

ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫЙ МЕХАНИЗМ ДИФРАКЦИИ МИКРОЧАСТИЦ НА МОНОКРИСТАЛЛАХ

2.1. Вводные замечания

В рамках обычных классических представлений на первый взгляд 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 существенно было то, что существование гипотетических волн микрочастиц (волн материи) было предсказано де Бройлем за два года до экспериментов по дифракции микрочастиц на монокристаллах.

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 прозвали 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 де Бройлем, Бором, Шредингером, Эйнштейном 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" [79]. Если волны де Бройля - это лишь статистическое (общепринятое) описание движения микрочастиц, то ведь должен, кроме описания, присутствовать механизм рассеяния, который хотя бы приблизительно способен был объяснять наличие дифракции.

2. Дискуссионным 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. Здесь достаточно вспомнить теоремы Блоха и Ванье [80].

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 объяснения вне дебройлевского 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.

3. 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 условиях. Даже если принимать за основу некую локальную микроскопическую модель рассеяния, то пришлось бы учитывать возможности рассеяния вблизи атомов и в междоузлиях. 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 разложения случайных функций в ряды Фурье, формулы Хинчина-Винера, спектральные

разложения корреляционных функций с дискретным или непрерывным спектрами [81].

Попытаемся проанализировать сложный механизм, управляющий дифракцией микрочастиц на монокристаллах. Явление дифракции микрочастиц заключается в появлении резких дифракционных максимумов при отражении пучка частиц от монокристаллов в случае выполнения условий Вульфа-Брэгга:

$$2d \sin \alpha = n \lambda_D, \quad (2.1)$$

где d - постоянная кристаллической решетки, α - угол скользющего 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:

$$2p \sin \alpha = 2p_n = nh/d = n\hbar k, \quad (2.2)$$

где $2p_n$ - величина, на которую изменяется нормальная компонента импульса микрочастицы при зеркальном отражении от поверхности монокристалла, $n\hbar k$ - дискретный спектр нормальной компоненты импульса электронов 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, сохраняется автоматически, поскольку в максимуме дифракции угол падения 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 [70] 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.

2.2. Функции распределения электронной плотности

С целью успешного применения статистических методов описания электронных процессов, происходящих в атомах, вспомним некоторые моменты из статистической физики.

При статистическом описании состояние системы изображается точкой в соответствующем фазовом пространстве (фазовая точка с координатами p и q). Изменение состояния системы изображается траекторией фазовой точки в фазовом пространстве - фазовой траекторией.

Благодаря использованию фазового пространства законы изменения состояния системы могут быть сформулированы на геометрическом языке.

Основным положением статистической физики является утверждение о возможности определить функцию распределения (или плотность вероятности состояний) $w(p,q)$ из общих соображений, в том числе и из геометрических для систем, находящихся в состоянии термодинамического равновесия, т.е. не решая уравнений движения для отдельных частиц.

Согласно теореме Лиувилля [82] функция распределения является интегралом движения системы, т.е. остается постоянной, если импульсы p и координаты q изменяются в соответствии с уравнениями движения механики Гамильтона, т.е. каноническими уравнениями. При этом фазовый объем системы (объем в переменных p и q) в результате ее естественного движения остается постоянным. Это свойство можно выразить при помощи интеграла

$$\int d\Gamma = \int dp dq = const, \quad (2.3)$$

где $d\Gamma$ обозначает элемент объема фазового пространства.

Изменение состояния системы во времени представляется как движение фазовой точки в $2N$ -мерном пространстве, где N - число степеней свободы системы. Таким образом, движение точек, изображающих состояния системы в фазовом пространстве, подобно движению несжимаемой фазовой жидкости.

Функции распределения $w(p,q)$ можно дать также следующее истолкование, если рассматривать одновременно большое число одинаковых систем и считать, что каждая точка в фазовом пространстве изображает состояние одной такой системы. Тогда усреднение параметров системы за достаточно длительный интервал времени наблюдения можно понимать как усреднение по совокупности этих

систем или, как говорят, по статистическому ансамблю. Подобный метод усреднения параметров системы соответствует так называемой эргодической гипотезе.

