

РЕШЕНИЕ НЕКОТОРЫХ КЛЮЧЕВЫХ ЗАДАЧ АТОМНОЙ ФИЗИКИ В
РАМКАХ КЛАССИЧЕСКОЙ СТАТИСТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ

**§ 29. Электромагнитный механизм дифракции микрочастиц на
монокристаллах.**

На первый взгляд, в рамки обычных классических представлений не укладывались закономерности, которые проявлялись при отражении любых микрочастиц от граней совершенных монокристаллов. Частицы проявляли себя так же, как и рентгеновские лучи с длиной волны, равной длине волны де Бройля h/mv , для которых выполнялись условия Вульфа-Брэгга при отражении от кристаллических плоскостей. Особенно знаменательным было то, что существование гипотетических волн микрочастиц (волн материи) было предсказано де Бройлем за два года до экспериментов по дифракции микрочастиц на монокристаллах. Попробуем произвести анализ этого явления, ставшего поначалу сенсационным и необычным, а в дальнейшем просто роковым для судеб физики.

При рассмотрении каких бы то ни было моделей дифракции микрочастиц в результате их взаимодействия с внешними макрообъектами следует учитывать, прежде всего, те экспериментальные данные, которые можно отнести к разряду *твердо установленных фактов*. К настоящему времени с высокой степенью точности и воспроизводимости результатов констатируется следующее:

1. Явления дифракции характерны для микрочастиц любой природы – электронов, протонов, нейтронов, а также для атомов и молекул, за что их и нарекли своеобразными *волнами материи*. Наличие у частиц заряда или его отсутствие может сказаться на коэффициенте отражения, но не на характере дифракционной картины. Здесь, пожалуй, можно опустить из рассмотрения, например, эффекты рассеяния π -мезонов на протонах, которые также предполагается интерпретировать с точки зрения дифракционных механизмов.

2. Дифракция микрочастиц имеет в общем случае не поверхностный, а скорее объемный характер, обнаруживаясь при прохождении через монокристаллы, облете препятствий. В случае же отражения от поверхности монокристаллов картина дифракции в большей степени определяется физической природой монокристалла и в меньшей степени – состоянием его поверхности, в частности, процессами адсорбции или концентрацией дефектов на поверхности. Последние можно рассматривать как малые возмущения к основной картине дифракции на монокристалле, обусловленной его структурой.

3. Доминирующим фактором дифракции является величина относительной скорости между микрочастицей и макрообъектом. Если же говорить точнее, то для системы координат, связанной с монокристаллом, главным является импульс микрочастицы. Но эксперимент можно поставить так, что

монокристалл будет двигаться с некоторой скоростью навстречу частицам. В том случае, когда будут двигаться навстречу друг другу и микрочастица, и монокристалл, не совсем ясно, что понимать под длиной волны де Бройля в разных системах отсчета, не говоря уже о механизме возникновения такой волны.

4. В данных экспериментах отмечается поразительная корреляция положения дифракционных максимумов от кристаллографических характеристик макрообъектов-мишеней, от взаимной ориентации векторов импульса микрочастицы и кристаллической решетки.

Последнее обстоятельство традиционно является самым сильным доводом в пользу сложившейся концепции *корпускулярно-волнового дуализма*, а также обоснованием де-бройлевского формализма. Оставляя вне критики исходные пункты квантовой механики, основанные Борном, де Бройлем, Бором, Шредингером, Гейзенбергом и др. и приведшие, в конце концов, к возникновению целых направлений в фундаментальных исследованиях (от квантовой химии до прикладной математики), можно попытаться дать альтернативные интерпретации дифракционных механизмов и моделей.

Стало уже почти общим утверждение о *нематериальности* волн де Бройля, т.е. их существование оценивается почти исключительно с позиций эффективности математической модели. Можно согласиться, что это действительно фантастично и плодотворно, но, с точки зрения материальной физики, выглядит не вполне достаточной и непротиворечивой моделью. Отметим лишь некоторые принципиальные моменты:

1. Волнам де Бройля присущ широкий спектр необычных свойств – *вакуумная дисперсия*, пространственная локализация, необычные соотношения групповой и фазовой скоростей. Неясна даже гипотетически их природа, и, как следствие, "волны де Бройля не имеют ничего общего с волнами, рассматриваемыми в классической физике" [1]. Если волны де Бройля – это лишь статистическое (общепринятое) описание движения микрочастиц, то ведь должен, кроме количественного статистического описания, присутствовать реальный "природный" механизм рассеяния, который хотя бы приблизительно способен был объяснять наличие дифракции.

2. Мягко говоря, дискуссионным подходом к проблеме можно было бы назвать решительное *нерассмотрение* электромагнитной природы взаимодействия микрочастиц с макрообъектом. При условиях, сопутствующих явлениям дифракции, вряд ли могут быть отменены (и не отменяются) законы классической механики и электродинамики. Тем не менее, в рамках де-бройлевских моделей электростатическое взаимодействие с периодическими полями кристаллической решетки никак не отражается. Это не может не вызвать вопросов, потому что, например, при различных твердотельных эффектах, связанных с миграцией электронов по решетке, такие взаимодействия в основном только и рассматриваются. При этом вполне естественным выглядит требование того, чтобы распределение электронных облаков имело ту же самую пространственную периодичность, которая

характерна в целом для атомов кристалла.¹ Здесь достаточно вспомнить соответствующие теоремы Блоха и Ванье [2].

