

ХАРМОНИЧЕН КВАНТОВ ОСЦИЛАТОР

- § 11.1. Уравнение и решение на уравнението на осцилатора
Класически осцилатор; хамилтониан; уравнение на осцилатора; асимптотика на вълновата функция; полиноми на Ермит; условие за ограничено решение; квантуване на енергията. 276
- § 11.2. Основно състояние и нулева енергия на квантовия осцилатор
Енергия; вълнова функция и плътност на вероятността на осцилатора; класическа плътност на вероятността; минимална енергия на квантовия и на класическия осцилатор; нулева енергия и експеримент; нулева енергия и релация на Хайзенберг. 281
- § 11.3. Възбудени състояния на квантовия осцилатор
Енергия; вълнова функция и плътност на вероятностите на състоянията с $n=1$, $n=2$ и n – голямо число; аналогия между осцилатор и струна; особености на квантовия осцилатор – основни изводи. 283
- § 11.4. Свързани квантови осцилатори и сили на Ван дер Ваалс
Качествено обяснение на вандерваалсовите сили; два дипола; потенциална енергия; хамилтониан; нормални координати; енергия на нормалните трептения и обща енергия на два дипола; допълнителна потенциална енергия – сила на привличане; свързани осцилатори и вандерваалсови сили. 286

ДОПЪЛНИТЕЛНА ЛИТЕРАТУРА

1. Христов Е., Записки по математически методи във физиката, София, 2003. www.fmi-uni.sofia.bg/fmi/companal/hristov/mmfa.pdf.
2. Шпольский, Э. В., Атомная физика, т. I, Москва, Наука, 1974, § 158 ÷ 160.
3. Сивухин, Д. В., Общий курс физики, т. V-1, Атомная и ядерная физика, Москва, Наука, 1986, § 52.

§ 11.1. УРАВНЕНИЕ И РЕШЕНИЕ НА УРАВНЕНИЕТО НА ОСЦИЛАТОРА

Да припомним накратко резултатите от движението на класически хармоничен осцилатор. Движението на частица с маса m_0 , чиято потенциална енергия около положението на устойчиво равновесие има вида

$$E_p(x) = \frac{\kappa x^2}{2}, \quad (11.1)$$

при малки отклонения от него удовлетворява уравнението

$$\ddot{x} + \omega_0^2 x = 0, \quad \omega_0^2 = \frac{\kappa}{m_0}. \quad (11.2)$$

Това уравнение има хармонично решение

$$x = a \cos(\omega_0 t + \delta). \quad (11.3)$$

Енергията на осцилатора е

$$E = E_k + E_p = \frac{m_0 \dot{x}^2}{2} + \frac{\kappa x^2}{2} = \frac{p_x^2}{2m_0} + \frac{m_0 \omega_0^2 x^2}{2}. \quad (11.4)$$

Неговият хамилтониан е

$$H = \frac{p_x^2}{2m_0} + \frac{m_0 \omega_0^2 x^2}{2}. \quad (11.5)$$

В точките на обръщане $x = \pm a$ цялата енергия е потенциална:

$$E = E_p = \frac{m_0 \omega_0^2 x^2}{2}. \quad (11.6)$$

Областта

$$x^2 > a^2 \quad (11.7)$$

е забранена зона за класическия осцилатор.

А сега да се обърнем към квантовомеханичната формулировка на задачата на хармоничния осцилатор. Съгласно (11.5) операторът на Хамилтон има следния вид:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_x^2}{2m_0} + \frac{m_0 \omega_0^2 x^2}{2} = -\frac{\hbar^2}{2m_0} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{m_0 \omega_0^2 x^2}{2}. \quad (11.8)$$

Теорията на квантовия осцилатор има голямо значение в квантовата теория, тъй като хамилтонианът от вида (11.8) се среща във всички задачи, в които трептенията се квантуват. Например намираме го в трептенията на молекулите и на кристалите, в квантовата електродинамика и квантовата теория на полето. Задачата за квантовия осцилатор е прекрасна илюстрация на формализма и основните принципи на квантовата механика. Затова тази задача ще изложим по-подробно.

Хамилтонианът (11.8) не зависи явно от времето и следователно вълновата функция на осцилатора удовлетворява стационарното уравнение на Шрьодингер $\hat{H}\psi(x) = E\psi(x)$, т.е.

$$\frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + \frac{2m_0}{\hbar^2} E\psi(x) - \frac{m_0^2 \omega_0^2 x^2}{\hbar^2} \psi(x) = 0. \quad (11.9)$$

Умножавайки уравнението по $\hbar/m\omega_0$, получаваме

$$\frac{\hbar}{m_0 \omega_0} \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + \frac{2}{\hbar \omega_0} E\psi(x) - \frac{m_0 \omega_0 x^2}{\hbar} \psi(x) = 0. \quad (11.10)$$

Отношението $\hbar/m\omega_0$ има размерност на дължина на квадрат $[\hbar/m\omega_0] = \text{ML}^2\text{T}^{-2}\text{T}/(\text{MT}^{-1}) = \text{L}^2$. Полагаме

$$\frac{\hbar}{m_0 \omega_0} \equiv x_0^2, \quad \frac{x}{x_0} \equiv \xi, \quad \frac{2E}{\hbar \omega_0} \equiv E. \quad (11.11)$$

С новите безразмерни величини – безразмерна координата ξ и безразмерна енергия E , уравнение (11.9) се редуцира до

$$\frac{\partial^2 \psi(\xi)}{\partial \xi^2} + (E - \xi^2) \psi(\xi) = 0. \quad (11.12)$$

Най-напред ще потърсим асимптотичния вид на ψ -функцията при $\xi \rightarrow \pm\infty$ (т.е. $\psi(\xi \rightarrow \infty) = \psi_\infty = ?$). Пренебрегвайки в (11.12) параметъра E в сравнение с ξ^2 , получаваме

$$\frac{\partial^2 \psi_\infty}{\partial \xi^2} - \xi^2 \psi_\infty = 0. \quad (11.13)$$

Решението на това уравнение е

$$\psi_\infty = e^{\pm \frac{\xi^2}{2}}. \quad (11.14)$$

Действително, като намерим втората производна

$$\begin{aligned}\frac{\partial \psi_{\infty}}{\partial \xi} &= \pm \xi e^{\pm \frac{\xi^2}{2}}, \\ \frac{\partial^2 \psi_{\infty}}{\partial \xi^2} &= \xi^2 e^{\pm \frac{\xi^2}{2}} \pm e^{\pm \frac{\xi^2}{2}} \approx \xi^2 \psi_{\infty}\end{aligned}\quad (11.15)$$

и отчетем $\xi \rightarrow \pm \infty$, се убеждаваме, че (11.14) удовлетворява уравнение (11.13).