Рассмотрим наиболее общие свойства функции распределения w . В статистической механике для полного описания состояния движения частицы достаточно указать вероятность, с которой координата частицы лежит в области от q до $q + dq$, и одновременно ее импульс - в интервале от p до $p + dp$, т.е. в некотором элементе объема фазового пространства $dq dp$, или в декартовых координатах $dx dy dz dp_x dp_y dp_z$.

В случае стационарных процессов, когда система частиц находится в термодинамическом равновесии и в стационарном состоянии, возможно использование стационарной функции распределения только по координатам $w(x,y,z)$. Принимая во внимание тот факт, что функция распределения по своей величине является принципиально неотрицательной, т.е. $w(x,y,z) \geq 0$, ее можно выразить в комплексном пространстве через вспомогательную комплексную функцию (комплексную амплитуду) $\Phi(x,y,z)$ посредством выражения

$$w(x,y,z) = |\Phi(x,y,z)|^2 = \Phi^* \Phi. \quad (2.4)$$

С использованием функции распределения $w(x,y,z)$ средняя потенциальная энергия электрона по области его движения определяется через объемный интеграл

$$\langle U \rangle = \int U(x,y,z) w(x,y,z) dV, \quad (2.5)$$

или с учетом выражения (2.4)

$$\langle U \rangle = \int \Phi^* U \Phi dV. \quad (2.6)$$

Функция распределения, как правило, нормируется посредством интеграла

$$\int w(x,y,z) dV = \int \Phi^* \Phi dV = 1. \quad (2.7)$$

Таким образом, задача на нахождение функции распределения электронной плотности $w(x,y,z)$ в атомах сводится к отысканию некоторой комплексной характеристической функции $\Phi(x,y,z)$, через которую могут быть определены не только плотность вероятности местопребывания электронов в атомах, но также и значения импульсов электронов в различных точках пространства. С целью вычисления

функции $\Phi(x,y,z)$ необходимо составить для нее дифференциальное уравнение, максимально используя при этом всю известную нам заранее информацию об атомах. Для этого можно воспользоваться известными из классической механики законами сохранения определенных динамических величин (например, полной энергии E , модуля полного механического момента L , а также проекции механического момента на ось симметрии атома L_z).

2.3. Стационарное уравнение Шредингера

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:

$$H(p,q) = K(p) + U(q) = E, \quad (2.8)$$

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:

$$p^2/2m + U(x,y,z) = E, \quad (2.9)$$

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 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 (2.7).

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 (2.9). Следовательно, при статистическом подходе можно рассматривать некоторое пространственное распределение электронов по импульсам в соответствии с выражением (2.9). 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 [38] 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 (2.9) 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 (2.9). 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 .

Метод Фурье

Для решения данной задачи удобно воспользоваться спектральным методом Фурье. В качестве обоснования выбранного метода приведем некоторые общие положения из спектрального анализа.

Распределение некоторой физической величины во времени, по частоте, координатам, скоростям и т.д. называется функцией распределения, плотностью вероятности или просто спектром физической величины по данной переменной. Среди этих параметров можно выделить пары сопряженных независимых переменных, с помощью которых реализуется прямое и обратное преобразования Фурье.

Так, например, распределение величины во времени t можно охарактеризовать также частотным спектром, т.е. распределением по ν , распределение по оси x – пространственно-частотным распределением по пространственной частоте f_x и аналогично – для других пар переменных. В этих примерах параметры t и ν , x и f_x есть сопряженные независимые переменные, образующие прямое и обратное преобразования Фурье.

Характерной особенностью прямого и обратного преобразований Фурье является сохранение некоторого своеобразного “фазового объема”, характеризующего физическую величину. К примеру: если временной импульс имеет длительность $\Delta t = \tau$, то его частотный спектр занимает характерную полосу $\Delta \nu$, пропорциональную $1/\tau$. Тогда произведение $\Delta t \Delta \nu = \tau \Delta \nu$ при любых изменениях длительности импульса останется неизменным, т.е.

$$\Delta t \Delta \nu = \tau \Delta \nu = const, \quad (2.10)$$

при этом постоянная в правой части (2.10) близка к единице и определяется формой импульса.

