S - міра зміщення площини.

Здійснюючи заміну в формулі (8.12)

$$U_{\rm S} = U_{\lambda} e^{ikS} \tag{8.13}$$

приводимо це рівняння до вигляду

$$\mathbf{M} \overset{\mathbf{W}}{\mathbf{W}}_{\lambda} = -2\alpha \mathbf{U}_{\lambda} + 2\alpha \mathbf{cosk} a \cdot \mathbf{U}_{\lambda}, \qquad (8.14)$$

або, враховуючи позначення

$$\omega^2 = \frac{2\alpha}{M} \left(1 - \cos ka \right) = \frac{4\alpha}{M} \sin^2 \frac{ka}{2}, \qquad (8.15)$$

рівняння (8.12) представимо у вигляді рівняння гармонічних коливань

$$\mathbf{\mathbf{S}}_{\lambda} + \omega^2 \mathbf{U}_{\lambda} = \mathbf{0}. \tag{8.16}$$

З виразу (8.15) виходить, що частота коливань атомів у вузлах кристалічної ґратки

$$\omega = 2\sqrt{\frac{\alpha}{M}}\sin\frac{ka}{2}$$
(8.17)

залежить від значення хвильового вектора k. Нулі цієї функції відповідають значенням

$$\mathbf{k}a = n\pi \tag{8.18}$$

і співпадають з границями першої зони Бріллюена
$$-\frac{\pi}{a} \le \mathbf{k} \le \frac{\pi}{a}.\tag{8.19}$$

Враховуючи, що у наближенні малих коливань k*a*<<1, частота лінійно залежить від хвильового числа

$$\omega \approx \sqrt{\frac{\alpha}{M}} ka$$
. (8.20)

У просторі зворотної ґратки в зоні Бріллюена залежність частоти від хвильового числа (закон дисперсії) зображена на рис. 8.13, де пунктир відповідає лінійному наближенню (8.20)



Рис. 8.13. Частоти коливань лінійного ланцюга.

У кристалах, які мають декілька атомів в елементарній комірці, спектр коливань (залежність ω від k) має дві гілки, що називаються акустичною і оптичною гілками.

Акустичні коливання, або акустична хвиля – це коливання всіх атомів гратки з однією частотою, яка визначається в лінійному наближенні виразом

$$\omega = \sqrt{\frac{\alpha}{2(M_1 + M_2)}} ka.$$
(8.21)

На відміну від акустичних, оптичні коливання – це коливання атомів відносно один одного (рис. 8.14).



Рис. 8.14. Поперечні акустичні і оптичні хвилі. 1) – оптична хвиля; 2) – акустична хвиля.



Рис. 8.15. Частоти коливань двохатомного ланцюга 1 – оптична гілка; 2 – акустична гілка.

Частота оптичних коливань слабко залежить від хвильового числа (рис.8.15):

$$\omega \approx \sqrt{2\alpha} \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right). \tag{8.22}$$

8.2.3 Фонони

Енергія коливань гратки, або енергія пружної хвилі, квантується як і енергія ізольованого осцилятора.

Квант енергії пружної хвилі називається фононом. Звукові хвилі в кристалах можна розглядати як фононний газ квазічастинок.

Фонон з хвильовим вектором к має імпульс

$$\beta = \eta k$$

і хвильове число

$$k=\frac{2\pi}{\lambda}=\frac{\omega}{u},$$

де u - швидкість поширення пружної деформації в твердому тілі (швидкість звукової хвилі). Тоді імпульс фонона має вигляд

$$p = \eta k = \frac{\eta \omega}{u},$$

а енергія фонона визначається аналогічно енергії фотона:

$$\varepsilon = \eta \omega$$
.

Середня енергія фононів з однією частотою визначається формулою Планка

$$\overline{\varepsilon} = \frac{\eta \omega}{e^{\frac{\eta \omega}{k_{\rm b} {\rm T}}} - 1} = \varepsilon \overline{\rm n}_{\rm k}, \qquad (8.23)$$

 $\overline{n}_{k} = \frac{1}{e^{\frac{\eta\omega}{k_{\mathrm{B}}\mathrm{T}}} - 1}$ (8.24)

визначає імовірність знайти фонон у стані з енергією ηω і називається розподілом Бозе.

Поняття фононів рівною мірою відноситься до акустичних і оптичних гілок коливань. Відповідні фонони називаються оптичними і акустичними фононами. Фононний спектр кристала може змінюватись у присутності дефектів ґратки і домішкових атомів. Такі коливання називаються локальними фононами.

8.2.4 Модель Дебая

При тепловій рівновазі енергія Е системи осциляторів з різними частотами ω_k дорівнює сумі їх енергій

$$\mathbf{E} = \sum \bar{n}_{\mathbf{k}} \eta \omega_{\mathbf{k}}, \qquad (8.25)$$

де \overline{n}_k - розподіл Бозе – середнє число осциляторів з частотою ω_k . Переходячи до інтегрування (8.25)

$$\mathbf{E} = \int d\boldsymbol{\omega} \mathbf{D}(\boldsymbol{\omega}) \mathbf{\bar{n}}_{k}(\boldsymbol{\omega}) \boldsymbol{\eta} \boldsymbol{\omega}, \qquad (8.26)$$

вводять $D(\omega)$ - число нормальних коливань (мод) на одиницю частоти або густину станів фононів. Середню енергію (8.26) осциляторів можна представити у вигляді добутку повного числа нормальних коливань N_D на середню енергію цих коливань $\overline{\mathcal{E}}$:

$$\mathbf{E} \approx \mathbf{N}_{\mathbf{D}} \cdot \overline{\mathbf{\varepsilon}} \,. \tag{8.27}$$

Число нормальних коливань може бути

оцінено наступним чином. Для лінійного осцилятора число квантів (мод) визначається правилом квантування Бора-Зоммерфельда

$$\oint Pdx = n2\pi\eta,$$

звідки це число дорівнює

$$\mathbf{n} = \frac{\oint \mathbf{P} d\mathbf{x}}{(2\pi\eta)}.$$

Для тривимірної ґратки число нормальних коливань

$$N_{\rm D} = \left(\frac{\oint Pdx}{(2\pi\eta)}\right)^3 = \frac{V \cdot \frac{4}{3}\pi p^3}{(2\pi\eta)^3}, \qquad (8.28)$$



 фізик (США). Роботи в області фізики твердого

тіла.

де V - об'єм твердого тіла. Здійснюючи заміну перемінних $p = \eta k$, отримуємо повне число мод

$$N_{\rm D} = \frac{V \cdot \frac{4}{3} \pi \eta^3 k^3}{(2\pi\eta)^3} \bigg|_{k=\frac{\omega}{u}} = \frac{4\pi\omega^3 V}{3(2\pi u)^3}.$$
 (8.29)

Враховуючи, що існує 3 незалежних напрямки коливань, помножимо (8.29) на 3, в результаті чого отримаємо остаточно

$$N_{\rm D} = \frac{4\pi V \omega^3}{(2\pi u)^3} .$$
 (8.30)

Відповідно до припущення Дебая, спектр частот фононів обмежується деякою частотою ω_D , яка знаходиться з рівності повного числа коливань числу коливальних ступенів вільності

$$3\mathrm{N} = \mathrm{N}_{\mathrm{D}} = \frac{4\pi \mathrm{V}\omega_{\mathrm{D}}^{3}}{\left(2\pi\mathrm{u}\right)^{3}},$$

звідки найбільша частота, яка може бути у фононів, дорівнює

$$\omega_{\rm D} = \left(\frac{3\mathrm{N}}{4\pi\mathrm{V}}\right)^{1/3} 2\pi\mathrm{u} \,. \tag{8.31}$$

Знаючи частоту Дебая ω_D , тобто найбільшу частоту нормальних коливань, які можуть існувати в твердому тілі, можна ввести так звану сферу Дебая для підрахунку числа коливань. Дійсно, максимальне квантове число фононів дорівнює

$$k_{\rm D} = \frac{\omega_{\rm D}}{u} = \left(\frac{3N}{4\pi V}\right)^{1/3} 2\pi,$$

тобто всі нормальні коливання обмежені імпульсом Дебая $p_D = \eta k_D$.

