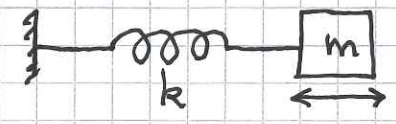
Harmonisk oscillator [PCH 3.5; DJG 2.3.2; IØ 3.4]

Klassisk :



$q(t)$ = utsving fra likevekt

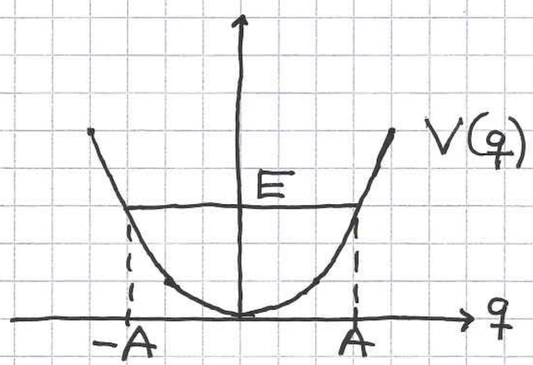
Hookes lov : $F(q) = -kq$

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

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

Total energi : $E = K + V = \frac{1}{2}m\dot{q}^2 + \frac{1}{2}kq^2 = \frac{1}{2}kA^2$

Potensial : $V(q) = \frac{1}{2}kq^2 = \frac{1}{2}m\omega^2 q^2$



Klassiske vendepunkter der $E = V$ (og $K = 0$) :

$$q = \pm A$$

QM : Vi løser som vanlig TUSL og finner energiegenfunk. ψ og energiegenverdier E.

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

$V(q)$ er symm. om $q = 0$, så $\psi(q)$ må være symm. eller antisymm. funksjoner.

Forventer symm. grunntilstand uten nullpunkter, deretter vekselvis antisymm. og symm. eksiterte tilst. med økende antall nullpunkter.

Forenkler notasjonen med dimensjonsløs koordinat
$x = q \cdot \sqrt{m\omega/\hbar}$ og energi $\varepsilon = E/(\hbar\omega/2)$: $(\psi' = d\psi/dx)$

$$\psi''(x) + (\varepsilon - x^2)\psi(x) = 0$$

Vi ser at

$$\psi_0(x) = C_0\, e^{-x^2/2}$$

er løsning, da $\psi_0'' = C_0 \exp(-x^2/2) \cdot (x^2 - 1)$;
dvs $\varepsilon_0 = 1$ og $E_0 = \hbar\omega/2$. Må være grunntilstanden,
da ψ_0 er symmetrisk, uten nullpunkter. Normering :

$$1 = C_0^2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-m\omega q^2/\hbar}\, dq = C_0^2 \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2}\, dx = C_0^2 \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \cdot \sqrt{\pi}$$

$$\Rightarrow C_0 = (m\omega/\pi\hbar)^{1/4}$$

Forventer at 1. eksiterte tilstand er antisymm. med 1 nullpunkt.
Vi prøver

$$\psi_1(x) = C_1\, x\, e^{-x^2/2}$$

Innsetting i TUSL gir

$$\underbrace{C_1 (x^3 - 3x) e^{-x^2/2}}_{= \psi_1''} + C_1 (\varepsilon_1 x - x^3) e^{-x^2/2} = 0$$

dvs ψ_1 er løsning, med $\varepsilon_1 = 3$, dvs $E_1 = \frac{3}{2}\hbar\omega$. Normering:

$$1 = C_1^2 \int_{-\infty}^{\infty} q^2 e^{-m\omega q^2/\hbar}\, dq = C_1^2 \left(\frac{\hbar}{m\omega}\right)^{3/2} \int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-x^2}\, dx$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-x^2}\, dx = \left\{-\frac{d}{d\alpha} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2}\, dx\right\}_{\alpha=1} = \left\{-\frac{d}{d\alpha}\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}\right\}_{\alpha=1} = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$$

$$\Rightarrow C_1 = \frac{\sqrt{2}}{\pi^{1/4}} \left(\frac{m\omega}{\hbar}\right)^{3/4}$$