Решението (11.14) със знак „+“ при $\xi \rightarrow \pm \infty$ расте неограничено. Такава вълнова функция не отговаря на условието за ограниченост (§ 14). Следователно асимптотически (при $\xi \rightarrow \pm \infty$) вълновата функция има

вида $\psi_{\infty} = e^{-\frac{\xi^2}{2}}$. Решението на (11.12) ще търсим в следния вид:

$$\psi(\xi) = \eta(\xi) e^{-\frac{\xi^2}{2}}, \quad (11.16)$$

където $\eta(\xi)$ е неизвестна функция.

Да намерим втората производна на (11.16):

$$\begin{aligned}\frac{\partial \psi(\xi)}{\partial \xi} &= \frac{\partial \eta}{\partial \xi} e^{-\frac{\xi^2}{2}} + \eta e^{-\frac{\xi^2}{2}} (-\xi), \\ \frac{\partial^2 \psi(\xi)}{\partial \xi^2} &= \frac{\partial^2 \eta}{\partial \xi^2} e^{-\frac{\xi^2}{2}} - 2\xi \frac{\partial \eta}{\partial \xi} e^{-\frac{\xi^2}{2}} - \eta e^{-\frac{\xi^2}{2}} + \xi^2 \eta e^{-\frac{\xi^2}{2}}.\end{aligned}\quad (11.17)$$

Заместваме в (11.12) и получаваме уравнение за функцията $\eta(\xi)$:

$$\frac{\partial^2 \eta}{\partial \xi^2} - 2\xi \frac{\partial \eta}{\partial \xi} + (\epsilon - 1)\eta = 0. \quad (11.18)$$

Решението ще търсим във вид на ред:

$$\eta(\xi) = \sum_{k=0}^{\infty} a_k \xi^k. \quad (11.19)$$

Определяме първата и втората производна на реда $\eta(\xi)$:

$$\frac{\partial \eta}{\partial \xi} = \sum_{k=0}^{\infty} a_k k \xi^{k-1}, \quad \frac{\partial^2 \eta}{\partial \xi^2} = \sum_{k=0}^{\infty} a_k k(k-1) \xi^{k-2} \quad (11.20)$$

и ги замества в (11.18). В резултат на това получаваме

$$\sum_{k=0}^{\infty} a_k k(k-1) \xi^{k-2} - 2 \sum_{k=0}^{\infty} a_k k \xi^k + (E-1) \sum_{k=0}^{\infty} a_k \xi^k = 0. \quad (11.21)$$

За произволна стойност на ξ релацията (11.21) може да бъде удовлетворена само ако коефициентите пред всички степени на ξ са нули. За коефициента пред ξ^m това означава

$$a_{m+2}(m+2)(m+1) - 2a_m m + (E-1)a_m = 0, \quad (11.22a)$$

или

$$a_{m+2} = \frac{2m - (E-1)}{(m+2)(m+1)} a_m. \quad (11.22b)$$

Ако знаем a_m , ще можем да определим a_{m+2} , след това a_{m+4} и т.н. Всички четни коефициенти $a_2, a_4, a_6, \dots, a_{2m}$ могат да бъдат определени, ако знаем a_0 , а нечетните $a_3, a_5, a_7, \dots, a_{2m+1}$ – ако знаем a_1 . Необходими са две произволни константи, тъй като уравнение (11.18) е от втори ред.

Двата степенни реда с четни и нечетни степенни показатели отговарят на две частни решения на диференциалното уравнение (11.18). За изясняване на характерните особености на осцилатора е достатъчно да разгледаме едно от тези частни решения. Нека $a_1 = 0$, $a_0 \neq 0$. Тогава частното решение

$$\psi(\xi) = \eta(\xi) e^{-\frac{\xi^2}{2}} = \sum_{k=0}^{\infty} a_{2k} \xi^{2k} e^{-\frac{\xi^2}{2}} \quad (11.23)$$

се изразява чрез четните степени.

При големи ξ сумата $\sum_{k=0}^{\infty} a_{2k} \xi^{2k}$ расте неограничено както $\exp(\xi^2)$

(доказателство в [2]), т.е. асимптотически решението $\psi(\xi \rightarrow \infty) \propto e^{\xi^2/2}$ се оказва неограничено. Функцията (11.23) не удовлетворява условието за ограниченост на вълновата функция (§ 6.2). Забелязваме обаче, че ако $a_{n+2} = 0$, то и всички следващи членове $a_{n+4}, a_{n+6}, \dots$ и т.н. ще са равни на нула. Следователно редът може да бъде ограничен до n -тия член ($a_n \neq 0$), ако

$$a_{n+2} = \frac{2n - (E-1)}{(n+2)(n+1)} a_n = 0. \quad (11.24)$$

Това е еквивалентно на условието

$$E = 2n + 1, \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (11.25)$$

Уравнението (11.18) при условие (11.25) за параметъра E има за решение полинома $\eta(\xi)$ (11.19) с коефициенти, определени от (11.22).

Полиномите $\eta(\xi)$ се наричат полиноми на Ермит (Hermite):

$$\eta_n(\xi) = A_n \mathcal{H}_n(\xi). \quad (11.26)$$

Константите A_n се определят от условието за нормировка на вълновата функция $\psi(\xi)$ (11.16):

$$A_n = \sqrt{\frac{x_0}{2^n n! \sqrt{\pi}}} = \sqrt{\frac{1}{2^n n! \sqrt{\pi}}} \sqrt{\frac{\hbar}{m_0 \omega_0}}, \quad (11.27a)$$

а полиномите на Ермит $\mathcal{H}(\xi)$ – от формулата

$$\mathcal{H}_n(\xi) = (-1)^n e^{\xi^2} \frac{d^n e^{-\xi^2}}{d\xi^n}. \quad (11.27b)$$

Ще подчертаем още веднъж, че полиномите на Ермит (11.26) са решения на уравнението (11.18) само при условие (11.25):

$$E_n = \frac{2E_n}{\hbar \omega_0} = 2n + 1, \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots, \quad (11.28a)$$

т.е. при

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_0 = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \nu_0. \quad (11.28b)$$

Числото $n = 0, 1, 2, 3, \dots$ се нарича *квантово число на осцилатора*. Състоянието с квантово число n се описва с вълновата функция $\psi_n(\xi)$:

$$\psi_n(\xi) = A_n e^{-\frac{\xi^2}{2}} \mathcal{H}_n(\xi) = \sqrt{\frac{1}{2^n n! \sqrt{\pi}}} \sqrt{\frac{\hbar}{m_0 \omega_0}} (-1)^n e^{\frac{\xi^2}{2}} \frac{d^n e^{-\frac{\xi^2}{2}}}{d\xi^n}. \quad (11.29)$$

Енергията на квантовия осцилатор се квантува. Тя има дискретен характер. Енергетичните нива са екидистантни

$$\Delta E_n = E_{n+1} - E_n = \hbar \omega_0 = h\nu_0 \quad (11.30)$$

и при преход между кои да са две съседни нива (от по-високото към по-ниското) се излъчва фотон с енергия $h\nu_0$, където ν_0 е собствената честота на осцилатора.

