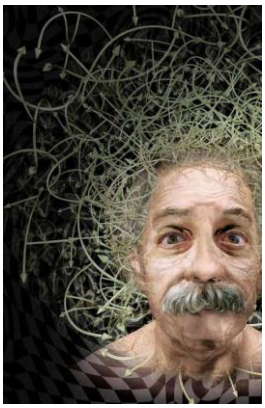
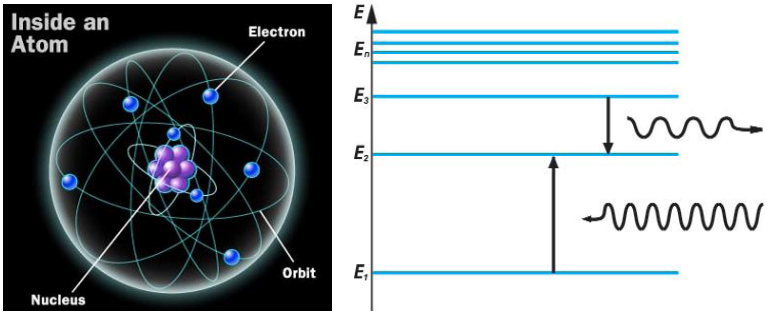


Тема 3. Законы квантового мира

Содержание темы: Квантово-волновой дуализм; Постулаты Планка и Гайзенберга; Уравнения деБройля; Описание движения свободной частицы; Волновая функция; Уравнение Шрёдингера, Орбиталь; Золотое правило Ферми; Прохождение частиц через потенциальный барьер.

Энергетические уровни электронов в атомах



Энергетическим спектром называется набор разрешённых значений энергии, которые могут иметь электроны в рассматриваемой системе.

В свободных атомах электроны располагаются на отдельных энергетических уровнях – это так называемый **дискретный спектр**.

Немного истории

Первые научные воззрения на природу света принадлежат великим учёным XVII века – Ньютону и Гюйгенсу. Они придерживались противоположных взглядов: Ньютон считал, что свет представляет собой поток частиц (корпускул). Гюйгенс полагал, что свет – это волновой процесс. По Ньютону получалось, что чем больше оптическая плотность среды, тем больше в ней скорость распространения света, по Гюйгенсу – наоборот. Сначала “победила” теория Ньютона, чей непререкаемый авторитет попросту “задавил” идеи Гюйгенса. Но в начале XIX века Огюст Френель представил свою работу по интерференции и дифракции света, и доказал, что свет представляет собой волновой процесс. Затем в конце XIX века теория теплового излучения, разработанная Рэлеем и Джинсом, показала, что все тела должны излучать очень большую энергию в виде электромагнитных волн с очень высокой частотой и каждое тело, потеряв всю свою энергию, быстро бы замерзало до отрицательных

температур. Лишь в 1900м году разрешить это противоречие сумел не мецкий учёный Макс Планк, выдвинув гипотезу квантов света.

Суть **гипотезы Планка**: атомы вещества могут испускать и поглощать свет, но не непрерывно, а в виде отдельных порций (квантов или фотонов). Причём энергия отдельного кванта пропорциональна частоте световой волны:

$$E = h \cdot \nu$$

где E – энергия кванта света, называемого также фотоном;

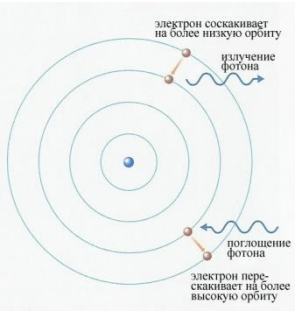
ν – его частота; h – постоянная Планка

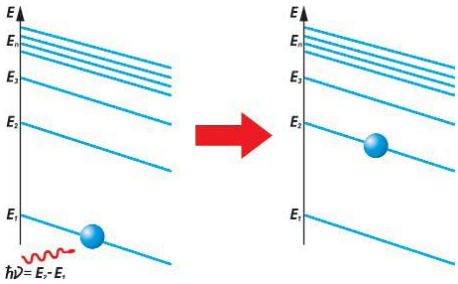
Постоянная Планка :

$h = 4{,}14 \cdot 10^{-15}$ Эв·с $= 4{,}14 \cdot 10^{-15} \cdot 1{,}6 \cdot 10^{-19}$ Дж·с $= 6{,}624 \cdot 10^{-34}$ Дж·с

