

СТРОЕНИЕ КРИСТАЛЛОВ

2.1. НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ КВАНТОВОЙ
ТЕОРИИ

Ряд вопросов физики полупроводников можно изложить качественно, основываясь на представлениях классической теории, приписав электрону только корпускулярные свойства, а свету — только волновые. Однако существует большой круг явлений, неразрывно связанных с двойственной природой материи, говорить о которых невозможно, не пользуясь некоторым минимумом понятий квантовой механики. Постараемся изложить эти вопросы в возможно более краткой и простой форме.

ВОЛНЫ И ЧАСТИЦЫ

В XIX веке господствовали взгляды о волновой природе света, на основе которых удалось вывести все законы геометрической оптики, объяснить явления интерференции и дифракции и целый ряд других известных к тому времени закономерностей в поведении электромагнитного излучения.

Однако ряд принципиальных вопросов был необъясним. Так, согласно волновой теории равновесное для любой температуры электромагнитное излучение представляло собой систему с бесконечной энергией, так как в классической статистике на каждую степень свободы приходится одна и та же средняя энергия теплового движения, а электро-

Магнитное излучение представляет собой систему с бесконечным числом степеней свободы *).

Система с бесконечной энергией при любой температуре, отличной от нуля, должна обладать бесконечной теплоемкостью; следовательно, не только сама такая система, но и любая другая, равновесная с ней, должна находиться всегда при температуре абсолютного нуля.

Для объяснения этого парадокса один из величайших ученых, Планк, в 1900 г. предположил, что энергия \mathcal{E} волны с частотой ν может принимать не любые значения, а лишь кратные определенной порции (кванту) **):

$$\mathcal{E}_n = nh\nu, \quad (2.1)$$

где n — произвольное целое число,

h — универсальная постоянная (названная в дальнейшем постоянной Планка).

Этого предположения оказалось достаточно, чтобы ликвидировать так называемую „ультрафиолетовую катастрофу“ и открыть новую эру в физике — эру к в а н т о в о й физики.

На рис. 1.12 представлен энергетический спектр (т. е. совокупность возможных значений энергии) такого квантованного осциллятора. В соответствии со сказанным выше он состоит из серии линий, отстоящих друг от друга на равном расстоянии: $\mathcal{E}_0 = h\nu$ (энергия одного кванта).

Представим себе такой осциллятор в равновесии со стенками ящика или газом, средняя энергия молекул которого порядка kT (на чертеже обозначена пунктиром ***)). Если бы все молекулы обладали такой энергией, недостаточной для перевода осцилляторов в первое возбужденное состояние, то электромагнитное излучение этой частоты вообще

*) Представим себе излучение в ящике размером $l_x \times l_y \times l_z$, стенки которого имеют температуру T и находятся в термодинамическом равновесии с излучением. Тогда в направлении x в нем будут представлены волны $\lambda_x = 2l_x/n$, где $n = 1, 2, \dots, \infty$, и то же самое для y и для z . Каждая волна должна иметь среднюю энергию порядка kT , следовательно, полная энергия излучения должна быть бесконечна.

**) Впоследствии, в 1911 г., аналогичные представления о квантовании энергии колеблющихся атомов были предложены Эйнштейном для объяснения температурной зависимости теплоемкости твердого тела.

***) Представления о том, что энергия колебаний твердого тела также квантуется (которые появились позже) не изменили ни качественно, ни количественно дальнейших выводов этого параграфа.

не возбуждалось бы и его вклад в теплоемкость равнялся бы нулю. Но в действительности энергия атомов лишь в среднем порядка kT и всегда имеется небольшое число атомов, энергии которых много больше средней; эти атомы «изредка» будут возбуждать электромагнитные колебания.

Кроме того, как мы уже упоминали, в равновесном (для данной температуры и данного резервуара-ящика) электромагнитном излучении всегда имеется набор волн и каждой волне соответствует своя частота:

$$\nu = \frac{c}{\lambda}, \quad (2.2)$$

где c — скорость света.

На рис. 1.12, *в* представлен полный спектр излучения в ящике для всего набора частот. Как видно из рисунка, в спектре имеются и очень низкие частоты, которые будут возбуждаться и при очень низких температурах. Но для нас теперь важно отметить одно — развитые выше качественные представления снимают вопрос о бесконечности энергии.

Действительно, хотя электромагнитное излучение по-прежнему остается системой с бесконечным числом степеней свободы, но энергия его будет конечна, так как частоты с энергией $\epsilon \gg kT$ почти не будут возбуждаться. Эти соображения нетрудно оформить количественно.

Подсчитаем для этого среднюю энергию $\bar{\epsilon}$ осциллятора с частотой ν . По определению

$$\bar{\epsilon} = \frac{\sum \omega(\epsilon) \epsilon}{\sum \omega(\epsilon)} \quad (2.3)$$

(где $\omega(\epsilon)$ — вероятность того, что осциллятор приобретает энергию ϵ) будем считать так же, как в классической статистике, что $\omega(\epsilon)$ определяется выражением

$$\omega(\epsilon) = e^{-\frac{\epsilon}{kT}} = e^{-\alpha\epsilon},$$

где $\alpha = 1/kT$.

Полагая в соответствии с (2.1), что энергия ϵ может принимать значения

$$\epsilon = nh\nu$$

(где n — любое целое число), получим

$$\bar{\epsilon} = \frac{\sum_0^{\infty} e^{-\alpha nh\nu} nh\nu}{\sum_0^{\infty} e^{-\alpha nh\nu}} = \frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \sum e^{-\alpha nh\nu}. \quad (2.4)$$

Но выражение, стоящее в (2.4) под знаком логарифма, есть сумма членов бесконечной геометрической прогрессии с знаменателем $e^{-\alpha h\nu}$, таким образом,

$$\sum_0^{\infty} e^{-\alpha n h\nu} = 1 + e^{-(\alpha h\nu)} + [e^{-(\alpha h\nu)}]^2 + \dots = \frac{1}{1 - e^{-\alpha h\nu}}, \quad (2.5)$$

и, дифференцируя по α логарифм выражения (2.5), получим окончательно

$$\bar{\epsilon}(\nu) = \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}. \quad (2.6)$$

Для того чтобы получить полную энергию равновесного излучения \mathcal{E} при данной температуре, надо просуммировать (2.6) по всем частотам; для достаточно большой полости суммирование можно заменить интегрированием, так как частоты расположены очень близко одна к другой, и нижний предел положить равным нулю (так как при $l \rightarrow \infty$, $\lambda \rightarrow \infty$ и $\nu = c/\lambda \rightarrow 0$)

$$\mathcal{E} = \int_{\nu=0}^{\nu=\infty} g(\nu) \bar{\epsilon}(\nu) d\nu,$$

где $g(\nu)$ — число колебаний в интервале частот ν , $\nu + d\nu$; можно показать, что для непрерывной среды

$$g(\nu) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} V,$$

(V — объем полости). Таким образом, получаем окончательно при $V=1$

$$\mathcal{E} = \int_0^{\infty} \frac{8\pi h\nu^2}{c^3} \frac{d\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}. \quad (2.7)$$

Формула (2.7) и выражает знаменитое распределение Планка, из которого вытекают все основные энергетические закономерности электромагнитного излучения (и закон смещения Вина, и закон Стефана — Больцмана).

В дальнейшем, в 1907—1908 гг., для того чтобы объяснить законы фотоэффекта, второй величайший физик, Альберт Эйнштейн, предположил, что свет может испускаться и поглощаться также только в виде квантов с энергией $h\nu$.

Представления о квантах, введенные вначале в значительной степени формально, оказались чрезвычайно плодотворными. Оказалось, что поглощение или испускание кванта света означает рождение или исчезновение особой

частицы — фотона, обладающей энергией $\epsilon_\nu = h\nu$, скоростью, равной скорости света, и количеством движения (импульсом):

$$|\mathbf{p}| = \left| \frac{h\nu}{c} \right| = \left| \frac{h}{\lambda} \right| = |h\mathbf{k}|,$$

где $|\mathbf{k}| = 1/\lambda$ — волновой вектор, абсолютная величина которого равна числу волн на единицу длины (точно так же, как частота — числу колебаний в единицу времени); при этом целый ряд явлений можно с равным успехом объяснить и на волновом языке и на корпускулярном, а ряд других может быть объяснен только корпускулярной природой света.

С другой стороны, все явления, связанные с интерференцией, в частности дифракция, по-прежнему могли быть объяснены только на основе волновой теории.