§ 11.2. ОСНОВНО СЪСТОЯНИЕ И НУЛЕВА ЕНЕРГИЯ НА КВАНТОВИЯ ОСЦИЛАТОР

Състоянието с минимална енергия се нарича основно. Квантовият осцилатор има минимална енергия в състояние с $n=0$:

$$E_{\min} = E_0 = \hbar \omega_0 / 2. \quad (11.31)$$

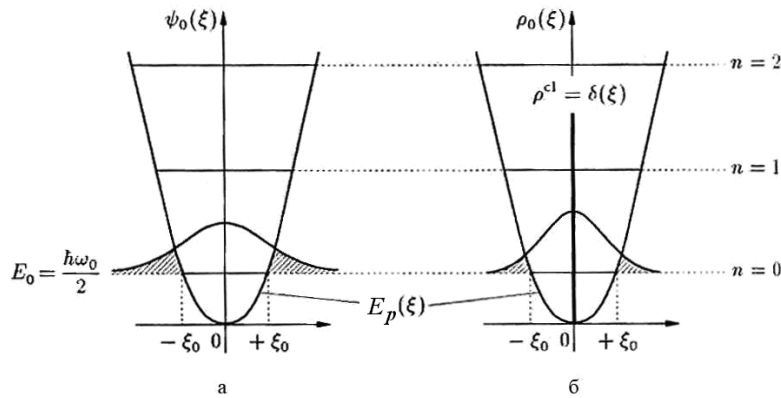
При $n=0$ от (11.27) лесно получаваме $\mathcal{H}_0 = 1$ и следователно вълновата функция на основното състояние има следния вид:

$$\psi_0(\xi) = A_0 e^{-\frac{\xi^2}{2}}. \quad (11.32)$$

Плътноста на вероятността в това състояние е

$$\rho_0(\xi) = |\psi_0(\xi)|^2 = A_0^2 e^{-\xi^2}. \quad (11.33)$$

Видът на $\psi_0(\xi)$ и на $\rho_0(\xi)$ са показани на фиг. 11-1. Вълновата



Фиг. 11-1. Вълнова функция $\psi_0(\xi)$ (а) и плътност на вероятността $\rho_0(\xi)$ (б) на основното състояние. Точките $\pm\xi_0$ ($E_p(\xi_0) = E_0$) са точки на обръщане за класически осцилатор с енергия $E^{cl} = E_0$; областта $-\xi_0 < \xi < +\xi_0$ – допустима област за такъв осцилатор, $\xi^2 > \xi_0^2$ – забранена област.

функция и плътността на вероятността са различни от нула и в класически забранената област (защрихованите участъци). Плътността на вероятността на класически осцилатор с минимална енергия ($E_{\min}^{cl} = 0$) е δ -функция: $\rho^{cl}(\xi) = \delta(\xi)$.

При същата енергия E_0 класическият осцилатор би се движил в областта $-\xi_0 < \xi < +\xi_0$ ($E_p(\pm\xi_0) = E_0$). Характерна особеност на квантовия осцилатор е, че той прониква в класически забранената област.

Минималната възможна енергия е друго, и то много съществено различие между двата осцилатора. За класическия осцилатор тя е $E_{\min}^{cl} = 0$ и съответства на енергията на частица в покой в точката на равновесие. При това плътността на вероятността е δ -функция: $\rho^{cl}(\xi) = \delta(\xi)$, а вероятността да я открием в тази точка е равна на единица:

$$W(\xi) = \int_{-\infty}^{\infty} \rho^{cl}(\xi) d\xi = \int_{-\infty}^{\infty} \delta(\xi) d\xi = 1. \quad (11.34)$$

Минималната енергия на квантовия осцилатор E_0 , наричана нулева, е негова същностна характеристика. Това е най-малката енергия, която даденият осцилатор въобще може да има. Тази енергия не може да се намали или отнеме. На пръв поглед $E_0 = \hbar\omega_0/2$ би могла да се намали, като се намали собствената честота $\omega_0 = \sqrt{\kappa/m}$. Но това означава да намалим силовата константа κ или да увеличим масата m . Това обаче е равносилно на изменението на самия осцилатор, на неговата същност.

Нулевата енергия експериментално е доказана с разсейването на светлината от кристали. Разсейването се дължи на трептенето на атомите на кристала. С намаляването на температурата T_0 на кристала съгласно класическата теория амплитудата на трептенето трябва да намалява и накрая да изчезне. Опитът показва, че с намаляването на T_0 разсейването се стреми към една гранична стойност, от което следва, че трептенията на атомите не се прекратяват.

Нулевата енергия на квантовия осцилатор може да бъде получена и от условието за неопределеност на Хайзенберг (§ 27): $\Delta p \Delta x \geq \hbar/2$, което ще запишем във вида

$$(\Delta p)^2 (\Delta x)^2 \geq \hbar^2 / 4. \quad (11.35)$$

Приемаме, че $\bar{p} = 0$ и следователно $\delta p = p - \bar{p} = p$. Определяме квадрата на дисперсията $(\Delta p)^2 = \overline{p^2}$ (вж. § 26). Аналогично за координатата x , приемайки $\bar{x} = 0$, получаваме $(\Delta x)^2 = \overline{x^2}$. Следователно (11.35) може да се запише като

$$\overline{p^2 x^2} \geq \frac{\hbar^2}{4}, \quad (11.36a)$$

или

$$\overline{x^2} = \frac{\hbar^2}{4\overline{p^2}}. \quad (11.36b)$$

Заместваме $\overline{x^2}$ от (11.36b) в израза за средната енергия:

$$\bar{E} = \frac{\overline{p^2}}{2m_0} + \frac{m_0\omega_0^2\overline{x^2}}{2} = \frac{\overline{p^2}}{2m_0} + \frac{m_0\omega_0^2\hbar^2}{8\overline{p^2}}. \quad (11.37)$$

Намираме производната на $\bar{E} = \bar{E}(\overline{p^2})$ по $\overline{p^2}$ и я приравняваме на нула. Оттук определяме, че при $\overline{p^2} = m_0\omega_0\hbar/2$ средната енергия $\bar{E}$ на осцилатора е минимална:

$$\bar{E}_{\min} = \frac{m_0\omega_0\hbar}{4m_0} + \frac{m_0\omega_0^2\hbar^2 2}{8m_0\omega_0\hbar} = \frac{\hbar\omega_0}{2} = E_0. \quad (11.38)$$

Този чисто квантов ефект – минимална енергия, различна от нула – ние установихме и за частица в безкрайно дълбока яма.

