

Κεφάλαιο 2

ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΕΩΣ ΗΜ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ - ΥΛΗΣ (ΔΙΣΤΑΘΜΙΚΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ).

- 2.1 Μηχανισμοί Einstein αλληλεπιδράσεως
ΗΜ ακτινοβολίας με δισταθμικό σύστημα:
(Εξαναγκασμένη) Απορρόφηση.
Αυθόρμητη Εκπομπή.
Εξαναγκασμένη Εκπομπή.
Συντελεστές Einstein A και B .

LASER είναι ένα ακρωνύμιο που σημαίνει Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation, δηλαδή Ενίσχυση Φωτός μέσω Εξαναγκασμένης Εκπομπής Ακτινοβολίας. Την περίοδο 1916-1917 ο Albert Einstein έβαλε τα θεωρητικά θεμέλια για το LASER μέσω μιας επανεξαγωγής του νόμου του Max Planck για την ακτινοβολία μέλανος σώματος, επαν-απόδειξη η οποία βασιζόταν πάνω στους λεγόμενους σήμερα συντελεστές Einstein οι οποίοι εκφράζουν τις πιθανότητες (Εξαναγκασμένης) Απορροφήσεως, Αυθόρμητης Εκπομπής και Εξαναγκασμένης Εκπομπής, οι οποίες είναι οι διεργασίες που υπεισέρχονται στην αλληλεπίδραση ΗΜ ακτινοβολίας - ύλης ή ακριβέστερα δισταθμικού συστήματος π.χ. ενός δισταθμικού ατόμου ή κβαντικής τελείας κ.ο.κ..

Θα ασχοληθούμε λοιπόν με την αλληλεπίδραση ΗΜ ακτινοβολίας ή καλύτερα κβάντων φωτός (φωτονίων) με ένα δισταθμικό σύστημα όπως π.χ. ένα δισταθμικό

άτομο δηλαδή ένα άτομο με δύο ενεργειακές στάθμες, E_1 και $E_2 > E_1$. Θα θεωρήσουμε ότι το δισταθμικό αυτό άτομο έχει ένα και μοναδικό ηλεκτρόνιο. Σε αυτήν την αλληλεπίδραση κατά τον Einstein [50] υπεισέρχονται τρεις διεργασίες: η Αυθόρμητη Εκπομπή (Spontaneous Emission), η Εξαναγκασμένη Απορρόφηση (Stimulated Absorption) και τέλος η Εξαναγκασμένη Εκπομπή (Stimulated Emission). Η τελευταία εισήχθη από τον Einstein [50]. “Εξαναγκασμένη” χαρακτηρίζεται μια διεργασία που για να γίνει απαιτεί την επίδραση ΗΜ ακτινοβολίας στο άτομο. “Αυθόρμητη” χαρακτηρίζεται μια διεργασία που δεν χρειάζεται την παρουσία ΗΜ ακτινοβολίας στο χώρο όπου βρίσκεται το άτομο. Στον όρο Εξαναγκασμένη Απορρόφηση το “Εξαναγκασμένη” συχνά παραλείπεται διότι εννοείται, δηλαδή κάθε απορρόφηση είναι “εξαναγκασμένη” αφού γίνεται μόνο παρουσία ΗΜ ακτινοβολίας. Θα δούμε παρακάτω αναλυτικά τι είναι η Εξαναγκασμένη Εκπομπή, καθώς και οι άλλες δύο εμπλεκόμενες διεργασίες, δηλαδή η Αυθόρμητη Εκπομπή και η (Εξαναγκασμένη) Απορρόφηση. Οι μηχανισμοί ή διεργασίες της αλληλεπιδράσεως ΗΜ ακτινοβολίας με δισταθμικό άτομο αναλύονται στα άρθρα [50] που δημοσιεύτηκαν την περίοδο 1916-1917. Στα ίδια άρθρα εκτός από τον ορισμό των διεργασιών γίνεται και υπολογισμός του νόμου του Planck από τις ανωτέρω διεργασίες. Συνοπτικά λοιπόν:

Stimulated Emission	Εξαναγκασμένη Εκπομπή	οφείλεται στο $\rho(\nu, T)$
Stimulated Absorption	Εξαναγκασμένη Απορρόφηση	οφείλεται στο $\rho(\nu, T)$
Spontaneous Emission	Αυθόρμητη Εκπομπή	

(2.1)

Ο Albert Einstein είχε είδη (1905) εξηγήσει το φωτοηλεκτρικό φαινόμενο [44] υποθέτοντας ότι υπάρχουν κβάντα φωτός με ενέργεια $E = h\nu$ τα οποία αργότερα ονομάστηκαν φωτόνια (το 1926 μάλλον πρωτοεισήχθη [45] η λέξη από τον Gilbert Newton Lewis). Αξίζει να σημειωθεί εδώ ότι μόνο πολλές δεκαετίες μετά - με έμφαση στις δεκαετίες 1950-1960 - και κατόπιν διεθνών προσπαθειών πολλών επιφανών και μη φυσικών, έγινε δυνατόν να κατασκευαστούν τα πρώτα MASER¹ και LASER. Το 1964 οι Charles Townes, Nikolay Basov, και Aleksandr Prokhorov μοιράστηκαν το Βραβείο Νόμπελ Φυσικής “για θεμελιώδες έργο στο πεδίο της κβαντικής ηλεκτρονικής, έργο που οδήγησε στην κατασκευή ταλαντωτών και ενισχυτών βασισμένων στην αρχή λειτουργίας των MASER-LASER”

Υποθέτουμε ότι βρισκόμαστε εντός μέλανος σώματος σε θερμοδυναμική ισορροπία. Οι μηχανισμοί ή διεργασίες αλληλεπιδράσεως ΗΜ ακτινοβολίας με δισταθμικό άτομο εξηγούνται παρακάτω. Όπως θα φανεί στη συνέχεια, για τους λεγόμενους συντελεστές Einstein A_{21}, B_{12}, B_{21} , χρησιμοποιούμε το A στην αυθόρμητη διεργα-

¹Το “M” σημαίνει Microwaves, Μικροκύματα.

σία και το B σε εξαναγκασμένες διεργασίες.

2.1.1 (Εξαναγκασμένη) Απορρόφηση.

Η Εξαναγκασμένη (ή Διεγερμένη) Απορρόφηση παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.1. Ας υποθέσουμε ότι αρχικώς το άτομο είναι ακίνητο. Επιπλέον, ας υποθέσουμε ότι η πιθανότητα $dW_{\text{απορ}}^{εξ}$ να απορροφήσει το άτομο φωτόνιο σε χρόνο dt δίνεται από τη σχέση

$$\boxed{dW_{\text{απορ}}^{εξ} = B_{12}\rho(\nu, T)dt} \quad (2.2)$$

δηλαδή είναι ανάλογη του χρόνου dt και της πυκνότητας ενέργειας ΗΜ ακτινοβολίας σε στοιχειώδη περιοχή συχνότητας $\rho(\nu, T)$, με συντελεστή αναλογίας B_{12} όπου ο δείκτης 12 σημαίνει ότι με την απορρόφηση το ηλεκτρόνιο θα μεταβεί από τη στάθμη 1 στη στάθμη 2. Ας εφαρμόσουμε τη Διατήρηση της Ενέργειας και της Ορμής.

$$\begin{aligned} \text{Διατήρηση Ενέργειας} \quad E_1 + h\nu &= E_2 + \frac{p_{\alpha\tau}^2}{2m_{\alpha\tau}} \Rightarrow E_2 - E_1 = h\nu \\ \text{Διατήρηση Ορμής} \quad p_{\phi} &= p_{\alpha\tau} \Rightarrow p_{\alpha\tau} = \frac{h\nu}{c} = \frac{hc}{\lambda c} = \frac{h}{\lambda} = \frac{h2\pi}{2\pi\lambda} = \hbar k \\ &\Rightarrow p_{\alpha\tau} = \frac{h}{\lambda} = \hbar k \end{aligned}$$

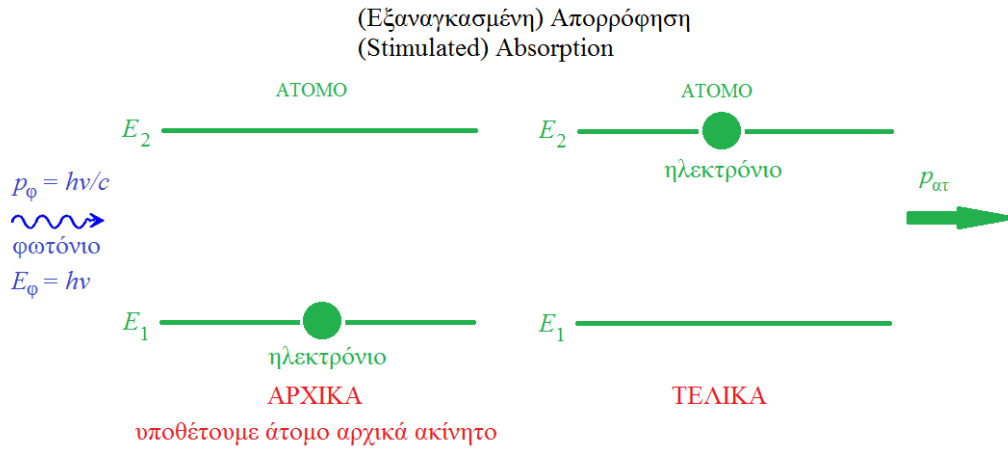
↑ υποθέτουμε αμελητέο

Ας ελέγξουμε τώρα αν πράγματι το η κινητική ενέργεια του ατόμου μετά την απορρόφηση $\frac{p_{\alpha\tau}^2}{2m_{\alpha\tau}}$ είναι αμελητέα σε σχέση με την ενέργεια του φωτονίου E_{ϕ} , υπολογίζοντας το λόγο τους Λ .

$$\Lambda = \frac{\frac{p_{\alpha\tau}^2}{2m_{\alpha\tau}}}{E_{\phi}} = \frac{h^2}{\lambda^2 2m_{\alpha\tau} hc} = \frac{h}{2\lambda c m_{\alpha\tau}}$$

Για να μεγαλώσει το Λ θα πρέπει το $m_{\alpha\tau}$ να μικρύνει. Οπότε ας θέσουμε στο $m_{\alpha\tau}$ τη μάζα του μικρότερου δυνατού ατόμου (του υδρογόνου)

$$\left. \begin{aligned} m_{\alpha\tau} &\approx m_p + m_e \\ m_p &\approx 1.673 \cdot 10^{-27} \text{ kg} \\ m_e &\approx 9.109 \cdot 10^{-31} \text{ kg} \end{aligned} \right\} \Rightarrow m_{\alpha\tau} \approx 1.673 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$



Σχήμα 2.1: Εξαναγκασμένη Απορρόφηση (Stimulated Absorption).