Таким образом, физики впервые столкнулись с двойственной природой материи — в одних условиях излучение проявляло свои дискретные (корпускулярные) свойства, в других — волновые. Тот же, кто встречается с этими фактами (т. е. двойственной природой света) впервые, не должен этому особенно удивляться, ведь мы привыкаем к тому, что одни и те же предметы с разных точек зрения, в разных проекциях и в разных условиях выглядят совершенно по-разному: при одних обстоятельствах проявляются одни их свойства, при других — другие. Приблизительно так же было и со светом. Вначале человечество, имевшее больше дела с частицами, чем с волнами, и свету приписало корпускулярный характер и в этой концепции хорошо укладывались сравнительно скудные опытные факты, известные к тому времени. Потом были открыты явления интерференции и дифракции, которые потребовали признания волновой картины, но и она, как мы уже упоминали, оказалась безупречной, и в XX веке восторжествовала квантовая механика, включающая в себя и фотоны и волны.

Остается уточнить, как уживаются друг с другом эти понятия. Мы уже установили, что скорости волны и фотона одинаковы, что частота волны ν определяет энергию одного фотона $\epsilon_\nu = h\nu$; с другой стороны, полная электромагнитная энергия поля \mathcal{E} , как известно, измеряется квадратом амплитуды волны электромагнитного поля A_ν :

$$\mathcal{E}_\nu = \frac{A_\nu^2}{4\pi}.$$

Следовательно, число фотонов в 1 см^3

$$n = \frac{\mathcal{E}_\nu}{h\nu} = \frac{A_\nu^2}{4\pi h\nu}, \quad (2.8)$$

или, иными словами, вероятность нахождения фотона в любой точке поля пропорциональна квадрату амплитуды волны в этой точке.

В дальнейшем по аналогии с фотонами (носителями световой энергии) были введены фононы — носители звуковой энергии и вообще энергии упругих волн. Все, что было сказано выше о фотонах, было полностью перенесено на фононы: энергия фонона $\mathcal{E}_\nu = h\nu$, где ν — частота упругой волны, импульс $q = h\nu/\omega_\phi$, где ω_ϕ — скорость звуковой волны, и число фононов (или вероятность найти фонон в данной точке) пропорционально квадрату амплитуды упругой волны. Как уже упоминалось в первой главе, оказалось, что целый ряд свойств твердого тела (взаимодействия колебаний решетки с электронами, фотонами, всевозможными дефектами и друг с другом) можно объяснить и на «фононном языке» и на «волновом языке», а ряд явлений, в частности теплоемкость, при низких температурах — только с помощью фононов. Но, с другой стороны, и упругим волнам свойственны явления дифракции и интерференции, и, следовательно, им также пришлось приписать двойственную природу. Таким образом, свет и звук оказались в преимущественном положении перед весовыми частицами, которые оставались частицами в обычном смысле этого слова. Но такое положение сохранялось недолго. Целый ряд необъяснимых явлений требовал пересмотра применимости законов классической механики и по отношению к обычным частицам.

На первом месте следует поставить непонятную с классической точки зрения устойчивость атомов и молекул. С точки зрения классической механики электрон, колеблющийся или вращающийся в поле ядра, должен непрерывно излучать электромагнитную энергию и, теряя, таким образом, скорость, упасть, в конце концов, на ядро. Частота этого излучения должна состоять из основного тона и ряда кратных частот — обертонов, что также не соответствовало опытным фактам. Наконец, необъяснимо было то, что движение электронов внутри атома не увеличивает значения теплоемкости.

Для того чтобы объяснить эти факты, надо было распространить квантовые законы на теорию строения атома. Первый шаг в этом направлении был сделан в 1913 г. Нильсом Бором. Квантовая теория атома Бора была построена на следующих предположениях.

Каждый атом имеет ряд стационарных состояний, энергия которых определена и дискретна: находясь в любом из этих состояний, атом не излучает энергии. Орбиты электронов в этих состояниях определяются двумя условиями:

классической устойчивостью — по отношению к круговым орбитам это означает равенство центробежной и центростремительной сил

$$\frac{mv^2}{r_n} = \frac{ze^2}{r_n^2}, \quad (2.9)$$

где ze — заряд ядра и r_n — радиус орбиты, и

квантовой устойчивостью — момент количества движения для стабильной орбиты может принимать не любые значения, а лишь кратные постоянной Планка \hbar ; для круговой орбиты это означает:

$$mvr_n = n\hbar, \quad (2.10)$$

где n — любое целое число (номер орбиты).

Формулы (2.9) и (2.10) позволяют вычислить радиусы стабильных (стационарных) орбит

$$r_n = n^2 \frac{\hbar}{me^2} \frac{1}{z};$$

потенциальную энергию электрона на них

$$U_n = -\frac{e^2}{r_n} z = -\frac{me^4 z^2}{\hbar^2 n^2}; \quad (2.11)$$

кинетическую энергию

$$T_n = \frac{1}{2} mv^2 = \frac{me^4 z^2}{2\hbar^2 n^2} \quad (2.12)$$

и полную энергию

$$\mathcal{E}_n = T_n + U_n = -\frac{me^4 z^2}{2\hbar^2 n^2} = -\frac{A}{n^2}, \quad (2.13)$$

где $A = \frac{me^4 z^2}{2\hbar^2}$.

Приведенный выше вывод энергетических термов атома водорода можно с небольшими изменениями применить для определе-

ния энергии ионизации примесных атомов в полупроводнике; для этого в соотношениях (2.9) и (2.10) надо заменить массу свободного электрона эффективной массой и учесть в (2.9), что в среде с диэлектрической постоянной κ кулоновская сила уменьшается в κ раз; следовательно, (2.11а) примет вид

$$\frac{mv^2}{r_n} = \frac{ze^2}{\kappa r_n^2}; \quad (2.9a)$$

повторяя те же выкладки, получим для $z = 1$

$$U_n = -\frac{me^4}{\hbar^2 n^2 \kappa^2} \quad (2.11a)$$

и

$$\mathcal{E}_n = -\frac{me^4}{2\hbar^2 n^2 \kappa^2}. \quad (2.13a)$$

Соотношение (2.13а) сравнивалось рядом исследователей с энергией ионизации примесных уровней в германии и кремнии. Оказалось, что оно удовлетворительно согласуется с опытом для мелких уровней (т. е. донорных уровней, расположенных близко ко дну зоны проводимости, и акцепторных уровней, расположенных недалеко от верхнего края валентной зоны), создаваемых в германии и кремнии элементами пятой и третьей групп.

Для глубоких уровней, создаваемых другими элементами, энергии активации не имеют ничего общего со значениями, получаемыми из (2.13а).

Это можно понять, если учесть, что радиус орбиты [согласно (2.11)] обратно пропорционален энергии ее ионизации. Для мелких уровней радиус орбиты очень велик; орбита охватывает много атомов матричного вещества; в этом случае применимы и понятия диэлектрической постоянной и эффективной массы.

Напротив, для глубоких уровней электрон (по крайней мере на части своей траектории) проходит очень близко к ядру примесного атома; при этом понятия эффективной массы и диэлектрической постоянной среды теряют всякий смысл.

Атом излучает (или поглощает) электромагнитную энергию в виде одного кванта при переходе электрона с одной орбиты на другую; при этом энергия \mathcal{E}_{nm} кванта равна разности энергий электрона на этих орбитах (т. е. в начальном \mathcal{E}_n и конечном \mathcal{E}_m состояниях):

$$\mathcal{E}_{nm} = h\nu_{nm} = \mathcal{E}_n - \mathcal{E}_m = A \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) \quad (2.14)$$

где ν_{nm} — частота излучения *). Эта формула блестяще подтвердилась для спектров испускания и поглощения атома водорода.

*) Выражение (2.14) можно также написать в виде $\mathcal{E}_{nm} = \hbar\omega_{nm}$, где ω_{nm} — круговая частота, равная $2\pi\nu_{nm}$.

В 1916 г. Вильсон и Зоммерфельд распространили теорию Бора на эллиптические орбиты.

Итак, в 1913 г. Бор своими постулатами открыл дверь квантовой механике в теорию строения атома. Можно сказать, что по отношению к атому он сделал то, что Планк и Эйнштейн сделали в 1900—1907 гг. для электромагнитного излучения. Следующий решающий шаг был сделан Луи де Бройлем в 1925 г. Для того чтобы дать физическое объяснение постулатам Бора, де Бройль предположил, что и электрон, так же как фотон, имеет двойственную, и корпускулярную и волновую, природу, и перенес на электрон соответствующие соотношения между импульсом и волновым вектором:

$$\mathbf{p} = h\mathbf{k} \quad (2.15)$$

и энергией и частотой

$$\varepsilon = h\nu, \quad (2.16)$$

введенные Эйнштейном для фотона в 1907 г.

Соотношение (2.15) придает условию стационарности орбиты (2.10) весьма наглядный вид. Действительно, заменяя в (2.10) импульс электрона через длину волны, получим

$$\frac{2\pi hr}{\lambda} = nh \quad (2.17)$$

или

$$2\pi r = n\lambda, \quad (2.18)$$

т. е. условие (2.10) означает, что на орбите должно укладываться целое число волн.