У просторі хвильових чисел об'єм з радіусом $k = k_D$ дорівнює

$$V_{\rm D} = \frac{4}{3}\pi k_{\rm D}^3$$

і всі коливання зосереджені у сфері Дебая (рис. 8.16).



Рис. 8.16. Сфера Дебая.

Для визначення енергетичної границі застосування фононної моделі введемо температуру Дебая

$$\theta = \frac{\eta \omega_{\rm D}}{k_{\rm B}} = \frac{2\pi \eta u}{k_{\rm B}} \left(\frac{3u}{4\pi V}\right)^{1/3},\tag{8.32}$$

яка має сенс максимальної температури, за якої існують фонони. Значення температур Дебая для деяких речовин наведені у таблиці 8.6.

| Речовина | θК |
|----------|------|
| Fe | 470 |
| W | 400 |
| С | 2230 |
| Cs | 30 |

Таблиця 8.6. Температура Дебая [17].

8.2.5 Теплоємність твердих тіл

Повне число нормальних коливань (мод) 3N відповідає об'єму сфери Дебая

$$V_{\rm D} = \frac{4}{3}\pi k_{\rm D}^3.$$

Число фононних мод N_T при заданій температурі T < θ з хвильовим вектором k_T відповідає об'єму сфери з радіусом k_T (рис. 8.17)

$$V_{\rm T} = \frac{4}{3}\pi k_{\rm T}^3$$



Рис. 8.17. До виведення закону Т³.

Враховуючи, що відношення числа збуджених мод до повного числа мод дорівнює відношенню об'ємів

$$\frac{N_{T}}{3N} = \frac{\frac{4}{3}\pi k_{T}^{3}}{\frac{4}{3}\pi k_{D}^{3}} = \left(\frac{k_{T}}{k_{D}}\right)^{3},$$

одержуємо число збуджених мод

$$N_{\rm T} = 3N \left(\frac{k_{\rm T}}{k_{\rm D}}\right)^3. \tag{8.33}$$

3 іншого боку, між хвильовим числом k і температурою T є співвідношення

$$\eta k = \frac{\eta \omega}{u} = \frac{k_{\rm B}T}{u},$$

або

$$k = \frac{k_{\rm B}T}{\eta u} . \tag{8.34}$$

Тоді з (8.33) одержимо, що число збуджених фононів дорівнює

$$N_{\rm T} = 3N \left(\frac{\rm T}{\rm \theta}\right)^3. \tag{8.35}$$

Внутрішня енергія, враховуючи, що в середньому на одно коливання приходиться енергія $k_{\rm b}$ T, дорівнює

$$E = N_{T} \cdot k_{B}T = 3Nk_{B}T \left(\frac{T}{\theta}\right)^{3}, \qquad (8.36)$$

звідки теплоємність

$$C_{\rm V} = \frac{dE}{dT} = 12 \text{Nk}_{\rm b} \left(\frac{T}{\theta}\right)^3, \qquad (8.37)$$

що підтверджує закон Т³ (рис. 8.18)



Рис. 8.18. Залежність теплоємності твердого тіла від температури [22].

8.2.6 Теплопровідність твердих тіл

Рівняння теплопровідності твердих тіл

$$Q = -\alpha \frac{dT}{dx}, \qquad (8.38)$$

де Q - потік теплової енергії, що проходить через поперечний переріз стрижня в одиницю часу, æ - коефіцієнт теплопровідності, $\frac{dT}{dx}$ - градієнт температур. Коефіцієнт теплопровідності твердих тіл дорівнює

$$\boldsymbol{x} = \frac{1}{3} C_{\rm V} \overline{\rm v} \lambda, \tag{8.39}$$

де C_v - теплоємність фононного газу, \bar{v} - середня швидкість поширення фононів, λ - середня довжина вільного пробігу фононів. При типовому значенні швидкості звуку в твердому тілі, що дорівнює $\bar{v} = 5 \cdot 10^7$ м/с, значення довжин вільного пробігу для кварцу і NaCl приведені в таблиці 8.7.

| Кристал | T, °C | C_{v} | æ | λ, 10 ⁻⁸ см |
|---------|-------|--------------|------------|------------------------|
| | | Дж/(см-град) | Вт/см-град | |
| Кварц | 0 | 2,00 | 0,13 | 40 |
| NaCl | 0 | 1,88 | 0,07 | 23 |

Таблиця 8.7. Середня довжина вільного пробігу фононів [17].

Величина середньої довжини вільного пробігу фононів λ визначається в основному розсіянням фононів на фононах, що можливо тільки при антигармонічних коливаннях в кристалах. Повне число фононів пропорційно температурі Т. Тоді частота зіткнень, що пропорційна довжині вільного пробігу λ, пропорційна оберненій температурі :

$$\nu \sim \lambda \sim \frac{1}{T}$$
.
Основні положення.

1. Квант коливань кристалічної гратки називається фононом. Енергія фонона $E = \eta \omega$, імпульс $p = \frac{\eta \omega}{u} = \eta k$, де ω - частота коливань кристалічної ґратки, u -

швидкість пружних коливань в твердому тілі.

- 2. Якщо в комірці є N атомів, то в кристалі 3 акустичні і 3N-3 оптичні гілки коливань.
- 3. Число фононів з енергією ηω визначається формулою Планка (Бозе)

$$\overline{n}_{k} = \frac{1}{e^{\frac{\eta\omega}{k_{b}T}}} -$$

4. Число фононів обмежено сферою Дебая, де радіус сфери Дебая

$$k_{\rm D} = \frac{\omega_{\rm D}}{u} = 2\pi \left(\frac{3N}{4\pi V}\right)^{1/2}$$

Температура Дебая $\theta = \frac{\eta \omega_D}{k_B}$ визначає ту найбільшу температуру, за якої

коливання кристалічної гратки можна розглядати як гармонічні.

5. Теплоємність твердих тіл при низьких температурах пропорційна $T^3: C_V \sim T^3$, при високих температурах $C_V = 3Nk_b$

приклади

1. Розрахувати середню довжину вільного пробігу фононів в NaCl (кварці) при 0°C.

Відповідь:
$$\lambda = \frac{3\pi}{C_v \bar{v}} \sim 162 \cdot 10^{-12} \,\mathrm{m}.$$

2. Знайти С_v для одновимірної ґратки.

Розв'язок:
$$N_T = N \frac{k_T}{k_D} = N \frac{T}{\theta};$$

 $E = N \frac{T}{\theta} \cdot k_B T = N k_B \frac{T^2}{\theta};$
 $C_V = 2N k_B \frac{T}{\theta}.$

3. Оцінити температуру Дебая і частоту Дебая при заданих значеннях $u = 5 \cdot 10^7 \text{ м/c}, N = 6,02 \cdot 10^{23} 1/\text{моль}, V = 1 \text{ м}^3.$

Розв'язок:
$$\omega_{\rm D} = \left(\frac{3N}{4\pi V}\right)^{1/3} 2\pi u \sim 10^{15} \frac{1}{\rm c};$$

 $\theta_{\rm D} = \frac{\eta \omega_{\rm D}}{k_{\rm b}} = 10^4 {\rm K}.$



8.3.1 Квантовий електронний газ

Відповідно до моделі вільних електронів, слабко пов'язані валентні електрони можуть вільно рухатися в об'ємі кристалічної гратки. У наближенні вільних електронів можна знехтувати взаємодією між валентними електронами і іонами кристалічної гратки. Повну енергію електронів можна вважати рівною їх кінетичній енергії, а потенціальною можна зневажити. Газ вільних не взаємодіючих електронів, що підкоряються принципу Паулі, називається електронним газом Фермі. З енергетичної точки зору цей газ знаходиться в потенціальній ямі (рис. 8.19), стінки якої утворені потенціальною поверховою енергією, яка не дозволяє електронам залишити метал.



Рис. 8.19. Розподіл електронів в потенціальній ямі металу.