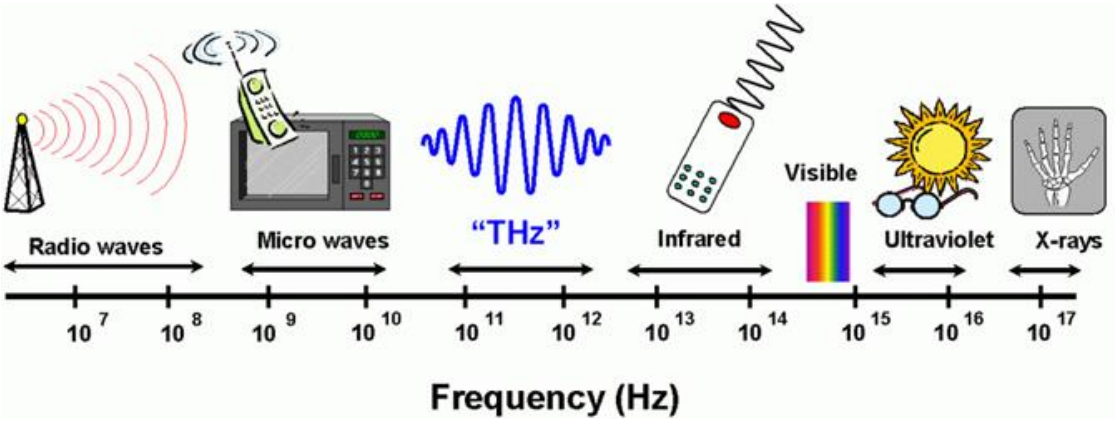
$\hbar = h/2\pi$ – постоянная Планка с чертой

$\hbar = 6{,}58 \cdot 10^{-16}$ Эв·с $= 1{,}054 \cdot 10^{-34}$ Дж·с





Таким образом, энергетическое расстояние между уровнями, между которыми прыгает электрон, определяет энергию излучённого им кванта (фотона), а энергия определяет частоту с которой будет колебаться в пространстве соответствующая электромагнитная волна.



Корпускулярно-волновой дуализм

Итак, принципиальное свойство света – его двойственная природа (т.н. корпускулярно-волновой дуализм). С одной стороны, свет – это совокупность электромагнитных волн разной частоты, с другой – это поток частиц (квантов, фотонов). Чтобы увидеть ту или другую сторону природы света, нужно поставить соответствующие опыты. Например, если мы поставим опыты по интерференции или дифракции света, то убедимся, что свет – это волновой процесс. Если же поэкспериментируем с фотоэффектом, то убедимся, что свет – это поток фотонов.

В 1923 г. Луи де Бройль выдвинул гениальную гипотезу об **универсальности корпускулярно-волнового дуализма для всех форм материи**: каждая микрочастица электрон, нейтрон и даже фотон имеет некий внутренний периодический процесс, так что квантовые (корпускулярные) свойства частиц обусловлены тем, что энергия, импульс и масса при их излучении веществом локализованы, а волновые свойства проявляются в их статистических закономерностях распределения в пространстве.

Энергия и импульс частицы связаны с частотой и длиной соответствующей волны **уравнениями де Бройля**:

$$\varepsilon = h\nu = \hbar\omega = \frac{hc}{\lambda} \qquad \varepsilon = \hbar\omega$$

$$p = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda} = \hbar k \qquad p = \hbar k$$

Длина волны де Бройля λ обратно пропорциональна импульсу частицы p.

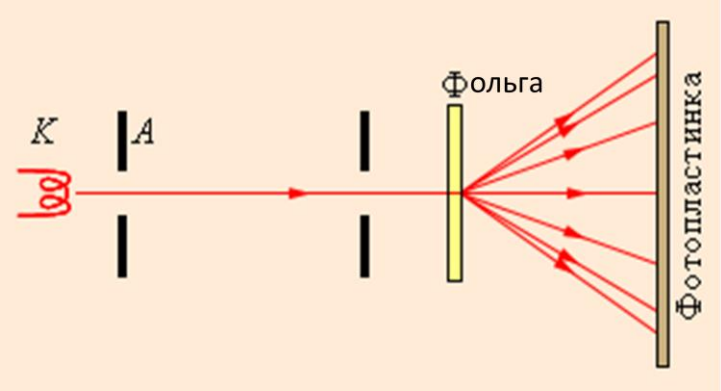
$$\lambda = \frac{2\pi\hbar}{p}$$

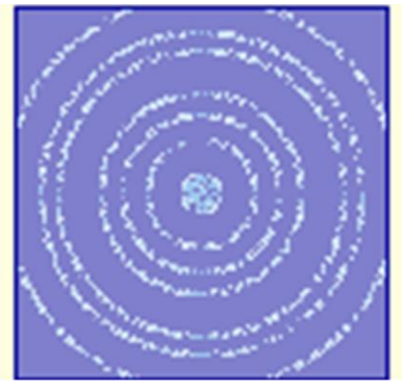
Фактически это означает, что для больших тяжёлых частиц длина волны очень мала (потому что импульс mv велик), и волновые свойства таких частиц заметить практически невозможно.