§ 11.3. ВЪЗБУДЕНИ СЪСТОЯНИЯ НА КВАНТОВИЯ ОСЦИЛАТОР

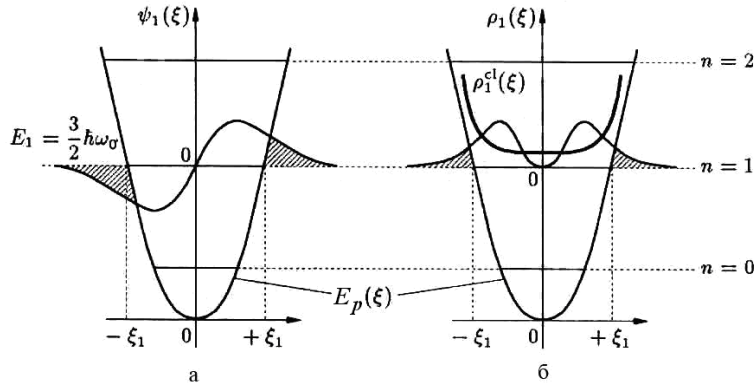
Да разгледаме състоянието с квантово число $n=1$. От (11.27) определяме полинома

$$\mathcal{H}_1 = (-1)e^{\xi^2} \frac{d}{d\xi} e^{-\xi^2} = 2e^{\xi^2} e^{-\xi^2} \xi = 2\xi. \quad (11.39)$$

Вълновата функция $\psi_1(\xi)$, плътността на вероятността $\rho_1(\xi)$ и енергията в това състояние са съответно:

$$\begin{aligned} \psi_1(\xi) &= 2A_1 \xi e^{-\xi^2/2}, \\ \rho_1(\xi) &= |\psi_1(\xi)|^2 = 4A_1^2 \xi^2 e^{-\xi^2}, \\ E_1 &= 3\hbar\omega_0/2. \end{aligned} \quad (11.40)$$

Вълновата функция $\psi_1(\xi)$ има един възел при $\xi=0$, т.е. $\psi_1(0)=0$. Нейният вид и този на $\rho_1(\xi)$ са показани на фиг. 11-2.



Фиг. 11-2. Вълновата функция $\psi_1(\xi)$ (а) и плътността на вероятността за състояние с $n=1$ (б); $-\xi_1 < \xi < +\xi_1$ – класически допустима област.

Да определим вероятността за класическия осцилатор с енергия E , равна на E_1 . Вероятността $dW(x) = \rho(x)dx$ да намерим частицата в областта $(x, x+dx)$ е

$$dW(x) = \frac{dt}{\tau} = \frac{\omega_0}{2\pi} \frac{dx}{v}, \quad (11.41)$$

където $\tau = 2\pi/\omega$ е периодът на трептенията, а v е скоростта на частицата. Тъй като нейната енергия е $E = m_0 v^2 / 2 + E_p(x)$, то изразявайки v чрез E , за $\rho^{cl}(\xi)$ получаваме

$$\rho^{cl}(x) = \frac{dW(x)}{dx} = \frac{\text{const}}{\sqrt{\frac{2}{m_0} [E - E_p(x)]}} \Rightarrow \rho^{cl}(\xi) = \frac{\text{const}}{\sqrt{E - \xi^2}}. \quad (11.42)$$

Видът на класическата вероятност $\rho_1^{cl}(\xi)$ за осцилатор с енергия E_1 е показан на фиг. 11-2б.

При $n=2$ за полинома $\mathcal{H}_2$ от (11.27б) получаваме

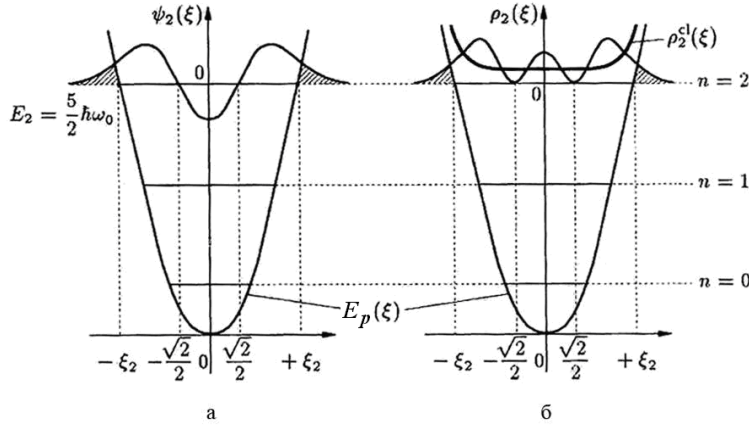
$$\mathcal{H}_2 = e^{\xi^2} \frac{d^2}{d\xi^2} e^{-\xi^2} = -2e^{\xi^2} \frac{d}{d\xi} (\xi e^{-\xi^2}) = 4\xi^2 - 2. \quad (11.43)$$

Вълновата функция и енергията на състоянието с $n=2$ са съответно

$$\begin{aligned} \psi_2(\xi) &= A_2 (4\xi^2 - 2) e^{-\xi^2/2}, \\ E_2 &= \frac{5}{2} \hbar \omega_0. \end{aligned} \quad (11.44)$$

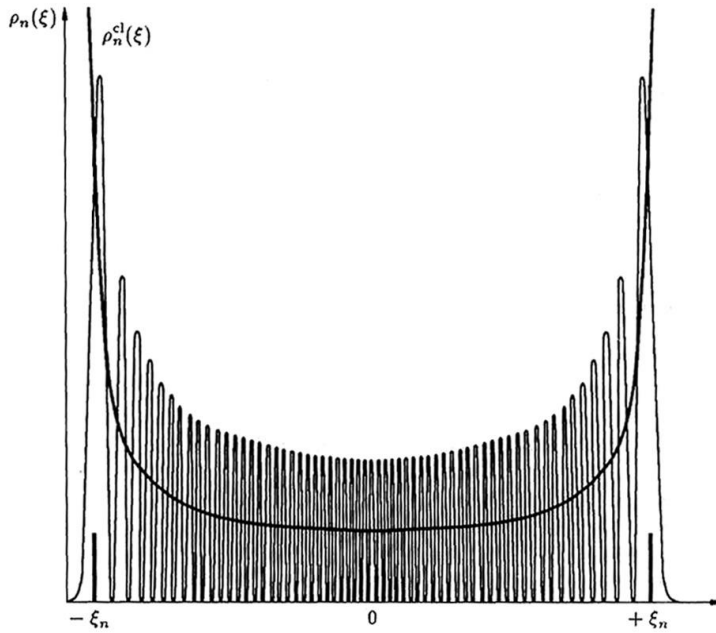
Функцията $\psi_2(\xi)$ има два възела (вж. фиг. 11-3):

$$\xi = \pm \frac{\sqrt{2}}{2} \Rightarrow \psi\left(\pm \frac{\sqrt{2}}{2}\right) = 0. \quad (11.45)$$