Якщо лінійний розмір ями L, то квантове значення енергії електрона в такій ямі можна знайти, квантуючи імпульс електрона з використанням правила Бора-Зоммерфельда:

$$\oint \mathbf{P}_{\mathbf{x}} \, d\mathbf{x} = \mathbf{n}\mathbf{h} \,, \tag{8.40}$$

що можна переписати у вигляді

$$P_x L = 2\pi\eta n$$
,

звідки квантове значення імпульсу дорівнює

$$P_{x} = \frac{n\eta 2\pi}{L}.$$
(8.41)

Тоді повна енергія електрона в потенціальній ямі

$$\varepsilon = \frac{P_x^2 + P_y^2 + P_z^2}{2m} = \frac{3(2\pi\eta)^2 n^2}{2mL^2}$$
(8.42)

визначається квантовим числом n. Електрони заповнюють енергетичні рівні відповідно до принципу Паулі – по два електрона з різними спінами на одному рівні. При абсолютному нулі температур заповнені всі енергетичні рівні аж до деякого рівня, що називається рівнем Фермі або енергією Фермі ε_F. Енергію Фермі можна розрахувати, якщо перейти в k - простір хвильових чисел, використовуючи зв'язок імпульсу частинки і хвильового числа

$$P_{x} = \eta k_{x} = \frac{n\eta 2\pi}{L},$$

звідки одержуємо квантову формулу для хвильового числа електрона

$$k_x = n \frac{2\pi}{L}.$$
(8.43)

Для тривимірного простору число квантових станів знайдемо з (8.43):

$$N = (n)^{3} = 2 \cdot \frac{\frac{4}{3} \pi k_{\rm F}^{3}}{(2\pi/L)^{3}}$$
(8.44)

множник 2 з'являється, враховуючи, що на кожному рівні може знаходитися по два електрона з різними спінами. Вираз (8.44) дозволяє визначити радіус сфери Фермі (рис. 8.20)

$$k_{\rm F} = \left(\frac{3N}{8\pi V}\right)^{\frac{1}{3}} 2\pi,$$
 (8.45)

як сфери в просторі хвильових чисел, в якій зосереджені електрони при абсолютному нулі температур.



Рис. 8.20. Сфера Фермі.

Енергія Фермі визначається, враховуючи вираз (8.45):

$$\varepsilon_{\rm F} = \frac{P_{\rm F}^2}{2m} = \frac{\eta^2}{2m} \left(\frac{3N}{8\pi V}\right)^{2/3} (2\pi)^2.$$
(8.46)

Імовірність розподілу електронів по енергетичним рівням \overline{n}_k (середнє число заповнених енергетичних рівнів) при нулі температур дорівнює одиниці при всіх енергіях від нуля до енергії Фермі і дорівнює нулю для енергетичних станів, що лежать вище рівня Фермі (рис. 8.21).



Рис. 8.21. Розподіл електронів в металі при різних температурах [22].

Температура електронів на рівні Фермі визначається виразом

$$T_{\rm F} = \frac{\varepsilon_{\rm F}}{k_{\rm F}} = \frac{\eta^2 k_{\rm F}^2}{2mk_{\rm F}}.$$
(8.47)

При кінцевих температурах частина електронів має енергії, які перевищують енергію Фермі є_F, а частина рівнів нижче рівня Фермі порожня. Тоді імовірність розподілу електронів описується законом Фермі-Дірака

$$\overline{n}_{k} = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon - \varepsilon_{F}}{k_{F}T}} + 1}$$
(8.48)

і зображена на рис. 8.21.

8.3.2 Теплоємність електронного газу

Розрахуємо теплоємність електронного газу. Коли зразок нагрівається від абсолютного нуля, не кожен електрон здобуває енергію ~ k_БT - здобувають енергію лише електрони, що знаходяться поблизу рівня Фермі (рис. 8.22).



Рис. 8.22. До визначення числа збуджених електронів [22].

В той же час повне число електронів пропорційно енергії Фермі:

$$N \sim \varepsilon_F = k_B T_F$$
.

А число термічно збуджених електронів, що відповідають енергетичному інтервалу $k_{\rm b}T$, пропорційно $k_{\rm b}T$:

$$N^* \sim k_B T$$
.

Візьмемо відношення цих величин

$$\frac{N}{N*} = \frac{k_{\rm B}T_{\rm F}}{k_{\rm B}T} = \frac{T_{\rm F}}{T}$$
(8.49)

і знайдемо, що число збуджених електронів складає лише частину від повного числа N, яке визначається відношенням $\frac{T}{T_{-}}$:

$$N^* = N \frac{T}{T_F} \quad . \tag{8.50}$$

Якщо кожен електрон володіє тепловою енергією порядку $k_{\rm b}T$, то повна енергія теплового збудження електронів дорівнює

$$\Delta \mathbf{E} \sim \mathbf{N} \frac{\mathbf{T}}{\mathbf{T}_{\mathrm{F}}} \cdot \mathbf{k}_{\mathrm{B}} \mathbf{T}, \qquad (8.51)$$

а теплоємність електронного газу

$$C_{e\pi} = \frac{d(\Delta E)}{dT} = 2Nk_{\rm B}\frac{T}{T_{\rm F}}$$
(8.52)

пропорційна температурі Т, в повній відповідності до результатів експерименту. Більш суворий розрахунок дає значення теплоємності, що дорівнює

$$C_{\rm V} = \frac{\pi^2}{2} \, \mathrm{Nk}_{\mathrm{F}} \, \frac{\mathrm{T}}{\mathrm{T}_{\mathrm{F}}}$$

Типові значення параметрів поверхні Фермі приведені в таблиці 8.9, де

$$v_{\rm F} = \sqrt{\frac{\varepsilon_{\rm F} \cdot 2}{m}}$$

швидкість електрона на поверхні Фермі.

Таблиця 8.9. Параметри поверхні Фермі [17].

| Метал | Концентрація | k _F | $v_{\rm F}$ | ε _F | T_{Φ} |
|-------|-----------------------------|------------------|-----------------|----------------|------------|
| | електронів | см ⁻¹ | см/с | eB | К |
| | $N/v cm^{-3} \cdot 10^{22}$ | 10 ⁸ | 10 ⁸ | | 10^{4} |
| Li | 4,70 | 1,11 | 1,29 | 4,72 | 5,48 |
| К | 1,40 | 0,75 | 0,86 | 2,12 | 2,46 |
| Ba | 3,20 | 0,48 | 1,13 | 3,65 | 4,24 |
| Cu | 8,45 | 1,36 | 1,57 | 7,00 | 8,12 |

8.3.3 Експериментальне визначення теплоємності металів

При низьких температурах T<< θ <<T_F теплоємність може бути записана у вигляді двох доданків, один з яких описує внесок електронної провідності, а другий – внесок коливань ґратки:

$$C_V = \gamma T + AT^3, \qquad (8.53)$$

де ү і А - сталі, характерні для даного матеріалу, явний вигляд яких виходить з порівняння (8.53) і формул (8.52), (8.37).

Експериментальні результати зручно представити у вигляді залежності $\frac{C_V}{T}$ від T²:

$$\frac{C_{\rm V}}{T} = \gamma + AT^2. \tag{8.54}$$

Експериментальна залежність (рис. 8.23) дозволяє по відрізку, що відтинається прямою на осі ординат, визначити γ:

$$\gamma = \frac{\pi^2}{2} \cdot \frac{\mathrm{Nk}_{\mathrm{F}}}{\mathrm{T}_{\mathrm{F}}},\tag{8.55}$$

а по тангенсу кута нахилу знайти сталу А:

$$A = 12Nk_{\rm B} \cdot \frac{1}{\theta^3}, \qquad (8.56)$$

що дає прямий шлях визначення температури Фермі, а, отже, і енергії Фермі металів, і температури Дебая.



Рис. 8.23. Результати вимірювання теплоємності калію [17].