Теперь обратимся к нашей задаче. Состояние системы частиц описывается совокупностью $6N$ канонических переменных q, 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.

Аналогичный результат можно получить и из теории адиабатических инвариантов [82]. 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

$$\langle dI/dt \rangle = 0, \quad (2.11)$$

где I обозначает интеграл

$$I = (1/2\pi) \oint p dq, \quad (2.12)$$

вычисленный по траектории движения при заданных E и λ .

Интегралу (2.12) может быть приписан наглядный геометрический смысл, если воспользоваться понятием фазовой траектории системы. В случае одной степени свободы фазовое пространство сводится к двумерной системе координат p, q , и фазовая траектория системы, совершающей периодическое движение, представляет собой замкнутую кривую в этой плоскости. Интеграл (2.12), взятый вдоль этой кривой,

представляет собой заключенную внутри нее площадь. Он может быть записан и как двумерный интеграл по площади

$$I = (1/2\pi) \iint dp dq, \quad (2.13)$$

т.е. по аналогии с теоремой Лиувилля (2.3).

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 (2.4) рассмотрим функцию распределения электронов по импульсам $v(p_x, p_y, p_z)$, для которой справедливо соотношение

$$v(p_x) = |\varphi(p_x)|^2, \quad (2.14)$$

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

$$c(f_x) = \int_{-\infty}^{\infty} \Phi(x) \exp(-2\pi i f_x x) dx. \quad (2.15)$$

Для обратного преобразования Фурье имеем

$$\Phi(x) = \int_{-\infty}^{\infty} c(f_x) \exp(2\pi i f_x x) df_x. \quad (2.16)$$

При этом выполняется равенство Парсеваля

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\Phi(x)|^2 dx = \int_{-\infty}^{\infty} |c(f_x)|^2 df_x. \quad (2.17)$$

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

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\Phi(x)|^2 dx = \int_{-\infty}^{\infty} |\varphi(p_x)|^2 dp_x = 1. \quad (2.18)$$

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

$$\varphi(p_x) = \int_{-\infty}^{\infty} \Phi(x) \exp(-2\pi i p_x x/h) dx / \sqrt{h} \quad \text{и} \quad (2.19)$$

$$\Phi(x) = \int_{-\infty}^{\infty} \varphi(p_x) \exp(2\pi i p_x x/h) dp_x / \sqrt{h}, \quad (2.20)$$

где h – размерный коэффициент, определяемый из эксперимента. В соотношениях (2.19) и (2.20) хорошо видно, что переменная p_x/h играет такую же роль, что и пространственная частота f_x в (2.16) и (2.17), т.е. p_x аналогично $hf_x = \hbar k_x$. Теперь становится понятным соотношение, очень часто используемое в атомной физике как постулат,

$$p = \hbar k. \quad (2.21)$$

Далее очень полезно вспомнить теорему о средних значениях проекций импульсов Д.И. Блохинцева с использованием преобразований Фурье [79]. Эта теорема гласит

$$\langle p_x^n \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \Phi^*(x) (-i\hbar \partial/\partial x)^n \Phi(x) dx, \quad (2.22)$$

где $\langle p_x \rangle$ – среднее значение проекции импульса по всему конфигурационному пространству, описываемому комплексной амплитудой $\Phi(x)$ функции распределения $w(x)$. При этом комплексная амплитуда $\varphi(p_x)$ функции распределения электронов по импульсам $v(p_x)$ должна являться компонентой Фурье разложения функции $\Phi(x)$ в интеграл Фурье по пространственным частотам в форме (2.20). Последнее условие в квантовой механике постулируется, исходя из экспериментальных данных. В нашем случае это следует из теоремы Лиувилля, теории адиабатических инвариантов и показано выше.

Таким образом, в уравнении, с помощью которого мы хотим вычислить средние значения, например, $\langle p_x^2 \rangle$, величину p_x^2 можно заменить в соответствии с (2.22) на дифференциальный оператор согласно уравнению

$$p_x^2 \Phi(x) = (-i\hbar \partial/\partial x)^2 \Phi(x) = -\hbar^2 \partial^2/\partial x^2 \Phi(x). \quad (2.23)$$

В результате такой замены задача на нахождение средних значений может быть решена полностью в конфигурационном пространстве, т.е. минуя переменные импульсов p_x .