С другой стороны, поведение микрочастиц нельзя описывать классическими законами, если характерные размеры взаимодействующей с ней системы порядка **длины волны де Бройля λ.**

В 1927 г. Томсон и Джозеф Дэвиссон подтвердили гипотезу Де-Бройля Экспериментально показав диффракцию электронов! При том, что дискретность электронного заряда до сих пор указывала на их корпускулярную природу.

Дифракция - отклонение от законов геометрической оптики:

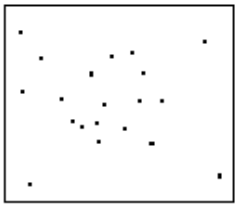




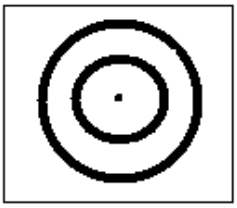
В качестве источника свободных электронов использовали раскалённую нить, помещённую в вакуумную камеру. Полученный направленный пучок быстрых электронов рассеивали на кристалле.

При этом оказалось, что для отдельной частицы нельзя указать, в какую именно точку экрана она попадёт, можно лишь говорить о вероятности её попадания в ту или иную точку!

стреляем по одной частице:



со временем получем мохнатые круги:



Открытие волновых свойств у микрочастиц показало, что такие формы материи, как поле (непрерывное) и вещество (дискретное), которые с точки зрения классической физики, считались качественно отличающимися, в определённых условиях могут проявлять свойства, присущие и той и другой форме. Это говорит о единстве этих форм материи. Полное описание их свойств возможно только на основе противоположных, но дополняющих друг друга представлений.

В 1999 году исследователи из Университета Вены продемонстрировали применимость корпускулярно-волнового дуализма к молекулам фуллеренов (молекулы C_{60}!).

Принцип дополнительности

В 1927 году Нильс Бор сформулировал **принцип дополнительности**, согласно которому невозможно точно измерить одну физическую величину микрообъекта без потери информации о величине, дополнительной к ней.

Суть этого закона описывается **соотношением неопределённостей Гейзенберга**:

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2} \qquad \Delta E \cdot \Delta t \geq \frac{\hbar}{2}$$

Если Δx – неопределённость координаты частицы, а Δp – неопределённость проекции импульса частицы p на ось x, то произведение этих неопределённостей должно быть не меньше постоянной. То есть для частиц невозможно одновременно указать с заданной точностью координату *x* и проекцию импульса на соответствующую ось p_x, а также энергию *E* и момент времени *t*, в который она была у частицы.

$$\left.\begin{cases} x \quad и \quad p_x \\ y \quad и \quad p_y \\ z \quad и \quad p_z \\ E \quad и \quad t \end{cases}\right\} - \begin{matrix} канонически \\ сопряжённые \\ величины \end{matrix}$$

Иными словами, невозможно устранить взаимодействие частиц с измерительными приборами! Это в корне нарушает "объективные" принципы классической физики. В итоге возникает парадокс: наблюдаемые события повинуются закону случая. Например, с точки зрения квантовой теории нет никакой причины, по которой распалось именно то ядро, которое распалось. Оно распалось просто так, спонтанно. Теория может предсказать лишь вероятность распада конкретных ядер.

Согласно тем же законам квантового мира невозможно указать и точное расположение электрона в атоме – он как бы “размазан” вокруг положительно заряженного ядра. Тем не менее, мы можем утверждать, что с определённой долей вероятности данный электрон находится на той или иной орбите. То есть описание состояния объектов микромира носит чисто вероятностный характер. Понятие **траектории** частиц при этом теряет смысл и возникают их **состояния**.

Волновая функция

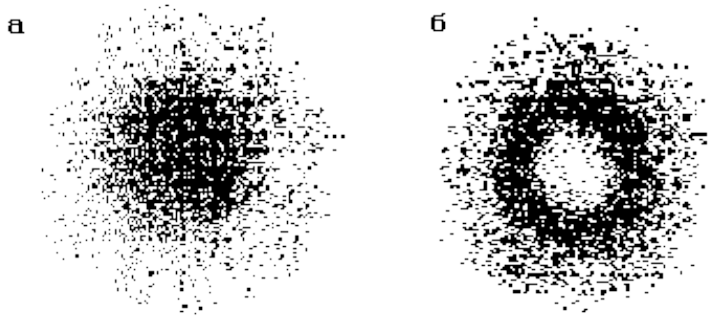


Рис 6.6. Электронное облако как набор моментальных "фотографий" электрона: а - вид со стороны; б - вид в сечении

Геометрическое представление атомной орбитали – область пространства, ограниченная поверхностью с одинаковой плотностью вероятности, так что внутри неё вероятность нахождения электрона лежит в диапазоне 0,9 ÷ 0,99.