Γράψαμε $m_{\alpha\tau} \approx m_p + m_e$ και όχι $m_{\alpha\tau} = m_p + m_e$ γιατί υπάρχει κι ένα (μικρό) “έλλειμμα μάζας” δηλαδή η ενέργεια συνδέσεως του ηλεκτρονίου και του πρωτονίου στο άτομο του υδρογόνου. Ας πάρουμε ένα τυπικό πράσινο φωτόνιο με $\lambda \approx 500 \text{ nm}$. Τότε

$$\Lambda = \frac{6.626 \cdot 10^{-34} \text{ Js} \cdot \text{s}}{2 \cdot 500 \cdot 10^{-9} \text{ m} \cdot 3 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot 1.673 \cdot 10^{-27} \text{ kg}} \approx 1.320 \cdot 10^{-9}$$

Οπότε στο παράδειγμα η κινητική ενέργεια του ατόμου είναι πράγματι αμελητέα σε σχέση με την ενέργεια του φωτονίου.

Ερώτηση: Για ποιο μήκος κύματος λ , στο άτομο του υδρογόνου, θα μπορούσε ο λόγος Λ να γίνει ίσος με τη μονάδα;

Απάντηση:

$$\Lambda = \frac{h}{2\lambda cm_{\alpha\tau}} = 1 \Rightarrow$$

$$\lambda = \frac{h}{2cm_{\alpha\tau}} = \frac{6.626 \cdot 10^{-34} \text{ Js} \cdot \text{s}}{2 \cdot 3 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot 1.673 \cdot 10^{-27} \text{ kg}} \approx 0.660 \cdot 10^{-15} \text{ m} = 0.660 \text{ fm}$$

Αυτό είναι ένα εξαιρετικά λιλιπούτειο μήκος κύματος αφού ακόμα και οι ακτίνες γ έχουν τυπικά μήκη κύματος κάτω από 10 pm ($10 \cdot 10^{-12} \text{ m}$), αλλά εδώ μιλάμε για δέκατα του fm το οποίο είναι 10^{-15} m . Ακόμα κι η διάμετρος του πυρήνα των ατόμων

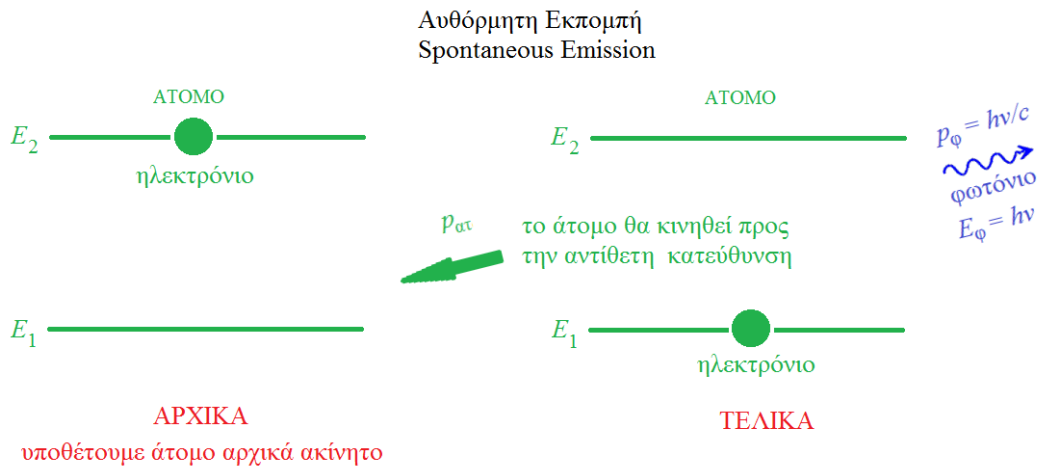
κυμαίνεται από 1.75 fm ($1.75 \cdot 10^{-15}$ m) για το υδρογόνο (διάμετρος ενός πρωτονίου) έως περίπου 15 fm για τα μαζικότερα άτομα όπως το ουράνιο. Άρα η υπόθεσή μας να θεωρήσουμε αμελητέα την κινητική ενέργεια του ατόμου σε σχέση με την ενέργεια του φωτονίου είναι σωστή σε όλο σχεδόν το ΗΜ φάσμα.

2.1.2 Αυθόρμητη Εκπομπή.

Η Αυθόρμητη Εκπομπή παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.2. Ας υποθέσουμε ότι η πιθανότητα $dW_{\text{εκπ}}^{\text{αυθ}}$ η πιθανότητα το άτομο να εκπέμψει φωτόνιο αυθορμήτως σε χρόνο dt δίνεται από τη σχέση

$$dW_{\text{εκπ}}^{\text{αυθ}} = A_{21} dt \quad (2.3)$$

δηλαδή είναι ανάλογη του χρόνου dt με συντελεστή αναλογίας A_{21} όπου ο δείκτης 21 σημαίνει ότι με την εκπομπή το ηλεκτρόνιο θα μεταβεί από τη στάθμη 2 στη στάθμη 1. Σημειώνουμε ότι αφού η διεργασία αυτή είναι αυθόρμητη, η $dW_{\text{εκπ}}^{\text{αυθ}}$ δεν εξαρτάται από την πυκνότητα ενέργειας ΗΜ ακτινοβολίας σε στοιχειώδη περιοχή συχνότητας $\rho(\nu, T)$. Μπορούμε να ορίσουμε το χρόνος ζωής της στάθμης 2 ως το



Σχήμα 2.2: Αυθόρμητη Εκπομπή (Spontaneous Emission).

χρόνο που απαιτείται ώστε σίγουρα να εκπέμφθει αυθορμήτως το φωτόνιο (οπότε το ηλεκτρόνιο μεταβαίνει από τη στάθμη 2 στη στάθμη 1). Αν τον ονομάσουμε $\tau_2 = \tau$ τότε $1 = A_{21}\tau$, συνεπώς

$$\tau_2 = \tau = \frac{1}{A_{21}} \quad (2.4)$$

Ας εφαρμόσουμε τώρα τη Διατήρηση της Ενέργειας και της Ορμής. Ας υποθέσουμε ότι αρχικώς το άτομο ήταν ακίνητο. Άρα με την εκπομπή φωτονίου, το άτομο θα

κινηθεί προς την αντίθετη κατεύθυνση.

$$\text{Διατήρηση Ενέργειας} \quad E_2 = E_1 + E_\phi + \frac{p_{\alpha\tau}^2}{2m_{\alpha\tau}}$$

$$\text{Διατήρηση Ορμής} \quad p_{\alpha\tau} + p_\phi = 0$$

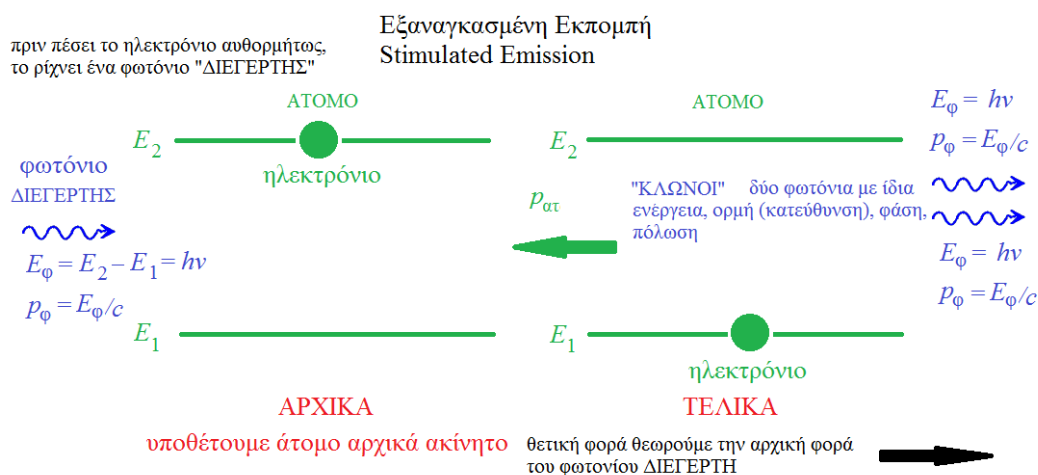
Επειδή η διαδικασία είναι αυθόρμητη, τα φωτόνια εκπέμπονται προς τυχαία κατεύθυνση δηλαδή χωρίς κατευθυντικότητα (without directionality) και με τυχαία φάση δηλαδή χωρίς συνοχή (incoherence) με άλλα λόγια πρόκειται για μη συνεκτικά φωτόνια (incoherent photons).

2.1.3 Εξαναγκασμένη Εκπομπή.

Η Εξαναγκασμένη (ή Διεγερμένη) Εκπομπή παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.3. Ας υποθέσουμε ότι αρχικώς το άτομο είναι ακίνητο. Κατά τη διεργασία αυτή, πριν πέσει το ηλεκτρόνιο αυθορμήτως από τη στάθμη 2 στη στάθμη 1, το ρίχνει ένα φωτόνιο "ΔΙΕΓΕΡΤΗΣ". Ας υποθέσουμε ότι θεωρούμε θετική φορά την αρχική φορά του φωτονίου "ΔΙΕΓΕΡΤΗΣ". Επιπλέον, ας υποθέσουμε ότι η πιθανότητα $dW_{\text{εκπ}}^{\text{εξ}}$ να εκπέμψει με αυτό τον τρόπο το άτομο φωτόνιο σε χρόνο dt δίνεται από τη σχέση

$$dW_{\text{εκπ}}^{\text{εξ}} = B_{21}\rho(\nu, T)dt \quad (2.5)$$

δηλαδή είναι ανάλογη του χρόνου dt και της πυκνότητας ενέργειας HM ακτινοβολίας σε στοιχειώδη περιοχή συχνότητας $\rho(\nu, T)$, με συντελεστή αναλογίας B_{21} όπου ο δείκτης 21 σημαίνει ότι με την εκπομπή το ηλεκτρόνιο θα μεταβεί από τη στάθμη 2 στη στάθμη 1. Τα δύο φωτόνια, δηλαδή το αρχικό φωτόνιο ΔΙΕΓΕΡΤΗΣ και το

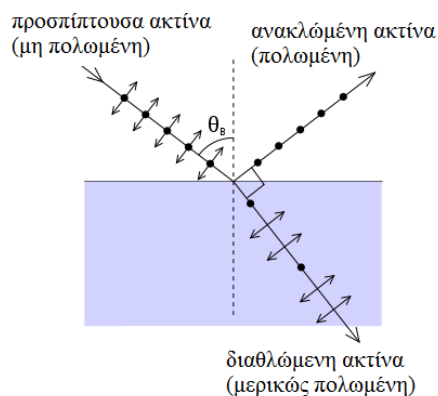


Σχήμα 2.3: Εξαναγκασμένη Εκπομπή (Stimulated Emission).