8.3.4 Електропровідність металів. Закон Ома

Якщо в одиниці об'єму металу є n електронів, то в постійному електричному полі густина електричного струму дорівнює

$$j = en \delta V,$$
 (8.57)

де δV - приріст швидкості електронів, враховуючи поле і зіткнення електронів з домішками, дефектами гратки і фононами. Значення приросту швидкості можна отримати з рівняння Ньютона

$$m\frac{dv}{dt} = F = eE, \qquad (8.58)$$

розв'язуючи яке, маємо

$$\mathbf{v}(\mathbf{t}) - \mathbf{v}(\mathbf{0}) = \delta \mathbf{v} = \frac{\mathbf{e}\mathbf{E}}{\mathbf{m}}\mathbf{t}.$$
(8.59)

Замінюючи t на час вільного пробігу електронів τ_0 , приріст швидкості електрона в електричному полі запишемо у вигляді

$$\delta \mathbf{v} = \frac{\mathbf{e}\mathbf{E}}{\mathbf{m}}\,\boldsymbol{\tau}_0 \ . \tag{8.60}$$

Дійсно, густина електричного струму, якщо підставити вираз (8.60) у формулу (8.57) приймає вигляд, який називається законом Ома в диференційній формі:

$$\bar{j} = en\partial V = \frac{e^2 n \tau_0}{m} E = \sigma E, \qquad (8.61)$$

де введений коефіцієнт електропровідності

$$\sigma = \frac{e^2 n \tau_0}{m} \,. \tag{8.62}$$

Питомий опір ρ є величина, обернена σ:

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{\mathrm{m}}{\mathrm{ne}^2 \tau_0}.$$
(8.63)

Час вільного пробігу τ_0 - це середній час між зіткненнями електронів з домішками, дефектами ґратки й атомними залишками. Непрямо час вільного пробігу характеризує питомий опір. Час вільного пробігу пов'язаний з довжиною вільного пробігу

$$\lambda = \mathbf{v}_{\mathrm{F}} \cdot \boldsymbol{\tau}_{0}, \tag{8.64}$$

де v_F - швидкість електронів на рівні Фермі. Залежність питомого опору від температури можна оцінити, використовуючи співвідношення (8.64) і визначення довжини вільного пробігу

$$\lambda = \frac{V_{\rm F}}{V} \tag{8.65}$$

де v - число зіткнень електронів, що дорівнює

$$\nu = \sqrt{2n_{\rm e}} v_{\rm F} \sigma_0, \qquad (8.66)$$

де σ_0 - ефективний переріз зіткнень ($\sigma_0 \approx \pi d^2$, де d - діаметр атома),

 n_e - число електронів провідності: $n_e = n \frac{T}{T_F}$. Наприклад, для міді

швидкість $v_F = 1,5 \cdot 10^6$ м/с, а довжина вільного пробігу дорівнює, відповідно λ (300 K) = $3 \cdot 10^{-8}$ м, λ (4 K) = $3 \cdot 10^{-3}$ м. (8.67)

Тоді

$$\sigma = \frac{e^2 n}{m} \cdot \frac{\lambda}{v_F} = \frac{e^2 n}{m} \cdot \frac{1}{\sqrt{2}nv_F \sigma_0} \frac{T}{T_F} = \frac{e^2 T_F}{m\sqrt{2}v_F} \cdot \frac{1}{T}$$
(8.68)

Враховуючи, що швидкість на рівні Фермі від температури не залежить

$$\frac{mv_F^2}{2} = \varepsilon_F$$
, also $v_F = \sqrt{\frac{2\varepsilon_F}{m}}$

одержуємо, що питомий опір

 $\rho \sim T.$ (8.69)

Електроопір більшості металів при кімнатній температурі (~ 300 К) обумовлений в основному зіткненнями електронів провідності з атомними залишками, а при температурі рідкого гелію (4 К) - зіткненнями з домішковими атомами і механічними дефектами ґратки.

Питомий опір металу можна записати у вигляді

$$\rho = \rho_e + \rho_0 \,, \tag{8.70}$$

де ρ_e - частина питомого опору, обумовлена тепловим рухом атомів ґратки, а ρ_0 - частина опору, обумовлена розсіюванням електронів на домішкових атомах, називається залишковим опором. Оскільки ρ_e при T $\rightarrow 0$ обертається в нуль, при прагненні температури до нуля залишається тільки залишковий опір

 $\rho \rightarrow \rho_0$.

Залишковий опір ρ_0 змінюється від зразка до зразка, тоді як опір ρ_e , обумовлений тепловим рухом атомів ґратки, не залежить від типу зразка (рис. 8.24).



Рис. 8.24. Температурна залежність питомого опору.

Гратчастий внесок в електроопір в простих металах залежить від температури порізному: при високих температурах за лінійним законом:

$$\rho_{\rm L} \sim T, \tag{8.71}$$

при низьких температурах T<< θ , за степеневим законом:

$$\rho_{\rm L} \sim {\rm T}^5$$
 (8.72)



Рис. 8.25. Температурна залежність відносного опору $\frac{R}{R_{\theta}}$ [17].

8.3.5 Закон Відемана-Франца

Розрахуємо коефіцієнт теплопровідності для газу Фермі, використовуючи значення сталих, знайдених раніше:

$$C_v = \frac{\pi^2}{2} N \frac{k_B}{T_F} \cdot T, \quad \varepsilon_F = \frac{1}{2} m v_F^2, \quad \lambda = v_F \cdot \tau_0, \quad N \to n.$$

Тоді коефіцієнт теплопровідності приймає наступний вигляд:

$$\mathbf{a} = \frac{1}{3} \mathbf{C}_{\mathbf{v}} \mathbf{v}_{\mathbf{F}} \cdot \lambda = \frac{\pi^2}{3} \cdot \mathbf{n} \frac{\mathbf{k}_{\mathbf{F}}^2}{\mathbf{m}} \cdot \tau_0 \mathbf{T} = \frac{\pi^2}{3} \cdot \frac{\mathbf{k}_{\mathbf{F}}^2 \mathbf{T} \boldsymbol{\sigma}}{\mathbf{e}^2}, \qquad (8.73)$$

Що є переносником теплового потоку в металах - електрони чи фонони? Чисті метали мають теплопровідність на один-два порядки вище, ніж діелектрики. Отже, у чистих металах теплопровідність обумовлена в основному електронами. В металах з домішками внесок фононів в теплопровідність можна порівняти з внеском електронів.

Закон Відемана-Франца стверджує, що для металів відношення коефіцієнта теплопровідності до питомої електричної провідності прямо пропорційно температурі, причому коефіцієнт пропорційності є універсальною сталою, яка не залежить від властивостей металу. Закон Відемана-Франца можна легко обґрунтувати, якщо скористатися виразом (8.62) для коефіцієнта електропровідності σ і (8.73) для коефіцієнта теплопровідності æ:

$$\frac{a}{\sigma} = \frac{\pi^3}{3} \left(\frac{k_{\rm E}}{e}\right)^2 T.$$
(8.74)

Закон Відемана-Франца підтверджує той факт, що природа носіїв заряду і тепла єдина – такими носіями є електрони.

8.3.6 Надпровідність



Камерлінг-Оннес (1853-1926) – голландський фізик, відкрив явище

При охолодженні деяких металів і сплавів до температури, близької до температури рідкого гелію, їх опір падає до нуля (рис. 8.26) (Камерлінг-Оннес, 1911 р.). Температура, за якої відбувається фазовий перехід зi стану 3 нормальним надпровідний електричним опором У стан. називається критичною температурою T_c.

Природа надпровідності достатньо складна. Один з важливих факторів природи надпровідності полягає в тому, що надпровідний стан – це особливий фазовий стан речовини, який проявляється як в особливих електричних, так і в термодинамічних, і в магнітних властивостях.



Рис. 8.26. Залежність опору зразка ртуті від температури [17].

Зокрема, виявлено, якщо провідник остудити в магнітному полі нижче температури переходу Т_с, то при температурах фазового переходу лінії магнітної індукції В будуть виштовхнуті з надпровідника – це так називаний ефект Мейснера (рис. 8.27).

При цьому магнітне поле всередині надпровідника дорівнює нулю

$$\frac{\mathrm{B}}{\mu_0} = \mathrm{H} + \lambda \mathrm{M} = \mathrm{0},$$

звідки одержимо, що намагніченість стає від'ємною

$$\mathbf{M} = -\frac{1}{\lambda} \mathbf{H}, \tag{8.75}$$

тобто речовина стає діамагнетиком (λ - фактор намагнічування). Намагніченість М утворюється поверхневими струмами, магнітне поле яких компенсує магнітне поле в зразку. Ідеальний діамагнетизм і відсутність опору є двома істотно незалежними властивостями надпровідного стану.