В 1926 г. Шрёдингер сказал, что каждой частице соответствует комплексная **волновая функция** Ψ, которая обладает свойствами классической волны и ОПИСЫВАЕТ СОСТОЯНИЕ ЧАСТИЦЫ. В частности, вероятность dP того, что частица находится в объёме dV, выражается через квадрат модуля этой функции:

$$\left|\psi(\vec{r},t)\right|^2 = dP/dV$$

с условием нормировки: $\int_{\Omega} |\psi|^2 dV = 1$

Зная эту функцию, можно рассчитать вероятность нахождения частицы в любой области (V_0), а это и будет вероятность взаимодействовать с ней в этой области, то есть, в сущности, задаст её «густоту»:

$$P_{V_0} = \int_{V_0} |\psi|^2 dV$$

Волновой цуг

Свободному электрону с фиксированными значениями энергии E и импульса p Де Бройль приписал функцию плоской монохроматической волны:

$$\psi(x,t) = \psi_0 \cdot e^{(i/\hbar)(\vec{p}\cdot\vec{r} - E\cdot t)} = \psi_0 \cdot e^{i(\omega\cdot t - \vec{k}\cdot\vec{r})}$$

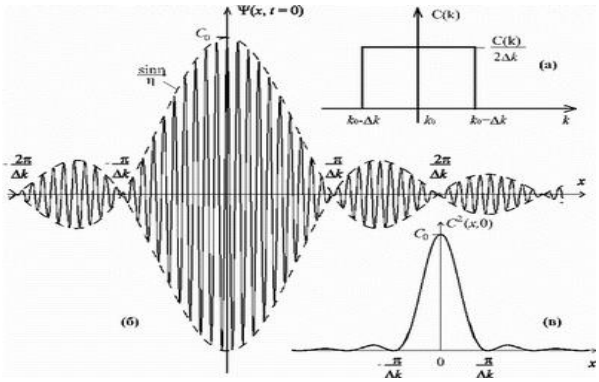
С фазовой скоростью $\upsilon_{ф} = \dfrac{\omega}{k}$ и полной энергией $E = m_0c^2 + \dfrac{(\hbar k)^2}{2m_0} = \hbar\omega$

Эта волна отображает "распределение фаз" $\phi(t, r)$ некоего вероятностного периодического процесса в пространстве. Амплитуда же её Ψ_0 имеет непосредственно статистическую интерпретацию - густота электрона в пространстве.

Из-за того, что одна монохроматическая волна не может охарактеризовать движение частицы, поэтому используют **волновой пакет** – суперпозицию монохроматических волн, которые мало отличаются друг от друга по длине волны λ, частоте ω и направлению (та самая неопределённость по импульсу - волновому вектору k):

$$\psi(x,t) = \int_{k_o-\Delta k}^{k_o+\Delta k} C(k) e^{i(\omega t - kx)} dk \qquad 2\Delta k << k_o$$

Для свободного электрона (или фотона) этот подход даёт картину распределения частицы в пространстве в виде так называемого **волнового цуга**:



Амплитудный максимум этого цуа движется с **групповой скоростью**, $\upsilon_{гр} = \dfrac{d\omega}{dk}$ которая, которая у свободного электрона равна фазовой.

За размер частицы Δx берут расстояние м/у двумя первыми максимумами функции $C^2(x)$ на графике (см. выше). Неопределённость её положения в этом участке удовлетворяет принципу неопределённости Гайзенберга.

Уравнение Шрёдингера

Предположение "волнообразности" электрона позволило Шрёдингеру написать волновое **уравнение Шрёдингера**, которое в квантовой механике играет такую же роль, как второй закон Ньютона в классической:

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

где V(r, t) - потенциал поля, воздействующего на частицу, а H - оператор Гамильтона.

Для электронов в атоме используют одноэлектронное **приближение Хартри-Фока**: считается что электрон движется в едином самосогласованном поле $V(r, t)$, создаваемым ядром атома и всеми остальными электронами.