φωτόνιο που εκπέμπεται από το άτομο είναι ας πούμε "ΚΛΩΝΟΙ" δηλαδή τα δύο φωτόνια έχουν ίδια ενέργεια (\rightarrow μονοχρωματικότητα), ορμή άρα και κατεύθυνση (\rightarrow κατευθυντικότητα), φάση (\rightarrow συνοχή), πόλωση (\rightarrow πολωμένο φως).

μονοχρωματικότητα } ιδιότητες που έχει το LASER*
κατευθυντικότητα }
συνοχή }
πόλωση* }

* Παρόλο που τα δύο φωτόνια που εμπλέκονται στην διεργασία της Εξαναγκασμένης Εκπομπής έχουν την ίδια πόλωση, δηλαδή το ηλεκτρικό πεδίο των φωτονίων αυτών βρίσκεται στην ίδια διεύθυνση, στο ενεργό μέσο μιας διατάξεως laser συμβαίνουν και οι άλλες δύο διεργασίες, η Αυθόρμητη Εκπομπή και η (Εξαναγκασμένη) Απορρόφηση. Στην Αυθόρμητη Εκπομπή, όμως, τα φωτόνια που εκπέμπονται έχουν τυχαία κατεύθυνση, φάση και πόλωση (ενώ η ενέργειά τους σε ένα αυστηρά δισταθμικό σύστημα είναι ίδια). Επομένως, συνολικά, τα φωτόνια που κυκλοφορούν στο ενεργό μέσο μιας διατάξεως laser δεν έχουν συγκεκριμένη πόλωση. Βεβαίως, το φως μιας διατάξεως laser μπορεί να πολωθεί π.χ. με την τοποθέτηση ενός πολωτή² ή και ενός “ παραθύρου Brewster ”³ που τοποθετείται στην έξοδο της διατάξεως laser. Στην πράξη, το φως κάποιων διατάξεων laser είναι σε μεγάλο βαθμό πολωμένο (π.χ. laser αερίου) ενώ το φως κάποιων άλλων διατάξεων laser (π.χ. laser διόδου) είναι σε μικρότερο βαθμό πολωμένο. Οι διατάξεις laser έχουν κάποια κοιλότητα που περιορίζει το ενεργό μέσο πράγμα που δημιουργεί ανταγωνισμό μεταξύ των ΗΜ τρόπων ταλαντώσεως αλλά και των πολώσεων. Εν τέλει, ο τρόπος / πόλωση με τις μικρότερες απώλειες υπερिσχύει. Αλλά υπάρχουν και laser πολλών τρόπων / πολώσεων.



Σχήμα 2.4: Η γωνία Brewster.

²Πολωτής είναι ένα υλικό που αφήνει μόνο φως ορισμένης πολώσεως να περάσει.

³Όταν δέσμη φωτός συναντήσει τη διαχωριστική επιφάνεια δύο μέσων, το μέρος της δέσμης που ανακλάται περιγράφεται από τις Εξ. Fresnel και εξαρτάται από την πόλωση του προσπίπτοντος φωτός και τη γωνία προσπτώσεως. Έτσι, φως με p -πόλωση (ηλεκτρικό πεδίο πολωμένο στο επίπεδο που ορίζουν η προσπίπτουσα ακτίνα και η κάθετη στη διεπιφάνεια) δεν θα ανακλαστεί εάν η γωνία προσπτώσεως είναι $\theta_B = \arctan(n_2/n_1)$, όπου n_1, n_2 οι δείκτες διαθλάσεως του αρχικού και του άλλου μέσου. Η εξίσωση αυτή είναι γνωστή ως νόμος του Brewster και η γωνία θ_B ως γωνία Brewster. Με την τοποθέτηση ενός “ παραθύρου Brewster ” η εξερχόμενη δέσμη πολώνεται μερικώς.

Ας σημειωθεί ότι

- τα περί ίδιας φάσεως, πολώσεως δεν υπάρχουν στα άρθρα του Einstein [50] ούτε παίζουν ρόλο στην εκεί εξαγωγή του νόμου του Planck που δείχνουμε και στη συνέχεια
- τα φωτόνια είναι μποζόνια άρα δύο ή περισσότερα φωτόνια μπορούν να έχουν ίδια ενέργεια, ορμή (άρα και κατεύθυνση), φάση
- χρειάζεται η υπόθεση ότι το αρχικό φωτόνιο (ΔΙΕΓΕΡΤΗΣ), ενέργειας $E_\phi = E_2 - E_1 = h\nu$, δεν παθαίνει τίποτε κατά τη διάρκεια της εξαναγκασμένης εκπομπής.
- θα μπορούσαμε να πούμε ότι το αρχικό φωτόνιο ΔΙΕΓΕΡΤΗΣ καθορίζει τη φάση και την πόλωση του εκπεμπόμενου φωτονίου όπως σε μια εξαναγκασμένη ταλάντωση ο διεγέρτης καθορίζει τη φάση και την πόλωση της εξαναγκασμένης ταλαντώσεως

Ας εφαρμόσουμε τώρα τη Διατήρηση της Ενέργειας και της Ορμής. Ας υποθέσουμε ότι αρχικώς το άτομο ήταν ακίνητο. Σύμφωνα με τα όσα είπαμε έως τώρα

$$\begin{aligned} \text{Διατήρηση Ενέργειας} \quad E_2 + E_\phi &= 2E_\phi + E_1 + \frac{p_{\alpha\tau}^2}{2m_{\alpha\tau}} \quad \swarrow \text{μικρό} \\ \text{Διατήρηση Ορμής} \quad p_\phi &= 2p_\phi + p_{\alpha\tau} \end{aligned}$$

Μπορούμε βεβαίως, να θεωρήσουμε δοκιμαστικά ότι τα δύο φωτόνια ίσως είχαν διαφορετική ενέργεια και ορμή, δηλαδή να γράψουμε κάτι σαν

$$\begin{aligned} \text{Διατήρηση Ενέργειας} \quad E_2 + \cancel{E_\phi} &= E_1 + \cancel{E_\phi} + E'_\phi + \frac{p_{\alpha\tau}^2}{2m_{\alpha\tau}} \quad \swarrow \text{μικρό} \\ E'_\phi &= E_2 - E_1 = E_\phi \\ \text{τα φωτόνια έχουν ίδια ενέργεια} &\rightarrow \text{μονοχρωματικότητα} \end{aligned}$$

Ας θεωρήσουμε θετική την αρχική φορά του φωτονίου ΔΙΕΓΕΡΤΗΣ.

$$\begin{aligned} \text{Διατήρηση Ορμής} \quad \cancel{p_\phi} &= \cancel{p_\phi} + p'_\phi + p_{\alpha\tau} \Rightarrow p'_\phi = -p_{\alpha\tau} \Rightarrow \\ &\text{ή (1) το νέο φωτόνιο ή (2) το άτομο} \\ &\text{θα κινηθεί στην κατεύθυνση του παλαιού φωτονίου.} \end{aligned}$$

Αν υποθέσουμε ότι το φωτόνιο ΔΙΕΓΕΡΤΗΣ καθορίζει κατεύθυνση του νέου φωτονίου, δηλαδή ότι ισχύει το (1), τότε

$$p'_\phi > 0 \quad p'_\phi = \frac{E'_\phi}{c} = \frac{E_\phi}{c} = p_\phi \Rightarrow \text{τα φωτόνια έχουν ίδια ορμή} \rightarrow \text{κατευθυντικότητα}$$

2.2 Εξαγωγή του νόμου Planck από τους μηχανισμούς εκπομπής και απορρόφησης και τη στατιστική Boltzmann.

Σχέση συντελεστών Einstein A και B.

Ας θεωρήσουμε αλληλεπίδραση ΗΜ ακτινοβολίας και ύλης σε θερμοδυναμική ισορροπία, οπότε η θερμοκρασία $T =$ σταθερή. Ας ονομάσουμε N_i τον πληθυσμό της στάθμης i , δηλαδή τον μέσο αριθμό ατόμων με το ηλεκτρόνιο στη στάθμη i , ο οποίος θα υποθέσουμε ότι υπακούει στην κατανομή Boltzmann.

κατανομή Boltzmann

(1) χωρίς διαφορετικά στατιστικά βάρη
(απλούστερη μορφή)

$$N_i = N_{ολ} \underbrace{\frac{e^{-\frac{E_i}{k_B T}}}{Z}}_{P_i}$$

(2) με διαφορετικά στατιστικά βάρη
(γενικότερη μορφή)

$$N_i = N_{ολ} \underbrace{\frac{g_i e^{-\frac{E_i}{k_B T}}}{Z}}_{P_i}$$

ή

$$Z = \sum_i e^{-\frac{E_i}{k_B T}}$$

$$Z = \sum_i g_i e^{-\frac{E_i}{k_B T}}$$

p_i είναι η πιθανότητα καταλήψεως της στάθμης i και Z η λεγόμενη "συνάρτηση επιμερισμού". Αφού υποθέσαμε θερμοδυναμική ισορροπία, θα έχουμε ίσες μεταβολές του πληθυσμών των σταθμών σε χρόνο dt , δηλαδή ο αριθμός των ατόμων που μεταβαίνουν από την 1 στη 2 θα ισούται με τον αριθμό των ατόμων που μεταβαίνουν από τη 2 στην 1

$$dN_{1 \rightarrow 2} = dN_{2 \rightarrow 1}. \quad (2.6)$$

Ο $dN_{1 \rightarrow 2}$ θα ισούται με τον πληθυσμό N_1 επί την πιθανότητα μετάβασης από την 1 στη 2 στο χρόνο dt , πιθανότητα η οποία αφορά την (Εξαναγκασμένη) Απορρόφηση και δίνεται από την Εξ. 2.2. Ο $dN_{2 \rightarrow 1}$ θα ισούται με τον πληθυσμό N_2 επί την πιθανότητα μετάβασης από τη 2 στην 1 στο χρόνο dt , πιθανότητα η οποία αφορά την Αυθόρμητη Εκπομπή που δίνεται από την Εξ. 2.3 και την Εξαναγκασμένη Εκπομπή που δίνεται από την Εξ. 2.5. Δηλαδή

$$N_1 dW_{απορ}^{εξ} = N_2 (dW_{εκπ}^{αυθ} + dW_{εκπ}^{εξ}) \quad (2.7)$$

(1) Αρχικά, ως κάνουμε πράξεις χωρίς διαφορετικά στατιστικά βάρη. Λόγω των Εξ. 2.2, 2.3, 2.5, η Εξ. 2.7 γίνεται

$$N_{\text{ολ}} \frac{e^{-\frac{E_1}{k_B T}}}{Z} B_{12} \rho(\nu, T) dt = N_{\text{ολ}} \frac{e^{-\frac{E_2}{k_B T}}}{Z} \left(A_{21} dt + B_{21} \rho(\nu, T) dt \right) \Rightarrow$$

$$B_{12} e^{-\frac{E_1}{k_B T}} \rho(\nu, T) - B_{21} e^{-\frac{E_2}{k_B T}} \rho(\nu, T) = A_{21} e^{-\frac{E_2}{k_B T}} \Rightarrow$$

$$\rho(\nu, T) = \frac{A_{21} e^{-\frac{E_2}{k_B T}}}{B_{12} e^{-\frac{E_1}{k_B T}} - B_{21} e^{-\frac{E_2}{k_B T}}}$$