В таком виде условие (2.10) аналогично условиям устойчивости колебаний обычной классической системы в ограниченном пространстве (струны, мембраны и т. д.) и означает, что волна при многократном повторении своего пути должна оставаться в фазе сама с собой *).

Удивительно смелая идея приписать электрону волновые свойства тогда, когда не было для этого никаких экспе-

*) Если в ограниченной среде могут распространяться колебания, то в ней устанавливаются стоячие волны, форму которых можно найти из граничных условий. Так, например, для струны, закрепленной по концам, мы находим длины волн и частоты из того условия, что амплитуды всех колебаний на концах должны обращаться в нуль. Аналогично для «замкнутой струны» — орбиты — собственные длины волн должны находиться из условий цикличности (2.18).

риментальных оснований, увенчалась блестящим успехом. В 1927 г. Дэвидсон и Джермер подтвердили представления о волновой природе электронов прямыми опытами по их дифракции.

В первой половине XX века рядом величайших ученых была создана квантовая механика — новая теория, включившая в себя классическую физику и сумевшая объяснить волновые свойства обычных частиц и корпускулярный характер электромагнитного излучения. Здесь мы изложим лишь некоторые простейшие положения этой теории, необходимые для понимания дальнейшего.

Согласно этой теории все обычные частицы (электроны, протоны, атомы, молекулы и т. д.) также обладают двойственной природой — волновой и корпускулярной; их основное отличие от фотонов и фононов заключается в том, что их масса покоя отлична от нуля и что они могут двигаться с любой скоростью, не превышающей скорости света (в том числе и со скоростью, равной нулю).

Мы уже упоминали, что электрон (в дальнейшем мы для определенности будем говорить только об электронах, движущихся со скоростью v), описывается волной с волновым вектором $\mathbf{k} = mv/h$ и частотой $\nu = \epsilon/h$, где ϵ — энергия электрона.

В отличие от обычного волнового движения, которое описывается тригонометрическими функциями, волновая функция ψ , описывающая волны материи, должна быть записана в комплексной форме:

$$\psi = Ae^{2\pi i (kx - \nu t)} = Ae^{\frac{2\pi i}{h} (px - \epsilon t)} \quad (2.19)$$

Квадрат амплитуды волновой функции A^2 характеризует вероятность w нахождения частицы в данной точке пространства (для одномерного случая в данной точке оси x):

$$w \sim A^2 = \psi\psi^*,$$

где ψ^* — комплексно-сопряженная волновая функция:

$$\psi^* = Ae^{-2\pi i (kx - \nu t)}.$$

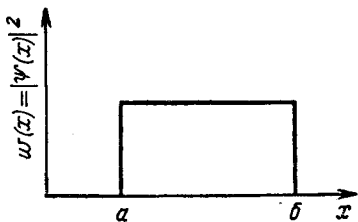
При этом возникает вопрос: если амплитуда A волны ψ постоянна, то это значит, что электрон может с равной вероятностью находиться в любой точке оси x ; как же описать электрон, находящийся на вполне определенном

отрезке оси, скажем $a < x < b$ (рис. 2.1). Можно выйти из положения, сделав переменной амплитуду: при $x < a$ и $x > b$, $A = 0$, а $a < x < b$

$$A = \frac{1}{\sqrt{ab}} \text{ и } \int_a^b \omega(x) dx = \int_a^b A^2 dx = 1,$$

но такое решение нельзя считать окончательным. Как известно, представленный на рис. 2.1 волновой пакет уже

Рис. 2.1. График квадрата амплитуды волновой функции для одномерного движения. Электрон локализован на отрезке ab .



не является монохроматической волной; амплитуда его также раскладывается в интеграл Фурье:

$$A(x) = \int_{k=0}^{\infty} A(k) \sin(kx + \varphi_k) dk.$$

При этом $A(k)$ близко к нулю при всех $k \gg 1/ab$ и принимает наибольшие значения ($\sim \sqrt{ab}$) при $0 < k < 1/ab$.

Таким образом, задав координаты электрона в пределах отрезка $\Delta x = a$, мы уже не можем описать его монохроматической волной, а должны представить в виде волнового пакета, волновой вектор которого принимает значения в пределах $\Delta k \approx 1/a$. Чем больше мы ограничиваем координаты электрона, тем более неопределенным становится его волновое число

$$\Delta k \Delta x \geq 1 \quad (2.20)$$

и согласно соотношению (2.15)

$$\Delta p_x \Delta x \geq h \quad (2.21)$$

или, так как $p_x = mv_x$, то

$$\Delta mv_x \Delta x \geq h. \quad (2.22)$$

В случае трехмерного движения можно вывести совершенно аналогичные соотношения для других проекций

импульса и координат:

$$\Delta p_y \Delta y \geq h \quad (2.21a)$$

и

$$\Delta p_z \Delta z \geq h. \quad (2.21б)$$

Можно также показать, что между временем τ пребывания электрона в некотором состоянии и энергией этого состояния ε имеется аналогичное соотношение:

$$\Delta \tau \Delta \varepsilon \geq h, \quad (2.21в)$$

т. е. чем точнее зафиксировано время пребывания электрона в данном состоянии, тем более неопределенной становится его энергия.

Соотношения (2.21), (2.21а, б, в) носят название принципа неопределенности Гейзенберга и являются важнейшими положениями квантовой механики.

ФАЗОВАЯ ПЛОСКОСТЬ И ФАЗОВОЕ ПРОСТРАНСТВО

Для того чтобы дать соотношению (2.21) геометрическую интерпретацию, отложим на рис. 2.2 по оси абсцисс координату электрона (x), а по оси ординат — его импульс (p_x).

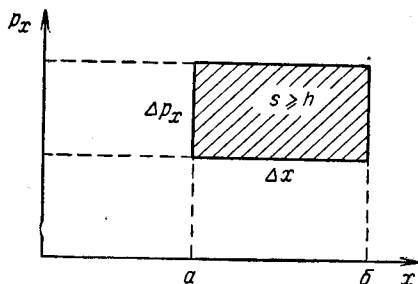


Рис. 2.2. Фазовая плоскость для одномерного движения электрона.

Плоскость с такими координатами носит название фазовой плоскости. В классической физике каждый электрон (и любая другая частица) имеют вполне определенную координату и импульс. Следовательно, состояние частицы характеризуется определенной точкой на фазовой плоскости. Более того, координаты частицы в фазовой плоскости в данный момент определяют всю ее дальнейшую судьбу.

В самом деле, зная импульс частицы, т. е. ее скорость, мы можем точно предсказать изменение ее координаты: $dx = v_x dt = (p_x/m)dt$.

С другой стороны, мы знаем и силы, действующие на частицу (так как силы могут зависеть только от координат и скорости, которые точно известны), и, следовательно, можем предсказать изменение ее импульса: $dp_x = Fdt$.

Таким образом, положение частицы на фазовой плоскости в данный момент определяет ее положение в следующий момент и, следовательно, всю ее траекторию. Если частица движется не в одномерном, а трехмерном пространстве, то ее состояние будет характеризоваться тремя координатами и тремя проекциями импульса. Следовательно, в этом случае мы должны вместо фазовой плоскости ввести шестимерное фазовое пространство; в остальном же все сказанное выше остается в силе. Положение точки в фазовом пространстве определяет ее прошлое и будущее, так как через каждую точку проходит только одна фазовая траектория и ни одна траектория не пересекается с другой *).

Совершенно по-иному обстоит дело в квантовой механике; начнем опять с разбора одномерного случая. Как мы только что убедились, в классической механике состояние частицы характеризуется для одномерного движения точкой на фазовой плоскости. Соотношение (2.21) показывает, что в квантовой механике состояние частицы характеризуется некоторой площадью на фазовой плоскости: $S \geq h$.

Можно представить, что вся фазовая плоскость разбита на ячейки площадью h и свойства элементарных частиц таковы, что они не могут уместиться на меньшей площади, чем площадь одной ячейки. При этом форма таких ячеек зависит от характера движения частиц, но размер всегда

*) Если мы рассматриваем не одну частицу, а систему из N независимых частиц, то ее состояние определяется заданием $3N$ координат и $3N$ импульсов; следовательно, чтобы характеризовать такую систему одной точкой, нужно ввести понятие о фазовом пространстве, имеющем $6N$ измерений. Объем фазовой ячейки в таком гиперпространстве равен h^{3N} . Так как величина h очень мала, то для системы, состоящей из очень большого числа частиц, элементарная ячейка становится ничтожно малой. Поэтому такие макроскопические системы хорошо описываются классической механикой.

равен h^*). Эти представления позволяют по-другому сформулировать принцип Паули: в одной ячейке фазового пространства может поместиться не более двух электронов с противоположно направленными спинами.