Da prøver vi som generell løsning (potensrekkemetoden)

$$\psi(x) = v(x)\, e^{-x^2/2}$$

med et polynom

$$v(x) = \sum_{k=0}^{\infty} a_k x^k$$

Vi vet allerede at $v_0 = C_0 = a_0$ og $v_1(x) = C_1 x = a_1 x$, og vi forventer at $v_n(x)$ er et polynom av orden n, slik at $a_{n+1} = a_{n+2} = \dots = 0$; da får vi vekselvis symm. og antisymm. løsn. med n nullpunkter.

Vi setter inn i TUSL:

$$\psi'' = \frac{d}{dx}\left(v' e^{-x^2/2} - x v e^{-x^2/2}\right)$$

$$= \left(v'' - x v' - x v' - v + x^2 v\right) e^{-x^2/2} \qquad = (x^2 v - \varepsilon v) e^{-x^2/2}$$

$$\Rightarrow \quad v'' - 2 x v' + (\varepsilon - 1) v = 0$$

$$v' = \sum_{k=1}^{\infty} a_k k x^{k-1} = \sum_{k=0}^{\infty} a_{k+1} (k+1) x^k$$

$$v'' = \sum_{k=2}^{\infty} a_k k (k-1) x^{k-2} = \sum_{k=0}^{\infty} a_{k+2} (k+2)(k+1) x^k$$

$$\Rightarrow \sum_{k=0}^{\infty} \left\{ a_{k+2} (k+2)(k+1) - 2 a_k k + (\varepsilon - 1) a_k \right\} x^k = 0$$

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

Her er poenget at potensrekka må bryte av; hvis ikke blir $\psi(x)$ divergent når $|x| \to \infty$.

Anta at potensrekka ikke bryter av. Da er

$$a_{k+2} \approx \frac{2}{k} a_k \qquad \text{for store } k \qquad (k \gg 1)$$

Da vil $v(x)$ øke på samme måte som $\exp(x^2)$ for store verdier av $|x|$:

$$e^{x^2} = 1 + x^2 + \frac{1}{2!} x^4 + \dots = \sum_{k=0,2,4\dots} \frac{x^k}{(k/2)!}$$

med

$$\frac{a_{k+2}}{a_k} = \frac{(k/2)!}{(k/2+1)!} = \frac{1}{\frac{k}{2}+1} \approx \frac{2}{k} \qquad \text{når } k \gg 1$$

Men da er $\Psi(x) \approx e^{x^2} \cdot e^{-x^2/2} = e^{x^2/2} \xrightarrow{|x|\to\infty} \infty$, ikke fysisk akseptabelt.

Unngås ved å kreve at potensrekka bryter av, dvs

$$2n+1-\varepsilon = 0 \Rightarrow \varepsilon_n = 2n+1 \Rightarrow E_n = (n+\tfrac{1}{2})\hbar\omega$$

for tilstand $\Psi_n(x) = v_n(x)\, e^{-x^2/2}$; $n = 0, 1, 2, \dots$

Kravet om fysisk akseptable løsninger gav energikvantisering.

Bølgefunksjonene:

$n = 0$:

$$\varepsilon_0 = 1 \Rightarrow a_2 = \frac{2\cdot 0 + 1 - 1}{1\cdot 2} a_0 = 0 \Rightarrow a_4 = a_6 = \dots = 0$$

Hvis $a_1 \neq 0$, blir $a_3 = \frac{2\cdot 1 + 1 - 1}{2\cdot 3} a_1 = \frac{1}{3} a_1 \neq 0$, og dermed $a_5, a_7, \dots$ alle $\neq 0$; dvs divergent $\Psi(x)$.