Γνωρίζουμε όμως ότι:

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \rho(\nu, T) = \infty \Rightarrow$$

$$\frac{A_{21}}{B_{12} - B_{21}} = \infty \Rightarrow B_{12} = B_{21} := B$$

$$A_{21} := A$$

Άρα

$$\rho(\nu, T) = \frac{\frac{A}{B}}{e^{\frac{(E_2 - E_1)}{k_B T}} - 1}$$

Συγκρίνοντας με το νόμο του Planck (ή και διαστατικά με το νόμο του Wien) έχουμε

$$\text{έως τώρα } \boxed{\rho(\nu, T) = \frac{\frac{A}{B}}{e^{\frac{(E_2 - E_1)}{k_B T}} - 1}} \quad \text{νόμος Planck } \boxed{\rho(\nu, T) = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1}}$$

Άρα

$$\boxed{\frac{A}{B} = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3}} \quad (2.8)$$

$$\boxed{E_2 - E_1 = h\nu} \quad (2.9)$$

(2) Τώρα ας κάνουμε πράξεις με διαφορετικά στατιστικά βάρη. Λόγω των Εξ. 2.2, 2.3, 2.5, η Εξ. 2.7 γίνεται

$$N_{\alpha\lambda} \frac{g_1 e^{-\frac{E_1}{k_B T}}}{Z} B_{12} \rho(\nu, T) dt = N_{\alpha\lambda} \frac{g_2 e^{-\frac{E_2}{k_B T}}}{Z} \left(A_{21} dt + B_{21} \rho(\nu, T) dt \right) \Rightarrow$$

$$\left(g_1 e^{-\frac{E_1}{k_B T}} B_{12} - g_2 e^{-\frac{E_2}{k_B T}} B_{21} \right) \rho(\nu, T) = g_2 e^{-\frac{E_2}{k_B T}} A_{21} \Rightarrow$$

$$\rho(\nu, T) = \frac{g_2 A_{21} e^{-\frac{E_2}{k_B T}}}{g_1 B_{12} e^{-\frac{E_1}{k_B T}} - g_2 B_{21} e^{-\frac{E_2}{k_B T}}}$$

Γνωρίζουμε όμως ότι:

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \rho(\nu, T) = \infty \Rightarrow$$

$$\frac{g_2 A_{21}}{g_1 B_{12} - g_2 B_{21}} = \infty \Rightarrow$$

$$\boxed{g_1 B_{12} = g_2 B_{21}} \quad (2.10)$$

Οπότε, συγκρίνοντας με το νόμο του Planck

$$\text{έως τώρα } \rho(\nu, T) = \frac{\frac{A_{21}}{B_{21}}}{e^{\frac{E_2 - E_1}{k_B T}} - 1} \quad \text{νόμος του Planck } \rho(\nu, T) = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1}$$

Άρα

$$\boxed{\frac{A_{21}}{B_{21}} = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3}} \quad (2.11)$$

$$\boxed{E_2 - E_1 = h\nu} \quad (2.12)$$

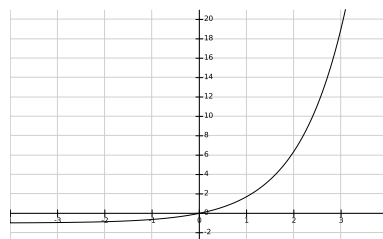
2.3 Σύγκριση εκπομπών. Σύγκριση εξαναγκασμένων μηχανισμών.

- Ας συγκρίνουμε την Αυθόρμητη Εκπομπή με την Εξαναγκασμένη Εκπομπή.

$$\frac{\frac{dW_{\text{εκπ}}^{\text{αυθ}}}{dW_{\text{εκπ}}^{\text{εξ}}}}{\text{μη συνεκτική διεργασία}} = \frac{A_{21}dt}{B_{21}\rho(\nu, T)dt} = \frac{\frac{8\pi h\nu^3}{c^3}}{\frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3}{e^{h\nu/k_B T} - 1}} = e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1$$

συνεκτική διεργασία

Εφ' όσον η Αυθόρμητη Εκπομπή είναι **μη συνεκτική διεργασία** δηλαδή τα φωτόνια που παράγονται δεν έχουν συνοχή (σταθερή σχέση φάσεων), ενώ η Εξαναγκασμένη Εκπομπή είναι **συνεκτική διεργασία** δηλαδή τα φωτόνια που παράγονται έχουν συνοχή (ίδια φάση), άρα, αν θέλουμε ΣΥΝΟΧΗ συνάγεται ότι θέλουμε όσο το δυνατόν (1) μεγαλύτερο T , (2) μικρότερο ν (μεγαλύτερο λ). Οπότε, από αυτή την άποψη,



Σχήμα 2.5: Η γραφική παράσταση της $f(x) = e^x - 1$, εδώ $x = h\nu/k_B T$.

φαίνεται ευκολότερη η δημιουργία συνεκτικής δέσμης π.χ. στα μικροκύματα από ότι στο ορατό. Για το λόγο αυτό, ίσως, μερικές από τις πρώτες προσπάθειες δημιουργίας μιας διατάξεως η οποία να παράγει συνεκτικά ΗΜ κύματα εστιάστηκαν στα μικροκύματα (microwaves) και οδήγησαν στην κατασκευή του MASER⁴ ως προπομπού του LASER⁵. Σήμερα βέβαια το ακρωνύμιο LASER χρησιμοποιείται ακόμα και για μη ορατό τμήμα του ΗΜ φάσματος, λέμε π.χ. infrared laser, ultraviolet laser, X-ray laser, κλπ. ⁶ Επειδή το MASER αναπτύχθηκε πριν από το LASER, οι διατάξεις αυτού του είδους που λειτουργούν στα μικροκύματα και τα ραδιοκύματα συνηθίζεται

⁴microwave amplification by stimulated emission of radiation

⁵light amplification by stimulated emission of radiation

⁶Σήμερα υπάρχει ακόμα και η ονομασία atom-laser για μια διάταξη που παράγει συνεκτικές δέσμες ατόμων που είναι μιοζόνια όπως το ^{87}Rb [13].

να ονομάζονται ακόμα και σήμερα MASERS αντί για microwave lasers ή radio lasers. Το πρώτο maser φτιάχτηκε το 1953 από τους Charles Townes, James Gordon, Herbert Zeiger.

Αυτό αποτυπώνεται σχηματικά:

MASER ($\lambda \sim 1 \text{ cm}$)
ευκολότερη συνοχή

LASER ($\lambda \sim 500 \text{ nm}$)
δυσκολότερη συνοχή

Έστω, επί παραδείγματι, ότι θέλουμε ο λόγος $\frac{dW_{\text{εκπ}}^{\text{αυθ}}}{dW_{\text{εκπ}}^{\text{εξ}}} = 1$. Ας εξετάσουμε σε τι θερμοκρασία είναι αυτό εφικτό (α') στο ερυθρό π.χ. με $\lambda \sim 700 \text{ nm}$ και (β') στα μικροκύματα π.χ. με $\lambda \sim 1 \text{ cm}$. Λοιπόν,

$$\frac{dW_{\text{εκπ}}^{\text{αυθ}}}{dW_{\text{εκπ}}^{\text{εξ}}} = 1 \Rightarrow e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1 = 1 \Rightarrow e^{\frac{h\nu}{k_B T}} = 2 \Rightarrow \frac{h\nu}{k_B T} = \ln 2 \Rightarrow$$

$$\boxed{T = \frac{h\nu}{k_B \ln 2}} \quad \text{ή} \quad \boxed{T = \frac{hc}{\lambda k_B \ln 2}}$$

* $\lambda = 700 \text{ nm}$ (ερυθρό φως)

$$T = \frac{6.626 \cdot 10^{-34} \text{ Js} \cdot 3 \cdot 10^8 \text{ m K}}{700 \cdot 10^{-9} \text{ m} \cdot 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ Js} \ln 2} \simeq \frac{6.626 \cdot 3 \cdot 10^{-34+30+8} \text{ K}}{7 \cdot 1.38 \ln 2} \simeq 29687 \text{ K}$$

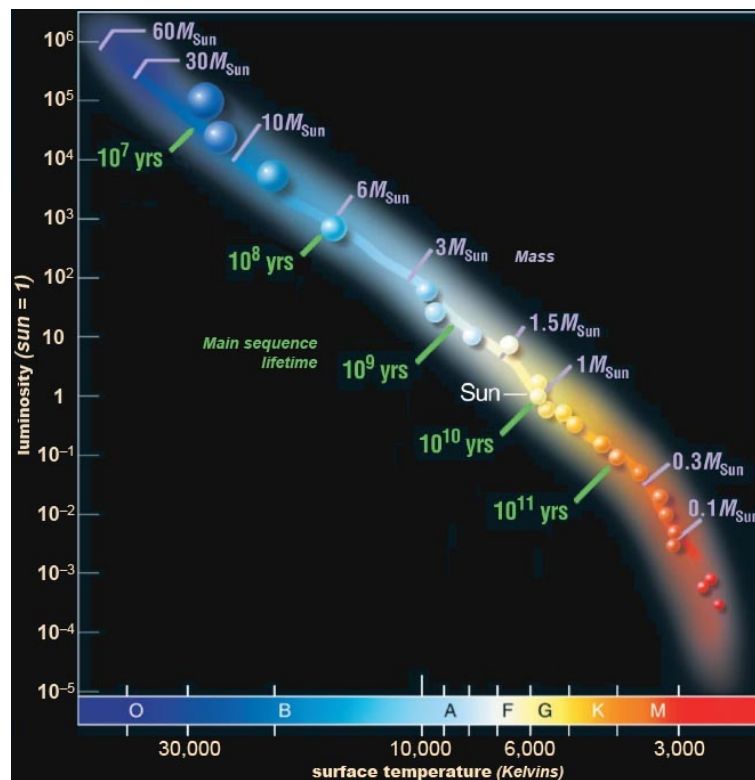
Οπότε με θερμοδυναμική ισορροπία αυτό είναι πρακτικώς **ανέφικτο**. Για παράδειγμα η φωτόσφαιρα του Ηλίου έχει ενεργό θερμοκρασία $\sim 6000 \text{ K}$, ενώ θερμοκρασία $\sim 30000 \text{ K}$ εμφανίζεται στην επιφάνεια αστερών με 20πλάσια μάζα από αυτή του Ηλίου (Σχήμα 2.6). Το ανέφικτο αυτό ώθησε τους ερευνητές να αναζητήσουν λύσεις εκτός θερμοδυναμικής ισορροπίας ήτοι η Αναστροφή Πληθυσμού (population inversion) μέσω Αντλήσεως (pumping). Αυτά όμως θα τα δούμε στο Κεφάλαιο 5.

