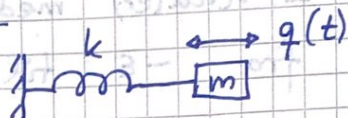


Harmonisk oscillator

Klassisk, f.eks.



Hookes lov: $F(q) = -kq \Rightarrow V(q) = \frac{1}{2}kq^2$

N2: $\ddot{q} + \omega^2 q = 0$; $\omega^2 = k/m$

Med f.eks. $q(0) = A$ og $\dot{q}(0) = 0$:

$$q(t) = A \cos \omega t, \quad \dot{q}(t) = -\omega A \sin \omega t$$

$$E = K + V = \frac{1}{2}m\dot{q}^2 + \frac{1}{2}kq^2 = \frac{1}{2}m\omega^2 A^2$$

Klassiske vendepunkter der $E = V$ og $K = 0$: $q = \pm A$

Kvantemekanisk: TUSL med $V(q) = \frac{1}{2}m\omega^2 q^2$

$$\Rightarrow -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dq^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 q^2 \psi = E\psi$$

Deler TUSL med $\frac{1}{2}\hbar\omega$ og innfører

dimensjonsløs energi $\varepsilon = 2E/\hbar\omega$ og

— " — koordinat $x = q/\sqrt{\hbar/m\omega}$:

$$\psi''(x) + (\varepsilon - x^2)\psi = 0 \quad ; \quad \psi'' = \frac{d^2\psi}{dx^2}$$

Asymptotisk, for $|x| \gg \sqrt{\varepsilon}$: $\psi'' - x^2\psi \approx 0$

"Gjetter" at grunntilstanden (symmetrisk uten nullpunkter) kan være

$$\psi_0(x) = G_0 e^{-x^2/2}$$

Innsetting i TUSL gir

$$G_0(x^2-1)e^{-x^2/2} + G_0(\epsilon_0 - x^2)e^{-x^2/2} = 0$$

(48)

dvs $\psi_0(x)$ er løsning (og grunntilstanden), med tilhørende energieigenverdi $\epsilon_0 = 1$, dvs $E_0 = \frac{1}{2} \hbar \omega$

Normering: $\int_{-\infty}^{\infty} G_0^2 e^{-m\omega q^2/\hbar} dq = 1 \Rightarrow G_0 = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4}$

F25+F26
06.10.21

Asymptotisk, for $|x| \gg \sqrt{\epsilon_n}$, får vi samme ligning,

$$\psi_n'' - x^2 \psi_n \approx 0$$

$\Rightarrow$ Faktoren $\exp(-x^2/2)$ inngår i alle løsninger $\psi_n(x)$

Trenger faktor x i $\psi_1(x)$, for å få antisymmetrisk løsning med 1 nullpunkt, osv.

$$\Rightarrow \text{Prøver } \psi(x) = v(x)e^{-x^2/2} = \left(\sum_{k=0}^{\infty} a_k x^k\right) e^{-x^2/2}$$

dvs potensrekkeметoden.

Vi vet at $v_0(x) = a_0 = G_0$.

Vi forventer (pga symmetri og antall nullpunkter):

$$v_1(x) = a_1 x; \quad v_2(x) = a_0 + a_2 x^2; \quad \text{etc}$$

Innsetting av $\psi = v \cdot e^{-x^2/2}$ i TUSL gir

$$v'' - 2xv' + (\epsilon - 1)v = 0$$

hvoretter innsetting av $v(x) = \sum_k a_k x^k$ gir rekursjonsformelen

$$a_{k+2} = \frac{2k+1-\epsilon}{(k+1)(k+2)} \cdot a_k; \quad k = 0, 1, 2, \dots$$

- Potensrekka må bryte av. Hvis ikke, er $a_{k+2} \approx a_k \cdot 2/k$ for $k \gg 1$; dvs $\psi(x) \sim \exp(x^2)$; dvs $\Psi(x) \sim \exp(x^2/2)$; ikke fysisk akseptabelt.

- Kun like potenser av x inngår i $\Psi_0, \Psi_2, \Psi_4, \dots$ og kun odde i $\Psi_1, \Psi_3, \Psi_5, \dots$. Hvis ikke, bryter potensrekka ikke av.

