ЛЕКЦИЯ 5

# Квантовая физика

Мы научились решать задачи про положение частицы в потенциальной яме. Мы выяснили, что в трехмерной симметричной яме может не быть стационарного состояния для частицы. Но если мы переходим в одномерный или двумерный случай, то всегда существует связанное состояние для частицы.

Но мы хотим описать реальные квантовые системы — атом, молекула, ядро. Потенциал там не такой тривиальный.

Начнем с атома. Если взять лампу накаливания и призму, то мы увидим непрерывное распределение по длине волны. Но если вместо обычной лампы взять газоразрядную, то тогда получится дискретный спектр (линейчатый). Эти атомные спектры активно изучались, но ответа дать не могли.

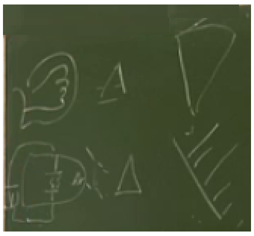

Рис. 5.1.

В 1885 году Бальмер изучал спектр водорода и получил формулу:

$$\frac{1}{\lambda} = R\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2}\right).$$

Но объяснить он эту формулу не мог. Это называлась серия Бальмера.

Объяснить спектры смог Нильс Бор. Модель атома дал Резерфорд, который показал, что атомы — это на самом деле пустое место. Размер ядра на 4 порядка меньше, чем размер атома, который образуется размером электронной оболочки. Но с точки зрения классической физики такого быть не могло, потому что в какой-то момент электрон свалился бы на ядро.

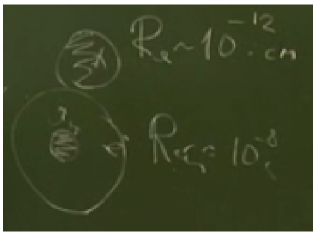

Рис. 5.2.

Бор приехал к Резерфорду и попытался объяснить эту модель. Он сказал, что момент должен квантоваться: $mvr = n\hbar$. Это ниоткуда не следовало, но с помощью этой формулу объяснялся атом водорода. При переходе между радиусами происходило излучение света и легко обосновывалась формула Бальмера.

Уравнение для электрона:

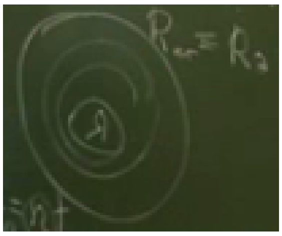

Рис. 5.3.

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{e^2}{r^2}, \qquad v = \frac{n\hbar}{mr}, \qquad r_n = \frac{\hbar^2}{me^2}n^2.$$

Получается, что орбита электрона квантуется.

$$mvr = n\hbar, \qquad 2\pi rmv = n\hbar 2\pi = nh,$$

$$\frac{h}{mv} = \lambda_{\text{дБ}}, \qquad 2\pi r = n\frac{\hbar}{mv}.$$

Получается, что длина орбиты равна целому числу длин волн де-Бройля. Это точно так же, как и для ямы с бесконечно высокими стенками.

$$r_I = \frac{\hbar^2}{me^2} = \frac{\hbar}{mc}\frac{\hbar c}{e^2}, \qquad \alpha = \frac{e^2}{\hbar c} = \frac{1}{137} \quad \text{— постоянная тонкой структуры,}$$

$$\frac{\hbar}{mc} = \frac{\Lambda}{2\pi} \quad \text{— комптоновская длина волны.}$$

Тогда

$$r_I = \frac{\Lambda_C}{2\pi\alpha} = 3 * 10^{-11} * 137 \simeq 4 * 10^{-9} = 0.4\mathring{A}.$$

А из экспериментов по рассеянию было известно, что размер атома водорода — порядка половины ангстрема.

Теперь мы можем записать и энергию, которая тоже квантуется.

$$E = \frac{mv^2}{2} - \frac{e^2}{r} = -\frac{e^2}{2r_n} = -\frac{e^2}{2}\frac{me^2}{n^2\hbar^2} = \frac{me^2}{n^2\hbar^2} = \frac{me^4}{2\hbar^2}\frac{1}{n^2}$$

То есть получили, что уровни энергии в атоме водорода квантуются пропорционально $\frac{1}{n^2}$.

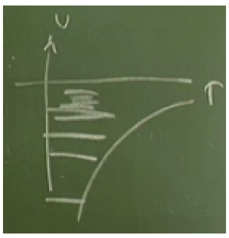

Рис. 5.4.

Частота света при переходе электронов с орбиты на орбиту будет:

$$\hbar\omega_{mn} = E_m - E_n = \frac{me^4}{2\hbar^2}\left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2}\right).$$

По-хорошему, нужно перейти к длине волны, которую измеряют в эксперименте:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{me^4}{4nc\hbar^2}\left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2}\right),$$

$$\frac{me^4}{2\hbar^2} = Ry = 13.6\text{эВ}.$$

— эта величина называется **Ридбергом**.

Другая запись Ридберга:

$$\frac{mc^2}{2}\frac{e^4}{\hbar^2c^2} = \frac{mc^2}{2}\left(\frac{e^2}{\hbar c}\right)^2 = \frac{mc^2}{2}\alpha^2.$$

То есть это энергия покоя электрона на квадрат постоянной тонкой структуры.