* $\lambda = 1 \text{ cm}$ (μικροκύματα)

Ομοίως, βρίσκουμε $T \sim 2.078 \text{ K}$, δηλαδή μια πειραματικώς εφικτή θερμοκρασία.

▼ Ας συγκρίνουμε τις εξαναγκασμένες διεργασίες.

$$\frac{dW_{\text{απορ}}^{\text{εξ}}}{dW_{\text{εκπ}}^{\text{εξ}}} = \frac{B_{12}\rho(\nu, T)d\mathcal{A}}{B_{21}\rho(\nu, T)d\mathcal{A}} = 1$$



Σχήμα 2.6: Το διάγραμμα Hertzsprung-Russell, η κατανομή της φωτεινότητας έναντι της επιφανειακής θερμοκρασίας των αστέρων [51].

αν μιλάμε για σύστημα με ίδια στατιστικά βάρη ($g_1 = g_2$).

$$\left. \begin{array}{l} \text{Αλλά σε Θερμοδυναμική Ισορροπία } N_2 \ll N_1 \\ dN_{2 \rightarrow 1}^{e\xi} = N_2 \cdot dW_{\text{εκπ}}^{e\xi} \\ dN_{1 \rightarrow 2}^{e\xi} = N_1 \cdot dW_{\text{απορ}}^{e\xi} \end{array} \right\} \Rightarrow dN_{2 \rightarrow 1}^{e\xi} \ll dN_{1 \rightarrow 2}^{e\xi}$$

Άρα μέσω των Εξαναγκασμένων διεργασιών αυξάνεται ο πληθυσμός της στάθμης 2 και άρα μειώνεται η πυκνότητα ακτινοβολίας. Στη συνέχεια η Αυθόρμητη Εκπομπή που συνοδεύεται από τη μετάβαση του ηλεκτρονίου από τη στάθμη 2 στη στάθμη 1 ενισχύει τη μη συνεκτική ακτινοβολία. Το πρόβλημα αυτό (που οφείλεται στο $N_2 \ll N_1$ σε θερμοδυναμική ισορροπία) επιλύεται με την αναστροφή πληθυσμού μέσω αντλήσεως που θα δούμε στο Κεφάλαιο 5. Υπάρχουν πολλά είδη αντλήσεως. Αντλώ σημαίνει ότι με κάποιο τρόπο ανεβάζω ηλεκτρόνια στη στάθμη 2 ούτως ώστε $N_2 > N_1$.

2.4 Διακριτό φάσμα: άτομα και μόρια, κέντρα χρώματος, τεχνητά άτομα και μόρια.

Γνωρίζουμε ότι τα άτομα και τα μόρια έχουν διακριτό ενεργειακό φάσμα, μ' άλλα λόγια υπάρχουν μόνο κάποιες επιτρεπόμενες στάθμες, οι οποίες διαχωρίζονται από ενεργειακά χάσματα όπου απαγορεύεται να βρίσκονται τα ηλεκτρόνια. Αντιθέτως, στα στερεά έχουμε συνεχές ενεργειακό φάσμα με επιτρεπόμενες ζώνες, οι οποίες διαχωρίζονται από ενεργειακά χάσματα όπου απαγορεύεται να βρίσκονται τα ηλεκτρόνια. Συμβατικά, λοιπόν

ΑΤΟΜΑ, ΜΟΡΙΑ

διακριτό φάσμα, στάθμες

ΣΤΕΡΕΑ

συνεχές φάσμα, ζώνες

Σε ένα διακριτό π.χ. μοριακό σύστημα, η υψηλότερη κατειλημμένη στάθμη ονομάζεται **HOMO** (highest occupied molecular orbital), ενώ η χαμηλότερη άδεια ονομάζεται **LUMO** (lowest unoccupied molecular orbital). Σε ένα συνεχές π.χ. στερεό σύστημα, τα αντίστοιχα είναι η **κορυφή της ζώνης σθένους** (top of valence band, E_V) και ο **πυθμένας της ζώνης αγωγιμότητας** (bottom of conduction band, E_C).

Θα μπορούσαμε λοιπόν να θεωρήσουμε ότι μια προσέγγιση ενός δισταθμικού συστήματος θα ήταν **ένα απλό άτομο** (και τι απλούστερο από το άτομο του υδρογόνου) όπου θα περιοριστούμε, επί παραδείγματι, στις κατώτερες δύο στάθμες.

Υπάρχουν όμως και περιπτώσεις όπου μπορούμε να έχουμε διακριτό ενεργειακό φάσμα εντός στερεών. Αυτό συμβαίνει όταν υπάρχουν διαταραχές στην "τακτικότητα" ενός στερεού (στην περιοδικότητα εφ' όσον επρόκειτο για περιοδικό κρύσταλλο) είτε λόγω προσμίξεων, ατελειών κ.ο.κ. είτε οικειοθελώς, εκ κατασκευής, όπως π.χ. στις ετεροδομές⁷. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι για την πρώτη περίπτωση τα **κέντρα χρώματος** (color centers) και για τη δεύτερη περίπτωση οι **κβαντικές τελείες** (quantum dots), οι οποίες πολλές φορές αναφέρονται και ως **νανοσωματίδια** (nanoparticles) αφού είναι σωματίδια μεγέθους της τάξεως των μερικών νανομέτρων. Επομένως, θα μπορούσαμε να θεωρήσουμε ως μια προσέγγιση δισταθμικού συστήματος **μία κβαντική τελεία ή ένα κέντρο χρώματος** όπου θα περιοριστούμε, επί παραδείγματι, στις κατώτερες δύο στάθμες.

⁷Ετεροδομές (heterostructures): δομές που αποτελούνται από διαφορετικά υλικά, οπότε υπάρχει μόνο κατά τμήματα τακτικότητα ή εφ' όσον επρόκειτο για περιοδικούς κρυστάλλους, περιοδικότητα. Αυτές οι αλλαγές στην τακτικότητα ή περιοδικότητα αναφέρονται συνήθως σε τάξη μεγέθους, πολύ χονδρικός, 1 nm - 1000 nm.

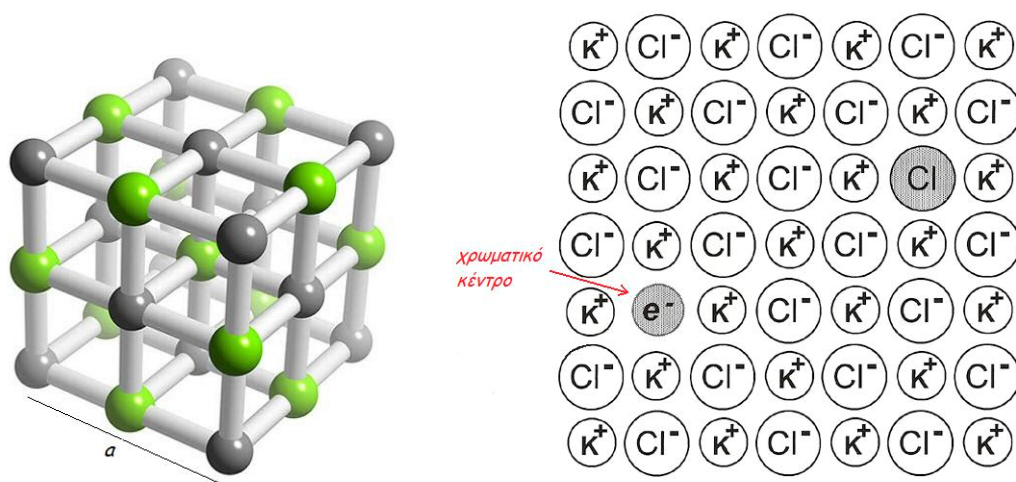
2.4.1 Κέντρα χρώματος.

Ένας ιδανικός κρύσταλλος ⁸ εκτείνεται στο άπειρο. Κατά τα γνωστά, όπως στερεό = πλέγμα + βάση, έτσι και κρύσταλλος = κρυσταλλικό πλέγμα + βάση. Το κρυσταλλικό πλέγμα, ένα σύνολο μαθηματικών σημείων με περιοδικότητα στο χώρο, δημιουργείται παίρνοντας σε γραμμικό συνδυασμό αέριες φορές τα θεμελιώδη διανύσματα του πλέγματος. Τοποθετώντας σε κάθε κρυσταλλικό πλεγματοειδές σημείο που προκύπτει τη βάση (ένα σύνολο ατόμων, μορίων, ιόντων κλπ με ορισμένο προσανατολισμό) έχουμε τον κρύσταλλο. Ένας μονοκρύσταλλος είναι η καλύτερη πραγματική προσέγγιση ενός ιδανικού κρυστάλλου, διαφέρει από αυτόν στο ότι η περιοδικότητα τερματίζεται μοιραία στις επιφάνειες του κρυστάλλου. Αλλά ακόμα και σε ένα τέτοιο κρύσταλλο, υπάρχουν αποκλίσεις από την περιοδικότητα. Κάθε απόκλιση από την τέλεια περιοδική δομή είναι μια **ατέλεια** (defect). Συνηθισμένες ατέλειες είναι οι προσμίξεις, οι κενές θέσεις, τα επιπλέον άτομα σε μεσοπλεγματοειδείς θέσεις κ.α.. Στην περίπτωση ξένων ατόμων αυτά ονομάζονται **προσμίξεις** (impurities) και ο κρύσταλλος μέσα στον οποίο βρίσκονται **φιλοξενών κρύσταλλος** (host crystal). Οι ιδιότητες του υλικού εξαρτώνται από τον φιλοξενούμενο κρύσταλλο και από τις ατέλειες.