Струм в надпровідному стані можна розглядати як колективний рух електронного газу відносно гратки. При цьому надпровідник поводиться як ідеальний діамагнетик.





Лев Давидович Ландау (1908-1968) – радянський фізик-теоретик. Квантова фізика, теорія твердого тіла. Рис. 8.27. Ефект Мейснера в надпровідній кулі, охолоджуваній в постійному зовнішньому магнітному полі. При охолодженні нижче температури переходу Т_с лінії індукції В виштовхуються з кулі.

Надпровідність пояснюється взаємодією електрон-ґратка-електрон, яке проявляється як притягання. Таку непряму взаємодію грубо можна описати в такий спосіб. Електрон взаємодіє з ґраткою і деформує її (рис. 8.28), для другого електрона ця ґратка вже деформована і він рухається так, щоб використовувати цю деформацію для зниження своєї енергії. Таким чином, другий електрон взаємодіє з першим за допомогою гратчастої деформації. Тим самим створюється так звана куперівська пара електронів (рис. 8.29). Ця пара має спін, що дорівнює нулю, і принципу Паулі не підкорюється. Наявність куперівських пар нижче температури T_c приводить до різкого зменшення числа зіткнень електронів з атомами гратки і один з одним. Притягання електронів приводить і до того, що основний стан всієї електронної системи відокремлюється від збуджених станів енергетичною щілиною - повна енергія пари електронів нижче рівня Фермі на величину Δ (рис. 8.30).

$$\mathbf{E}_{q.} = 2\Delta \cong 2.8 \, \mathrm{k_F T_c.} \tag{37.21}$$



Рис. 8.28. Поляризація гратки поблизу електрона [17].



Рис. 8.29. Взаємодія електронів один з одним за допомогою обміну фононами.



Рис. 8.30. Зона провідності в нормальному стані (а), енергетична щілина поблизу рівня Фермі у надпровідному стані (б).

Електрони, збуджені в стани над щілиною, поводяться як нормальні електрони. При абсолютному нулі над щілиною немає електронів і опір визначається надпровідними електронами. Ширина щілини звичайно порядку

$$E_{g} \sim 10^{-4} eB.$$

Перейти в збуджений стан можуть електрони з енергією E>E_g. Якщо ж швидкість електрона недостатня для подолання цього бар'єра, то такі електрони в процесі переносу заряду брати участь не будуть. Параметри деяких надпровідних елементів наведені в таблиці 8.10.

Таблиця 8.10. Таблиця надпровідних елементів [17].

| Елемент | Температура переходу | Енергетична щілина (Т=0) |
|---------|----------------------|--------------------------|
| | Т _с К | $Eg(0), 10^{-4} eB$ |
| Al | 1,180 | 3,34 |
| V | 5,38 | 16,0 |
| Ga | 1,091 | 3,3 |

Основні результати.

1. Електрони провідності в металах – квантові частинки, що підкоряються принципу Паулі. Енергія Фермі

$$\varepsilon_{\rm F} = \left(\frac{3\rm N}{8\pi\rm V}\right)^{2/3} \cdot \frac{(2\pi\eta)^2}{2\rm m},$$

- найбільша енергія електронів при нулі Кельвін.

Температура Фермі $T_F = \frac{\varepsilon_F}{k_B}$ відповідає стану ε_F

2. Середнє число заповнення енергетичних рівнів електронами визначається розподілом Фермі

$$\overline{\mathbf{n}}_{\mathbf{k}} = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{F}}}{k_{\mathbf{b}}T}} + 1}.$$

3. Повна теплоємність твердого тіла дорівнює

$$C_V = \gamma T + AT^3$$

4. Закон Ома

$$j = \sigma E$$
,

де σ - коефіцієнт електропровідності.

5. Закон Відемана-Франца

$$\frac{a}{\sigma} = \frac{\pi^3}{3} \left(\frac{k_{\rm B}}{e}\right)^2 \mathrm{T}.$$

- 6. Явище надпровідності стрибкоподібне зменшення опору при температурі Кюрі T = T_c – відкрито в 1911 р. Камерлінг-Оннесом.
- 7. Перехід в надпровідний стан є фазовим переходом.
- 8. Пояснюється надпровідність утворенням куперівських пар стабільної пари електронів, що взаємодіють з фононом. При цьому зникає механізм розсіяння електронів, що приводить до різкого зменшення опору кристалів.

приклади

- 1. Розрахувати енергію Фермі для Li (K, Ba).
- 2. Розрахувати температуру Фермі для Li (K, Ba).
- 3. Знайти швидкість електрона на поверхні Фермі для Li.
- 4. Розрахувати коефіцієнт теплопровідності для золота при 100° С.
- 5. Розрахувати ширину енергетичної щілини для надпровідника Al, якщо задана критична температура T_c

Розв'язок:
$$E_{g} = 2,8 k_{B}T_{c}$$

6. Розрахувати критичну температуру T_c для ванадію V, якщо задана ширина забороненої зони

Розв'язок:
$$T_c = \frac{E_g}{2,8k_b}$$
.

8.4 Енергетичні зони в кристалах. Електропровідність напівпровідників

8.4.1 Зонна теорія твердих тіл

Модель електронного газу, використана при поясненні електропровідності металів, виявляється безрезультатною при поясненні електропровідності неметалевих твердих тіл. Для того, щоб у повному обсязі досліджувати електропровідність твердих тіл і стан електронів твердих тіл у зовнішнім полі, необхідні повні дані про енергетичну структуру електронів у твердих тілах.

Відомо, мають дискретний енергетичний спектр. ЩО атоми Як трансформується дискретна система рівнів атомів при переході до твердого тіла? Потенціал твердого тіла являє собою об'єднану потенціальну яму багатьох атомів зі збереженим поверхневим потенціальним бар'єром і структурою дна обумовленої потенціальної ями, залишковим потенціалом атомів. шо взаємодіють.



Рис. 8.31. Порівняння енергії зв'язку в атомі (а) і в твердому тілі (б)

У полі кристалічної ґратки енергетичні рівні окремого атома розщеплюються на систему N підрівнів, де N - число атомів (рис. 8.32).

3 п n



Ярослав Довгий (1933 р.н.) – український фізик. Праці з фізики твердого тіла, лазерної фізики, видатний популяризатор науки.

Рис. 8.32. Утворення енергетичних зон у твердому тілі

Розщеплення пояснюється впливом на електрони кристалічного тобто поля. усередненого потенціального поля кристалічної гратки і відбиває той факт, що у твердому тілі кожен валентний електрон з імовірністю 1/N може побувати в полі будь-якого атомного залишку. Таким чином, енергетичний дискретний спектр електронів ізольованого атома трансформується систему В

енергетичних зон з числом підрівнів N, що дорівнює числу атомів в одиниці об'єму твердого тіла, розділених забороненими зонами. Кожна елементарна комірка у кожній енергетичній зоні дає тільки один стан. Враховуючи, що електрон має дві спінові орієнтації, число станів в одній зоні дорівнює 2N.

Система енергетичних зон наочно зображена в k- просторі з використанням першої зони Бріллюена.

Дійсно, енергія вільного електрона залежить від хвильового числа

$$\varepsilon = \frac{P^2}{2m} = \frac{\eta^2 k^2}{2m}.$$
 (8.77)

Стоячі хвилі в кристалічній ґратці вибираються умовою

$$\mathbf{k} = \mathbf{n}\frac{\pi}{a},\tag{8.78}$$

де *а* – відстань між атомами в лінійному ланцюзі. Тоді в k- просторі залежність енергії від хвильового числа для вільного електрона має вигляд, зображений на рис. 8.33, або в системі приведених зон Бріллюена на рис. 8.34, а для електрона в одномірній кристалічній гратці на рис. 8.35.



Рис. 8.33. Енергія електрона в системі розширених зон [22]



Рис. 8.34. Енергія електрона в системі приведених зон [22].

Для електрона в одномірній ґратці в точці зупинки (на границях зон Бріллюена) виникають розриви енергії і стоячі хвилі поблизу точок зупинки існувати не можуть. Система зон, враховуючи розриви енергії, зображена на рис. 8.35 б.