Følgelig må vi ha $a_1 = a_3 = a_5 = \dots = 0$, og ganske enkelt

$$\Psi_0(x) = v_0\, e^{-x^2/2} = a_0\, e^{-x^2/2} = C_0\, e^{-x^2/2}$$

$\underline{n=1}$:

$\varepsilon_1 = 3 \Rightarrow a_3 = \frac{2\cdot 1+1-3}{2\cdot 3}\, a_1 = 0 \Rightarrow a_5 = a_7 = \ldots = 0$

Hvis nå $a_0 \neq 0$, blir $a_2 = \frac{1-3}{1\cdot 2}\, a_0 = -a_0 \neq 0$,

$a_4 = \frac{2\cdot 2+1-3}{3\cdot 4}\, a_2 = \frac{-a_0}{6} \neq 0$, og a_6 etc ulik null; dvs divergent $\psi(x)$. Følgelig er $a_0 = a_2 = a_4 = \ldots = 0$, dvs

$$\psi_1(x) = v_1(x) e^{-x^2/2} = a_1 x\, e^{-x^2/2} = C_1 x\, e^{-x^2/2}$$

$\underline{n=2}$:

$\varepsilon_2 = 5 \Rightarrow a_2 = \frac{2\cdot 0+1-5}{1\cdot 2}\, a_0 = -2a_0$; $a_4 = a_6 = \ldots = 0$

og $a_1 = a_3 = a_5 = \ldots = 0$

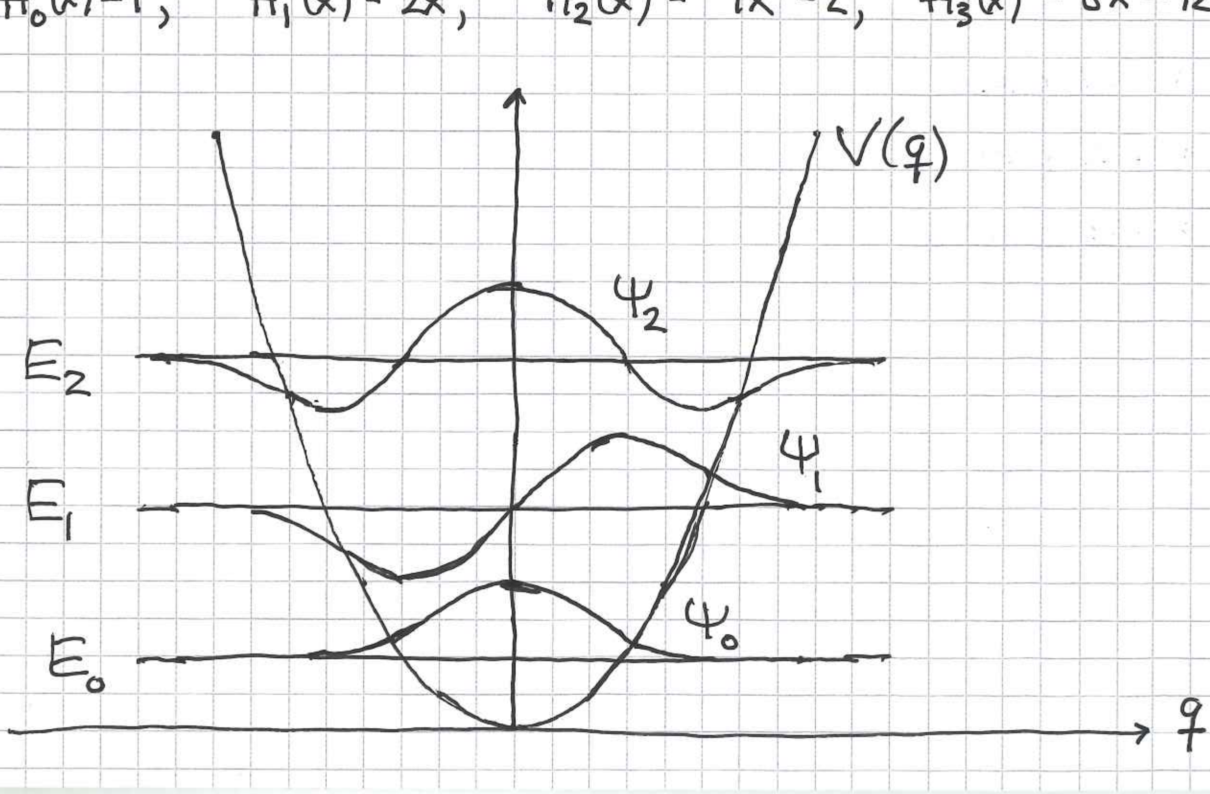
$$\Rightarrow \psi_2(x) = a_0 (1-2x^2) e^{-x^2/2} = C_2 (4x^2-2) e^{-x^2/2}$$

osv. osv. Normerte egenfunksjoner (med fysisk koordinat q):