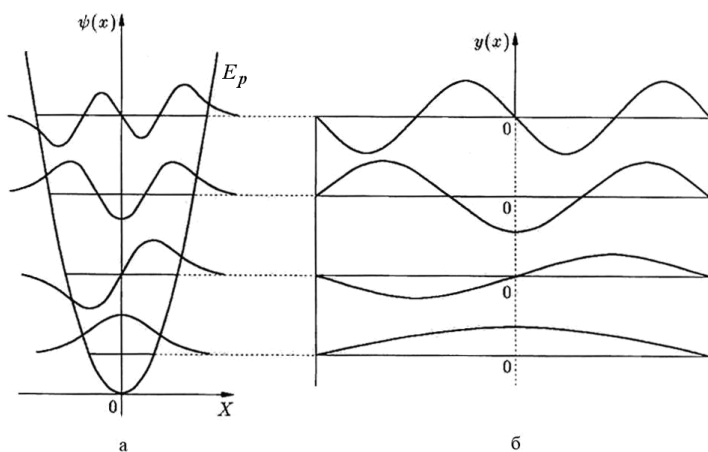
Фиг. 11-3. Състояние на квантовия осцилатор с $n=2$: а) вълновата функция $\psi_2(\xi)$; б) плътностите на вероятността: квантовата $\rho_2(\xi)$ и класическата $\rho_2^{cl}(\xi)$.

В състояния с големи стойности на n разпределението на квантовата вероятност $\rho_n(\xi)$ приближава това на класическата $\rho^{cl}(\xi)$ (фиг. 11-4).



Фиг. 11-4. Разпределение на плътността на вероятността $\rho_n(\xi)$ на квантов осцилатор в състояние с голямо n ($n=61$) заедно с разпределението $\rho_n^{cl}(\xi)$ на класически осцилатор със същата енергия E .

И преди да резюмираме основните резултати за осцилатора, ще направим едно полезно сравнение с трептенето на струна (фиг. 11-5).



Фиг. 11-5. Вълнови функции $\psi_n(\xi)$ на квантовия осцилатор (а) и стоящи вълни на струна (б); $y(x)$ – отклонение на струната.

Очевидна е аналогията на вълните на Дьо Бройл за осцилатора със стоящите вълни на струната. Ще отбележим, че броят на полувълните $\psi_n(x)$ е равен на n .

Ще сумираме основните изводи за квантовия осцилатор:

1. Спектърът на енергията е дискретен.
2. Енергията $E_n = (n + 1/2) \hbar \omega_0$ се определя от квантовото число n , което приема стойности $n = 0, 1, 2, 3 \dots$ (за сравнение – при потенциалната яма енергията и квантовото число са $E_n = (\pi^2 \hbar^2 / 2m_0 a^2) n^2$ и $n = 1, 2, 3 \dots$ (вж. § 10.2)).
3. Енергетичните нива са еквилидистантни $\Delta E_n = \Delta E = \hbar \omega_0$ (за сравнение – при потенциалната яма те са нееквидистантни):

$$\Delta E_n = (\pi^2 \hbar^2 / 2m_0 a^2) (2n + 1).$$
4. Минималната енергия на квантовия осцилатор е различна от нула.
5. Вероятността да открием квантовия осцилатор, намиращ се в основното състояние ($E = E_{\min} = E_0$), в класически допустимата област е различна от нула във всички точки на областта.
6. Квантовият осцилатор прониква в класически забранената област.

§ 11.4. СВЪРЗАНИ КВАНТОВИ ОСЦИЛАТОРИ И СИЛИ НА ВАН ДЕР ВААЛС

Решението на задачата за квантовия осцилатор в § 11.1 ни доведе до извода, че даже при абсолютната нула осцилаторът притежава енергия

$E = \hbar\omega_0/2$, наречена нулева. Колкото и странен да е този извод от класическа гледна точка, опитът доказва неговото съществуване. Особено интересно е, че съществуването на нулевата енергия неочаквано обяснява междумолекулните и междуатомните сили на привличане, известни като сили на Ван дер Ваалс. Те са добре познати в класическата физика и се изразяват чрез известното вандерваалсово уравнение

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT^0, \quad (11.46)$$

където p , V и T^0 са налягането, моларният обем и температурата на флуида, a и b са константи и R е универсалната газова константа. Членът a/V^2 описва силите на привличане между молекулите.

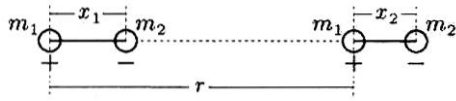
В рамките на класическата физика са правени многобройни опити да се обяснят тези сили, като им се приписва електрически произход. Неутралните молекули се разглеждат като електрични диполи или при по-симетрични системи – като квадруполи. Но съгласуването на теоретичните и експерименталните резултати се натъква на непреодолими препятствия. Освен това с такъв подход не могат да се обяснят междумолекулните сили на привличане при инертните газове. Те притежават висока степен на електрична симетрия и е невъзможно да имат статичен диполен или статичен квадруполен момент. А всички те могат да бъдат втечнени и следователно между молекулите им действат сили на Ван дер Ваалс.