Рис. 8.35. Графік залежності енергії від хвильового числа для вільного електрона (*a*) і в одномірній гратці (б). Показана енергетична щілина (заборонена зона)

8.4.2 Заповнення енергетичних зон. Діелектрики, метали і напівпровідники

У діелектрику валентні електрони заповнюють цілком одну або більше дозволених зон (рис. 8.36).



Рис. 8.36. Заповнення зон у діелектрику

У такому кристалі електричне поле, якщо воно не настільки велике, щоб зруйнувати електронну структуру, не приводить до появи електричного струму. Таке заповнення енергетичних зон спостерігається при парному числі електронів в елементарній комірці кристала - при досить широкій забороненій зоні енергії зовнішнього поля недостатньо для того, щоб електрон переборов заборонену зону - провідність у таких речовинах відсутня.

У лужних і благородних металах один валентний електрон. Валентна зона при цьому заповнена наполовину (рис. 8.37) і електронам немає необхідності переборювати енергетичний бар'єр при виникненні електричного струму - електрони провідності знаходяться в наполовину заповненій валентній зоні.



Рис. 8.37. Заповнення енергетичної зони в металі

Через перекриття енергетичних зон метали можуть мати і парне число валентних електронів.



Рис. 8.38. Розподіл електронів у напівпровіднику

Проміжна ситуація між металами і діелектриками відповідає речовині, у якої ширина забороненої зони не занадто велика $E_{\rm A} \sim k_{\rm b} T$ і при термічному збудженні електрони з валентної зони попадають у зону провідності - такі речовини відносять до напівпровідників.

8.4.3 Електропровідність напівпровідників

При вивченні електропровідності напівпровідників дію зовнішнього поля на електрони потрібно розглядати одночасно з впливом поля кристалічної ґратки. При цьому інертна маса електронів відрізняється від маси вільного електрона, причому ця ефективна маса відрізняється і залежно від того, знаходиться електрон у зоні провідності, або у валентній зоні.

Необхідно врахувати, що електрони в твердому тілі не є вільними, а знаходяться в потенціальному полі кристалічної гратки. Розглянемо чистий напівпровідник (рис. 8.39), виділяючи в ньому три зони.



Рис. 8.39. Розподіл електронів в напівпровіднику

В валентній зоні електрони розподілені за законом Фермі

$$\overline{n}_{k} = \frac{1}{\left(e^{\frac{\varepsilon - \varepsilon_{\mathrm{F}}}{k_{\mathrm{b}}T}} + 1\right)},$$
(8.79)

а рівень Фермі лежить в забороненій зоні приблизно посередині. Електронів в забороненій зоні немає, а хвіст розподілу Фермі при T > 0 попадає в зону провідності, що вказує на можливість переходу електронів в цю зону. Початок відліку енергії виберемо в точці $\varepsilon = \varepsilon_F$. Тоді розрахунок дає наступне значення енергії носіїв заряду для зони провідності

$$\varepsilon = \varepsilon_{-} + S_{e} \frac{\eta^{2} k^{2}}{2m} = \varepsilon_{-} + \frac{\eta^{2} k^{2}}{2m_{-}^{*}},$$
 (8.80)

і в валентній зоні

$$\varepsilon = -\varepsilon_{+} - S_{p} \frac{\eta^{2} k^{2}}{2m} = -\varepsilon_{+} - \frac{\eta^{2} k^{2}}{2m_{+}^{*}}, \qquad (8.81)$$

де S_e, S_p - коефіцієнти, які враховують зв'язок електронів з граткою (рис. 8.41). З цих формул виходить, що електрон в кристалі поводиться так, начебто його маса відрізняється від маси вільного електрона m:

$$m_e^* = \frac{1}{S_e}m,$$
 $m_p^* = +\frac{1}{S_p}m$

Необхідність введення ефективної маси m_e^* , m_p^* пояснюється тим, що електрон, який знаходиться в потенціальному полі, при впливі зовнішнього електричного або магнітного поля прискорюється так, начебто володів інертною масою відмінної від маси спокою. Ця обставина фактично означає, що дію зовнішнього поля на електрон треба розглядати одночасно з впливом поля кристалічної ґратки, тобто електрон, що має імпульс ηk , змінює свій імпульс через взаємодію з фононом $\eta \Delta k$ (рис. 8.40).



Рис. 8.40. Взаємодія електрона і фонона змінює імпульс електрона

Залежно від напрямку вектора $\Delta \vec{k}$ фонона сумарний імпульс електрона може мати і протилежний напрямок відносно до власного імпульсу електрона. Зовнішнє поле діє на електрон, що має імпульс $\eta(\vec{k} \pm \Delta \vec{k}) = \eta k'$, за законом

$$\eta \frac{d\vec{k}'}{dt} = \vec{F} = m \frac{dv}{dt}.$$
(8.82)

Враховуючи визначення імпульсу, знаходимо значення швидкості

$$\eta \mathbf{k}' = \mathbf{m} \mathbf{v}$$
$$\mathbf{v} = \eta \mathbf{k}' / \mathbf{m}.$$
(8.83)

3 іншого боку, диференціюючи енергію $\varepsilon = \frac{\eta^2 k'^2}{2m}$ і враховуючи формулу (8.83), маємо

$$\frac{\mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{d}k'} = \frac{\eta^2 k'}{m} = \eta v, \qquad (8.84)$$

звідки знаходимо зв'язок швидкості з енергією

$$v = \frac{1}{\eta} \cdot \frac{d\varepsilon}{dk'}.$$
(8.85)

Диференціюючи ще раз швидкість за часом, маємо

$$\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{\eta} \cdot \frac{\mathrm{d}^{2}\varepsilon}{\mathrm{d}k'\mathrm{d}t} = \frac{1}{\eta} \cdot \frac{\mathrm{d}^{2}\varepsilon}{\mathrm{d}k'^{2}} \cdot \frac{\mathrm{d}k}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{\eta^{2}} \cdot \frac{\mathrm{d}^{2}\varepsilon}{\mathrm{d}k'^{2}} \mathrm{F}, \qquad (8.86)$$

де використано рівняння (8.82).

Звідси для електронів, які рухаються в полі кристалічної ґратки, енергія визначається виразом (8.81) і ефективна маса відрізняється від маси вільної частинки: в зоні провідності маємо ефективну масу m_{+}^{*} , а в валентній зоні ефективну масу m_{+}^{*} . Для вільної частинки $\varepsilon = \frac{\eta^2 k^2}{2m}$ і маса частинки співпадає з масою інертною : $m = m^*$. Порівнюючи рівняння (8.86) з рівнянням Ньютона $F = m \frac{dv}{dt}$, отримаємо, що в загальному випадку маса частинки залежить від функціонального зв'язку енергії і хвильового числа:

$$\frac{1}{m} = \frac{1}{\eta^2} \cdot \frac{d^2 \varepsilon}{dk^2}$$
(8.87)

Таким чином, відмінність ефективної маси від маси вільної частинки показує вплив потенціалу кристалічної ґратки на рух електрона.

8.4.4 Носії заряду

Термічно збуджені електрони, переходячи з валентної зони в зону провідності, збільшують свою енергію. Тим самим, у зоні провідності з'являються носії заряду з ефективною масою m_{-}^{*} . Однак, після переходу електрона з валентної зони в зону провідності, у валентній зоні залишається порожній енергетичний рівень, що "розігрується" між електронами валентної зони, які залишилися. Тепер на порожній рівень може перейти валентний електрон, звільняючи свій рівень, на який також переходить наступний і, таким чином, виникає можливість електронам валентної зони брати участь у процесі переносу заряду. Однак рух електронів валентної зони має особливості - через

взаємодію з потенціалом кристалічного поля їх ефективна маса m^*_+ негативна, тобто вони рухаються в полі так, як рухалися б позитивні частинки – у бік, протилежний напрямку зовнішнього поля. Тим самим, електрони валентної зони поводяться як позитивні частинки. Такі носії заряду називають дірками, приписуючи їм позитивний заряд і, відповідно, позитивну ефективну масу.