3. Среди экспериментальных данных, наглядно отражающих *кристаллографию* мишеней, обычно привлекают внимание эффекты каналирования электронов и протонов вдоль атомных плоскостей, а также эффекты теней от плоскостей кристалла. Получающиеся при этом картинки, сходные с дифракционными, находят, как известно, совершенно ясные объяснения вне де-бройлевского формализма. Наконец, стоит заметить, что микрочастице вовсе не обязательно мигрировать сквозь кристалл, чтобы провзаимодействовать с его периодическими полями, поскольку структура таких полей посредством электромагнитных полей может быть "прощупана" еще на подлете к поверхности монокристалла. Ни для кого же, в конце концов, не является секретом, что силовое электромагнитное взаимодействие между частицами происходит непрерывно и на любых расстояниях, хотя, возможно, и с разной интенсивностью в зависимости от конкретных условий.

4. Поскольку мерой механического движения, определяющей динамические свойства тел, является импульс – вполне закономерно связывать дифракцию, явно или неявно, с величиной p . Каким бы образом падающий пучок не коллимировался и не монохроматизировался, все равно приходится иметь дело со статистической физикой, т.к. различные частицы испытывают рассеяние в существенно отличающихся случайных условиях. Даже если принимать за основу некую локальную микроскопическую модель рассеяния, то пришлось бы учитывать, например, возможности рассеяния вблизи атомов и в междоузлиях или иные факторы влияния. Если же рассматривать процесс рассеяния на всем кристалле сразу (модель *большой молекулы*), тогда обмен импульсом с кристаллом может иметь разброс в широком диапазоне значений, определяемых спектральным распределением электронов кристалла по импульсам. Таким образом, приходится иметь дело с функциями распределения либо по координатам или углам, либо по импульсам.

Из корреляционной теории, получившей существенные результаты спустя 10-20 лет после работ де Бройля, Дэвиссона и Джермера, можно было бы позаимствовать ряд полезных идей. Математический аппарат стохастических процессов, основанный на Фурье-преобразованиях, это - канонические

¹ По Интернету как-то приключился ехидный запрос: а нейтронография, а нейтроны? На встречный вопрос: а магнитный момент, а внутренняя зарядовая структура нейтронов? – больше вопросов не было. Действительно, если заряд мы еще только начинаем постигать, то что мы можем толковать о структуре элементарных частиц. Складывается такое впечатление, что де Бройль поначалу пытался представить себе электрон в виде бильярдного шара, который с треском отскакивает от кристалла. Не получилось. Ну, тогда – волна. Если есть желание выстраивать образные ассоциации, то электрон – это, скорее, шарик для пинг-понга, налетающий на небоскребы Манхеттена. Обмен импульсом имеет место, но только посредством полей или волн. Существенным фактом является то, что обмен осуществляется дискретным образом, и в этом “виноват” гармонический анализ Фурье, а точнее – периодическая структура кристалла, которую “видит” электрон. Мы часто употребляем словосочетание – акустическая модель физического вакуума (эфира). Так что электрон, скорее всего, “слышит” все эти строго регулярные “кварталы большого города”.

разложения случайных функций в ряды Фурье, формулы Хинчина-Винера, спектральные разложения корреляционных функций с дискретным или непрерывным спектрами [3].

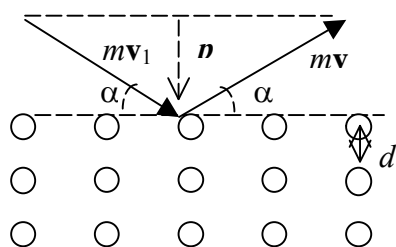


Рис. 29.1. Схема резонансного отражения (дифракции) частицы от поверхности монокристалла.

Итак, попытаемся все-таки проанализировать сложный механизм, управляющий дифракцией микрочастиц на монокристаллах. Как известно, явление дифракции микрочастиц заключается в появлении резких дифракционных максимумов при отражении пучка частиц от монокристаллов в случае выполнения условий Вульфа-Брэгга (рис. 29.1):

$$2d \sin \alpha = n\lambda_D, \quad (29.1)$$

где d - постоянная кристаллической решетки, α - угол скользящего падения, n - порядок дифракционного максимума, $\lambda_D = h/mv$ - длина волны де Бройля налетающих частиц.