Таким образом, если в классической механике состояние частицы характеризуется точкой, то в квантовой согласно (2.22) характеризуется прямоугольником площадью $S = \Delta x \Delta p \geq h$, при этом со временем эта неопределенность будет увеличиваться, так как

$$\Delta x_t = \Delta x_{t=0} + \frac{\Delta p}{m} t \quad (2.23)$$

и

$$\Delta p_t = \Delta p_{t=0} + \Delta F t, \quad (2.24)$$

где ΔF — неопределенность в силе, возникающей из-за неопределенности в координате.

Таким образом вместо определенной (классической) траектории в квантовой механике мы имеем пучок расходящихся траекторий.

Строгий анализ показывает, что соотношения, которые мы пояснили на весьма частном примере, в действительности носят весьма общий характер и полностью сохраняются для трехмерного пространства (и шестимерного фазового пространства).

В этом случае, как мы уже упоминали,

$$\begin{aligned} \Delta x \Delta p_x &\geq h, \\ \Delta y \Delta p_y &\geq h, \\ \Delta z \Delta p_z &\geq h \end{aligned} \quad (2.25)$$

и, следовательно, перемножая, получаем

$$\Delta V = \Delta v \Delta \Omega \geq h^3, \quad (2.26)$$

где Δv — объем в обычном пространстве;

$\Delta \Omega$ — объем в пространстве импульсов и

ΔV — объем в шестимерном фазовом пространстве.

Таким образом, обобщенные координаты частицы (включая сюда и проекции импульса) могут быть определены не точнее положения частицы в элементарной ячейке фазового пространства объемом h^3 , причем с течением вре-

*) При движении частицы в трехмерном пространстве фазовое пространство имеет шесть измерений и объем одной ячейки равен h^3 (см. ниже).

мени этот начальный объем еще более «расплывается». Теория также показывает, что в зависимости от конкретных условий существования частицы форма элементарной ячейки фазового пространства может варьироваться в весьма широких пределах, но объем ее всегда остается равным h^3 . Может возникнуть естественный вопрос: почему же не «расплываются» все предметы, существующие вокруг нас и мы сами?

В действительности дело обстоит следующим образом. Для макроскопических предметов неопределенность, возникающая в результате соотношения (2.23), весьма незначительна. В самом деле, представим себе пылинку весом 10^{-3} г и представим, что ее начальная координата Δx_0 определена с точностью до 10^{-3} см. В этом случае минимальная неопределенность в начальной скорости будет

$$\Delta v_x = \frac{h}{m\Delta x} \sim 10^{-20}.$$

Это значит, что со временем неопределенность в координате будет расти по закону

$$\Delta x = \Delta x_0 + \Delta v t = 10^{-3} + 10^{-20}t,$$

т. е. Δx удвоится приблизительно через 10^{12} лет! Очевидно, что за такой срок и с самой пылинкой и во всей вселенной произойдут более существенные перемены. Этот пример, таким образом, иллюстрирует тот факт, что принцип неопределенности не отражается заметным образом на характере движения макроскопических тел.

Теоретический анализ показывает, как мы уже упоминали, что между энергией системы \mathcal{E} , находящейся в каком-то определенном состоянии, и временем, в течение которого частица находится в этом состоянии $\Delta\tau$, существует соотношение неопределенности, аналогичное (2.21):

$$\Delta\mathcal{E}\Delta\tau \geq h, \quad (2.27)$$

т. е. чем точнее зафиксировано время существования данной системы, тем неопределенней становится его энергия. Можно точно так же, как это было сделано только что для соотношения (2.21), показать, что (2.27) не сказывается существенно на поведении макроскопических объектов.

К совершенно иным выводам приводит применение этих соотношений к микромиру, например, к поведению электрона в пределах атома. Действительно, полагая $m \approx 10^{-27}$ г

(масса электрона) и $\Delta x = 6 \cdot 10^{-8}$ см (атомные размеры), получаем неопределенность в скорости:

$$\Delta v_x = \frac{h}{m\Delta x} \approx 10^8 \frac{\text{см}}{\text{сек}} .$$

С другой стороны, простые расчеты показывают, что сама скорость валентных электронов в атоме того же порядка (10^8 см/сек); это значит, что в данном случае понятие об орбите теряет всякий смысл и необходимо ввести новые представления и новую теорию, которая описывала бы поведение электрона в атоме*). Эту новую теорию, являющуюся дальнейшим развитием представлений Бора и де Бройля, создали в 1926—1927 гг. Шредингер, Гейзенберг, Борн и др.

УРАВНЕНИЕ ШРЕДИНГЕРА

В предыдущем параграфе мы рассмотрели движение электрона в свободном пространстве; в этом случае он (т. е. электрон) описывается плоской волной или пакетом из плоских волн. Не менее важными являются случаи, когда частица имеет отрицательную потенциальную энергию, ограничивающую ее движение в каком-то объеме (т. е. рассматриваемая нами частица связана силами притяжения с какой-либо другой частицей или системой частиц и ее кинетическая энергия недостаточна, чтобы преодолеть это притяжение). Сюда относится движение электронов в атоме, молекуле и кристалле, колебания атомов в молекуле и кристалле и др. Мы должны найти волну (волновую функцию) ψ , описывающую электрон (или другую частицу) в этих случаях.

В классической механике движение частицы или системы частиц определялось уравнениями движения (написанными в форме второго закона Ньютона или уравнениями Лагранжа, Гамильтона или в форме вариационного принципа) и начальными условиями. Очевидно, что и в квантовой механике должны существовать дифференциальные (или

*) Можно показать, что для «сильно» возбужденных состояний, т. е. с большим n в формуле (2.13), классические представления опять приобретают смысл.

интегральные) уравнения, которые бы описывали движение частицы.*)

Нетрудно убедиться, что плоская волна (2.19) является решением дифференциального уравнения

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = -\mathcal{E} \psi \quad (2.28)$$

или для объемного случая

$$\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi = -\mathcal{E} \psi, \quad (2.29)$$

где

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}.$$

Уравнения (2.28) и (2.29) описывают свободный электрон; необходимо их обобщить таким образом, чтобы в них входила потенциальная энергия U .

Нетрудно убедиться, что левая часть (2.29) представляет собой кинетическую энергию электрона. Действительно, согласно (2.19)

$$\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi = -\frac{p^2}{2m} \psi = -T \psi \quad (2.29a)$$

и, следовательно, (2.29) можно рассматривать как волновую формулировку закона сохранения энергии; в случае наличия потенциальной энергии U естественно его переписать в форме $T \psi = (\mathcal{E} - U) \psi$ или

$$\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi = -(\mathcal{E} - U) \psi,$$

или

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi + U \psi = \mathcal{E} \psi. \quad (2.30)$$

Уравнение (2.30) и есть уравнение Шредингера для стационарных состояний. Разумеется, приведенные выше рассуждения ни в какой мере не могут претендовать на обоснование или, тем более, доказательство этого уравнения, и Шредингер вывел его на основе несоизмеримо более глу-

*) Мы начнем с рассмотрения стационарных (не зависящих от времени) состояний. В этом случае: 1) время не должно входить явно в уравнение для определения ψ и 2) начальные условия должны быть заменены какими-то другими условиями: однозначностью волновой функции ψ , ее конечностью, убыванием при $x \rightarrow \infty$ и т. д.

бокого анализа существовавшей ситуации. С другой стороны, следует заметить, что, как большинство вновь открываемых законов природы, оно не могло быть строго получено из старых представлений, а требовало для своего вывода элемента догадки.

Задавая конкретный вид потенциальной энергии и дополнительные условия, соответствующие данной задаче, можно получить конкретные выражения волновой функции для любой физической задачи:

- 1) для электрона в атоме водорода *) $U = -e^2/r$;
- 2) для частицы, связанной с положением x_0 равновесия упругой силой

$$F = -f(x - x_0) \quad \text{и} \quad U = -\frac{1}{2}f(x - x_0)^2; \quad (2.31)$$

частица, описываемая потенциальной энергией такого вида, называется линейным осциллятором. Такой вид U приблизительно соответствует внутримолекулярным колебаниям атомов и т. д.

Остановимся коротко еще на одном из основных положений квантовой механики — вероятности переходов из одного состояния в другое. Как нетрудно убедиться, волновая функция (2.19), описывающая движение свободного электрона, удовлетворяет также следующему дифференциальному уравнению:

$$\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi}{\partial t}, \quad (2.32)$$

в которое уже явно входит время; будем исходить из него для обобщения уравнения Шредингера на нестационарные процессы. Заменяя в (2.30) энергию \mathcal{E} оператором $(\hbar/i)(\partial/\partial t)$, получим

$$\mathcal{E} \psi = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi}{\partial t} \quad (2.33)$$

[в справедливости этого равенства можно убедиться дифференцированием (2.19) по времени] и оставив все другие

*) В других атомах, даже атоме гелия, вид потенциальной энергии значительно более сложен, так как она должна включать взаимодействие с другими электронами; задача решается лишь приближенно.