Величина власної провідності і концентрація відповідних носіїв заряду визначається в основному відношенням ширини забороненої зони до ^E_д/k_БT. Значення ширини забороненої зони для ряду типових напівпровідників приведені в таблиці 8.11.

| Кристал | Ед, еВ, 300 К | Кристал | Ед, еВ, 300 К |
|---------|---------------|---------|---------------|
| Si | 1,14 | CdS | 2,42 |
| Ge | 0,67 | ZnO | 3,2 |
| InAs | 0,35 | SnTe | 0,18 |

Таблиця 8.11. Ширина забороненої зони [17].

Значення ширини забороненої зони знаходять з температурної залежності провідності або концентрації носіїв в області власної провідності. Повне число електронів n у зоні провідності в одиницю об'єму і дірок р у валентній зоні при температурі Т визначається виразом

$$n = 2 \left(\frac{m_{-}^{*}k_{B}T}{2\pi\eta^{2}}\right)^{3/2} e^{-\frac{\varepsilon_{-}}{k_{B}T}} = n_{0}e^{-\frac{\varepsilon_{-}}{k_{B}T}}$$
(8.88)

$$p = 2 \left(\frac{m_{+}^{*} k_{\rm B} T}{2\pi\eta^{2}}\right)^{3/2} e^{-\frac{\varepsilon_{+}}{k_{\rm B} T}} = p_{0} e^{-\frac{\varepsilon_{+}}{k_{\rm B} T}}, \qquad (8.89)$$

де n_0 , p_0 - густина носіїв заряду біля дна зони провідності (n_0) і біля верхнього краю валентної зони (p_0) . Нагадаємо, що енергія для електронів відраховується від дна зони провідності вгору, а енергія для дірок відраховується від верхнього краю валентної зони вниз (рис. 8.41).



Рис. 8.41. Енергетична схема розподілу електронів і дірок

Враховуючи, що ширина забороненої зони $\epsilon_{-} + \epsilon_{+} = E_{Д}$, одержуємо для стану рівноваги закон, який називається законом діючих мас:

$$n = p = \sqrt{np} = 2 \left(\frac{k_{\rm B}T}{2\pi\eta^2}\right)^{3/2} \left(m_{-}^* m_{+}^*\right)^{3/4} e^{-\frac{E_{\rm H}}{2k_{\rm B}T}}.$$
(8.90)

Для експериментального визначення ширини забороненої зони використовують дані по температурній залежності коефіцієнта електропровідності напівпровідника

$$j = \sigma E = \frac{e^2 n \tau_0}{m_-^*} E = en \mu E,$$
 (8.91)

де

$$\mu = \frac{e \tau_0}{m_-^*}$$
(8.92)

рухливість електронів, тобто дрейфова швидкість електронів, віднесена до одиниці електричного поля.

Електрична провідність при наявності одночасно електронів і дірок визначається сумою вкладів від кожного з типів носіїв

 $\sigma = ne \mu_e + \rho e \mu_p$,

де μ_e , μ_p - рухливість електронів і дірок.

Порівнюючи цей вираз з формулою для провідності, одержуємо

$$\mu_e = \frac{e\tau_e}{m_-^*}, \qquad \mu_p = \frac{e\tau_e}{m_+^*}.$$

Рухливості залежать від температури за степеневим законом

$$\mu = \frac{e\tau}{m} = \frac{e}{m} \cdot \frac{v_F}{e} \sim T,$$
де $v_F = \sqrt{\frac{2\epsilon_F}{m}}$ - швидкість Фермі, а $\lambda \sim \frac{1}{T}$ - довжина вільного пробігу.
Залежність електропровідності від температури визначається експонентною залежністю концентрації носіїв

$$\sigma = \mathrm{en}\mu = \mathrm{e}\sqrt{\mathrm{np}}\mu \approx e^{-\frac{\mathrm{E}_{\mathrm{A}}}{2\mathrm{k}_{\mathrm{b}}\mathrm{T}}} . \tag{8.93}$$

Побудувавши залежність коефіцієнта електропровідності від температури в логарифмічній шкалі ($n = p = \sqrt{np}$)

$$\lambda n \sigma = -\frac{E_{\pi}}{2k_{\rm B}T} , \qquad (8.94)$$

по тангенсу кута нахилу (рис. 8.42) можна знайти ширину забороненої зони.



Рис. 8.42. Температурна залежність логарифма провідності германію[17].

носіїв напівпровідниках Ефективну масу заряду В визначають, резонанс використовуючи Циклотронний циклотронний резонанс. спостерігають, поміщаючи досліджуваний зразок в постійне магнітне поле і одночасно підключаючи в перпендикулярному до магнітного поля напрямку високочастотне електричне поле зі змінною частотою . В магнітному полі носії, внаслідок сили Лоренца, рухаються по спіральним орбітам, вісь яких співпадає з напрямком магнітного поля (рис. 8.43).



Рис. 8.43. Схема досліду по циклотронному резонансу.

Дорівнюючи силу Лоренца і відцентрову силу, що діє на заряди

$$evB = \frac{m^*v^2}{R},$$

знайдемо швидкість носіїв

$$v = \frac{eBR}{m^*},$$

а з нею і частоту обертання (циклотронну частоту)

$$\omega_c = \frac{eB}{m^*} \tag{8.95}$$

В умовах, коли частота електричного поля ω співпадає з циклотронною частотою ω_c, спостерігається поглинання електричного поля (рис. 8.44). Два піка поглинання пов'язані з тим, що електрони і дірки в магнітному полі обертаються в протилежних напрямках.



Рис. 8.44. Спектр поглинання електричного поля при циклотронному резонансі.

Значення ефективних мас, визначених методом циклотронного резонансу, приведені в табл. 8.12.

| Таблиця 8.12. Ефективні маси слектронів і дірок [17]. | | | | | |
|---|-------------------|-----------------|-----------------|--|--|
| Кристал | Ширина | Маса електрона | Маса дірки | | |
| | забороненої зони, | m^* | m^* | | |
| | eB E _d | ⁻ /m | ⁺ /m | | |
| InSb | 0,23 | 0,0155 | 0,4 | | |
| InAs | 0,36 | 0,024 | 0,41 | | |
| GaAs | 1,52 | 0,07 | 0,68 | | |

Таблиця 8.12. Ефективні маси електронів і дірок [17].

8.4.5 Ефект Холла

Важливу інформацію про властивості напівпровідника, зокрема, визначення рухомості носіїв струму, дає вимірювання коефіцієнта Холла. Ефектом Холла називають виникнення поперечної е.р.с. в зразку з електричним струмом, який поміщають в магнітному полі (рис. 8.45).



Рис. 8.45. Схема ефекту Холла.

На електрон, який рухається в напрямку x, діє сила Лоренца $F_{\Pi} = evB$, яка відносить електрон в напрямку z. При цьому електричне поле сторонніх сил E_z , що діє на електрони, знаходиться з співвідношення

$$\mathbf{F}_{\mathrm{T}} = e\mathbf{v}\mathbf{B} = e\mathbf{E}_{\mathrm{z}} , \qquad (8.96)$$

звідки

$$E_z = vB$$
.

Враховуючи зв'язок швидкості електронів з густиною струму

$$j = evn$$
,

знаходимо співвідношення

$$\mathbf{E}_{z} = \frac{\mathbf{j}}{e\mathbf{n}}\mathbf{B}\,,\tag{8.97}$$

яке дозволяє знайти різницю потенціалів, що утворюється полем сторонніх сил Е_z:

$$V_z = E_z d = \frac{jBd}{en} = RjBd$$
(8.98)

де d - поперечний розмір зразка (рис. 8.46), R - коефіцієнт Холла

$$\mathbf{R} = \frac{1}{e\mathbf{n}}.\tag{8.99}$$

Отже, вимірюючи різницю потенціалів V_z у напрямку z, при відомому значенні густини струму j, B i d, можна знайти коефіцієнт Холла або густину носіїв заряду. Враховуючи, що добуток електропровідності і коефіцієнт Холла

$$\mathbf{R}\boldsymbol{\sigma} = \frac{1}{\mathbf{n}e} \cdot \frac{\mathbf{n}e^2\boldsymbol{\tau}}{\mathbf{m}^*} = \frac{e\,\boldsymbol{\tau}}{\mathbf{m}^*} = \boldsymbol{\mu}$$

співпадає з рухомістю µ, одержуємо, що ефект Холла дозволяє визначити рухомість різних речовин (таблиця 8.13).

| Кристал | Рухомість, см ² /В·с | | |
|---------|---------------------------------|-------|--|
| | Електрони | Дірки | |
| Si | 1300 | 500 | |
| Ge | 4500 | 3500 | |
| InAs | 33000 | 460 | |

Таблиця 8.13. Рухомості носіїв при кімнатній температурі [17].