Εδώ θα ασχοληθούμε με ένα είδος ατέλειας, **το κέντρο χρώματος ή χρωματικό κέντρο** [color-center, F-center (από τη γερμανική λέξη farbe = χρώμα)], μια ατέλεια που απορροφά φως. Οι ατέλειες αυτές έχουν πάρει το όνομα τους από το χαρακτηριστικό χρωματισμό που δίδουν στους κρυστάλλους των αλογονούχων αλκαλίων (alkaline halides). Κάθε ανωμαλία της κρυσταλλικής δομής, που σχετίζεται με την “παγίδευση” ενός ηλεκτρονίου μπορεί να χαρακτηριστεί ως χρωματικό κέντρο αν απορροφά περίπου στην περιοχή του ορατού φάσματος. Τα χρωματικά κέντρα μπορούν να σχηματιστούν εύκολα σε ιοντικούς κρυστάλλους αλογονούχων αλκαλίων (π.χ. KCl) με τη βοήθεια ιονίζουσας ακτινοβολίας, όπως οι ακτίνες X [π.χ. από ένα περιθλασίμετρο σκόνης (powder diffractometer) ή ένα σύγχροτρον (synchrotron)]. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί κι ένα πηνίο Τέσλα (Tesla coil). Κατάλληλη πηγή ιονίζουσας ακτινοβολίας θα μπορούσε να είναι και μια ισχυρή πηγή ακτίνων γ όπως π.χ. το ⁶⁰Co. Η ιονίζουσα ακτινοβολία προκαλεί απελευθέρωση ηλεκτρονίων από κάποια ανιόντα αλογόνου (π.χ. Cl⁻). Το “ελεύθερο” πια ηλεκτρόνιο περιπλανάται στον κρύσταλλο και τελικά παγιδεύεται σε μια θέση όπου λείπει κάποιο ανιόν αλογόνου, όπου υπάρχει δηλαδή ένα **κενό** (vacancy) ανιόντος. Σε ένα κρύσταλλο KCl ένα κενό Cl⁻ έχει 6 κατιόντα K⁺ ως πρώτους γείτονες (Σχήμα 2.7 αριστερά). Σε πολύ

⁸Εδώ όταν γράφουμε “κρύσταλλος” εννοούμε “περιοδικός κρύσταλλος”. Υπάρχουν και οιονεί κρύσταλλοι κ.α.

απλοϊκή προσέγγιση η δυναμική ενέργεια του ηλεκτρονίου στο κέντρο του χρωματικού κέντρου είναι $\approx -\frac{6e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r} < 0$, $r = a/2$ είναι η απόσταση ανιόντος - γειτονικού κατιόντος, a η **πλεγματική σταθερά** (lattice constant) ή **πλεγματική παράμετρος** (lattice parameter) και ϵ η διηλεκτρική σταθερά. Ένα απλό πρότυπο για αυτή την κατάσταση είναι ένα σωματίδιο σε τριδιάστατο φρέαρ δυναμικής ενέργειας, επειδή υπάρχει παγίδευση και στις τρεις διαστάσεις. Μια επίπεδη αναπαράσταση ενός χρωματικού κέντρου σε κρύσταλλο KCl φαίνεται στο Σχήμα 2.7 δεξιά. Εκτός από τα κέντρα περισσείας ηλεκτρονίου (electron center), μπορεί να έχουμε κέντρα οπών (hole centers), κέντρα προσμίξεων (impurity centers) κ.α.



Σχήμα 2.7: (Αριστερά) Κρύσταλλος χλωριούχου καλίου (KCl). Η δομή μπορεί να περιγραφεί με ένα εδροκεντρωμένο κυβικό πλέγμα [fcc, face-centered cubic] με διατομική βάση (ζεύγος κατιόντος - ανιόντος), π.χ. σε κάθε πλεγματικό σημείο τοποθετείται (i) ένα κατιόν ακριβώς στο πλεγματικό σημείο και (ii) ένα ανιόν σε σημείο που απέχει απόσταση $(a/2)(\hat{x} + \hat{y} + \hat{z})$, όπου a είναι η πλεγματική σταθερά. Για παράδειγμα στο πλεγματικό σημείο στην αρχή των αξόνων (στο 0) έχουμε ένα κατιόν και το αντίστοιχο ανιόν βρίσκεται στο κέντρο της συμβατικής κυβικής κυψελίδας. Κάθε π.χ. κενό ανιόντος χλωρίου έχει 6 κατιόντα καλίου ως πρώτους γείτονες. (Δεξιά) Επίπεδη αναπαράσταση. Χρωματικό κέντρο με παγιδευμένο ηλεκτρόνιο σε ένα κενό Cl⁻. Το ηλεκτρόνιο έχει φύγει από ένα ανιόν Cl⁻ π.χ. λόγω ακτινοβολήσεως. Η κατανομή της κυματοσυναρτήσεως του ηλεκτρονίου καθορίζεται από τη μορφή του τριδιάστατου κβαντικού φρέατος που δημιουργείται στην άδεια θέση.

Το χρώμα εξαρτάται από το μέγεθος του κενού δηλαδή εν τέλει, από το είδος ατόμου αλογόνου που λείπει, διότι όσο στενότερο είναι το φρέαρ, τόσο περισσότερο απέχουν οι επιτρεπόμενες εντός του καταστάσεις, όσο φαρδύτερο είναι τόσο αυτές πλησιάζουν. Σε μια πολύ αδρή προσέγγιση για το κέντρο χρώματος, ας θυμηθούμε

το απειρόβαθο φρέαρ. Σε ένα μονοδιάστατο -κατά μήκος του άξονα x - απειρόβαθο πηγάδι δυναμικής ενέργειας, εύρους L , με δυναμική ενέργεια

$$V(x) = \begin{cases} 0, & 0 < x < L \\ \infty, & \text{αλλού} \end{cases} \quad (2.13)$$

το διακριτό του ενεργειακό φάσμα είναι

$$E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2mL^2}, \quad (2.14)$$

όπου $n = 1, 2, 3, \dots$ και m είναι η μάζα του σωματιδίου, εν προκειμένω του ηλεκτρονίου. Επειδή η κίνηση του ηλεκτρονίου δεν γίνεται στον ελεύθερο χώρο αλλά εντός κάποιου κρυστάλλου, η μάζα m θα πρέπει να αντικατασταθεί με τη λεγόμενη ενεργό μάζα m^* . Συνεπώς

$$E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2m^* L^2}. \quad (2.15)$$

Άρα η απόσταση μεταξύ διαδοχικών σταθμών είναι

$$E_{n+1} - E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m^* L^2} (2n + 1) \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (2.16)$$

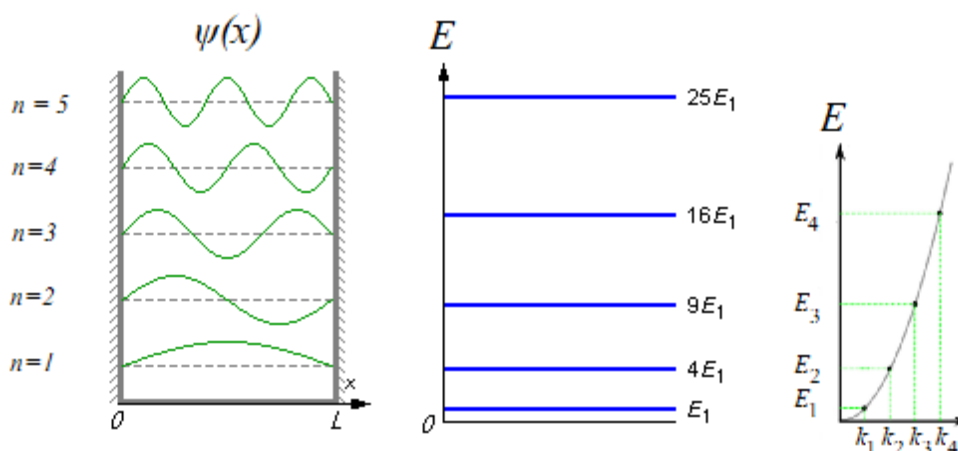
δηλαδή αντιστρόφως ανάλογη του τετραγώνου του εύρους του φρέατος. Ας θυμηθούμε ακόμη ότι η κυματοσυνάρτηση για τη στάθμη n είναι

$$\psi_n(x) = \begin{cases} \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right), & 0 < x < L \\ 0, & \text{αλλού} \end{cases} \quad (2.17)$$

και επομένως η αντίστοιχη πυκνότητα πιθανότητας να βρεθεί το σωματίδιο στη θέση x είναι

$$P_n(x) = \begin{cases} \frac{2}{L} \sin^2\left(\frac{n\pi x}{L}\right), & 0 < x < L \\ 0, & \text{αλλού} \end{cases} \quad (2.18)$$

Στα κέντρα χρώματος, ο χρωματισμός οφείλεται στην **απορρόφηση** (absorption) ενός φωτονίου από το παγιδευμένο ηλεκτρόνιο και στη συνακόλουθη **διέγερσή** του (excitation) από τη **θεμελιώδη κατάσταση** (ground state) σε μια **διεγερμένη κατάσταση** (excited state). Αυτές οι ενεργειακές διαφορές δίνονται από την

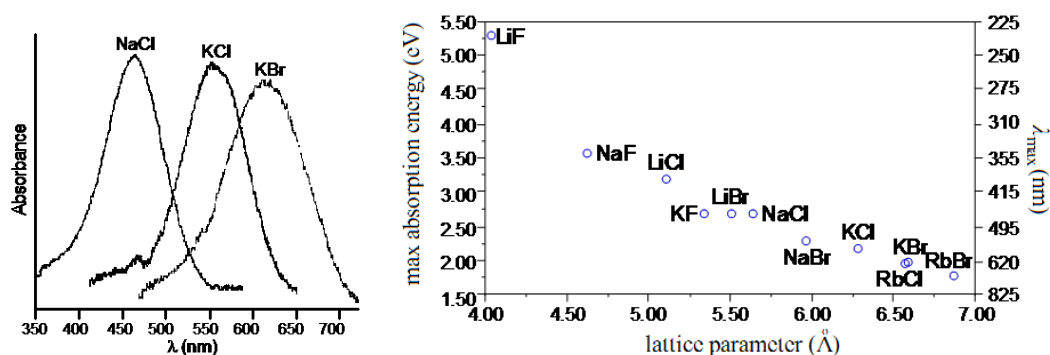


Σχήμα 2.8: Ιδιοσυναρτήσεις, ιδιοενέργειες και ενεργειακή διασπορά ($k_n = n\pi/L, n = 1, 2, 3, \dots$) του σωματιδίου στο απλοϊκό πρότυπο απειρόβαθου φρέατος. Στην εικόνα της ενεργειακής διασποράς η γκριζα συνεχής γραμμή αντιπροσωπεύει ένα σωματίδιο που κινείται ελεύθερα μέσα στον κρύσταλλο. Στο δεσμευμένο σωματίδιο, όμως, επιτρέπονται μόνο συγκεκριμένες ενέργειες (διακριτές ενεργειακές καταστάσεις).