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

med Hermite-polynomer

$H_0(x) = 1$, $H_1(x) = 2x$, $H_2(x) = 4x^2-2$, $H_3(x) = 8x^3 - 12x$, ...



Klassisk vs QM oscillator

[PCH 3.5.5 ; DJG 2.3.2 ; IØ 3.4.d]

Sammenligner sannsynlighetsfordelingen.

QM: $\rho_n(q) = \dfrac{dP_n}{dq} = |\psi_n(q)|^2$

Klassisk:

dP = andel av oppholdstid på $(q, q+dq) = \dfrac{dt}{T}$;

$T = \dfrac{2\pi}{\omega}$ = perioden ; $dt = 2 \cdot dq/v$

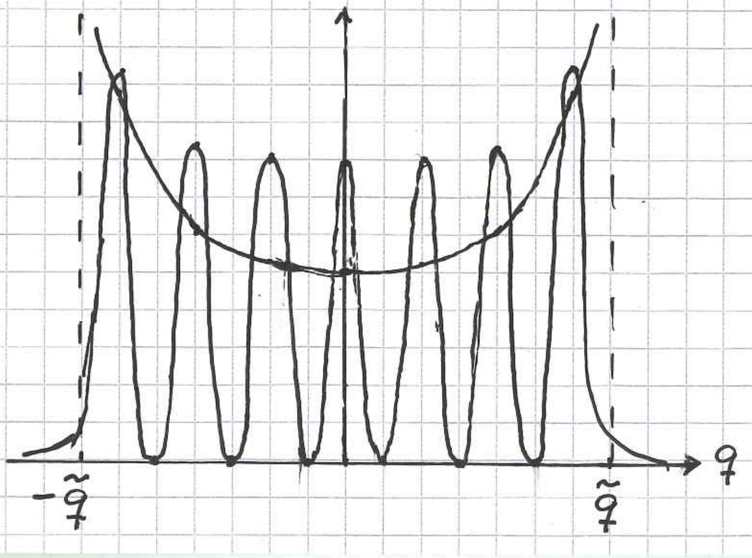
$v = \sqrt{2K/m} = \sqrt{2(E-V)/m} = \sqrt{2E/m - \omega^2 q^2}$

$$\Rightarrow dP = \frac{2\,dq}{v\,T} = \frac{\omega\, dq/\pi}{\sqrt{2E/m - \omega^2 q^2}}$$

$$\Rightarrow \rho(q) = \frac{dP}{dq} = \frac{1}{\pi\sqrt{\tilde{q}^2 - q^2}}$$

der $\pm\tilde{q} = \pm\sqrt{2E/m\omega^2}$ er de klassiske vendepunktene, der $v = 0$

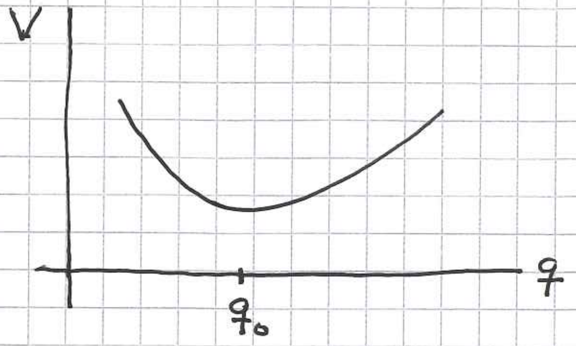
Eks: $E = E_6 = \frac{13}{2}\hbar\omega$; $\tilde{q} = \sqrt{13\hbar/m\omega}$