Ситуация может несколько проясниться, если приведенные условия Вульфа-Брэгга переписать в несколько иной форме, а именно:

$$2p \sin \alpha = 2p_n = \frac{nh}{d} = nhk, \quad (29.2)$$

где $2p_n$ - величина, на которую изменяется нормальная по отношению к поверхности компонента импульса микрочастицы при зеркальном отражении от поверхности монокристалла, nhk - дискретный спектр нормальной компоненты импульса электронной кристаллической решетки, $k = 2\pi/d$ - модуль волнового вектора обратной решетки. В таком виде записи формулы Вульфа-Брэгга просматривается определенный резонанс при обмене нормальной компонентой импульса между налетающей частицей и электронной плазмой кристаллической решетки, т.е. действует закон сохранения проекции суммарного импульса на нормаль к поверхности монокристалла. При этом проекция импульса налетающей частицы на плоскость, совпадающую с гранью монокристалла, может сохраниться автоматически при равенстве углов падения и отражения.

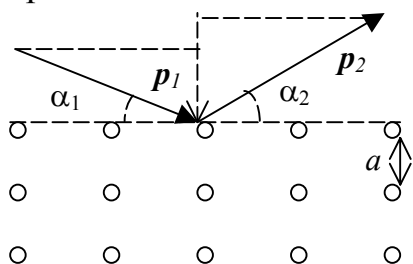


Рис. 29.2. Схема отражения частицы от монокристалла при различных углах падения и отражения.

Однако угол падения может быть и не равен углу дифракции (рис. 29.2). При этом условия дифракции (29.1) несколько видоизменяются:

$$2a(p_2 \cos \alpha_2 - p_1 \cos \alpha_1) = n\lambda_D, \quad (29.3)$$

где a – постоянная кристаллической решетки в направлении, перпендикулярном поверхности кристалла. При переходе к импульсам это же соотношение запишется в виде

$$p_2 \cos \alpha_2 - p_1 \cos \alpha_1 = n\hbar k. \quad (29.4)$$

Как мы видим, это соотношение уже не похоже на закон Вульфа-Брэгга, а именно: здесь отсутствует коэффициент 2, и угол падения не равен углу отражения.

В завершение сказанного следует отметить, что спектр компонент импульсов электронов кристаллической решетки может быть найден методом простого Фурье-анализа функций распределения электронов решетки по координатам и по импульсам. Ранее Альфредом Ланде [4] также обращалось внимание на то, что дифракция микрочастиц может быть объяснена без искусственной и неэкономной гипотезы о волновой природе частиц, а определенными механическими свойствами всей кристаллической решетки в целом, дискретной передачей импульсов телом, имеющим периодическую структуру. Однако многие работы А. Ланде остались без должного внимания.

§ 34. Стационарное уравнение Шредингера. Метод Фурье

Рассмотрим изолированную систему атомов, которая не обменивается энергией с окружающей средой. Из классической механики известно, что при движении замкнутой (консервативной) системы ее полная энергия E не меняется, поэтому все точки в фазовом пространстве, изображающие состояние системы в разные моменты времени, должны лежать на некоторой *гиперповерхности*, соответствующей начальному значению энергии E . Уравнение этой поверхности в переменных p и q имеет вид:

$$H(p, q) = K(p) + U(q) = E, \quad (34.1)$$

где $H(p, q)$ – функция Гамильтона (или гамильтониан), $K(p)$ – кинетическая энергия, зависящая от обобщенных импульсов, $U(q)$ – потенциальная энергия, зависящая от обобщенных координат.

В декартовых координатах закон сохранения полной энергии E для отдельного электрона с потенциальной энергией U выглядит так:

$$\frac{p^2}{2m} + U(x, y, z) = E, \quad (34.2)$$

где p – импульс электрона, m – масса электрона. Полная энергия E в среднем имеет одно и то же значение в каждой точке траектории электрона. Воспользуемся этим замечательным свойством энергии E для определения средней электронной плотности в атомах.

Как уже отмечалось, в процессе длительного движения за счет флуктуаций

импульсов и координат электрон может побывать в самых неожиданных точках пространства и в широком диапазоне значений импульсов и кинетической энергии. Исходя из статистических закономерностей, можно заранее сказать, что чем дальше точка находится от ядра, особенно если речь идет о расстояниях r , значительно превышающих средний радиус атома, тем с меньшей вероятностью можно встретить там электрон. Другими словами, плотность вероятности $w(x,y,z)$ пребывания электрона в различных точках пространства или функция распределения электронной плотности должна стремиться к нулю при $r \rightarrow \infty$. Отсюда следует, что функция распределения $w(x,y,z)$ для атома должна быть абсолютно интегрируемой во всем пространстве, и для нее может быть введена нормировка в виде (31.5).

Попробуем составить дифференциальное уравнение, из которого можно было бы определить функцию $w(x,y,z)$ с использованием всей известной нам информации об атомах? в том числе и граничных условий для $w(x,y,z)$. При этом мы учтем тот факт, что импульс электрона в различных точках в атоме или молекуле может принимать не произвольные значения, а на него накладывается ограничение при помощи соотношения (34.2). Следовательно, при статистическом подходе можно рассматривать некоторое пространственное распределение электронов по импульсам в соответствии с выражением (33.2). Учитывая, что импульс является вектором, в дальнейшем будем исследовать векторное поле $\mathbf{p}(x,y,z)$. При этом сразу отметим, что функции распределения электронов по координатам и импульсам в атомах и молекулах будут существенно отличаться от функций распределения, полученных Максвеллом и Больцманом в молекулярной физике.