Εξ. 2.16. Συνεπώς, με τη βοήθεια αυτού του απλοϊκού 1Δ προτύπου προβλέπουμε ότι **αύξηση (μείωση) του L οδηγεί σε απορρόφηση φωτονίων μικρότερης (μεγαλύτερης) ενέργειας. Δηλαδή το φάσμα μετατοπίζεται προς το ερυθρό (μπλέ)** [redshift (blueshift)].

Σε τρεις διαστάσεις το πρόβλημα είναι κάπως πολυπλοκότερο. Όμως, αύξηση της πλεγματικής σταθεράς a αυξάνει το χώρο γύρω από το κενό όπου δημιουργείται το κέντρο χρώματος. Αν θεωρήσουμε, εύλογα, ότι $L \propto a$, τότε, όπως φαίνεται από τις παραπάνω εξισώσεις, το φάσμα απορροφήσεως μετατοπίζεται σε χαμηλότερες ενέργειες, δηλαδή σε μεγαλύτερα μήκη κύματος. Για παράδειγμα επειδή $a_{\text{NaCl}} < a_{\text{KCl}} < a_{\text{KBr}}$, τα φάσματα απορροφήσεως τους έχουν τη σειρά που φαίνεται στο Σχήμα 2.9 αριστερά. Στο Σχήμα 2.9 δεξιά παρουσιάζεται η εξάρτηση της κορυφής του φάσματος απορροφήσεως από την πλεγματική παράμετρο ή πλεγματική σταθερά, a , σε κρυστάλλους αλογονούχων αλκαλίων.

Έχουν προταθεί αρκετά θεωρητικά πρότυπα για να ερμηνευθούν οι οπτικές ιδιότητες των χρωματικών κέντρων [53]. Όλα θεωρούν ότι στην περιοχή του κενού η δυναμική ενέργεια παρίσταται με ένα τριών διαστάσεων φρέαρ, που είναι υπεύθυνο για τη δέσμευση του ηλεκτρονίου, οδηγώντας έτσι σε σημαντικές αλλαγές στις οπτικές ιδιότητες π.χ. την απορρόφηση ή εκπομπή. Παρακάτω θα περιγράψουμε ένα απλοϊκό πρότυπο τριδιάστατου απειρόβαθου φρέατος. Θεωρούμε, ότι το



Σχήμα 2.9: (Αριστερά) Φάσματα απορροφήσεως χρωματικών κέντρων, που ελήφθησαν στον αέρα, σε 298 K, στο υπεριώδες - ορατό, από κρυστάλλους NaCl, KCl, KBr, που ακτινοβολήθηκαν με πηνίο Tesla [52]. Το χρώμα εξαρτάται από το μέγεθος του χώρου που αφήνει η ατέλεια, άρα από την πλεγματική παράμετρο ή πλεγματική σταθερά, a . Η κορυφή του φάσματος απορροφήσεως είναι έτσι μετατοπισμένη επειδή $a_{NaCl} < a_{KCl} < a_{KBr}$. (Δεξιά) Εξάρτηση της κορυφής το φάσματος απορροφήσεως από την a σε κρυστάλλους αλογονούχων αλκαλίων [52]. Αύξηση της a δημιουργεί μεγαλύτερα κενά όταν λείπει κάποιο ιόν, επομένως ευρύτερο φρέαρ δυναμικής ενέργειας και άρα μικραίνει η ενεργειακή απόσταση θεμελιώδους - 1ης διεγερμένης στάθμης και επομένως μικραίνει η ενέργεια (αυξάνεται το μήκος κύματος) του φωτονίου που αντιστοιχεί στη μετάβαση.

χρωματικό κέντρο σε ένα κρύσταλλο αλογονούχου αλκαλίου είναι ένα τριδιάστατο απειρόβαθο φρέαρ δυναμικής ενέργειας κατά τους άξονες x, y, z , αντιστοίχως $V_1(x), V_2(y), V_3(z)$ ούτως ώστε

$$V(\vec{r}) = V_1(x) + V_2(y) + V_3(z), \quad (2.19)$$

όπου όλα τα V_i είναι φρέατα απείρου βάθους. Θεωρούμε ακόμη ότι το πλάτος του φρέατος σε κάθε άξονα L_i πρέπει να είναι της τάξεως της πλεγματικής σταθεράς a . Ας εξετάσουμε την ενέργεια των φωτονίων που αντιστοιχούν στη μετάβαση από τη θεμελιώδη κατάσταση στην 1η διεγερμένη κατάσταση π.χ. για τους κρυστάλλους LiF, NaCl. Λόγω της μορφής της δυναμικής ενέργειας οι μεταβλητές χωρίζονται και τελικώς το ενεργειακό φάσμα ενός τέτοιου απειρόβαθου φρέατος είναι

$$E_{n_1, n_2, n_3} = \frac{\hbar^2 \pi^2 n_1^2}{2m_1^* L_x^2} + \frac{\hbar^2 \pi^2 n_2^2}{2m_2^* L_y^2} + \frac{\hbar^2 \pi^2 n_3^2}{2m_3^* L_z^2} \quad (2.20)$$

και αν υποθέσαμε ότι $L_x = L_y = L_z = L$ και $m_1^* = m_2^* = m_3^* = m^*$, τότε

$$E_{n_1, n_2, n_3} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m^* L^2} (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2) \quad (2.21)$$

Άρα η θεμελιώδης στάθμη ($\Theta\Sigma$, $n_1 = n_2 = n_3 = 1$) και η 1η διεγερμένη στάθμη ($1\eta\Delta\Sigma$, ένα εκ των n_i ίσο με 2 και τα άλλα δύο ίσα με 1) έχουν, αντιστοίχως, ιδιοενέργεια

$$\left. \begin{aligned} E_{\Theta\Sigma} &= \frac{3\hbar^2\pi^2}{2m^*L^2} \\ E_{1\eta\Delta\Sigma} &= \frac{6\hbar^2\pi^2}{2m^*L^2} \end{aligned} \right\} \quad (2.22)$$

Άρα η ενέργεια φωτονίου που π.χ. απορροφάται ώστε το ηλεκτρόνιο να ανέβει από τη $\Theta\Sigma$ στην $1\eta\Delta\Sigma$ είναι

$$h\nu = \frac{3\hbar^2\pi^2}{2m^*L^2} \quad (2.23)$$

Αν τώρα θεωρήσουμε ότι $L = \frac{a}{2}$

$$h\nu = \frac{6\hbar^2\pi^2}{m^*a^2} \quad (2.24)$$

Στο NaCl όπου $a \approx 0.565$ nm, $m^* \approx 1.13m_e$ προκύπτει $h\nu \approx 12.498$ eV. Ενώ αν χρησιμοποιούσαμε $L = a$ θα βρίσκαμε

$$h\nu = \frac{3\hbar^2\pi^2}{2m^*a^2} \quad (2.25)$$

οπότε προκύπτει $h\nu \approx 3.1245$ eV. Η πειραματική τιμή για το μέγιστο της απορροφήσεως στο NaCl είναι $h\nu_{\text{πειρ}} \approx 2.7$ eV. δηλαδή η απόκλιση από την πειραματική τιμή της προβλέψεως του απλοϊκού μας προτύπου είναι $\approx 16\%$, δηλαδή όχι και πολύ μακριά. Τα 2.7 eV αντιστοιχούν σε $\lambda \approx 460$ nm δηλαδή στο μπλε-γαλανό. Είναι προφανές ότι όλα αυτά είναι πολύ προσεγγιστικά. Αλλά παρά τους αριθμητικούς παράγοντες, προκύπτει

$$h\nu \propto \frac{1}{a^2} \quad (2.26)$$

οπότε το $h\nu$ μικραίνει όταν το a αυξάνει. Δηλαδή εξηγείται ποιοτικώς η συμπεριφορά της Εικόνας 2.9. Για το LiF η ενεργός μάζα μπορεί να θεωρηθεί ότι είναι, σε μια ιδιαίτερη προσέγγιση (Εξίσωση 2.72 της αναφοράς [53]), $m^* = 1.51m_e \approx 1.5m_e$. Οπότε, από την Εξ. 2.25, για το LiF έχουμε $h\nu \approx 4.62$ eV, που αποκλίνει από την πειραματική τιμή μόνο κατά 12%. Από την άλλη, βέβαια, η τιμή της ενεργού μάζας μπορεί να είναι κάπως διαφορετική π.χ. κατά την αναφορά [54] στο LiF $m^* \approx m_e$. Δεν έχει νόημα να προσπαθούμε να ταιριάξουμε ακριβώς το απλοϊκό μας θεωρητικό πρότυπο με το πείραμα, παίζοντας με την τιμή της ενεργού μάζας. Θα αρκεστούμε στο

ότι κάτι τόσο απλό μπορεί να έρθει σχετικά κοντά στο πείραμα, προβλέποντας μάλιστα την εξάρτηση περίπου από το a^{-2} . Αυτό το πρότυπο που αβίαστα μαντέψαμε εδώ έχει περίπου σε αυτή τη μορφή πράγματι χρησιμοποιηθεί για τα χρωματικά κέντρα [53] με ικανοποιητικά αποτελέσματα. Συγκεκριμένα, στη μορφή

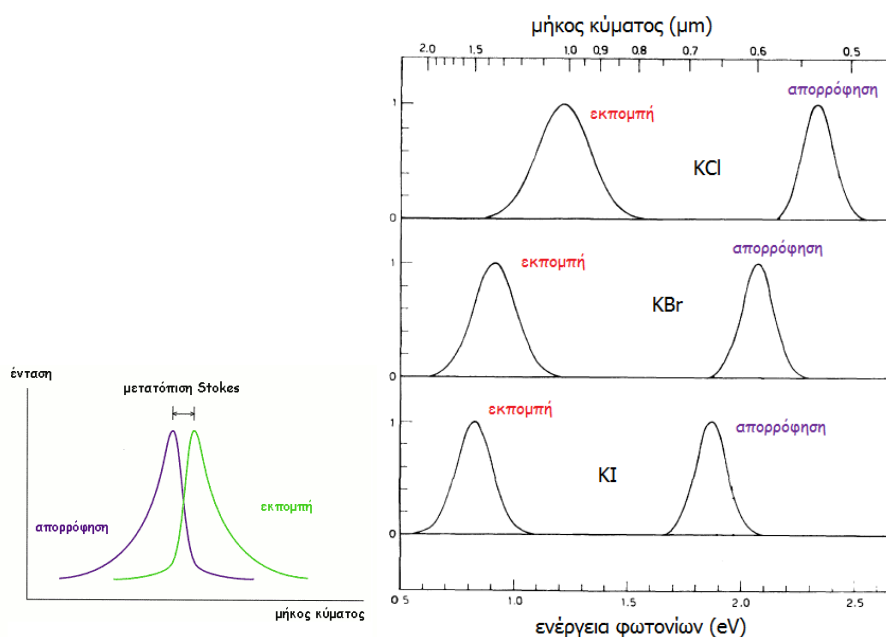
$$h\nu \approx \frac{0.97}{(a \text{ σε nm})^{1.772}} \text{ eV} \quad (2.27)$$

μπορούμε να ταιριάξουμε ικανοποιητικά όλα τα πειραματικά δεδομένα των αλογονούχων αλκαλίων [53] (δείτε το Σχήμα 2.9).