члены без изменения, получим уравнение (2.30), обобщенное для нестационарных процессов. При этом оно приобретает следующий вид:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta\psi + U\psi = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial\psi}{\partial t}. \quad (2.34)$$

В этом виде следует писать и решать уравнение Шредингера в том случае, когда потенциальная энергия электрона зависит от времени. Уравнение (2.34) также может быть переписано в виде

$$H\psi = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial\psi}{\partial t}, \quad (2.34a)$$

где H — оператор Гамильтона (см. стр. 132).

В ряде случаев и здесь удастся упростить задачу, прибегнув к приближенным методам, а именно: в тех случаях, когда потенциальную энергию можно разбить на два члена $U = U_0 + V(t)$, где $V(t)$ — часть, зависящая от времени, много меньше чем U_0 , не зависящее от времени, решают вначале уравнение (2.34) в виде (2.30), подставив вместо U символ U_0 , и находят таким образом стационарные состояния систем $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_i, \dots, \psi_k$, а затем рассматривают $V(t)$ как возмущение, делающее эти состояния нестационарными, т. е. обуславливающее переходы между ними.

Можно показать, что вероятность таких переходов ω определяется квадратом так называемого матричного элемента возмущения:

$$\omega_{ik} \sim \left| \int \psi_i V \psi_k \, d\tau \right|^2. \quad (2.35)^*$$

НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА УРАВНЕНИЯ ШРЕДИНГЕРА И ВОЛНОВЫХ ФУНКЦИЙ

Уравнение (2.30) имеет для каждого вида $U(\mathbf{r})$ целый ряд решений $[\psi_i(\mathbf{r})]$, каждому из которых соответствует вполне определенная энергия \mathcal{E}_i ; но одному и тому же значению энергии \mathcal{E}_i очень часто соответствует целый ряд различных решений $\psi_i^1, \psi_i^2, \dots, \psi_i^n$; в этом случае мы говорим, что это энергетическое состояние n -кратно вырождено.

*) В этом и других случаях, когда буквой V обозначается возмущение, для обозначения объема используется буква v .

При этом линейная комбинация из этих функций

$$\psi_i = \sum_{k=1}^n c^k \psi_i^k \quad (2.36)^*$$

(где c^k — произвольные постоянные коэффициенты) будет также описывать состояние системы, соответствующее той же энергии — это следует из линейности уравнения Шредингера. Чем более симметричный вид имеет $U(r)$, тем в большей степени вырождено состояние системы. Мы уже столкнулись с этим в первой главе при описании атома водорода: состояния с различным эксцентриситетом и различной ориентацией орбит соответствовали одной и той же энергии. Если к потенциальной энергии $U(r)$ добавляется член, обладающий меньшей симметрией (например, в случае атома — внешнее поле), то степень вырождения уменьшается или может совсем исчезнуть. Этим объясняются эффект Зеемана — расщепление спектральных линий в магнитном поле и эффект Штарка — в электрическом.

Уравнение (2.30) может быть переписано также в виде

$$H\psi = \mathcal{E}\psi, \quad (2.38)$$

где дифференциальный оператор

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\pi m} \Delta + U(r) = T + U \quad (2.39)$$

называется оператором Гамильтона.

Таким образом, можно сказать, что совокупность дозволённых значений энергии $\mathcal{E}_1, \dots, \mathcal{E}_i$, которые могут частично или целиком образовывать непрерывный ряд, есть собственные значения оператора Гамильтона [для данного конкретного вида $U(r)$] и соответствующие им функции — суть собственные функции оператора Гамильтона.

Оператор Гамильтона является так называемым эрмитовым оператором (см., например, В. И. Смирнов. Курс высшей математики, т. II). Собственные функции любого не зависящего от времени эрмитова оператора ψ_1, \dots, ψ_n

* При этом мы всегда должны заботиться о том, чтобы соблюдалось условие нормировки

$$\int \psi_i \psi_i^* dv = \int w(r) dv = 1. \quad (2.37)$$

Это условие следует из того очевидного факта, что электрон часто должен «где-то» находиться, и поэтому, интегрируя его вероятность нахождения в данной точке по всему пространству, мы должны получить единицу; этому соотношению должны удовлетворять коэффициенты c^k .

образуют ортогональную и полную систему функций. Это значит, что

$$\int_{i \neq k} \psi_i^* \psi_k \, dv = 0. \quad (2.40)^*$$

Это условие соответствует условию ортогональности векторов в обычном пространстве. Свойство полноты означает, что любая пространственная функция φ и в частности функция данного конкретного или другого оператора Гамильтона, может быть представлена в виде суммы

$$\varphi_k = \sum a_{ki} \psi_i; \quad (2.41)$$

в случае, если φ_k есть одна из собственных функций, $\varphi = \psi_k$, то $a_k = 1$, а все остальные коэффициенты равны нулю. Для того чтобы получить коэффициенты a_{ki} , в общем случае умножим и левую и правую части (2.41) на ψ_i^* и проинтегрируем; тогда согласно (2.40) и (2.42)

$$a_{ki} = \int \varphi_k \psi_i^* \, dv. \quad (2.43)$$

Разложение в ряд Фурье есть частный случай разложения (2.41). Действительно, все гармоники ряда Фурье есть не что иное, как совокупность собственных функций Гамильтона для случая $U = 0$, — в этом случае уравнение Шредингера превращается в обычное волновое уравнение (2.28), из которого мы и исходили.

Сопоставление соотношений (2.40), (2.41) и (2.42) допускает и другое, более широкое толкование. Действительно, можно представить, что полная, ортогональная система функций ψ_1, \dots, ψ_n представляет собой системы ортогональных векторов в n -мерном пространстве (где n большей частью бесконечно) и что формула (2.41) представляет собой разложение вектора φ по нормированным векторам этой системы; коэффициенты a_{ki} являются обобщенными косинусами углов между векторами φ_k и ψ_i , *т. е. задается*

*) Кроме этого, как упоминалось выше, условие нормировки требует, чтобы

$$\int \psi_i \psi_i^* \, dv = 1, \quad (2.42)$$

поэтому (2.40) и (2.42) мы можем объяснить в одном равенстве:

$$\int \psi_i \psi_k^* \, dv = \delta_{ik},$$

где $\delta_{ik} = 0$ при $i \neq k$ и $\delta_{ik} = 1$ при $i = k$.

С этой точки зрения сами волновые функции, выраженные в виде функций координат, являются косинусами перехода из обычного пространства в пространство ψ -функций; квадрат косинуса, т. е. $\psi_n(r) \psi_n^*(r)$, характеризует вероятность того, что, находясь в данном ψ_n -м состоянии, частицы имеют координату r .

Соотношение ортогональности (2.40) означает, что если частица имеет энергию \mathcal{E}_k и находится в k -м состоянии, то она не может одновременно находиться в i -м состоянии, и наоборот; иными словами, это означает, что оба эти состояния при отсутствии дополнительных воздействий (возмущений) стационарны.

Если же появляются какие-то дополнительные поля, а следовательно, и соответствующие дополнительные члены (в потенциальной энергии), то они могут вызвать два следствия: 1) изменения в стационарных значениях энергии и соответствующих им волновых функциях; это имеет место, если возмущение не зависит от времени, например в эффектах Зеемана и Штарка, и 2) в том случае, когда возмущение зависит от времени — при его учете стационарные состояния перестают быть таковыми, появляется вероятность переходов между ними. Наиболее характерными примерами такого возмущения является воздействие на систему электромагнитного излучения и столкновений.

НЕКОТОРЫЕ СООТНОШЕНИЯ ТЕОРИИ ВОЗМУЩЕНИЙ

Возмущение, не зависящее от времени. Уравнение Шредингера решается точно для небольшого числа случаев, для сравнительно простых видов потенциальной энергии $U_0(r)$ и гамильтониана

$$H_0 = T + U_0(r), \quad (2.44)$$

где

$$T = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \Delta = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \quad (2.45)$$

— так называемый оператор кинетической энергии *).

*) Нетрудно убедиться, что применение этого оператора к волновой функции свободного электрона

$$\Psi = A \exp \left[\frac{2\pi i}{\hbar} (p_x x + p_y y + p_z z) \right] \quad (2.47a)$$

В тех случаях, когда вид потенциальной энергии U , а следовательно, и гамильтониана более сложен, задачу приходится решать приближенно. Это удастся сделать сравнительно просто, когда потенциальную энергию U можно разбить на две части:

$$U = U_0 + V, \quad (2.46)$$

где U_0 — вид потенциальной энергии, допускающий точное решение;

V — небольшая добавка, которую называют возмущением.