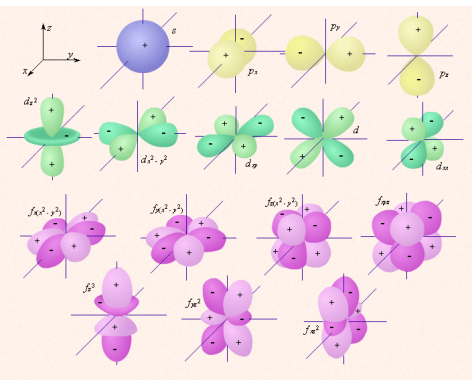
Решение этого уравнения для электронов в атоме даёт конкретные **функции-состояния** называемые **атомными орбиталями**: $\Psi_{n,\,l,\,m}$.

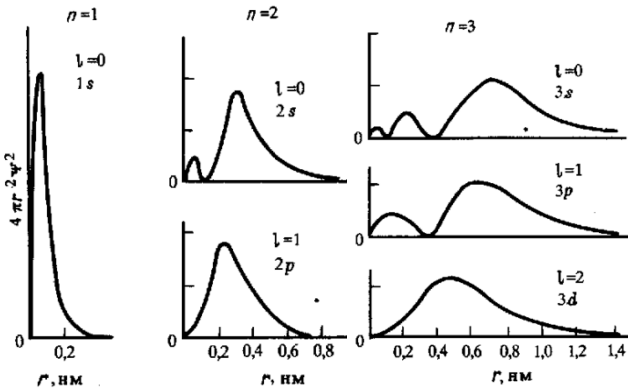
Собственные числа этих собственных функций (n, l, m) называются **квантовыми числами**.

Геометрическое представление атомной орбитали – область пространства, ограниченная поверхностью с одинаковой плотностью вероятности, так что внутри неё вероятность нахождения электрона (интеграл квадрата волновой функции $\Psi_{n,\,l,\,m}$ по объёму этой области) лежит в диапазоне 0,9 ÷ 0,99.

Электронная оболочка - совокупность орбиталей с одинаковым квантовым n.

Формы различных орбиталей и **радиальное распределение** электронной плотности:

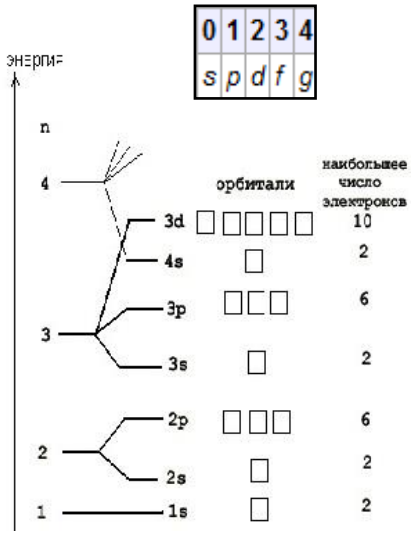




Квантовые числа

Главное квантовое число n = 1,2,3, … определяет энергетический уровень:

$$E = -\frac{me^4}{n^2\hbar^2} \propto -\frac{1}{n^2}$$



Орбитальное квантовое число l = 0,1, …,(n-1)

определяет величину момента импульса $\boldsymbol{L} = \boldsymbol{r} \times \boldsymbol{p}$:

$$L = \hbar\sqrt{l(l+1)}$$

Магнитное квантовое число m_l = -l … 0 … l

определяет проекцию момента импульса M_z

на направление магнитного поля H ,

если таковое возникнет.

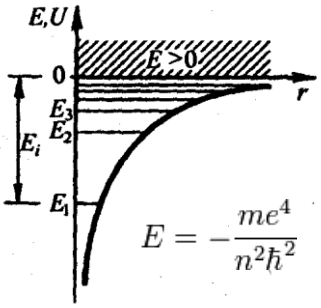
$$M_z = \hbar m_l$$

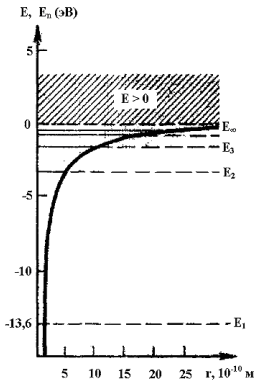
Принцип Паули :

Два и более электрона не могут одновременно находиться в одном и том же квантовом состоянии, т.е. иметь одинаковые квантовые числа. Поэтому на каждой орбитали атома может быть не более двух электронов, отличающихся значением спина s.

Заполнение же орбиталей с одинаковым n (внутри одного уровня) описывает правило Клечковского, а с одинаковыми n и l (внутри подуровня) - правило Хунда.

Для того, чтобы вырвать электрон из атома и сделать энергию его свободного движения хотя бы равной 0, надо дать положительную энергию, поэтому энегрия электрона в атоме считается величиной отрицательной ($E_n < 0$) !