- Endelig polynom dersom $a_{n+2} = 0 \cdot a_n$; dvs $2n+1 - \epsilon_n = 0$; dvs kvantisert energi: $\epsilon_n = 2n+1$; $E_n = (n+1/2)\hbar\omega$; $n=0,1,2,\dots$

- Tilhørende normerte og ortogonale bølgefunksjoner:

$$\Psi_n(q) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} \frac{\exp(-m\omega q^2/2\hbar)}{\sqrt{2^n \cdot n!}} H_n\left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} q\right)$$

Hermite-polynomer:

$$H_0(x) = 1; \quad H_1(x) = 2x; \quad H_2(x) = 4x^2 - 2;$$

$$H_3(x) = 8x^3 - 12x; \quad H_4(x) = 16x^4 - 48x^2 + 12$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} H_n(x) H_j(x) e^{-x^2} dx = \sqrt{\pi} 2^n n! \delta_{nj}$$

$$H_n(x) = e^{x^2} \left(-\frac{d}{dx}\right)^n e^{-x^2}; \quad \text{Rodrigues' formel}$$

(Se f.eks. wikipedia)

- Sannsynlighetsfordeling, klassisk og kvantemekanisk:

Med QM: $g_n(q) = \frac{dP_n}{dq} = |\psi_n(q)|^2$; $n=0,1,2,\dots$

Klassisk: $dP = \frac{dt}{T}$ = andel av tida tilbrakt mellom q og $q+dq$; $T = 2\pi/\omega$ = perioden; $dt = 2 \cdot dq/v$

$q(t) = A \cos \omega t$; $v(q) = \sqrt{2K/m} = \sqrt{2E/m - 2V/m}$

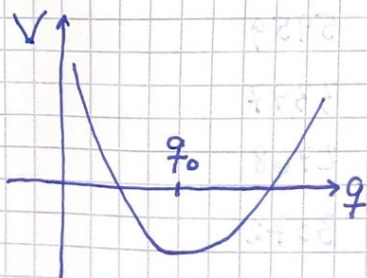
Her er $2E/m = \omega^2 A^2$ og $2V/m = \omega^2 q^2$ slik at

$v(q) = \omega \sqrt{A^2 - q^2}$; dermed er $g(q) = \frac{dP}{dq} = \frac{1}{\pi \sqrt{A^2 - q^2}}$

Programmet `harmosc_2021.py` (eller ditt eget program) viser hvordan den kvantemekaniske $g_n(q)$ - midtst over de raskte oscillasjonene - ligner mer og mer på den klassiske $g(q)$, for økende verdier av n .

- Hvorfor er harmonisk oscillator så viktig?

Pga utallige anvendelser: Svingninger omkring likevekt av atomer i molekyler og faste stoffer. $\vec{E}(t)$ og $\vec{B}(t)$ i e.m. bølge. Nær likevekt er de fleste potensialer med god tilnærming harmoniske:



$$V(q) \approx V(q_0) + \frac{1}{2}(q-q_0)^2 V''(q_0)$$

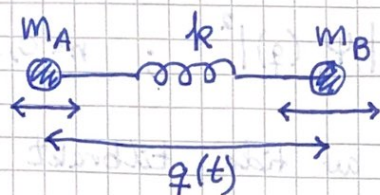
dvs harm. osc. med "fjærkonstant"

$$k = m\omega^2 = V''(q_0)$$

$$\Rightarrow \text{energivåer } E_n = V(q_0) + (n + \frac{1}{2})\hbar\omega$$

$$(n = 0, 1, 2, \dots)$$

Eks: Toatomige molekyler



q_0 = bindingslengde i likevekt
 $q(t)$ = " " ved tid t

$$F_A = \pm k(q - q_0) \xrightarrow{N_2} m \frac{d^2}{dt^2}(q - q_0) = -k(q - q_0)$$

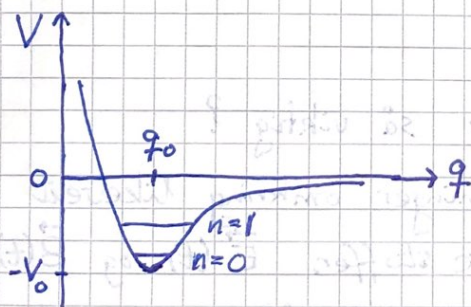
$\Rightarrow$ Harm. osc. med "reduisert masse"

gitt ved $1/m = 1/m_A + 1/m_B$

Et mer realistisk potensial er (f.eks) Morse-potensialet

$$V(q) = V_0 \{ [1 - e^{-\alpha(q - q_0)}]^2 - 1 \}$$

med sterk frastøtning mellom atomene for $q < q_0$
 og svakere tiltrekning for $q > q_0$