Характерно, что в статистике Максвелла функция распределения по скоростям не зависит от координат, а зависит от средней температуры газа, которая считается постоянной во всем объеме. Примерно также обстоит дело с функцией распределения Больцмана, которая зависит от координат, т.е. от потенциальной энергии и от температуры. Таким образом, обе функции распределения считаются независимыми и входят в общую функцию распределения по скоростям и по координатам частиц в виде произведения. Естественно, что это является определенным приближением, поскольку средняя кинетическая энергия частиц в потенциальном поле в различных точках пространства обычно не является постоянной. Соотношение (34.2) накладывает ограничения на допустимые значения импульсов частиц в потенциальном поле при заданной полной энергии E и, следовательно, вносит определенное уточнение в статистику электронов по сравнению со статистикой Максвелла-Больцмана.

Таким образом, в рассматриваемой нами статистике электронов мы не используем такого понятия, как температура частиц, которая была бы постоянной во всем рассматриваемом объеме, а учитываем тот факт, что кинетическая энергия электрона при его заданной полной энергии E является функцией координат в соответствии с уравнением (34.2).

Данная статистика более пригодна к внутриатомным движениям, где в малых областях пространства с относительно малым количеством электронов имеются

очень сильные и неоднородные электромагнитные поля, и где становится невозможно представлять распределения электронов по скоростям (или импульсам) и координатам отдельно. Кроме этого, для отдельного электрона в атоме можно указать определенные интегралы движения, такие, как полная энергия E , модуль полного момента количества движения L и проекция этого момента на ось симметрии L_z , чего нет в статистике Максвелла - Больцмана за исключением полной энергии E .

Теперь рассмотрим более подробно некоторые специфические особенности, присущие спектральному методу Фурье, в приложении к нашей задаче. Состояние системы частиц описывается совокупностью $6N$ канонических переменных q и p , подчиняющихся уравнениям Гамильтона. Полагая совокупность канонических переменных случайной величиной, как это имеет место при статистическом рассмотрении динамической микромодеи, каждому микросостоянию (q, p) сопоставляем некоторую плотность вероятности, или функцию распределения $w(q, p, t)$, которая статистически описывает движение фазовых точек в фазовом пространстве.

Как уже было отмечено, согласно теореме Лиувилля движение фазового ансамбля в фазовом пространстве можно по аналогии с гидродинамикой рассматривать как движение несжимаемой фазовой жидкости. Это означает следующее: если распределение случайной величины по координате $w(x)$ сжимается в несколько раз по оси x , то во столько же раз распределение случайной величины по импульсам $v(p_x)$ расширяется по оси импульсов p_x , сохраняя тем самым фазовый объем Γ . В силу независимости уравнений движения в проекциях то же самое, очевидно, можно сказать и про остальные оси координат:

$$\forall x \forall p_x = const . \quad (34.3)$$

Аналогичный результат можно получить и из теории адиабатических инвариантов. Смысл этой теории заключается в том, что при адиабатических процессах в системе, совершающей финитное движение, т.е. при медленном изменении некоторого параметра λ , характеризующего систему или внешнее воздействие, сохраняется в среднем некоторая величина I , называемая адиабатическим инвариантом. На языке формул это запишется как

$$\left\langle \frac{dI}{dt} \right\rangle = 0 , \quad (34.4)$$

где I обозначает интеграл

$$I = \frac{1}{2\pi} \oint p dq , \quad (34.5)$$

вычисленный по траектории движения при заданных E и λ .

Интегралу (34.5) может быть придан наглядный геометрический смысл, если воспользоваться понятием фазовой траектории системы. В случае одной степени свободы фазовое пространство сводится к двумерной системе координат (q, p) , и фазовая траектория системы, совершающей периодическое движение, представляет собой замкнутую кривую в этой плоскости. Интеграл (34.5), взятый вдоль этой кривой, представляет собой заключенную внутри нее

площадь. Он может быть записан и как двойной интеграл по двумерной плоской области

$$I = \frac{1}{2\pi} \iint dpdq, \quad (34.6)$$

т.е. по аналогии с теоремой Лиувилля (31.1).

Отсюда можно заключить, что переменные q и p при движении системы в фазовом пространстве ведут себя по аналогии с сопряженными переменными в преобразованиях Фурье и к ним можно применить спектральный метод Фурье. Другими словами, функция распределения системы частиц по импульсам будет вести себя подобно спектру Фурье по пространственным частотам. При этом импульс p_x с точностью до некоторого размерного коэффициента может служить аналогом пространственной частоты f_x для сопряженной переменной x .

По аналогии с функцией распределения электронов по координатам $w(x,y,z)$ вида (31.2) рассмотрим функцию распределения электронов по импульсам $v(p_x, p_y, p_z)$, для которой справедливо соотношение

$$v(p_x) = |\varphi(p_x)|^2, \quad (34.7)$$

где $\varphi(p_x)$ – комплексная амплитуда функции распределения по импульсам.