Задачи про нахождение частицы в произвольном потенциале необычайно трудны. Нас будет интересовать только качественная картина.

## 5.1. Квазиклассический метод (метод ВКБ — Вентцеля, Крамерса, Бриллюэна)

Когда мы рассматривали бесконечную яму, то движение переходит в классическое при увеличении главного квантового числа. Это называется **принципом соответствия**.

Рассмотрим произвольный потенциал и пусть есть связанное состояние $E_n$. Качественно можно сказать какая будет волновая функция — типа синуса. А когда энергия меньше потенциальной, будет экспоненциальный спад.

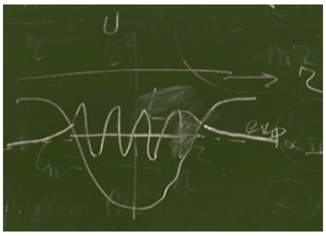

Рис. 5.5.

Вспомним про прямоугольную бесконечную яму и аппроксимируем произвольный потенциал этой ямой. Размер этой ямы должен быть таким же, как движение в реальной яме.

Теперь мы сразу найдем, как квантуется энергия:

$$\lambda_{\text{дБ}} = \frac{h}{\sqrt{2mE}} \quad \text{— длина волны де-Бройля.}$$

$$L_n(E_n) = n\frac{\lambda}{2} \quad \text{— соответствие } n\text{-ой траектории.}$$

Здесь половина длины волны, потому что у Бора была вся траектория туда-обратно, а у нас только половина.

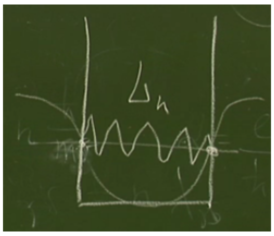


Рис. 5.6.

В любом потенциале будет энергия

$$E_n = \frac{\pi^2\hbar^2}{2mL_n^2}n^2.$$

Посмотрим, как это реально можно применить в настоящих системах.

### 5.1.1. Квантовый осциллятор (двухатомная молекула)

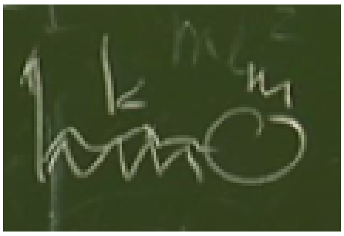


Рис. 5.7.

По теореме вириала

$$U = k\frac{x^2}{2} = \frac{1}{2}m\omega^2x^2.$$

$$\frac{1}{2}m\omega^2L_n^2 \simeq E_n,$$

$$L_n = \sqrt{\frac{2E_n}{m\omega^2}}\frac{\pi n\hbar}{\sqrt{2E_nm}},$$

$$E_n = \mathrm{const}(n\hbar\omega).$$

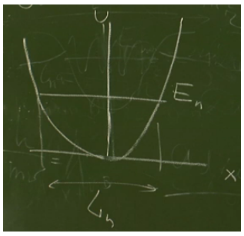


Рис. 5.8.

Получилось, что в гармоническом осцилляторе спектр эквидистантный с дискретизацией $\hbar\omega$.

Но еще нужно учесть, что есть нулевая энергия, которая возникает из-за соотношения неопределенностей. Оценим ее:

Область локализации: $\Delta x = 2x$.

Из соотношения неопределенностей:

$$\Delta p \sim \frac{\hbar}{2x} \Rightarrow E_0^2 = \frac{kx^2}{2} + \frac{\hbar^2}{8mx^2}.$$

Чтобы найти минимальную энергию:

$$\frac{dE}{dx} = 0 \Rightarrow k_x - \frac{\hbar^2}{4mx^3} = 0,$$

$$x^2 = \frac{\hbar}{2\sqrt{km}},$$

$$E_{\min} = \frac{\hbar\omega}{4} + \frac{\hbar\omega}{4} = \frac{\hbar\omega}{2},$$

$$E_n = (n + 1/2)\hbar\omega.$$

Истинный спектр выглядит следующим образом.

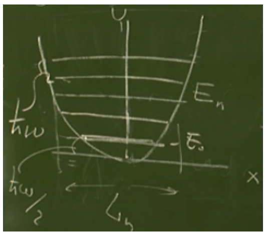

Рис. 5.9.

Обобщим.

**Кулоновский потенциал**: $E_n \propto \frac{1}{n^2}$

**Энергия осциллятора**: $E_n \propto n\hbar\omega$

Но нужна еще вращательная энергия. Прежде чем решить задачу для нее, еще раз обратимся к кулоновскому потенциалу. Его решение с помощью подхода Бора не совсем верно, это лишь подход, дающий правильный результат.

Найдем кулоновский потенциал в квазиклассическом приближении.

$$U = -\frac{Z_e^2}{r}, \qquad |E_n| = \frac{Z_e^2}{L_n},$$

$$L_n = \frac{Ze^2}{E_n} \simeq \frac{\pi n\hbar}{\sqrt{2mE_n}},$$

$$|E_n| = \text{const}\frac{Z^2me^4}{\hbar^2}\frac{1}{n^2}.$$

Откуда найти константу? Просто сравним ее с формулой Бора и запишем const $= 1/2$.