Nær likevekt:

$$V(q) \approx -V_0 + \frac{1}{2} \alpha^2 V_0 (q - q_0)^2$$

$$\Rightarrow E_n = -V_0 + (n + \frac{1}{2}) \hbar \omega$$

med $\omega = \alpha \sqrt{2V_0/m}$

Molekyl	m (u)	k (N/m)	$\hbar \omega$ (meV)	$\hbar \omega / k_B$ (K)
H_2	0.5	520	514	5959
N_2	7	2316	293	3397
O_2	8	2021	256	2968
CO	6.86	1870	265	3072
HCl	0.97	482	357	4139

.... mens $k_B T \approx 26$ meV ved 300 K.

C_V for toatomig gass

Midlere energi pr molekyl:

$$\langle E \rangle = \langle K_{\text{trans}} \rangle + \langle K_{\text{rot}} \rangle + \langle E_{\text{vib}} \rangle$$

Ekipartisjonsprinsippet (EPP) gir

$$\langle K_{\text{trans}} \rangle = \frac{3}{2} k_B T$$

$$\langle K_{\text{rot}} \rangle = \frac{2}{2} k_B T \quad \left[\text{Men se QM rotator senere!} \right]$$

pga hhv 3 og 2 kvadratiske frihetsgrader.

$$\langle E_{\text{vib}} \rangle = \langle (n + \frac{1}{2}) \hbar \omega \rangle = \frac{1}{2} \hbar \omega + \langle n \rangle \hbar \omega$$

Fra før (se Plancks strålingslov):

$$\langle n \hbar \omega \rangle = \langle n \rangle \hbar \omega = \frac{1}{\exp(\hbar \omega / k_B T) - 1} \cdot \hbar \omega$$

Varmekapasitet pr molekyl:

$$C_V = \frac{d \langle E \rangle}{dT} = \frac{3}{2} k_B + \frac{2}{2} k_B + \hbar \omega \frac{d}{dT} \left\{ e^{\hbar \omega / k_B T} - 1 \right\}^{-1}$$

Klassisk grense: $k_B T \gg \hbar \omega$

Da er $e^{\hbar \omega / k_B T} - 1 \approx \frac{\hbar \omega}{k_B T}$, og $C_V^{\text{vib}} \approx k_B$,

dvs $C_V \approx \frac{7}{2} k_B$ pr molekyl; dvs

molar varmekap. $\frac{7}{2} R$ ($R = k_B N_A$)

(53)

Men $\hbar\omega$ er typisk noen hundre meV for de fleste toatomige molekyler, mens $k_B T \approx 25$ meV ved 300 K.

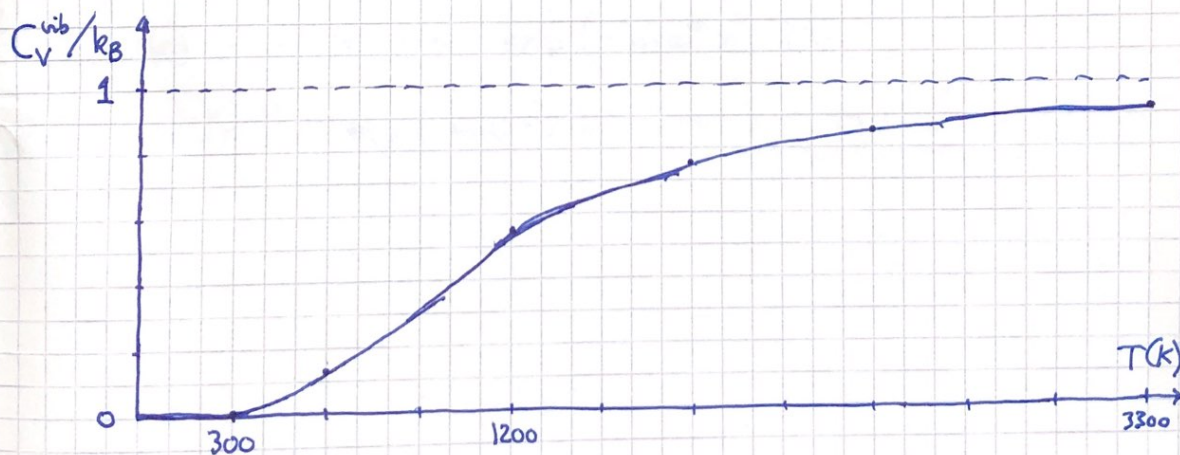
$$\frac{d}{dT} \left\{ e^{\hbar\omega/k_B T} - 1 \right\}^{-1} = - \left\{ e^{\hbar\omega/k_B T} - 1 \right\}^{-2} \cdot e^{\hbar\omega/k_B T} \cdot \left(- \frac{\hbar\omega}{k_B T^2} \right)$$