В соответствии с методом Фурье частотный спектр $c(f_x)$ функции $\Phi(x)$ можно найти с помощью интеграла

$$c(f_x) = \int_{-\infty}^{\infty} \Phi(x) \exp(-2\pi i f_x x) dx. \quad (34.8)$$

Для обратного преобразования Фурье, как известно, имеем

$$\Phi(x) = \int_{-\infty}^{\infty} c(f_x) \exp(2\pi i f_x x) df_x, \quad (34.9)$$

при этом выполняется равенство Парсеваля

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\Phi(x)|^2 dx = \int_{-\infty}^{\infty} |c(f_x)|^2 df_x. \quad (34.10)$$

Для функций распределения $w(x)$ и $v(p_x)$ имеется аналогичное соотношение нормировки

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\Phi(x)|^2 dx = \int_{-\infty}^{\infty} |\varphi(p_x)|^2 dp_x = 1. \quad (34.11)$$

Продолжая аналогию для сопряженных переменных x и p_x , мы можем записать

$$\varphi(p_x) = \frac{1}{\sqrt{h}} \int_{-\infty}^{\infty} \Phi(x) \exp\left(\frac{-2\pi i p_x x}{h}\right) dx, \quad (34.12)$$

$$\Phi(x) = \frac{1}{\sqrt{h}} \int_{-\infty}^{\infty} \varphi(p_x) \exp\left(\frac{2\pi i p_x x}{h}\right) dp_x, \quad (34.13)$$

где $h = 2\pi \hbar$ – размерный коэффициент, определяемый из эксперимента. В соотношениях (34.12) и (34.13) хорошо видно, что переменная p_x / h играет такую же роль, что и пространственная частота f_x в (34.8) и (34.9), т.е. p_x аналогично $hf_x = \hbar k_x$. Теперь становятся понятными соотношения, очень часто используемые в атомной физике как постулат,

$$p_x = \hbar k_x, \quad \mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}. \quad (34.14)$$

Согласно методу Фурье динамическую переменную в уравнении можно заменить производной от комплексной амплитуды по сопряженной переменной. Например, всем хорошо знакомы дифференциальные уравнения для частных производных по времени в методе Фурье

$$\frac{\partial \Phi}{\partial t} = i\omega \Phi = 2\pi i f \Phi; \quad \frac{\partial^2 \Phi}{\partial t^2} = (i\omega)^2 \Phi = -\omega^2 \Phi, \quad (34.15)$$

где частота ω выступает в роли сопряженной переменной для t .

По аналогии с (34.15) для переменной x в методе Фурье справедливы уравнения

$$\frac{\partial \Phi}{\partial x} = 2\pi i f_x \Phi, \quad \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} = -(2\pi f_x)^2 \Phi. \quad (34.16)$$

Теперь в соответствии с (34.14) заменяем пространственную частоту f_x в (34.16) через импульс p_x по формуле

$$p_x = \hbar k_x = \hbar 2\pi f_x. \quad (34.17)$$

В итоге получаем

$$\frac{\partial \Phi}{\partial x} = i p_x \frac{\Phi}{\hbar}, \quad -i\hbar \frac{\partial \Phi}{\partial x} = p_x \Phi, \quad -\hbar^2 \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} = p_x^2 \Phi. \quad (34.18)$$

С помощью соотношений (34.18) задача на нахождение средних значений импульсов может быть решена полностью в конфигурационном пространстве, т.е. минуя переменные импульсов p_x .

С использованием уравнений (34.18) закон сохранения полной энергии электрона в атоме

$$\frac{p^2}{2m} + U(x, y, z) = E \quad (34.19)$$

запишется для трех координат в виде

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Phi(x, y, z) + U(x, y, z) \Phi(x, y, z) = E \Phi(x, y, z) \quad (34.20)$$

Таким образом, мы получаем **стационарное уравнение Шредингера**, опираясь только на **теорему Лиувилля** для функций распределения электронов по координатам и по импульсам, **спектральный метод Фурье** и **закон сохранения полной энергии** в атомных системах.²

² Это уравнение используется для вычисления стационарной электронной плотности, а также целого ряда других характеристик в атомах и молекулах. Уравнение (34.20) было постулировано Шредингером в 1926 г. на основе корпускулярно-волновых представлений де Бройля и до последнего времени не могло быть выведено в рамках квантовой теории.

При выводе статистического уравнения Шредингера (34.20) нами были использованы наиболее общие свойства движения электронов в атомных системах, т.е. движения в центральных кулоновских полях ядер, поэтому оно может быть справедливо для общего анализа различных атомных, молекулярных и других систем, где не учитываются разного рода релятивистские эффекты. С помощью данного уравнения мы можем отыскать функцию $\Phi(x,y,z)$ как комплексную амплитуду функции распределения электронов $w(x,y,z)$ для конкретного вида функции потенциальной энергии $U(x,y,z)$ и заданной полной энергии E электрона.