$\rho_n(q) = |\psi_n(q)|^2$ oscillerer mer og mer med økende verdi av n, men omhylningskurven ligner den klassiske $\rho(q)$

Anvendelser av harmonisk oscillator

Nær en stabil likevekt er potensialet tilnærmet harmonisk:

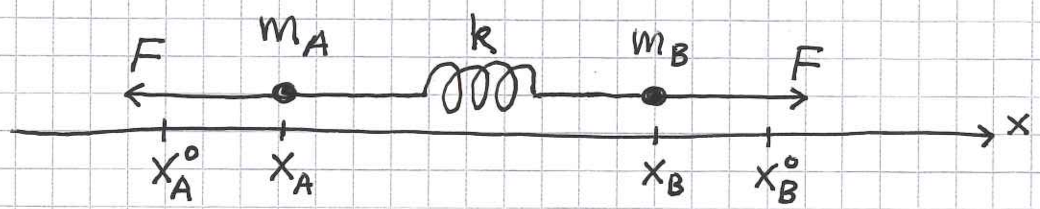


$$V(q) = V(q_0) + (q-q_0)\,V'(q_0) + \frac{1}{2}(q-q_0)^2\,V''(q_0)\ldots$$

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

Med små utsving fra likevekt: Harmonisk oscillator med $k = m\omega^2 = V''(q_0)$ og energinivåer $E_n = V(q_0) + (n+1/2)\hbar\omega$ $(n=0,1,2,\ldots)$

Eks: Toatomig molekyl



$q_0 = x_B^0 - x_A^0$ = bindingslengde i likevekt

$q = x_B - x_A$

$F = k(q-q_0)$ = fjærkraft

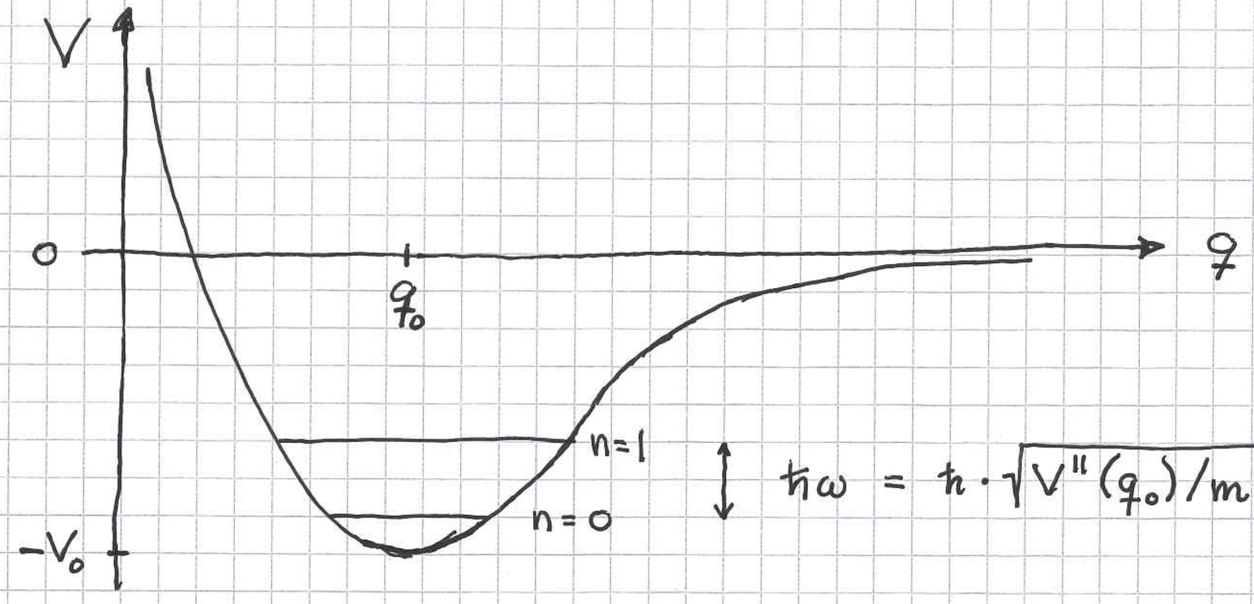
N2: $m_A\ddot{x}_A = k(q-q_0)$, $m_B\ddot{x}_B = -k(q-q_0)$