$$\frac{e^x}{[e^x - 1]^2} = \frac{e^x}{[e^{x/2} (e^{x/2} - e^{-x/2})]^2} = \frac{1}{[2 \sinh(x/2)]^2}$$

$$\Rightarrow C_v^{vib} = k_B \cdot \left\{ \frac{\hbar\omega/k_B T}{2 \sinh(\hbar\omega/2k_B T)} \right\}^2$$

Eks: For luft (N_2 , O_2) er $\hbar\omega/k_B$ ca 3300 K.

Da er $C_v^{vib} = 0.002 k_B$ ved 300 K, 0.552 ved 1200 K og 0.921 ved 3300 K.



Ved lav temperatur (f.eks. romtemp. 300 K) er de aller fleste molekylene i luft i grunntilstanden mht vibrasjonsenergien ($\langle n \rangle \approx 0$; $\langle E_{vib} \rangle \approx \frac{1}{2} \hbar\omega$). En liten økning i T endrer praktisk telt ikke på dette; $C_v^{vib} \approx 0$.

09.08.17

- (16) Partikkel med masse m i $V(x) = \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$.
Hva er E i 3. eksiterte tilstand?

$$E_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega ; n=3 \Rightarrow \underline{\underline{\frac{7}{2}\hbar\omega}}$$

- (17) Hva er klassisk tillatt område i 2. eksiterte tilstand?

$$E_2 = \frac{5}{2}\hbar\omega \geq \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \Rightarrow \underline{\underline{|x| \leq \sqrt{\frac{5\hbar}{m\omega}}}}$$

- (18) $S_n(x) = |\psi_n(x)|^2 \sim e^{-x^2/\xi^2}$ i klassisk forbudt område. Hva er ξ i 2. eksiterte tilstand?

For alle stasjonære tilstander er $\psi_n(x)$ prop. med den samme faktoren $\exp(-m\omega^2 x^2/2\hbar)$, dvs

$$|\psi_n(x)|^2 \sim \exp(-m\omega^2 x^2/\hbar) \Rightarrow \underline{\underline{\xi = \sqrt{\hbar/m\omega}}}$$

06.08.18

(55)

11-14: ${}^7\text{Li} {}^{133}\text{Cs}$ oppgis å vibrere med frekvens 5.54 THz

(11) Hva er fjærkonstanten?

$$k = m\omega^2 \text{ med } \omega = 2\pi f \text{ og } m = \left(\frac{1}{7u} + \frac{1}{133u}\right)^{-1} = 6.65u$$

[m var oppgitt her; blir kanskje ikke oppgitt i 2021...]

$$\text{Dermed: } k = 6.65 \cdot 1.66 \cdot 10^{-27} \cdot 4\pi^2 \cdot (5.54 \cdot 10^{12})^2 \frac{\text{N}}{\text{m}} = \underline{\underline{13.4 \text{ N/m}}}$$

(12) Hva er energien til et foton som eksiterer LiCs fra grunntilstanden til 1. eksiterte vibrasjonstilstand?

$$\Delta E = \hbar\omega = 1.05 \cdot 10^{-34} \cdot 2\pi \cdot 5.54 \cdot 10^{12} / 1.6 \cdot 10^{-22} \text{ meV} = \underline{\underline{23 \text{ meV}}}$$

(13) Hva er $P(n=1)/P(n=0) = \exp(-\hbar\omega/k_B T)$ ved 300 K?

$$\exp(-23 \text{ meV} / 25 \text{ meV}) \approx \underline{\underline{0.4}} \quad (\text{Så for en gass av slike}$$

molekyler er $C_v^{\text{vib}} \approx k_B$ pr molekyl.)