Трудностите отпадат, ако наред със статичните диполни моменти се отчетат и тези, дължащи се на трептенията на зарядите. Нека разгледаме две молекули, чиито електрични заряди в състояние на покой са разпределени сферично симетрично, така че те не си взаимодействат. Ако отместим зарядите, молекулите придобиват диполен момент и започват да си взаимодействат. Такова *отместване възниква при нулевите трептения, които винаги съществуват*. Появяването на диполен момент в една молекула индуцира диполен момент в друга, като при това бързо променящите се моменти се намират един спрямо друг във фаза, пораждаща сили на привличане. Такова е качествено обяснение на междумолекулните сили. Ще покажем, че тази проста физична картина позволява да се установи количествено законът за взаимодействието между молекулите. Да разгледаме идеализиран модел на свързани осцилатори, като използваме два дипола, ориентирани по една права линия на разстояние r един от друг (класическите свързани осцилатори са разгледани в прил. II). Масата, свързана с всеки един от зарядите, е $m_1 = m_2 = m_0$. Поради трептенията електричните заряди са отместени съответно на x_1 и x_2 (фиг. 11-6). Всеки заряд взаимодейства с всички останали. Енергията на взаимно действие се определя от привличането на

противоположните и отблъскването на едноименните заряди. Съгласно закона на Кулон тя е

$$E_{p_{12}} = -\frac{k_0 e^2}{r - x_1} - \frac{k_0 e^2}{r + x_2} + \frac{k_0 e^2}{r + x_2 - x_1} + \frac{k_0 e^2}{r}$$

$$= \frac{k_0 e^2}{r} \left(-\frac{1}{1 - \frac{x_1}{r}} - \frac{1}{1 + \frac{x_2}{r}} + \frac{1}{1 + \frac{x_2 - x_1}{r}} + 1 \right), \quad (11.47)$$



Фиг. 11-6. Две молекули си взаимодействат като два електрични дипола, което се дължи на трептенията на молекулите.

($k_0 = 1/4\pi\epsilon_0$, където ϵ_0 е диелектричната проницаемост на вакуума). Тъй като $r \gg x_1, x_2$, можем да разложим дробите, стоящи в скобите, в ред съгласно формулата

$$(1 \pm x)^{-1} = 1 \mp x + x^2 \mp x^3 + \dots \quad (11.48)$$

Като се ограничим при разлагането само с първите три члена, за потенциалната енергия на диполното взаимодействие лесно получаваме

$$E_{p_{12}} = -\frac{2k_0 e^2}{r^3} x_1 x_2 = -\kappa x_1 x_2. \quad (11.49)$$

Тук положихме $\kappa = 2k_0 e^2 / r^3 = 2e^2 / 4\pi\epsilon_0 r^3$.

Поотделно всеки един от диполите представлява хармоничен осцилатор със силова константа κ_1 , собствена честота ω_0 и потенциална енергия

$$E_{p_1} = \frac{1}{2} \kappa_1 x_1^2 = \frac{1}{2} \tilde{m} \omega_0^2 x_1^2, \quad E_{p_2} = \frac{1}{2} \kappa_1 x_2^2 = \frac{1}{2} \tilde{m} \omega_0^2 x_2^2, \quad (11.50)$$

където

$$\omega_0^2 = \frac{\kappa_1}{\tilde{m}} = \frac{2\kappa_1}{m_0} \quad \text{и} \quad \tilde{m} = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} = \frac{m_0}{2}$$

(За приведената маса вж например прил. V на С. Т. Иванов, Л. Л. Трайков, Обща физика, том I, Класическа физика, 2010, Херон прес,

София, а собствената честота ω_0 и енергията на хармоничния осцилатор са приведени в началото на § 11.1).

Потенциалната енергия на двата свързани осцилатора е сума от потенциалните енергии на отделните осцилатори и енергията на диполното взаимодействие:

$$E_p = E_{p_1} + E_{p_2} + E_{p_{12}} = \frac{1}{2} \tilde{m} \omega_0^2 x_1^2 + \frac{1}{2} \tilde{m} \omega_0^2 x_2^2 - \kappa x_1 x_2. \quad (11.51)$$

Сега можем да запишем хамилтониана на свързаните осцилатори:

$$H = E_{k_1} + E_{k_2} + E_p = \frac{p_1^2}{2\tilde{m}} + \frac{p_2^2}{2\tilde{m}} + \frac{1}{2} \tilde{m} \omega_0^2 (x_1^2 + x_2^2) - \kappa x_1 x_2. \quad (11.52)$$

Следователно операторът на Хамилтон има следния вид:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\tilde{m}} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} \right) + \frac{1}{2} \tilde{m} \omega_0^2 (x_1^2 + x_2^2) - \kappa x_1 x_2. \quad (11.53)$$

Тук x_1 и x_2 са отместванията на двата осцилатора от равновесното положение, а ω_0 е собствената честота на всеки един от тези (еднакви) осцилатори с маса $\tilde{m}$.

Въвеждаме нормални координати:

$$\begin{aligned} x_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\xi_1 + \xi_2), \\ x_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\xi_1 - \xi_2). \end{aligned} \quad (11.54)$$

Оттук можем да получим две полезни съотношения за $x_1^2 + x_2^2$ и $x_1 x_2$, като повдигнем на квадрат двете равенства, съберем ги и ги умножим:

$$\begin{aligned} x_1^2 + x_2^2 &= \xi_1^2 + \xi_2^2, \\ x_1 x_2 &= \frac{1}{2} (\xi_1^2 - \xi_2^2). \end{aligned} \quad (11.55)$$

Операторът $\hat{H}$ (11.53) е изразен чрез производните по x_1 и x_2 . Необходимо е да минем към производни по новите координати ξ_1 и ξ_2 . Да определим производната $\partial/\partial \xi_1$ от функцията $\psi = \psi[x_1(\xi_1, \xi_2), x_2(\xi_1, \xi_2)]$:

$$\frac{\partial \psi}{\partial \xi_1} = \frac{\partial \psi}{\partial x_1} \frac{\partial x_1}{\partial \xi_1} + \frac{\partial \psi}{\partial x_2} \frac{\partial x_2}{\partial \xi_1}. \quad (11.56)$$

Съгласно (11.54)

$$\frac{\partial x_1}{\partial \xi_1} = \frac{1}{\sqrt{2}}, \quad \frac{\partial x_2}{\partial \xi_1} = \frac{1}{\sqrt{2}}. \quad (11.57)$$

Заместваме (11.57) в (11.56) и получаваме

$$\frac{\partial \psi}{\partial \xi_1} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{\partial \psi}{\partial x_1} + \frac{\partial \psi}{\partial x_2} \right). \quad (11.58)$$

Диференцираме по ξ_1 , като отчитаме (11.57). За втората производна по ξ_1 получаваме следния израз:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial \xi_1^2} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x_1^2} + 2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_1 \partial x_2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_2^2} \right) \quad (11.59)$$

и аналогично по ξ_2

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial \xi_2^2} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x_1^2} - 2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_1 \partial x_2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_2^2} \right). \quad (11.60)$$

От (11.59) и (11.60) следва

$$\frac{\partial^2}{\partial \xi_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial \xi_2^2} = \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_2^2}. \quad (11.61)$$