$$\Rightarrow \ddot{x}_B - \ddot{x}_A = -k(q-q_0)\left(\frac{1}{m_B}+\frac{1}{m_A}\right) = -\frac{k}{m}(q-q_0)$$

$$\Rightarrow m\frac{d^2}{dt^2}(q-q_0) = -k(q-q_0)$$

som er harm. osc. med redusert masse m;

$$\frac{1}{m} = \frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B}$$



$$\hbar\omega = \hbar \cdot \sqrt{V''(q_0)/m}$$

Fig. viser et kvalitativt realistisk potensial $V(q)$ mellom atomene i et toatomig molekyl. Kan modelleres med et Morse-potensial

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

som gir

$V(\infty) = 0$ (separate atomer; dissosiert molekyl)

$V(q_0) = -V_0$ (likevekt)

og som er harmonisk nær likevekt:

$$V(q) \approx V_0 \left\{ \left[1 - 1 + \alpha(q-q_0) \right]^2 - 1 \right\}$$
$$= \alpha^2 V_0 (q-q_0)^2 - V_0$$

På formen $V(q) = \frac{1}{2} k (q-q_0)^2 - V_0$ med fjærkonstant

$$k = 2\alpha^2 V_0$$

og kvantiserte vibrasjonsenerginivåer

$$E_n = (n + 1/2)\hbar\omega \quad ; \quad \omega = \sqrt{k/m} = \alpha \sqrt{2V_0/m}$$

Vibrasjonsbidraget til C_V i toatomig gass:

Fra utledningen av Plancks strålingslov er midlere energi pr svingemode

$$\langle E \rangle = \langle n\hbar\omega \rangle = \text{... se notater s.4 ...} = \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/k_BT} - 1}$$

Følgelig er nå midlere vibrasjonsenergi pr molekyl

$$U_{vib} = \langle (n+\tfrac{1}{2})\hbar\omega \rangle = \frac{1}{2}\hbar\omega + \langle n\hbar\omega \rangle = \frac{1}{2}\hbar\omega + \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/k_BT} - 1}$$

slik at vibrasjonsbidraget til C_V blir (pr molekyl)

$$C_V^{vib} = \frac{dU_{vib}}{dT} = \frac{-\hbar\omega}{(e^{\hbar\omega/k_BT} - 1)^2} \cdot e^{\hbar\omega/k_BT} \cdot \left(-\frac{\hbar\omega}{k_BT^2}\right)$$

$$= \underline{\underline{\frac{(\hbar\omega)^2/k_BT^2}{\left(2\sinh\frac{\hbar\omega}{2k_BT}\right)^2}}} \quad ; \quad \sinh x = \frac{1}{2}(e^x - e^{-x})$$

For høye T, dvs $\frac{\hbar\omega}{k_BT} \ll 1$: $\sinh\frac{\hbar\omega}{2k_BT} \approx \frac{\hbar\omega}{2k_BT}$

$\Rightarrow C_V^{vib} \approx k_B$; OK, i tråd med det klassiske ekvipartisjonsprinsippet: $k_B/2$ for hver av 2 kvadratiske ledd i energifunksjonen

For lave T, dvs $\frac{\hbar\omega}{k_BT} \gg 1$: $2\sinh\frac{\hbar\omega}{2k_BT} \approx e^{\hbar\omega/2k_BT}$

$$\Rightarrow C_V^{vib} \approx k_B\left(\frac{\hbar\omega}{k_BT}\right)^2 e^{-\hbar\omega/k_BT} \longrightarrow 0$$

Vibrasjonsfrihetsgradene er "frosset ut", pga kvantisering av vibr.energien, og bidrar nå ikke til C_V !