Золотое правило Ферми

Золотое правило Ферми позволяет, используя временну́ю теорию возмущений, вычислить вероятность перехода между двумя состояниями квантовой системы:

$$W_{i\to f} = \frac{2\pi}{\hbar}\left|\langle f|H'|i\rangle\right|^2 \rho$$

где W - вероятность перехода системы (электрона) из состояния *i* в состояние *f*, ρ - плотность конечных состояний *f*, <*f*|*H'*|*i*> - матричный элемент возмущения Гамильтониана *H* между конечным и начальным состояниями.

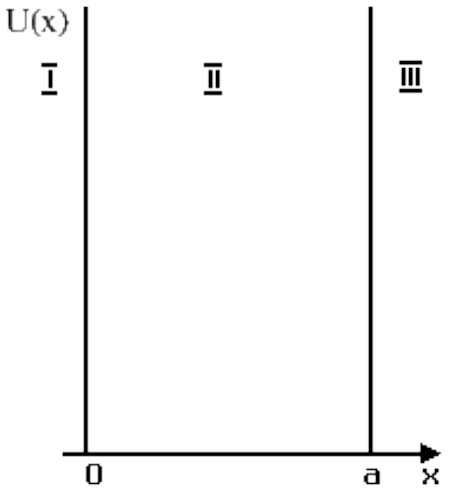
Причём вероятность перехода в единицу времени (например, скорость распада) обратно пропорциональна времени жизни электрона в состоянии *τ*:

$$W_{i\to f} = 1/\tau.$$

Электрон в потенциальной яме и с потенциальным барьером

В наноэлектронных структурах очень часто встречается случай движения электрона между двумя потенциальными барьерами. Такая структура называется потенциальной ямой.

1. яма с бесконечно высокими стенками



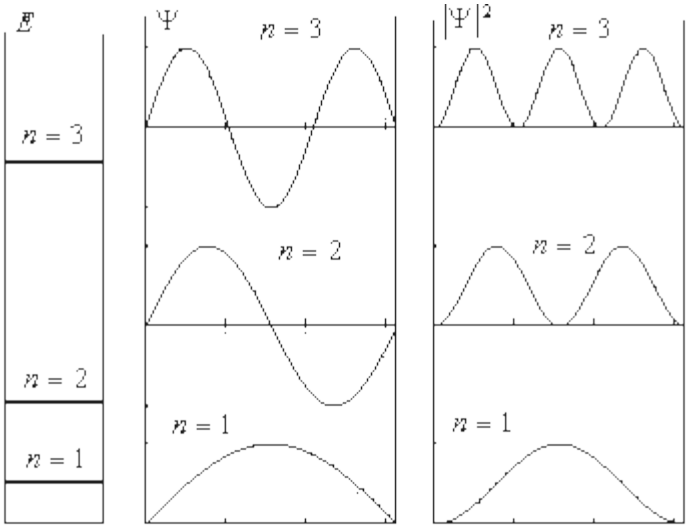
$$\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\Psi}{dx^2} + E\Psi = 0$$

$$\Psi'' + \beta^2\Psi = 0$$

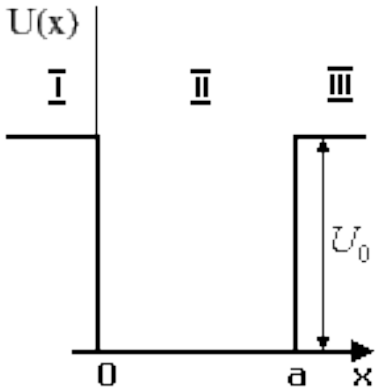
$$\Psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}}\sin\left(\pi\frac{x}{a}n\right)$$

$$E = \frac{h^2}{8ma^2}n^2, \quad n = 1, 2, \ldots$$

Вне бесконечной потенциальной ямы Ψ = 0, внутри – стационарные состояния Ψ_n(x) с дискретной энергией E_n и неоднородной плотностью вероятности $|\Psi(x)|^2$.