(14) Dissosiasjon $\text{LiCs} \rightarrow \text{Li} + \text{Cs}$ beskrives godt med

$$\text{Morse-pot. } V(R) = V_0 [1 - \exp[-\alpha(R-R_0)]]^2.$$

Dissosiasjonsenergien er 1.1 eV ($= V_0 - \frac{1}{2}\hbar\omega \approx V_0$)

Hvilken verdi for α vil gi $f = 5.54 \text{ THz}$?

$$V(R) \approx V_0 [1 - 1 + \alpha(R-R_0)]^2 = \alpha^2 V_0 (R-R_0)^2 \text{ nær likevekt,}$$

dvs for små utsving. Må da ha $\alpha^2 V_0 = \frac{1}{2}m\omega^2 = 2\pi^2 m f^2$

slik at

$$\alpha = \pi f \sqrt{2m/V_0} = \pi \cdot 5.54 \cdot 10^{12} \sqrt{2 \cdot 6.65 \cdot 1.66 \cdot 10^{-27} / 1.1 \cdot 1.6 \cdot 10^{-19}} \text{ m}^{-1}$$

$$= 6.16 \cdot 10^9 \text{ m}^{-1} \approx \underline{\underline{6.2 \text{ nm}^{-1}}}$$

25-26: Fri partikkel på diskretisert x -akse.

$$V_n = 0 \text{ overalt } (-\infty < n < \infty).$$

TUSL:

$$-\frac{\hbar^2}{2ma^2} (\psi_{n+1} - 2\psi_n + \psi_{n-1}) = E\psi_n ; a = \Delta x = x_{n+1} - x_n$$

(25) Anta prøveløsning $\psi_n = e^{ikx_n} = e^{ikna}$ og bestem dispersjonsrelasjonen $E(k)$.

Innsetting av $\psi_n = e^{ikna}$ gir

$$-\frac{\hbar^2}{2ma^2} (e^{ika} - 2 + e^{-ika}) e^{ikna} = E(k) e^{ikna}$$

$$\Rightarrow E(k) = \frac{\hbar^2}{ma^2} (1 - \cos ka) = E_0 (1 - \cos ka)$$

[Det var oppgitt at $E(k) = E_0(1 - \cos ka)$]

Hvis $E_0 = 1.0 \text{ eV}$ og $a = 4.0 \text{ \AA}$, hva er partikkelens masse m ?

$$m = \hbar^2 / E_0 a^2 = (1.05 \cdot 10^{-34})^2 / (1.6 \cdot 10^{-19} \cdot 4.0^2 \cdot 10^{-20}) \text{ kg}$$

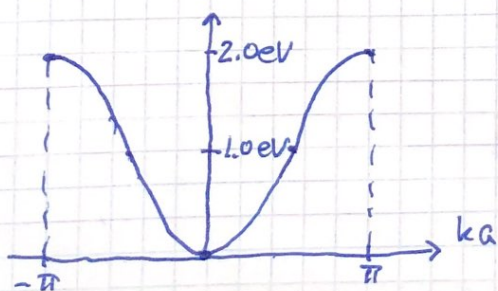
$$= 4.31 \cdot 10^{-31} \text{ kg} = \underline{\underline{0.47 m_e}}$$

(26) Hva er båndbredden $E_{\max} - E_{\min}$?

$$E_{\max} = E_0 \cdot (1+1) = 2E_0 \text{ for } ka = \pm\pi, \text{ dvs } k = \pm\pi/a$$

$$E_{\min} = E_0 \cdot (1-1) = 0 \text{ for } k = 0$$

$$\Rightarrow \text{båndbredde } 2E_0 = \underline{\underline{2.0 \text{ eV}}}$$



Nær $k=0$ er $\cos ka \approx 1 - \frac{1}{2}(ka)^2$
 slik at $E(k) \approx \hbar^2 k^2 / 2m$, dvs
 fri partikkel med masse m og
 impuls $p = \hbar k$.