В соответствии с (2.40)

$$H = H_0 + V. \quad (2.47)$$

Будем считать, что невозмущенное уравнение Шредингера

$$H_0\psi^0 = \mathcal{E}^0\psi^0 \quad (2.48)$$

имеет известные волновые функции $\psi_1^0, \psi_2^0, \dots$ и соответствующие значения энергии $\mathcal{E}_1^0, \mathcal{E}_2^0, \dots$. Будем вначале считать, что эти состояния не вырождены, т. е. каждому значению энергии соответствует одна волновая функция.

Наша задача состоит в том, чтобы найти решения ψ_1, ψ_2, \dots и соответствующие значения энергии $\mathcal{E}_1, \mathcal{E}_2, \dots$ для возмущенной задачи:

$$(H_0 + V)\psi = \mathcal{E}\psi. \quad (2.49)$$

При этом, так как возмущение невелико: $V \ll H$, можно ожидать, что изменения волновых функций и энергетических уровней будут также невелики, т. е. $\psi_m \approx \psi_m^0$ и $\mathcal{E}_m \approx \mathcal{E}_m^0$.

Для нахождения решений уравнения (2.49) разложим его решения по невозмущенным функциям ψ^0 :

$$\psi = \sum a_m \psi_m^0; \quad (2.50)$$

таким образом, наша задача сводится к нахождению коэффициентов a_m .

равносильно ее умножению на кинетическую энергию; операторы $p_x = (h/2\pi i)(\partial/\partial x)$, $p_y = (h/2\pi i)(\partial/\partial y)$ и $p_z = (h/2\pi i)(\partial/\partial z)$ называются операторами проекций импульса; применение их к этой же волновой функции эквивалентно умножению на соответствующую проекцию импульса. Подробнее о значении операторов в квантовой механике см. [6].

Подставив (2.50) в (2.49) и учтя (2.48), получим

$$\sum_m a_m (\mathcal{E}_m^0 + V) \psi_m^0 = \sum_m a_m \mathcal{E} \psi_m^0 \quad (2.51)$$

Умножив левую и правую части (2.51) на ψ_k^{0*} и проинтегрировав, получим

очень легко

$$(\mathcal{E} - \mathcal{E}_k^0) a_k = \sum V_{km} a_m, \quad (2.52)$$

смысл
где введено обозначение

$$V_{km} = \int \psi_k^{0*} V \psi_m^0 dv, \neq \int V \psi_k^{0*} \psi_m^0 dv \quad (2.53)$$

величина V_{km} называется матричным элементом возмущения. *)

Будем решать уравнение (2.52), в котором неизвестными являются коэффициенты a_{km} и значения энергии \mathcal{E}_m , методом итераций (последовательных приближений), т. е. будем считать в соответствии с (2.47) и (2.50), что

$$\mathcal{E}_m = \mathcal{E}_m^0 + \mathcal{E}_m^1 + \mathcal{E}_m^2 + \dots$$

и

$$a_m = a_m^0 + a_m^1 + \dots, \quad (2.54)$$

где величины \mathcal{E}_m^1 и a_m^1 того же порядка малости, что и возмущение; \mathcal{E}_m^2 и a_m^2 — величины второго порядка малости и т. д.

Чтобы из (2.46) получить поправку первого порядка к n -му уровню энергии \mathcal{E}_n , положим (в нулевом приближении) $a_n = 1$, а все остальные коэффициенты равными нулю, тогда

$$\mathcal{E}_n - \mathcal{E}_n^0 = V_n' = V_{nn} = \int \psi_n^{0*} V \psi_n^0 dv = \int V |\psi_n^0|^2 dv. \quad (2.55)$$

Как во втором

Таким образом, поправка к энергии n -го состояния равна энергии возмущения, усредненной по всему пространству в соответствии с плотностью распределения вероятности электрона в пространстве в этом состоянии: $\omega_n = |\psi_n^0|^2$. Полагая теперь $k \neq n$ и сохраняя в левой и правой частях

*) При $V = \text{const}$ (т. е. в отсутствие возмущения) интеграл (2.53) в силу ортогональности векторов ψ_k и ψ_m равен 0. Таким образом, V_{km} характеризует, насколько возмущение «перекосило» по отношению друг к другу эти два вектора, т. е. степень их неортогональности.

(2.46) члены первого порядка малости, получим

$$a_k^1 = \frac{V_{kn}}{\mathcal{E}_k^0 - \mathcal{E}_n^0}. \quad (2.56)$$

Выражение (2.49) дает более точный критерий применимости теории возмущений:

$$V_{kn} \ll \mathcal{E}_k^0 - \mathcal{E}_n^0, \quad (2.57)$$

т. е. матричные элементы возмущения должны быть много меньше, чем расстояния между соответствующими уровнями. Согласно (2.50) и (2.56)

$$\psi_m = \psi_n^0 + \sum'_m \frac{V_{mn}}{\mathcal{E}_n^{(0)} - \mathcal{E}_m^0} \psi_m^0. \quad (2.58)$$

Для того чтобы найти поправку второго порядка к энергии, сохраняем в (2.52) члены второго порядка малости; с учетом (2.49) получаем

$$\mathcal{E}_n^{(2)} a_n^0 = \sum_m V_{nm} a_m^2, \quad (2.59)$$

откуда согласно (2.56)

$$\mathcal{E}_n^{(2)} = \sum'_m \frac{(V_{mn})^2}{\mathcal{E}_n^{(0)} - \mathcal{E}_m^{(0)}}. \quad (2.60)$$

Рассмотрим теперь кратко случай, когда невозмущенное состояние имеет вырожденные собственные функции ψ_n^0 , $\psi_{n'}^0$, $\psi_{n''}^0$, ..., соответствующие одному и тому же значению энергии $\mathcal{E}_n^{(0)}$. Как мы уже упоминали, любая комбинация этих функций также будет решением этого уравнения, соответствующим тому же уровню энергии.

В этом случае действие возмущения приводит в первую очередь к двум следствиям:

- 1) снимается полностью (или частично) вырождение,
- 2) стационарным решением уравнения Шредингера становятся не любые линейные комбинации вырожденных функций $\psi_{n'}$, $\psi_{n''}$, $\psi_{n'''} \dots$, а такие, изменения которых под действием возмущения малы.

Подставляя в (2.52) последовательно n , n' , n'' и т. д. и ограничиваясь первым приближением в энергии $\mathcal{E}_n =$

*) Штрих при знаке суммы (Σ') означает, что суммирование проводится по всем m , кроме $m=n$.

— $\mathcal{E}_n^0 + \mathcal{E}_n^1$ и нулевым в коэффициентах разложения, получим

$$\mathcal{E}_n^{(n)} a_n^{(0)} = \sum V_{nn'} a_n^{(0)} \quad (2.61)$$

или

$$\sum_{n'} (V_{nn'} - \mathcal{E}^{(1)} \delta_{nn'}) a_n^{(0)} = 0. \quad (2.62)$$

Мы имеем систему однородных уравнений; условием совместимости их является равенство нулю определителя:

$$|V_{nn'} - \mathcal{E}^{(1)} \delta_{nn'}| = 0. \quad (2.63)$$

Таким образом, раскрыв (2.63), мы получаем уравнение k -й степени (где k — кратность вырождения исходного уровня) относительно $\mathcal{E}^{(1)}$, которое имеет k корней; если все корни разные, это значит, что возмущение сняло вырождение полностью, если есть среди них одинаковые, значит частично.

Подставляя эти значения энергии в (2.62), получаем значения коэффициентов $a_n^0, a_{n'}^0$ и т. д.

Нестационарная теория возмущений. Мы упоминали выше, что при наличии вырождения возмущение приводит к тому, что стационарными состояниями становятся не любые комбинации вырожденных состояний, а лишь такие, на которые возмущение действует слабо.

Если же исходное состояние системы не удовлетворяет этому требованию, то под действием возмущения начнется «перемешивание», т. е. переходы в другие состояния с той же энергией.

Если же возмущение периодически с частотой ω зависит от времени, то под действием его возможны переходы между состояниями с различной энергией, удовлетворяющие резонансному условию Бора:

$$\hbar\omega = \mathcal{E}_m - \mathcal{E}_n. \quad (2.64)$$

В обоих упомянутых выше случаях возмущение является причиной переходов; чтобы получить вероятность таких переходов, мы должны исходить из уравнения Шредингера в виде (2.34а):

$$H\psi = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t}. \quad (2.65)$$

Будем, так же, как выше, считать, что оператор Гамильтона можно разбить на две части:

$$H = H_0 + V, \quad (2.66)$$

где H_0 — оператор, не зависящий от времени, для которого стационарное уравнение Шредингера

$$H_0 \psi^0 = E_0 \psi^0 \quad (2.67)$$

имеет точные решения: $\psi^0 \dots \psi_k^0 \dots$; V — небольшая добавка, которая может зависеть от времени.