8.4.6 Домішкова провідність напівпровідників

Домішки і деякі види дефектів можуть істотно впливати на електричні властивості напівпровідників. Наприклад, добавка бору в кремній у кількості одного атома на 10⁵ атомів кремнію збільшує провідність при кімнатній температурі в 10³ разів.

Домішки утворюють ефективне поле

$$U(\mathbf{r}) = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon\mathbf{r}},\tag{8.100}$$

де є - діелектрична проникність середовища, і розраховуючи енергію зв'язку електрона в полі атома домішки за методом, аналогічним розрахунку енергії електрона в атомі Бора, для енергії атомів домішок одержуємо вираз

$$E_{n} = -\frac{m_{\pm}^{*}e^{4}}{2(4\pi\varepsilon_{0})^{2}\varepsilon^{2}n^{2}\eta^{2}},$$
(8.101)

звідки енергія іонізації атомів домішок

$$E_{n} = -\frac{m_{\pm}^{*}e^{4}}{2(4\pi\varepsilon_{0})^{2}\varepsilon^{2}\eta^{2}}$$
(8.102)

де m_+^* - ефективна маса.

Атоми домішки, здатні віддавати при іонізації електрони, називають донорами. Енергія іонізації донорів представлена в таблиці 8.14.

| Таблиця | 8 1 4 | Енергії | іонізац | ії лонс | nir r i | германії і | кремнії | (веВ)[1 | 71 |
|---------|-------|---------|---------|---------|---------|------------|---------|---------|--------|
| таолици | 0.1 | Eneprin | Tombal | | PID D I | epinann i | npennin | | · ']• |

| | Р | As | Sb |
|----|-------|--------|--------|
| Si | 0,045 | 0,049 | 0,039 |
| Ge | 0,012 | 0,0127 | 0,0096 |

Рівні таких домішок розташовуються поблизу дна зони провідності (рис. 8.46).



Рис. 8.46. Енергетична структура донорів і акцепторів.

Якщо домішки можуть захоплювати електрони з валентної зони, утворюючи в ній рухомі дірки, то такі домішки називаються акцепторами (рис. 8.46).

Енергія іонізації акцепторів приведена в таблиці 8.15.

Таблиця 8.15. Енергія акцепторів в германії і кремнії (в еВ) [17].

| | В | Al | Ga | In |
|----|--------|--------|--------|--------|
| Si | 0,045 | 0,057 | 0,065 | 0,16 |
| Ge | 0,0104 | 0,0102 | 0,0108 | 0,0112 |

З таблиць 8.14, 8.15 виходить, що енергії іонізації донорів і акцепторів порівняні з $k_{\rm b}T$ (при кімнатній температури $k_{\rm b}T = 0,026$ eB). Тому теплова іонізація донорів і акцепторів істотно виявляється на провідності домішкових напівпровідників при кімнатній температурі. Якщо, наприклад, атомів донора істотно більше, ніж атомів акцептора, теплова іонізація буде поставляти в зону провідності зайві електрони і провідність зразка буде визначатися в основному електронами. Такий матеріал відноситься до n - типу.

Якщо ж переважають акцептори, то в валентній зоні утворюються зайві дірки, які в основному і обумовлюють провідність. В цьому випадку матеріал відносять до р-типу. За відсутності домішок, коли число електронів дорівнює числу дірок, напівпровідник називається власним. Концентрація електронів при власній провідності (при 300° С) дорівнює $6 \cdot 10^{13}$ 1/см³ для германія і $7 \cdot 10^9$ 1/см³ для кремнію. Мінімальна досягнута в даний час концентрація домішок складає 10^{10} атомів на 1/см³.

приклади

1. У кристала InSb ($E_{\pi} = 0.23$ eB) діелектрична проникність $\varepsilon = 17$, ефективна маса $m_{\perp}^* = 0.015$ m. Розрахувати енергію іонізації донорів.

Відповідь:

$$\mathbf{E} = \frac{\mathbf{m}_{-}^{*}e^{4}}{2(4\pi\varepsilon_{0})^{2}\varepsilon^{2}\eta^{2}}$$

2. Концентрація донорів $N_d = 10^{13} 1/cm^3$, енергія іонізації $E_{\pi} = 10^{-3}$ eB, ефективна маса $m^* = 10^{-2}$ m. Знайти концентрацію електронів провідності при 4 К і сталу Холла.

Відповідь:
$$n = (n_0 N_d)^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{E_d}{2k_b T}\right),$$
$$n_0 = 2\left(\frac{m_-^* k_b T}{2\pi\eta^2}\right)^{\frac{3}{4}}, \qquad R = \frac{1}{ne}$$

3. Енергія поблизу верхнього краю валентної зони визначається виразом $\varepsilon_k = -10^{-26} \, \mathrm{k}^2$.

Один з електронів залишає зону. Визначити ефективну масу дірки і знайти імпульс дірки в кристалі.

- Відповідь: $\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\eta^2} \frac{d^2 \varepsilon}{dk^2}$, $v = \frac{1}{\eta} \frac{d\varepsilon}{dk}$, $P = m^* v$.
- 4. При циклотронному резонансі період T обертання електрона по орбіті повинен бути кратним періоду $\frac{2\pi}{\omega}$ змінного поля. Знайти індукцію магнітного поля B при спостереженні циклотронного резонансу.

1

Розв'язок:

$$T = n \frac{2\pi}{\omega} = \frac{2\pi}{\omega_c},$$

тому що циклотронна частота

$$\omega_c = \frac{eB}{m_{\pm}^*},$$

то резонанс спостерігається за умови

$$\mathbf{B}=\frac{\mathbf{m}^{*}\boldsymbol{\omega}}{e\mathbf{n}}.$$

5. Знайти положення рівня Фермі в чистому напівпровіднику.

Розв'язок: $p = n = \sqrt{np}$
$$E_{-} = \frac{E_{\pi}}{2} + \frac{3}{4}k_{B}T\lambda n \frac{m_{+}^{*}}{m_{-}^{*}}.$$

Основні результати.

- 1. В кристалах через взаємодію електронів з атомними залишками, які знаходяться у вузлах кристалічної гратки, структура енергетичних рівнів електронів вироджується в систему енергетичних зон. Залежно від заповнення енергетичних зон електронами, тверді тіла розділяються на діелектрики, метали і напівпровідники.
- 2. Густина носіїв заряду в напівпровідниках при температурі Т

електронів

$$n = 2 \left(\frac{m_{-}^{*} k_{B} T}{2\pi \eta^{2}} \right)^{3/2} e^{-\frac{E_{-}}{k_{B} T}} ,$$

$$p = 2 \left(\frac{m_{+}^{*} k_{B} T}{2\pi \eta^{2}} \right)^{3/2} e^{-\frac{E_{+}}{k_{B} T}} ,$$

дірок

 $E_+ + E_- = Eg$

3. Ефективна маса є мірою інертності електрона, слабко взаємодіючого з граткою кристала.

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\eta^2} \frac{d^2 \varepsilon}{dk^2}.$$

- 4. Носії заряду в напівпровідниках розділяються залежно від знака ефективної маси на електрони і дірки (електрони з від'ємною ефективною масою)
- 5. Циклотронна частота дорівнює

$$\omega_c = \frac{eB}{m^*}.$$

- 6. Експериментально ширина забороненої зони визначається за температурною залежністю електропровідності.
- Атоми домішки, здатні утворювати при іонізації електрони провідності, називаються донорами; якщо домішки можуть захопити електрони з валентної зони, створюючи в ній рухомі дірки, то такі домішки називаються акцепторами E_a, E_d ~ k_bT ~ 0,026 eB.