**Замечание**: когда мы говорим про кулоновский потенциал, то мы должны заменить массу электрона на приведенную массу

$$\mu\frac{m_e}{1 + \frac{m_e}{M}}.$$

Поэтому говорят, что

$$Ry = Ry_\infty(1 - \frac{m}{M}) \qquad \text{(после разложения)}$$

— это называется изотопическим сдвигом, который легко наблюдается.

Но нам нужно знать, как квантуется энергия молекулы. Атомное возбуждение состоит из трех типов: электронное возбуждение, колебательное возбуждение, вращательное возбуждение. Это три системы уровней.

Чтобы разобраться с вращением, нужно понять, какой оператор ему соответствует.

$$\hat{p}_x = -i\hbar\nabla = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}.$$

Для вращения аналогом импульса является момент импульса

$$\hat{M}_z = -i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi}.$$

Это просто соответствие обычного движения — вращательному.

Нужно найти собственные значения оператора момента количества движения.

$$\hat{M}_z\psi = M_z\psi, \qquad -i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial\varphi} = M_z\psi, \qquad \frac{d\psi}{\psi} = \frac{i}{\hbar}M_z d\varphi.$$

После интегрирования

$$\psi = Ae^{\frac{i}{\hbar}M_z\varphi}.$$

Но при вращении состояние полностью повторяется при полном повороте:

$$\varphi + 2\pi \to \varphi,$$

$$\exp\left[\frac{i}{\hbar}M_z(\varphi + 2\pi)\right] = \exp\frac{i}{\hbar}[M_z\varphi],$$

$$\frac{2\pi M_z}{\hbar} = 2\pi m, \qquad M_z = m\hbar, \qquad m = 0, \pm1, \pm2, \ldots$$

То есть проекция углового момента на выделенную ось квантуется.

В классике, момент импульса зависит от радиус-вектора, а к квантовой физике — он всегда считается от центра масс системы. Поэтому $M_z$ называют угловым моментом, он зависит только от угла.

Квантование углового момента очень на похоже на квантование импульса в атоме водорода: $pr = m\hbar$.

Мы нашли только квантование проекции. Теперь нужно понять, квантуется ли сам момент. Если в системе нет выделенных направлений (анизатропии), то M может принимать любое значение.

$$<M>^2 = <M_x>^2 + <M_y>^2 + <M_z>^2 = 3<M_z>^2,$$

$$M_z = \underbrace{0, \pm\hbar, \pm2\hbar \cdots \pm l\hbar}_{(2l+1)\ \text{значений}\ M_z}, \qquad l = \max\{m\}.$$

Но угловой момент не может быть направлен точно по оси, потому что иначе, мы будем знать точное значение и момента, и всех его проекций. Это невозможно в силу соотношения неопределенностей. Мы знаем только проекцию по оси $z$. Поскольку угловой момент может принимать только фиксированные значения, то говорят о пространственном квантовании.

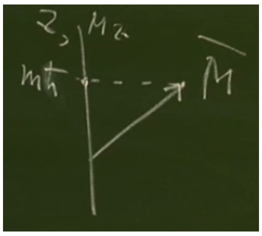

Рис. 5.10.

$$<M_z^2> = \frac{\hbar}{2l+1}[l^2 + (l-1)^2 + \cdots + 0 + \cdots + (-l)^2] =$$

$$= \frac{\hbar^2}{2l+1} 2\sum_1^l n^2 = \frac{2\hbar^2}{2l+1}\frac{l(l+1)(2l+1)}{6} = \frac{\hbar^2(l)(l+1)}{3},$$

$$M^2 = \hbar^2 l(l+1).$$

Получается, что и сам момент тоже квантуется, потому что $l$ — целое число. То есть квантуется и момент и его проекция на ось $z$: $M_z = m\hbar$. И отсюда видно, что $|M_z| < M$.

Все это мы делали для того, чтобы посмотреть, как будет квантоваться вращательное движение. Вращательная энергия:

$$T_{\text{вр}} = \frac{\hbar^2}{2j} l(l+1), \qquad \Delta E_e = E_e - E_{l-1},$$

$$\frac{\hbar^2}{2j}[l(l+1) - l(l-1)] = \frac{\hbar}{2j} 2l, \qquad E_{\text{вращ}} = \frac{\hbar^2}{2j} l(l+1).$$

Для молекулы:

$$T_{\text{вр}} = \frac{\hbar^2}{2M_{\text{ат}}a^2} = a \equiv r_{\text{Б}} = \frac{\Lambda_C}{\alpha} = \frac{\hbar^2}{2M}\frac{\alpha^2 m^2 c^2}{\hbar^2},$$

$$\frac{mc^2}{2}\alpha^2 = Ry.$$

и тогда получается

$$T_{\text{вр}} \simeq Ry\frac{m_{\text{э}}}{M_{\text{ат}}}.$$

Энергия маленькая, на уровне $10^{-4}$.