Използвайки (11.55) и (11.61), можем да запишем оператора на Хамилтон (11.53) чрез променливите ξ_1 и ξ_2 :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\tilde{m}} \frac{\partial}{\partial \xi_1^2} - \frac{\hbar^2}{2\tilde{m}} \frac{\partial}{\partial \xi_2^2} + \frac{\tilde{m}\omega_0^2}{2} (\xi_1^2 + \xi_2^2) - \frac{\kappa}{2} (\xi_1^2 - \xi_2^2) \quad (11.62a)$$

или

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\tilde{m}} \frac{\partial^2}{\partial \xi_1^2} + \frac{\tilde{m}}{2} \left(\omega_0^2 - \frac{\kappa}{\tilde{m}} \right) \xi_1^2 - \frac{\hbar^2}{2\tilde{m}} \frac{\partial^2}{\partial \xi_2^2} + \frac{\tilde{m}}{2} \left(\omega_0^2 + \frac{\kappa}{\tilde{m}} \right) \xi_2^2. \quad (11.62b)$$

Операторът $\hat{H}$ е сума от два оператора $\hat{H}_1$ и $\hat{H}_2$

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \hat{H}_1 + \hat{H}_2, \\ \hat{H}_1 &= -\frac{\hbar^2}{2\tilde{m}} \frac{\partial^2}{\partial \xi_1^2} + \frac{1}{2} \tilde{m} \omega_1^2 \xi_1^2, \quad \hat{H}_2 = -\frac{\hbar^2}{2\tilde{m}} \frac{\partial^2}{\partial \xi_2^2} + \frac{1}{2} \tilde{m} \omega_2^2 \xi_2^2,\end{aligned}\quad (11.63)$$

където положихме

$$\omega_1^2 = \omega_0^2 - \frac{\kappa}{\tilde{m}}, \quad \omega_2^2 = \omega_0^2 + \frac{\kappa}{\tilde{m}}. \quad (11.64)$$

Операторите $\hat{H}_1$ и $\hat{H}_2$ са хамилтониани, описващи нормалните трептения ξ_1 и ξ_2 , т.е. трептенията на хармонични осцилатори със собствени честоти ω_1 и ω_2 и с уравнения

$$\begin{aligned}\hat{H}_1 \psi_1(\xi_1) &= E^1 \psi_1(\xi_1), \\ \hat{H}_2 \psi_2(\xi_2) &= E^2 \psi_2(\xi_2).\end{aligned}\quad (11.65)$$

Енергиите на тези два осцилатора съгласно (11.28) са

$$\begin{aligned}E_{n_1}^1 &= \left(n_1 + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_1, \quad n_1 = 0, 1, 2, \dots, \\ E_{n_2}^2 &= \left(n_2 + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_2, \quad n_2 = 0, 1, 2, \dots\end{aligned}\quad (11.66)$$

Тези енергии $E_{n_1}^1$ и $E_{n_2}^2$ са собствени стойности на операторите $\hat{H}_1$ и $\hat{H}_2$, а собствените стойности E_n на оператора $\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2$ са сума от $E_{n_1}^1$ и $E_{n_2}^2$:

$$E_n = E_{n_1}^1 + E_{n_2}^2. \quad (11.67)$$

Следователно за минималната енергия на свързаните осцилатори можем да запишем

$$E_0 = E_0^1 + E_0^2 = \frac{\hbar}{2} (\omega_1 + \omega_2) = \frac{\hbar \omega_0}{2} \left(\sqrt{1 - \frac{\kappa}{\tilde{m} \omega_0^2}} + \sqrt{1 + \frac{\kappa}{\tilde{m} \omega_0^2}} \right). \quad (11.68)$$

* Тук ще отбележим, че в свързаните с пружина махала, разгледани в [Л1, гл.V], в едните нормални трептения (антисиметричните) честотата съвпада със собствената честота ω_0 на отделното махало, а в другите (симетричните) честотата се различава. Там връзката е пружина и потенциалната енергия е $(k/2)(x_1 - x_2)^2$ (вж. 5.58 там) k е коефициентът на еластичност). Тук връзката е електричната сила на привличане и потенциалната ѝ енергия е друга (11.49). Затова и честотите при свързаните класически махала (вж. там (5.82) и (5.82)) и при взаимодействащите диполи (11.64) се различават.

Тъй като потенциалната енергия на взаимодействието е значително по-слаба от потенциалната енергия на всеки един от осцилаторите (връзката е слаба), то $\kappa \ll \tilde{m}\omega_0^2$ и можем да разложим (11.68), като се възползваме от формулата

$$(1 \pm x)^{\frac{1}{2}} = 1 \pm \frac{1}{2}x - \frac{1}{8}x^2 \pm \frac{1}{16}x^3 - \dots \quad (11.69)$$

В резултат на това получаваме

$$E_0 = \hbar\omega_0 - \frac{\hbar\kappa^2}{8\tilde{m}^2\omega_0^3} = \hbar\omega_0 - \frac{\hbar e^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2 \tilde{m}^2\omega_0^3 r^6}. \quad (11.70)$$

Ако двата осцилатора със собствени честоти ω_0 не си взаимодействаха, тяхната обща нулева енергия би била

$$E_0 = \frac{\hbar\omega_0}{2} + \frac{\hbar\omega_0}{2} = \hbar\omega_0. \quad (11.71)$$

Сравняването на (11.71) и (11.70) води до много важен резултат. Поради взаимодействието на два квантови осцилатора тяхната енергия намалява. Допълнителният член в (11.70) е функция на разстоянието между двата осцилатора и играе роля на потенциална енергия на взаимодействие между тях:

$$E_p(r) = -\frac{\hbar e^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2 \tilde{m}^2\omega_0^3 r^6}. \quad (11.72)$$

Тази потенциална енергия съответства на допълнителна сила на привличане (знакът минус!) между осцилаторите:

$$F = -\frac{\partial E_p(r)}{\partial r} = -\frac{3\hbar e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 \tilde{m}^2\omega_0^3 r^7} \propto -\frac{1}{r^7}. \quad (11.73)$$

Именно тази допълнителна сила е силата на Ван дер Ваалс на привличане между атомите и/или молекулите.

Атомните системи (атоми и молекули) представляват квантови осцилатори, чиято минимална енергия даже в основното състояние е различна от нула. Благодарение на тази нулева енергия диполните им моменти (които според класическата физика са равни на нула) имат крайни, макар и малки стойности. Тези диполни моменти си взаимодействат със сили на привличане. Силите на привличане (силите на Ван дер Ваалс) се дължат на съществуването на нулева енергия на квантовите осцилатори $(1/2)\hbar\omega_0$. Наистина, ако ние бяхме се

възползвали от формулата на Планк за квантуване на енергията $E_n = n\hbar\omega_0$ вместо (11.66) за квантуване на енергията на осцилаторите, щяхме да получим нулева енергия на връзката, т.е. отрицателният член в (11.70) би бил нула. Физически това съответства на факта, че според класическата теория осцилаторите в покой имат енергия нула. В нашия случай на осцилатори диполите ще си взаимодействат само ако имат различни от нула диполни моменти. Атомите на благородните газове He, Ne, Ar и т.н. нямат такива. Би трябвало между атомите да няма връзка и сили на Ван дер Ваалс. Но те имат такива благодарение на временните (и осцилиращи) диполни моменти, породени от нулевите трептения.