Необходимо подчеркнуть еще одну особенность данной задачи. Условие нормировки (31.5) требует, чтобы функция Φ на бесконечности обращалась в нуль. Подобные ограничения на функцию называются граничными условиями, а задача с такими условиями называется краевой. Как правило, решение подобных задач сводится к отысканию собственных функций и собственных значений некоторого параметра уравнения, удовлетворяющего частному решению линейного дифференциального уравнения (задача Штурма - Лиувилля). В качестве собственных значений в данной задаче могут выступать различные интегралы движения электронов в центральных полях (полная энергия E , модуль момента количества движения L , а также проекция механического момента на ось симметрии системы L_x).

§ 36. Связь энергии с частотой. Динамическое уравнение Шредингера

Рассмотрим систему, состоящую из большого числа атомов, т.е. вещество. Распределение электронной плотности в веществе при стационарном движении электронов описывается стационарной функцией распределения $w(x,y,z)$, уравнение для которой мы вывели в § 31. Отметим, что под стационарным распределением следует понимать усредненную за бесконечное время наблюдения плотность электронной плазмы в веществе. Однако из-за статистического характера движения электронов электронная плотность не остается постоянной, а непрерывно флуктуирует во времени за счет естественного орбитального движения электронов в атомах и молекулах. Таким образом, для установления более полной динамической картины поведения электронной плазмы необходимо учитывать временную зависимость функции распределения. При этом функция распределения будет иметь вид: $w(x,y,z,t)$. Требуется определить характер этой зависимости и, в частности, зависимость от времени комплексной амплитуды функции распределения $\Phi(x,y,z,t)$.

С этой целью воспользуемся законом сохранения полного заряда или числа частиц в веществе. Этот закон в дифференциальной форме известен как уравнение непрерывности для плотности заряда ρ и плотности электрического тока $\mathbf{j} = \mathbf{v}\rho$, где \mathbf{v} - средняя скорость электронов,

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{j} = 0 . \quad (36.1)$$

Используя статистический метод описания, выразим плотность электрического заряда через функцию распределения электронной плотности $w(x,y,z,t)$ и заряд электрона e

$$\rho(x, y, z, t) = ew(x, y, z, t) = e|\Phi(x, y, z, t)|^2 . \quad (36.2)$$

Подставив это выражение в (36.1) и сократив заряд e , получим уравнение непрерывности для функции распределения электронной плотности

$$\frac{\partial}{\partial t} |\Phi|^2 + \operatorname{div} |\Phi|^2 \mathbf{v} = 0 . \quad (36.3)$$

Данное уравнение на языке статистической механики может быть интерпретировано следующим образом. Первый член уравнения означает изменение функции распределения или электронной плотности во времени в данной точке пространства. Второй член имеет смысл потока функции распределения или потока плотности вероятности через малую сферу, окружающую данную точку, в соответствии с определением дивергенции вектора. Вполне естественно, что от функции распределения некоторой физической величины (заряда, массы, энергии и т.д.) можно всегда перейти к описанию поведения во времени самой физической величины в терминах механики сплошных сред.

Таким образом, использование той или иной функции распределения является мостиком или связующим звеном между описанием движения дискретных объектов в статистической механике и в механике непрерывных сред, которые всегда являются некоторой идеализацией реального вещества, состоящего из атомов и молекул. Недооценка этого подхода породила в квантовой теории представление об отдельной частице как о протяженном (размытом) в пространстве объекте: например, волна де Бройля, волновой пакет или электрон в виде облака, хотя речь идет, как правило, всего лишь о функции распределения, то есть плотности вероятности местонахождения частицы в заданном объеме.

С целью определения временной зависимости $\Phi(x,y,z,t)$ приведем уравнение (36.3) к виду

$$\frac{\partial}{\partial t} (\Phi^* \Phi) = -\operatorname{div} (\Phi^* \Phi \mathbf{v}) . \quad (36.4)$$

Преобразуем правую часть (36.4) к симметричной форме с заменой скорости \mathbf{v} на импульс электрона $\mathbf{p} = m\mathbf{v}$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\Phi \Phi^*) = -\frac{1}{2m} \operatorname{div} (\Phi^* \mathbf{p} \Phi + \Phi \mathbf{p} \Phi^*) . \quad (36.5)$$

Теперь воспользуемся методом Фурье, применявшимся нами для вывода стационарного уравнения Шредингера (34.18), и произведем замену импульса \mathbf{p} в (36.5) дифференциальным оператором³ в соответствии с выражением

$$\mathbf{P}\Phi = -i\hbar\nabla\Phi. \quad (36.6)$$

Подставив (36.6) в (36.5) и выполнив дифференцирование, получаем

$$\frac{\partial}{\partial t}(\Phi\Phi^*) = \frac{i\hbar}{2m}(\Phi^*\Delta\Phi + \Phi\Delta\Phi^*). \quad (36.7)$$