2. **яма со стенками конечной высоты**



$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{2m(E-U_0)}{\hbar^2}\Psi = 0$$

область II :

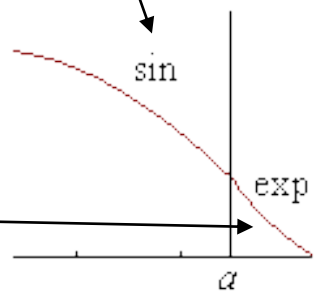
$$\Psi'' + \beta^2\Psi = 0$$

$$\Psi_2(x) = A_2 e^{-i\beta x} + B_2 e^{i\beta x}$$

области I и III :

$$\Psi'' - k^2\Psi = 0,$$

$$\Psi_3(x) \sim \exp\left(-\frac{\sqrt{2m(U_0-E}}{\hbar}x\right)$$

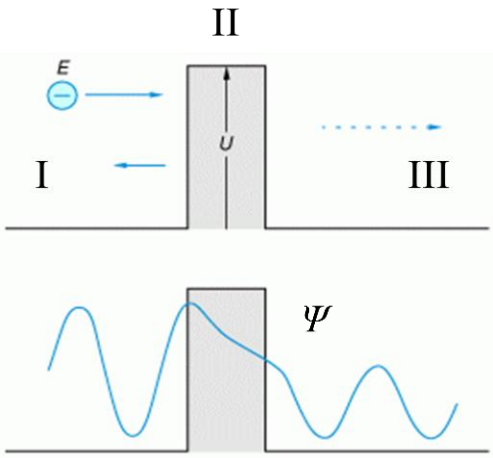


Длина падения величины Ψ в е раз - глубина экстинкции электрона под стенку барьера:

$$l = \frac{\hbar}{\sqrt{2m(U_0-E)}}$$

3. Встреча с потенциальным барьером

Туннéльный эффект – преодоление частицей потенциального барьера без энергетических затрат, когда её полная энергия меньше высоты барьера!



$$\psi_I = A_1 \exp(ikx) + B_1 \exp(-ikx)$$

$$\psi_{II} = A_2 \exp(-\chi x) + B_2 \exp(\chi x)$$

$$\psi_{III} = A_3 \exp(ik(x-a)) + B_3 \exp(-ik(x-a))$$

Коэффициент прозрачности барьера *D* – отношение плотности потока прошедших частиц J_{III} к плотности потока упавших J_I :

$$\boxed{D = \frac{|j_{III}|}{|j_I|}}$$

$$j = \frac{i\hbar}{2m}\left(\frac{\partial\psi^*}{\partial x}\psi - \frac{\partial\psi}{\partial x}\psi^*\right) \qquad D = \frac{|A_3|^2}{|A_1|^2} \quad \Rightarrow \quad D \cong D_0 \exp\left(-\frac{2a\sqrt{2m(U_0 - E)}}{\hbar}\right)$$

Для барьера произвольной формы:

$$D \cong D_0 \exp\left(-\frac{2}{\hbar}\int_{x1}^{x2} \sqrt{2m(U(x) - E)}\,\mathrm{d}x\right)$$

Заключение

Использование законов квантовой механики позволяет адекватно описывать энергетическое строение электронных состояний в материалах: понимать их электрические и оптические свойства, конструировать многослойные системы с заданными свойствами, а также производить подбор материалов с нужными параметрами.

Басня про Людей:

Когда-то давно один старик открыл своему внуку жизненную истину:

— В каждом человеке идёт борьба, очень похожая на борьбу двух волков. Один волк представляет зло: зависть, ревность, сожаление, эгоизм, амбиции, ложь. Другой волк представляет добро: мир, любовь, надежду, истину, доброту и верность.

Внук, тронутый до глубины души словами деда, задумался, а потом спросил:

— А какой волк в конце побеждает?

Старик улыбнулся и ответил:

— Всегда побеждает тот волк, которого ты кормишь.

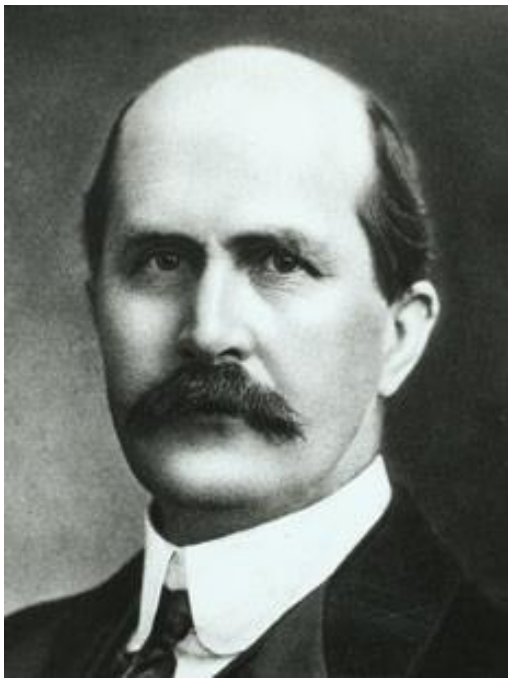
Генрих Рудольф Герц - доказал существование электромагнитных волн

Heinrich Rudolf Hertz

Столетов Александр Григорьевич - создал первую физическую лабораторию при Московском университете

Сэр Уильям Генри Брэгг

Sir William Henry Bragg



Нобелевская премия по физике (1915 г.)