И накрая ще отбележим, че интересен полукласически анализ на въпроса е представен в Шпольский, Э. Ф., Атомная физика, т. II, Наука, 1974, Москва, § 160. По същество анализът е класически, като за енергията на осцилиращите диполи се взема квантова енергия. Изложението е много илюстративно и на високо педагогическо ниво. Причините да не използваме този подход са две: учебникът е по съвременна (квантова) физика и силите на Ван дер Ваалс могат да бъдат обяснени само при квантов подход, но не и класически.

РЕЗЮМЕ

Заменяйки p_x в хамилтониана на класическия осцилатор с оператор $\hat{p}_x$, определяме оператора на Хамилтон на квантов хармоничен осцилатор:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_x^2}{2m} + \frac{m_0\omega_0^2 x^2}{2} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{m_0\omega_0^2 x^2}{2}.$$

Стационарното уравнение на Шрьодингер с такъв хамилтониан има решения

$$\psi_n(\xi) = A_n e^{-\frac{\xi^2}{2}} \mathcal{H}_n(\xi),$$

където $\mathcal{H}_n(\xi)$ са полиноми на Ермит.

Енергията на квантовия осцилатор се квантува и нейните стойности се определят от квантовото число n :

$$E = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega_0 = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\nu_0, \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots$$

Енергетичните нива са еквилидистантни:

$$\Delta E_n = E_{n+1} - E_n = \hbar \omega_0 = h\nu_0.$$

Основното състояние на квантовия осцилатор, т.е. състоянието с минимална енергия, е състояние с квантово число $n=0$. Минималната енергия на квантовия осцилатор

$$E = \frac{1}{2} \hbar \omega_0,$$

наричана нулева енергия, е негова същностна характеристика. Тя е минимална енергия, която даденият осцилатор въобще може да има.

Минималната енергия на класическия осцилатор е равна на нула. Нулевата енергия е съществено отличие на квантовия осцилатор от класическия. Друга характерна разлика е, че вълновата функция и плътността на вероятността са различни от нула и извън класически разрешената област. Това означава, че квантовият осцилатор прониква в класически забранената област.

Съществуването на нулевата енергия обяснява междумолекулните и междумолекулните сили на привличане, известни като сили на Ван дер Ваалс. Според класическата физика атомите и молекулите с висока степен на симетрия имат нулев статичен диполен момент и между тях не действат сили на привличане. От гледна точка на квантовата механика атомите и молекулите представляват квантови осцилатори, чиято минимална енергия даже в основното състояние е различна от нула. Благодарение на тази нулева енергия диполните им моменти имат крайни, макар и малки стойности. Тези диполни моменти си взаимодействат със сили на привличане, т.е. силите на привличане (силите на Ван дер Ваалс) се дължат на съществуването на нулева енергия на квантовите осцилатори.

ВЪПРОСИ

1. Какъв е хамилтонианът на хармоничен квантов осцилатор?
2. Кои са собствените функции на хамилтониана на квантов осцилатор?
3. Какъв е спектърът на енергията на квантов осцилатор?
4. Сравнете основното състояние на квантов осцилатор с това на класически осцилатор, който има: а) същата енергия; б) минимална енергия.
5. Какви стойности приемат квантовите числа на осцилатора и на частица в безкрайно дълбока потенциална яма?
6. Сравнете спектрите на енергиите на квантов осцилатор и на частица в безкрайно дълбока потенциална яма.
7. Сравнете плътностите на вероятността на първите три състояния на квантов осцилатор и на частица в: а) безкрайно дълбока потенциална яма; б) потенциална яма с крайна дълбочина.

8. Какво е нулева енергия?
9. Как се изменя енергията на осцилатора с увеличаване броя на възлите на вълновата функция?
10. На какво с дължат временните диполни моменти в молекулен газ?
11. На какво се дължи разликата в честотите между свързани пружинни махала и свързано осцилиращи молекули?
12. Каква е физически допълнителната сила в свързаните квантови осцилатори?
13. На какво се дължи допълнителната сила в свързаните квантови осцилатори?
14. Как ще обясните силите на Ван дер Ваалс?

ЗАДАЧИ

1. Определете нулевата енергия на математично махало с дължина 10 m, намиращо се в гравитационното поле на Земята.
2. Математично махало с маса $m = 0,5 \text{ kg}$ и дължина $l = 1$ трепти с амплитуда 0,05 m. Оценете следните величини: а) честотата на трептене; б) енергията на трептене; в) приблизителната стойност на квантовото число на трептене; г) разликата в енергиите между две съседни позволени нива; д) разликата между разстоянията на два съседни максимума на плътността на вероятността около равновесната точка.
3. Силовата константа на молекулата на HF е $\kappa = 9 \cdot 10^2 \text{ N/m}$ (ще отбележим, че силовата константа на типична двуатомна молекула е от порядъка на 10^3 N/m). Оценете нулевата енергия на трептенията на молекулата.
4. За молекулата на HF от задача 3 оценете: а) разликата между енергиите на основното и първото възбудено състояние; б) енергията на фотона, излъчван при преминаване на молекулата от първото възбудено състояние в основното; в) честотата на фотона и я сравнете с честотата на класическите трептения на системата; г) дължината на излъчваната електромагнитна вълна.
5. Разстоянието между възбудените вибрационни нива на молекулата на CO е 2170 cm^{-1} (разстоянието е дадено в брой дължини на вълната в 1 cm). Определете силвата константа на молекулата, включително и при нулеви трептения.
6. Определете първите пет собствени вълнови функции $\psi_n(x)$ на квантовия осцилатор, като използвате зависимостта (11.29) за $\psi_n(\xi)$.
7. Чрез пряко заместване в уравнение (11.9) докажете, че собствената функция $\psi_2(x)$ и собствената стойност E_2 са негово решение.

8. Началното състояние на квантов осцилатор се описва с вълновата функция $\psi(x, 0) = \varphi(x)$. Каква е вълновата функция $\psi_n(x, t)$?
9. Суперпозиционно състояние на квантов осцилатор се описва с вълновата функция $\psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_0(x, t) + \psi_1(x, t))$. Докажете, че средната стойност на x е $\bar{x} = \text{const} \cos \omega_0 t$.