Для приведения уравнения к удобному виду с целью совместного его решения со стационарным уравнением Шредингера (34.18) умножим все члены (36.7) на $i\hbar$, раскроем скобки в левой части, а в правую часть прибавим и вычтем слагаемое $\Phi^*U\Phi$. После соответствующей перегруппировки слагаемых в получившемся уравнении имеем

$$i\hbar\Phi^*\frac{\partial\Phi}{\partial t} - \left[i\hbar\Phi^*\frac{\partial\Phi}{\partial t} \right]^* = -\frac{\hbar^2}{2m}\Phi^*\Delta\Phi + \Phi^*U\Phi - \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Phi^*\Delta\Phi + \Phi^*U\Phi \right]^* \quad (36.8)$$

Данное сложное уравнение состоит из двух комплексно сопряженных частей более простого уравнения

$$i\hbar\frac{\partial\Phi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\Phi + U\Phi, \quad (36.9)$$

где произведено сокращение на Φ^* .

Мы получили полностью классическим путем динамическое уравнение Шредингера, которое было введено им также в виде постулата, исходя из волновых соображений в 1926 году. Если потенциальная энергия $U(x,y,z)$ не зависит от времени, то в уравнении (36.9) можно произвести разделение переменных, записав функцию Φ в виде произведения временной и пространственной функций

$$\Phi(x, y, z, t) = B(t)\Pi(x, y, z). \quad (36.10)$$

Подставим это выражение в уравнение (36.9)

³ В принципе, по поводу линейных операторов можно было бы вообще воздержаться от комментария, т.к. данный математический объект знаком любому студенту, начиная с первого семестра, по линейной алгебре, а со второго семестра – по теории дифференциальных уравнений. Более того, можно было бы записать все уравнения, так ни разу и не прибегнув к алгебре операторов, если бы не одно обстоятельство... Мы имеем в виду тщательно насаждаемое мнение, что «математический аппарат квантовой механики резко отличается от математического аппарата классической механики». И даже более того, оказывается, «что все взаимоотношения между механическими величинами в квантовой области могут быть выражены на языке операторов определенного класса. В этом заключается фундаментальное значение введения операторов в квантовую механику». Поразительно, но в глазах (или умах?) студентов прививается четкий стереотип: нет операторов – это “классика”, есть операторы – это “кванты”.

$$i\hbar\Pi \frac{dV}{dt} = -\frac{\hbar^2}{2m}V\Delta\Pi + UV\Pi \quad (36.11)$$

и поделим обе части уравнения (36.11) на $V\Pi$

$$i\hbar \frac{1}{V} \frac{dV}{dt} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\Delta\Pi}{\Pi} + U \quad (36.12)$$

Хорошо видно, что левая часть уравнения (36.12) зависит только от времени, а правая часть – только от координат. Для любых значений t и координат это возможно только в том случае, если обе части уравнения равны некоторой константе E , называемой параметром разделения. В результате мы получаем два независимых уравнения

$$i\hbar \frac{dV}{dt} = EV \quad (36.13)$$

и

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta\Pi + U\Pi = E\Pi \quad (36.14)$$

Второе уравнение является стационарным уравнением Шредингера, которое было выведено нами ранее методом Фурье. Уравнение (36.13) легко решается и приводит к следующей временной зависимости функции $V(t)$:

$$V(t) = \exp\left(-\frac{iEt}{\hbar}\right) = \exp(-i\omega t), \quad (36.15)$$

где $\omega = E/\hbar$ – боровская частота. Данное уравнение могло быть также получено и на основе гармонического Фурье-анализа из соотношения

$$\frac{\partial\Phi}{\partial t} = i\omega\Phi \quad (36.16)$$

Проанализируем различные варианты решения уравнений (36.13) и (36.14). Если параметр разделения E является комплексным, то функция $V(t)$ будет изменяться во времени по модулю, что приведет к изменению электронной плотности в данной области пространства, т.е. соответствует нестационарному процессу, а полная энергия не является интегралом движения системы. При этом будет происходить либо поглощение, либо излучение электромагнитной энергии в зависимости от характеристик системы. В том же случае, если параметр разделения является действительной величиной, модуль функции $V(t)$ становится постоянным и зависимость $V(t)$ является гармонической с частотой колебаний ω . Это соответствует стационарному движению электронов в атомах и молекулах, т.е. параметры движения в системе остаются постоянными.

§ 36. Функции распределения электронов по импульсам в периодических структурах

Рассмотрим поведение электронов в периодической атомной структуре.

Предположим, что атомы расположены в упорядоченной линейной цепочке с бесконечной протяженностью и расстояния между центрами атомов равны a (рис. 36.1). Подобные цепочки атомов можно наблюдать в достаточно крупных совершенных монокристаллах, состоящих из однородных атомов.

Допустим также, что электроны в атомах цепочки движутся по некоторым стационарным орбитам, в результате чего устанавливается равновесное распределение электронов в пространстве. Естественно ожидать, что в данном случае распределение электронных облаков имеет пространственную периодичность с периодом, равным a .