Георгий Викторович Вульф - диффракция Вульфа-Брегга

Член-корреспондент РАН (1921 г.)

Луи де Бройль - Открыл корпускулярно-волновой дуализма всех форм материи

Louis Victor Pierre Raymond duc de Broglie (7-й герцог Брольи)

Вернер Гейзенберг - Вывел соотношение неопределённостей

Werner Karl Heisenberg (Нобелевская премия по физике 1932 г.)

Эрвин Шрёдингер - ввёл волновую функцию и уравнение для её нахождения

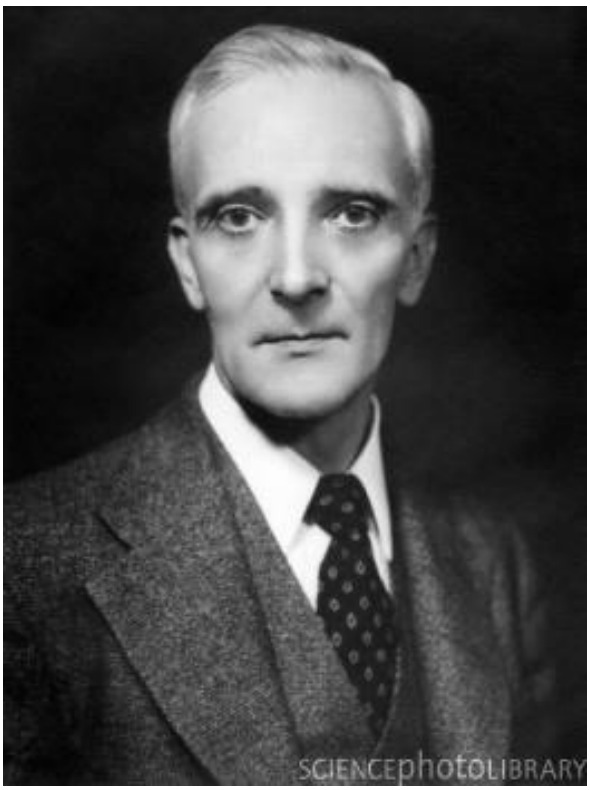
Erwin Schrödinger (Нобелевская премия по физике 1933 г.)

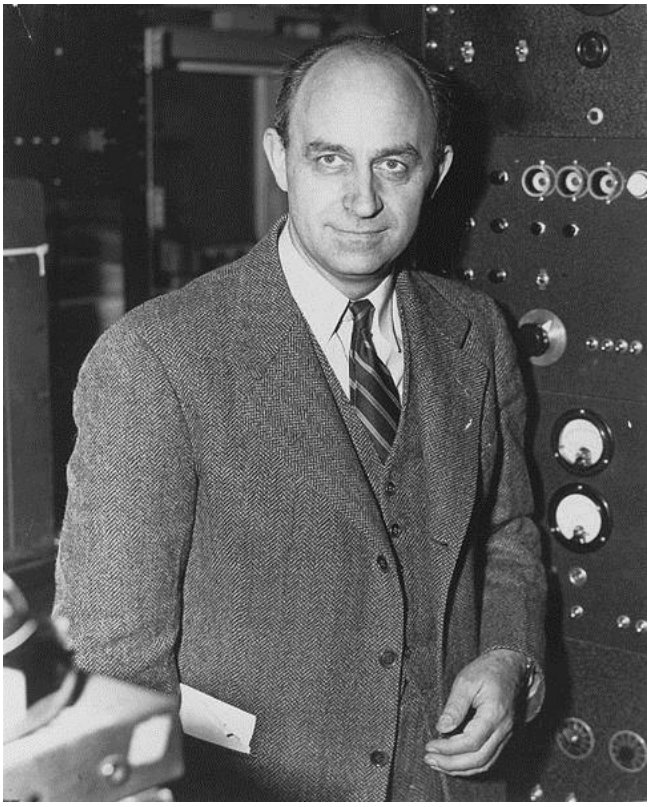
Вольфганг Эрнст Паули - вывел запрет Паули

Wolfgang Ernst Pauli (Нобелевская премия по физике 1945 г.)

Леон Николя Бриллюэн - рассчитал зоны Бриллюэна для электронов в кристалле

Léon Nicolas Brillouin (Основатель современной физики твёрдого тела)



Энрико Ферми - вывел золотое правило Ферми, описывающее электронные переходы

Enrico Fermi (Нобелевская премия по физике 1938 г. и 1939 г.)