Ίσως ένας προσεκτικός οφθαλμός θα έχει ήδη παρατηρήσει ότι ενώ μιλάμε για μεταβάσεις μεταξύ διακριτών σταθμών, **τα φάσματα του Σχήματος 2.9 δεν είναι γραμμικά αλλά, αντιθέτως, έχουν αρκετά μεγάλο εύρος.** Ο λόγος είναι ότι μέχρι στιγμής λάβαμε υπ' όψιν μόνο τις διακριτές στάθμες που προέρχονται από τον χωρικό εντοπισμό. Γενικώς, η διεύρυνση διακρίνεται σε **ομογενή διεύρυνση** (homogeneous broadening) και σε **ανομοιογενή διεύρυνση** (inhomogeneous broadening). Εάν το φυσικό αίτιο που προκαλεί τη διεύρυνση είναι το ίδιο για κάθε απορροφητή / εκπομπό (εν προκειμένω για κάθε δισταθμικό σύστημα) τότε αυτή καλείται ομογενής διεύρυνση, ενώ εάν είναι διαφορετικό τότε αυτή καλείται ανομοιογενής διεύρυνση. Ένα παράδειγμα ομογενούς διεύρυνσης είναι η σχετιζόμενη με το χρόνο ζωής της ενεργειακής στάθμης (lifetime broadening). Συγκεκριμένα, ο χρόνος ζωής μιας διεγερμένης καταστάσεως (π.χ. ο σχετιζόμενος με την Αυθόρμητη Εκπομπή) σχετίζεται με την αβεβαιότητα στην ενέργειά της. Μικρός χρόνος ζωής σημαίνει μεγάλη αβεβαιότητα στην ενέργεια και άρα ευρεία εκπομπή (broad emission). Αυτού του είδους η διεύρυνση δίνει Λορεντζιανή μορφή στο φάσμα (Lorentzian profile). Συνήθως, στην φυσική συμπυκνωμένης ύλης, η διακύμανση είναι διαφορετική για κάθε απορροφητή / εκπομπό. Ο λόγος είναι ότι σε ένα μεγάλο σύστημα όπως π.χ. σε ένα κρύσταλλο, το περιβάλλον κάθε απορροφητή / εκπομπού σπανίως είναι ταυτόσημο λόγω τυχαίας παρουσίας προσμίξεων, ατελειών, κ.ο.κ.. Η ανομοιογενής διεύρυνση συνήθως έχει γκαουσιανή μορφή (Gaussian profile). Να σημειωθεί ακόμα ότι η διεύρυνση μπορεί να οφείλεται σε πολλά αίτια, οπότε και η μορφή της ποικίλει. Υπάρχουν κι άλλες πηγές που διαμορφώνουν το ενεργειακό φάσμα όπως οι ταλαντωτικοί βαθμοί ελευθερίας. Επίσης, π.χ. τα κέντρα χρώματος βρίσκονται εντός κάποιου στερεού, οπότε υπάρχει όλο το υπόβαθρό του.

Στην πράξη, με απορρόφηση φωτονίου, το ηλεκτρόνιο μπορεί π.χ. να μεταβεί από τη $\Theta\Sigma$ σε κάπως υψηλότερη από την $1\eta\Delta\Sigma$ στάθμη και μετά να αφησυχάσει στην $1\eta\Delta\Sigma$ εκπέμποντας ένα ή περισσότερα φωνόνια (κβάντα ταλαντώσεων πλέγματος) και στη συνέχεια να κατέβει στην $\Theta\Sigma$ εκπέμποντας αυτή τη φορά φωτόνιο ενέργειας

ελαφρώς μικρότερης από την ενέργεια του αρχικώς απορροφημένου φωτονίου, κατά το ποσό της ενέργειας των φωνονίων του αφησυχασμού. **Μετατόπιση Stokes** (Stokes shift) είναι η διαφορά (μήκους κύματος ή συχνότητας ή ενέργειας) μεταξύ των θέσεων των μεγίστων των φασμάτων απορρόφησης και εκπομπής. Εάν το εκπεμπόμενο φωτόνιο έχει μικρότερη ενέργεια από το απορροφημένο φωτόνιο, αυτή η ενεργειακή διαφορά λέγεται μετατόπιση Stokes. Εάν το εκπεμπόμενο φωτόνιο έχει μεγαλύτερη ενέργεια, αυτή η ενεργειακή διαφορά λέγεται **μετατόπιση anti-Stokes** (anti-Stokes shift). Η διαφορές αυτές συνήθως οφείλονται στις πλεγματικές ταλαντώσεις (φωνόνια) [55].



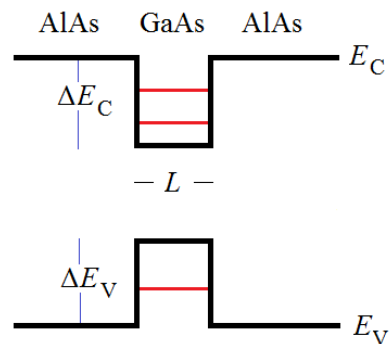
Σχήμα 2.10: Μετατόπιση Stokes μεταξύ απορρόφησης και εκπομπής. Ένα απλό σχήμα (αριστερά) και μετατοπίσεις Stokes χρωματικών κέντρων KCl , KBr , KI (δεξιά), εικόνα προσαρμοσμένη από την αναφορά [56]. Σε συμφωνία με την αναφορά [57] στο KCl η μετατόπιση Stokes είναι ≈ 1.1 eV.

2.4.2 Κβαντικές τελείες.

Ένα τυπικό τετραγωνικό, μη απειρόβαθο κβαντικό φρέαρ που σχηματίζεται σε μια ετεροδομή ημιαγωγών παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.11. Φαίνεται το εύρος του φρέατος L , το ελάχιστο της ζώνης αγωγιμότητας E_C , το μέγιστο της ζώνης σθένους E_V , η ασυνέχεια μεταξύ των ζωνών αγωγιμότητας των δύο υλικών ΔE_C και η ασυνέχεια μεταξύ των ζωνών σθένους των δύο υλικών ΔE_V . Ανάλογα με τα υλικά που απαρτίζουν την ετεροδομή, το κβαντικό φρέαρ έχει συνήθως ΔE_C και ΔE_V της τάξεως των 0.01-10 eV και L συνήθως της τάξεως των 0.1-100 nm. Μπορούμε να έχουμε κβαντικό περιορισμό σε 1 διάσταση (1Δ) οπότε χρησιμοποιούμε την έκφραση **quantum well** (**κβαντικό φρέαρ ή πηγάδι**), σε 2 διαστάσεις (2Δ) οπότε χρησιμοποιούμε την έκφραση **quantum wire** (**κβαντικό σύρμα ή νήμα**), σε 3 διαστάσεις (3Δ) οπότε χρησιμοποιούμε την έκφραση **quantum dot** (**κβαντική τελεία ή κουκίδα**). Οι κβαντικές τελείες ονομάζονται καμιά φορά και **τεχνητά άτομα** (**artificial atoms**) όταν είναι απλές ή **τεχνητά μόρια** (**artificial molecules**) εφ' όσον είναι συζευγμένες. Ένα τετραγωνικό μη απειρόβαθο 1Δ κβαντικό φρέαρ έχει τουλάχιστον μία δέσμια στάθμη [58]. Στο Σχήμα 2.11 έχουμε υποθέσει ότι το φρέαρ της ζώνης αγωγιμότητας έχει δύο στάθμες ενώ το φρέαρ της ζώνης σθένους μία. Ένα κβαντικό φρέαρ εύρους L περιέχει [58]

$$n = 1 + \text{Int} \left[\sqrt{\frac{2m^*V_bL^2}{\pi^2\hbar^2}} \right] \quad (2.28)$$

δέσμιες ενεργειακές καταστάσεις ("στάθμες"). $\text{Int}(\xi)$ είναι το ακέραιο μέρος του ξ , V_b είναι η ασυνέχεια της ζώνης αγωγιμότητας (ΔE_C) ή σθένους (ΔE_V) μεταξύ των δύο υλικών και m^* η ενεργός μάζα του ηλεκτρονίου ή της οπής. Οπότε σε μια κβαντική τελεία μπορούμε να εκλέξουμε ως δισταθμικό σύστημα είτε μία στάθμη της ζώνης αγωγιμότητας και μια στάθμη της ζώνης σθένους, είτε δύο στάθμες της ζώνης αγωγιμότητας, είτε δύο στάθμες της ζώνης σθένους. Στις τελευταίες δύο περιπτώσεις, εννοείται, υπάρχει ο περιορισμός της Εξ. 2.28 δηλαδή ενδέχεται να υπάρχει μόνο μία στάθμη στη ζώνη αγωγιμότητας ή στη ζώνη σθένους. Υπολογισμούς μπορεί να κάνει ο αναγνώστης - η αναγνώστρια στη σχετική άσκηση για κβαντικές τελείες.



Σχήμα 2.11: Ένα τετραγωνικό, μη απειρόβαθο κβαντικό φρέαρ (quantum well) π.χ. σε μια ετεροδομή AlAs/GaAs/AlAs. Φαίνεται το εύρος του φρέατος (well width) L , το ελάχιστο της ζώνης αγωγιμότητας (bottom of conduction band) E_C , το μέγιστο της ζώνης σθένους (top of valence band) E_V , η ασυνέχεια μεταξύ των ζωνών αγωγιμότητας των δύο υλικών (conduction band offset) ΔE_C και η ασυνέχεια μεταξύ των ζωνών σθένους των δύο υλικών (valence band offset) ΔE_V . Τα φρέατα έχουν ζωγραφιστεί, πολύ σχηματικά, ως τετραγωνικά αλλά το σχήμα τους εξαρτάται από πολλούς παράγοντες που είναι αρκετά πέρα από το σκοπό του συγγράμματος.