С использованием уравнения (2.23) закон сохранения полной энергии электрона в атоме

$$p^2/2m + U(x,y,z) = E \quad (2.24)$$

запишется для трех координат в виде

$$-(\hbar^2/2m) \Delta\Phi(x,y,z) + U(x,y,z) \Phi(x,y,z) = E\Phi(x,y,z). \quad (2.25)$$

Таким образом, мы получили 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.

Это уравнение используется для вычисления стационарной электронной плотности, а также целого ряда других характеристик в атомах и молекулах. Уравнение (2.25) 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 (2.25) 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 потенциальной энергии $U(x,y,z)$ и заданной полной энергии E электрона.

Необходимо подчеркнуть еще одну особенность данной задачи. Условие нормировки (2.7) 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_z).

2.4. 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. П.2.1). 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 .

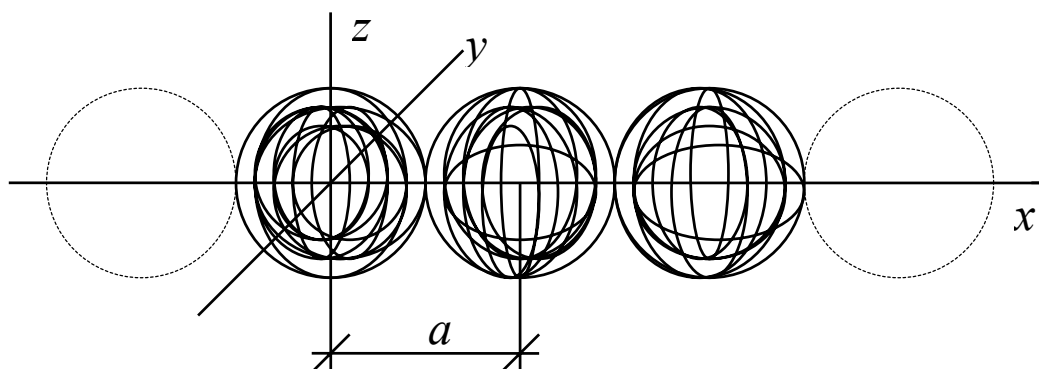


Рис. П.2.1. Упорядоченное расположение атомов вдоль одной из кристаллографических осей в монокристалле

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,

$$\Phi(x) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} C_n \exp(inkx), \quad (2.26)$$

где $k=2\pi/a$ - пространственная частота первой гармоники, C_n - коэффициенты разложения или амплитуды Фурье-гармоник. Если функция $\Phi(x)$ нормирована на отрезке от $-a/2$ до $a/2$, то коэффициенты C_n ряда (2.26) можно определить посредством интегрирования на этом отрезке

$$C_n = 1/a \int_{-a/2}^{a/2} \Phi(x) \exp(-inkx) dx. \quad (2.27)$$

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 (2.26) 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 (2.26) 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 гармоники в общий частотный спектр.

Существенно отметить, что согласно (2.26) 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 (2.26) в выражение функции $\varphi(p_x)$ (2.19), мы можем вычислить ее явный вид

$$\varphi(p_x) = \int_{-\infty}^{\infty} \sum_{n=-\infty}^{\infty} C_n \exp[i(nk - p_x / \hbar)x] dx / \sqrt{h}. \quad (2.28)$$

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

$$\delta(k) = (1/2\pi) \int_{-\infty}^{\infty} \exp(ikx) dx \quad (2.29)$$

и вычислив интеграл (2.28) по x , получаем

$$\varphi(p_x) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} (C_n 2\pi / \sqrt{h}) \delta(nk - p_x / \hbar). \quad (2.30)$$

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

$$p_{xn} = n\hbar k, \quad (n = 1, \dots, \infty). \quad (2.31)$$

Отсюда можно заключить, что такая электронная система в периодической структуре может обмениваться лишь дискретными импульсами, кратными $\hbar k$, что и объясняет дифракцию любых частиц на монокристаллах, а также условия Вульфа – Брэгга (2.1)-(2.2).