Будем искать опять-таки решение уравнения (2.65) в виде разложения по невозмущенным функциям:

$$\Psi = S a_h \Psi_h^0, \quad (2.68)$$

где символ S означает суммирование по дискретному и интегрирование по непрерывному спектру и Ψ_h^0 включает в себя временной множитель

$$\Psi_h^0 = \psi_k^0 \exp\left(-\frac{i \mathcal{E}_k}{\hbar} t\right) \quad (2.69)$$

и $a_h(t)$ — коэффициенты, зависящие от времени. Подставляя (2.68) в (2.65) и учитывая, что Ψ_h^0 являются решениями невозмущенного уравнения, получим после умножения на Ψ_m^* и интегрирования по пространству

$$\frac{i\hbar da_m}{dt} = S V_{mk}(t) dk, \quad (2.70)$$

где

$$V_{mk}(t) = \int \Psi_m^{0*} V \Psi_k^0 dv. \quad (2.71)$$

Соотношение (2.62) является точным и исходным для большого раздела квантовой механики, так называемой теории переходов. Мы же ограничимся здесь тем, что рассмотрим несколько частных случаев, которые понадобятся нам в дальнейшем.

Воспользуемся, как и выше, методами теории возмущений, т. е. представим коэффициенты $a_m(t)$ в виде разложения по порядку малости

$$a_m = a_m^0 + a_m^{(1)} + a_m^{(2)} + \dots \quad (2.72)$$

Подставляя (2.72) в (2.70), считая при этом матричные коэффициенты возмущения величинами первого по-

рядка малости и приравнивая в левой и правой частях (2.70) члены одинакового порядка малости, получим

$$\frac{da_m^{(0)}}{dt} = 0; \quad \frac{da_m^{(s+1)}}{dt} = (i\hbar)^{-1} SV_{mk} a_k^{(s)} e^{i\omega_{mk}t}, \quad (2.73)$$

где

$$\omega_{mk} = \frac{\mathcal{E}_m - \mathcal{E}_k}{\hbar} \text{ и } s = 1, 2, \dots \quad (2.74)$$

Интегрируя последовательно уравнения (2.73), можно в принципе получить решение с любой степенью точности; в подавляющем большинстве случаев оказывается достаточным первое или второе приближение. Мы здесь ограничимся рассмотрением приближения первого порядка.

Постоянное или «почти» постоянное возмущение. Первое из уравнений (2.73) показывает, что коэффициенты нулевого порядка не зависят от времени — их значения должны быть заданы начальными условиями.

Предположим, что в начальный момент система находилась в одном определенном состоянии: $a_k^0 = \delta_{km}$, если k принадлежит к дискретному спектру, или $\delta_{(k-m)}$, если к непрерывному. Интегрируя уравнения первого порядка, получим

$$a_k^1 = (i\hbar)^{-1} \int_{-\infty}^t \omega_{km} e^{i\omega_{km}t} dt. \quad (2.75)$$

Если возмущение действует в течение ограниченного промежутка времени τ , удовлетворяющего условию $\tau \gg \gg 1/\omega_{km}$, то его можно разложить в ряд Фурье; при этом соотношение (2.75) показывает, что коэффициенты $a_k^1(t)$ при $k = m$ будут пропорциональны компоненте разложения ряда Фурье, для которой выполняется условие Бора,*), остальные будут быстро осциллировать и в среднем по времени дадут величину, близкую к нулю.

Выражение (2.75) легко интегрируется, когда возмущение в течение этого времени постоянно; в этом случае получаем

$$a_k^1(t) = -\frac{V_{km}}{\hbar} \frac{e^{i\omega_{km}\tau} - 1}{\omega_{km}^2} \quad \text{при } t > \tau. \quad (2.76)$$

*) При этом, если нулевая гармоника в ряду Фурье (т. е. постоянная составляющая возмущения) $V^0 \neq 0$, то главный максимум будет соответствовать изоэнергетическим переходам (см. ниже).

Вероятность перехода ω_{km} из m -го начального состояния за время действия возмущения (t) в конечное k -е состояние будет пропорциональна $|a_k^1|^2$, таким образом, согласно (2.76) получаем

$$\omega_{mk} = \frac{4 (V_{km})^2 \sin^2 (\omega_{km} \tau / 2)}{\hbar^2 \omega_{km}^2}. \quad (2.77)$$

Как мы уже упоминали, главный максимум зависимости функции (2.69) от ω_{km} соответствует $\omega_{km} = 0$; высота его пропорциональна τ^2 , а его полная площадь — τ . Резонанс может быть соблюден не точно, если либо начальное, либо конечное состояние принадлежит к непрерывному спектру *). Таким образом, в этом случае вероятность перехода пропорциональна времени действия возмущения и мы можем вычислить вероятность перехода в единицу времени. Полагая для определенности, что конечное состояние размыто, причем характеризуется плотностью состояний $\rho(k)$, получим для вероятности перехода за одну секунду [поделив (2.77) на τ и проинтегрировав в пределах первого максимума]

$$\omega = t^{-1} \int |a_k^1(t)|^2 \rho(k) d\mathcal{E}_k. \quad (2.78)$$

Если $\rho(k)$ является слабо меняющейся функцией, то оно тоже может быть вынесено из-под интеграла и окончательно получаем

$$\omega = \frac{2\pi}{\hbar} \rho(k) |V_{km}|^2. \quad (2.79)$$

вер-ть перехода в ед. времени.

Гармоническое возмущение. Предположим, что возмущение также действует в течение ограниченного промежутка времени τ , но подчиняется гармоническому закону $V(t) = V_0 \sin \omega t$; тогда согласно (2.76) *можно это сделать*

$$a_k^1(t) = \frac{V_{km}^0}{2i\hbar} \left[\frac{e^{i(\omega_{km} + \omega)t} - 1}{\omega_{km} + \omega} - \frac{e^{i(\omega_{km} - \omega)t} - 1}{\omega_{km} - \omega} \right]. \quad (2.80)$$

Выражение (2.80) показывает, что $a_k^1(t)$ будет достигать больших значений (даже при том условии, что V_{km} — маленькая величина), если знаменатель одного из выраже-

*) То, что ширина максимума должна быть обратно пропорциональна τ , следует также из принципа неопределенности $\Delta \mathcal{E} \tau \geq \hbar$. Нетрудно убедиться, что полученные соотношения удовлетворяют этому условию.

ний в скобках близок к нулю. Таким образом, в этом случае условие $\mathcal{E}_k = \mathcal{E}_m$, полученное для постоянного возмущения, заменяется условием Бора:

$$\mathcal{E}_k \approx \mathcal{E}_m \pm h\omega, \quad (2.81)$$

где знак плюс соответствует поглощению кванта энергии, а знак минус — вынужденному (стимулированному) испусканию.

Впервые на возможность испускания лучистой энергии под влиянием поля указал Эйнштейн. Рассмотрев равновесие атомов твердого тела с излучением черного тела Эйнштейн показал также, что вероятность такого индуцированного излучения должна быть равна вероятности поглощения, связанного с переходами между теми же уровнями. На индуцированном излучении основано действие генераторов когерентного излучения (см. гл. 9).

Уравнение Шредингера для системы частиц. Выше мы написали уравнение Шредингера для одной частицы, находящейся в стационарных (2.34) и в нестационарных условиях (2.39). Эти уравнения легко написать (но несоизмеримо трудней решить) для системы частиц. В этом случае оператор кинетической энергии частицы $T = -\hbar^2 \Delta / 2\pi m$ (где Δ — оператор Лапласа, $\Delta = \partial^2 / \partial x^2 + \partial^2 / \partial y^2 + \partial^2 / \partial z^2$) должен быть заменен оператором кинетической энергии системы частиц:

$$T = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_i} \Delta_i = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_i} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right), \quad (2.82)$$

где суммирование производится по всем частицам и вместо потенциальной энергии одной частицы в (2.34) должна быть подставлена потенциальная энергия всей системы частиц. Таким образом, и (2.38), и (2.34а) внешне сохраняют тот же вид:

$$H\Psi = \mathcal{E}\Psi \quad (2.83)$$

и

$$H\Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}, \quad (2.84)$$

но со следующими существенными отличиями. В данном случае H — оператор Гамильтона системы:

$$H = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_i} \Delta_i + U,$$

где U — потенциальная энергия всей системы;

\mathcal{E} — полная энергия системы и

Ψ — волновая функция координат всех частиц;

$\Psi = \Psi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, \dots)$.

В том случае, когда потенциальную энергию системы можно представить в виде суммы потенциальных энергий отдельных частиц:

$$U = \sum U_i, \quad (2.85)$$

т. е. когда частицы не взаимодействуют друг с другом или их взаимодействием в первом приближении можно пренебречь, или взаимодействие можно учесть приближенно введением эквивалентного (самосогласованного) поля (см. гл. 4), уравнение (2.83) может быть удовлетворено простым решением Ψ , представляющим произведение волновых функций отдельных частиц:

$$\Psi = \prod_i \psi_i(x_i, y_i, z_i), \quad (2.86)$$

при этом уравнение (2.83) распадается на i независимых уравнений для каждой отдельной частицы.

ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

Ионная связь. Мы уже упоминали в предыдущей главе, что энергетически наиболее устойчивыми являются электронные структуры благородных газов, и атомы, вступая в химическое взаимодействие, стремятся приблизить свою структуру к ближайшему благородному газу. Поэтому атомы элементов, стоящих в левой части таблицы Менделеева, стремятся отдать свои «лишние» (по сравнению с ближайшим благородным газом) электроны, а атомы, стоящие в правой части таблицы, — дополнить число электронов до ближайшего благородного газа. В результате этого образуются положительно и отрицательно заряженные ионы, имеющие замкнутые электронные оболочки и связанные друг с другом кулоновскими силами.

Можно сказать, что если каждому атому, входящему в соединение, можно приписать вполне определенную структуру, не зависящую от наличия других атомов и при этом атомы имеют отличный от нуля электрический заряд и электростатические силы дают основной вклад в энергию образования соединения, то мы имеем дело с ионной связью.

Ковалентная связь. Вторым способом, которым атом может, вступая в соединение, приблизить свою электронную структуру к структуре благородного газа,— это спаривание электронных орбит с соседними. Так, например, каждый атом углерода в кристалле алмаза находится в центре тетраэдра, в вершинах которого находятся такие же атомы; спаривая свои четыре электрона с четырьмя соседними, каждый атом дополняет число своих электронов до восьми и таким образом образует оболочку, в известном смысле подобную атому гелия. При этом коренное отличие заключается в том, что эту структуру ни в какой мере нельзя считать замкнутой и не зависящей от соседей: все атомы переплетаются здесь в одну гигантскую молекулу.

Металлическая связь обычно образуется в тех случаях, когда число валентных электронов настолько мало, что ни при какой координации (даже самой плотной упаковке) не могут образоваться замкнутые оболочки. В этом случае атомы, как правило, стремятся обеспечить себе наибольшее число соседей в первой и второй координационных зонах.

Здесь следует заметить, что между ковалентными и ионными соединениями и ковалентными соединениями и металлами не существует резкой границы. Действительно, представим себе, что один из атомов, образующих бинарное соединение, отдал второму некоторое количество электронов и таким образом образовалась ионная молекула. Но при этом электронная оболочка отрицательного иона будет деформироваться под действием поля положительного иона и центр тяжести ее (оболочки) будет смещаться по направлению к последнему. Если при этом поляризуемость отрицательного иона велика и его оболочка деформируется настолько, что захватит положительный ион, связь уже будет носить частично ковалентный характер. Точно так же ковалентная связь в большинстве случаев бывает частично ионной по следующим причинам:

1) если у одного из элементов, образующих ковалентное соединение, электронное сродство больше, то центр тяжести электронного заряда будет смещен по направлению к этому элементу и поэтому связь приобретает частично ионный характер;

2) если для образования ковалентных связей один из атомов передал некоторое число электронов второму *).

Наконец, даже если связываются два совершенно одинаковых атома (например, в молекуле водорода H_2), то всегда возникает вопрос, какая связь энергетически выгодней: ковалентная, когда оба электрона движутся по орбите, охватывающей оба атома, или ионная, когда оба электрона находятся вместе на одном из атомов (попеременно), а второй атом (положительный ион) притягивается кулоновскими силами. Если энергии этих состояний, ковалентного и ионного, сравнимы, то даже в этом случае связь будет носить частично ионный характер.

Чем тяжелее атомы, образующие ковалентный кристалл, тем меньше их потенциал ионизации и больше поляризуемость и тем менее направленный, более размытый характер носят ковалентные связи. Можно сказать, что при переходе к более тяжелым атомам происходит «металлизация» ковалентных связей.

В металлах валентные электроны коллективизируются и получают возможность перемещаться свободно по всему кристаллу, но и в этом случае свободные электроны также не распределены совершенно равномерно по всему объему, а движутся преимущественно по «мостикам», соединяющим соседние атомы, и с этой точки зрения между металлической и двумя упомянутыми выше типами связи также нет резкой грани.

Однако коренное отличие металлов заключается в том, что в этом случае мы имеем дело с нецеликом заполненными оболочками-мостиками; поэтому электроны могут беспрепятственно перескакивать с одного мостика на другой под действием электрического поля, чем, грубо говоря, и обусловлена металлическая проводимость. Незаполненностью орбит в металлах и размытостью связей обусловлены и другие их особенности — большие координационные числа, механические, оптические и другие свойства.

Дисперсионные силы связи. Наряду с рассмотренными выше типами кристаллов и характером связей существует ряд кристаллов, построенных из замкнутых нейтральных молекул; внутримолекулярные силы в них носят в большинстве случаев ковалентный характер (сюда, в частно-

*) Такую связь иногда химики называют донорно-акцепторной или координационной.

сти, относятся кристаллы благородных газов, азота и кислорода, построенные соответственно из молекул N_2 и O_2 , кристаллы органических веществ и др.), но иногда и частично ионный (NO , HCl и др.). В силу замкнутости и нейтральности таких молекул ковалентное и ионное взаимодействие между ними отсутствует, и здесь на первый план выступает более слабое дипольное взаимодействие. При этом следует различать два случая: а) взаимодействие полярных молекул с готовыми диполями (так называемое ориентационное взаимодействие) и б) взаимодействие симметричных молекул, в которых дипольные моменты возникают за счет взаимной поляризации (силы Ван-дер-Ваальса). Энергия взаимодействия готовых диполей убывает как куб расстояния, ван-дер-ваальсова убывает пропорционально шестой степени. Таким образом, первый тип связи является более дальнедействующим.

На первый взгляд может показаться, что первый тип связи (ориентационный) является более прочным, однако это не так. Объясняется это большой зависимостью координационного взаимодействия от направления: полярные молекулы, помещенные в решетку, не могут быть все «благоприятно» ориентированы по отношению друг к другу. Взаимная же поляризация может носить, во-первых, синхронный во времени, а во-вторых, более сложный (мультипольный) характер и быть одновременно благоприятной (с точки зрения минимума свободной энергии) для большого числа молекул, находящихся в сфере взаимного влияния.

Дипольное взаимодействие по сравнению с упомянутыми выше является более слабым; однако нетрудно убедиться, что между ними и другими типами связи также нет резкой грани; его частично ионный характер очевиден. С другой стороны, можно представить, как взаимная поляризация молекул по мере своего усиления переходит в ковалентную связь.

Следует также отметить, что точный подсчет энергии связи и ионных и ковалентных кристаллов требует учета дополнительной энергии, возникающей за счет поляриционного (ван-дер-ваальсового) взаимодействия.

Характер связи в молекуле и кристалле определяется, в первую очередь, отношением элементов, из которых они (т. е. молекулы и кристаллы) построены, к электронам, т. е. потенциалом ионизации и электронным средством.

Качественные соображения и расчет в соответствии с опытом показывают, что металлическую связь образуют элементы с небольшим потенциалом ионизации. Ионная связь образуется, когда в соединение вступают элементы, один из которых имеет большое электронное сродство, а другой — низкий потенциал ионизации; ковалентную связь образуют элементы с достаточно большим и не слишком отличающимся друг от друга электронным сродством.

Наконец, ван-дер-ваальсовы кристаллы образуют очень прочные молекулы и атомы благородных газов. Различным типам связи соответствует также различная координация атомов и в соответствии с этим различные типы структуры кристаллов. В валентных кристаллах электроны распределены между соседними атомами на валентных связях. Число связей, которое может образовываться в кристалле, определяется правилом

$$N = 8 - \bar{n}, \quad (2.87)$$

где \bar{n} — среднее число валентных электронов на атом.

Таким образом, в то время как в металлах, ионных и ван-дер-ваальсовых кристаллах преобладают структуры, обеспечивающие большое число ближайших соседей, координационное число в валентных кристаллах должно определяться формулой (2.87). Для теллура и селена это число (N) равно 2, для висмута и сурьмы — 3, для элементов четвертой группы и соединений типа $A^{III}B^V$ $n = N = 4$, что в точности соответствует структуре кристаллов этих элементов и соединений.

2.2. ГЕОМЕТРИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ

ПРЕОБРАЗОВАНИЯ АСИММЕТРИИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

Понятие о симметрии вытекает из обобщения понятия о движении твердого тела (или фигуры). Определим движение тела как такую операцию, при которой расстояния между любыми двумя точками твердого тела остаются неизменными. При таком определении движения в него входят *обычные физические перемещения*:

— повороты вокруг точки и оси;

— трансляции, т. е. поступательное перемещение, при котором все точки тела описывают одинаковые траектории;