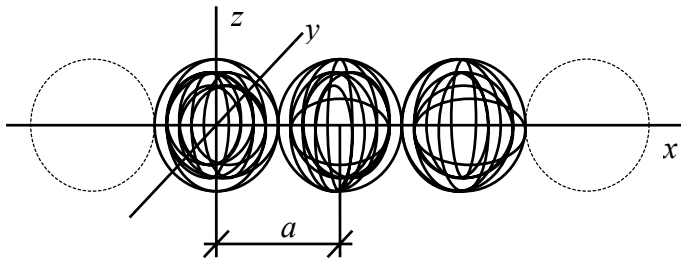


Рис. 36.1. Упорядоченное расположение атомов вдоль одной из кристаллографических осей в монокристалле

Таким образом, как функция распределения электронов по координатам $w(x,y,z)$, так и комплексная амплитуда функции распределения $\Phi(x,y,z)$ для цепочки атомов имеют пространственную периодичность с периодом a .

Разложим периодическую функцию $\Phi(x,y,z)$ в ряд Фурье в комплексной форме по пространственным гармоникам по оси x , полагая при этом, что по осям y и z предварительно произведено усреднение электронной плотности,

$$\Phi(x) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} C_n \exp(inkx), \quad (36.1)$$

где $k = 2\pi/a$ – пространственная частота первой гармоники, C_n – коэффициенты разложения или амплитуды Фурье-гармоник. C_n ряда (36.1) можно определить посредством интегрирования на этом отрезке

$$C_n = \frac{1}{a} \int_{-\frac{a}{2}}^{\frac{a}{2}} \Phi(x) \exp(-inkx) dx. \quad (36.2)$$

Достаточным условием применимости разложения Фурье являются некоторые математические ограничения, сводящиеся к тому, что функция $\Phi(x)$ должна быть непрерывной или иметь конечное число разрывов, а также в пределах одного периода иметь конечное число максимумов и минимумов (условие Дирихле). Вполне естественно, что большинство функций распределения удовлетворяют этим условиям.

Можно предположить, что распределение электронной плотности в реальных периодических структурах имеет сравнительно гладкий характер, т.е. не имеет очень резких перепадов, как и большинство других распределений в статистической физике. В таком случае ряд Фурье (36.1) будет быстро спадать с увеличением n , т.е. не будет иметь в своем составе очень высокочастотных пространственных гармоник.

Хорошо известно, что слагаемые ряда Фурье являются взаимно ортогональными функциями при интегрировании их по оси x . Таким образом, ряд (36.1) можно рассматривать как разложение функции $\Phi(x)$ по собственным ортогональным функциям $\Phi_n(x)$, причем квадрат модуля коэффициента $|C_n|^2$ означает спектральный вклад n -й гармоник в общий частотный спектр.

Существенно отметить, что согласно (36.1) функция распределения электронов по координатам в периодической структуре имеет дискретный частотный спектр. Можно ожидать, что и функция распределения электронов по импульсам также будет дискретной.

Подставив значение функции $\Phi(x)$ из ряда Фурье (36.1) в выражение функции $\varphi(p_x)$ (33.12), мы можем вычислить ее явный вид

$$\varphi(p_x) = \frac{1}{\sqrt{h}} \int_{-\infty}^{\infty} \sum_{n=-\infty}^{\infty} C_n \exp\left[i\left(nk - \frac{p_x}{h}\right)x\right] dx. \quad (36.3)$$

Воспользовавшись свойствами дельта – функции $\delta(x)$

$$\delta(k) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(ikx) dx \quad (36.4)$$

и вычислив интеграл (36.3) по x , получаем

$$\varphi(p_x) = \frac{2\pi}{\sqrt{h}} \sum_{n=-\infty}^{\infty} C_n \delta\left(nk - \frac{p_x}{h}\right). \quad (36.5)$$

Мы действительно получили дискретный спектр функции $\varphi(p_x)$, причем импульсы электронов p_x могут принимать здесь лишь значения $n \hbar k_x$

$$p_{xn} = n\hbar k, \quad (n=1, 2, \dots, \infty). \quad (36.6)$$

Отсюда можно заключить, что такая электронная система в периодической структуре может обмениваться лишь дискретными импульсами, кратными $\hbar k_x$, что и объясняет, в конечном итоге, дифракцию любых частиц на монокристаллах, а также условия Вульфа – Брэгга (29.1)-(29.2) и соотношения (29.3) – (29.4). Более подробно обо всем этом можно прочесть в монографии [5].

ЛИТЕРАТУРА

1. Блохинцев Д.И. Основы квантовой механики. – М.: Наука, 1983.
2. Киттель Ч. Квантовая теория твердых тел. – М.: Наука, 1967.
3. Вентцель Е.С. Теория вероятностей. – М.: Наука, 1962.
4. Lande A. The case against quantum dualiti / "Philos. Sci.", 1962. V.29, N.1, p.1-6.
5. Шаляпин А.Л., Стукалов В.И. Введение в классическую электродинамику и атомную физику. Второе издание, переработанное и дополненное. Екатеринбург, Изд-во Учебно-метод. Центр УПИ, 2006, 490 с.

<http://shal-14.boom.ru>