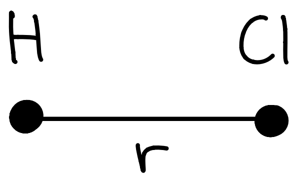
Morse-Oszillator

Potentialmodell, das eine realistischere Beschreibung von Streckschwingungen z.B. für HCl, liefert.



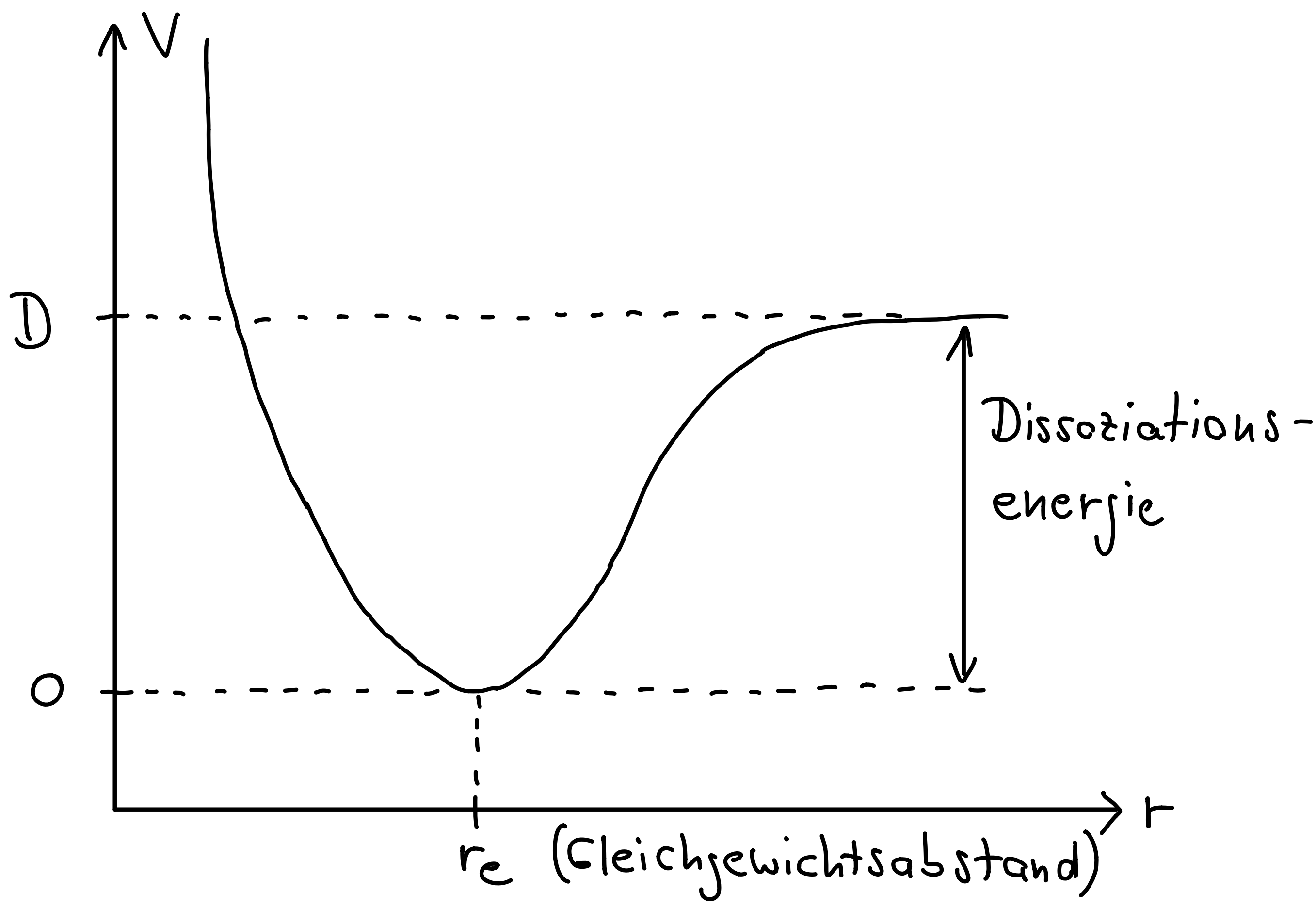
harm. Oszillator:

$$V(r) = \frac{1}{2} m\omega^2 (r-r_e)^2$$

$\Rightarrow V(r) \to \infty$ für $r \to \infty$

unrealistisch, da endliche Dissoziationsenergie

realistische Potentialskizze:



Morsepotential

$$V(r) = D \cdot \left(1 - e^{-\alpha(r-r_e)}\right)^2$$

$$\Rightarrow \quad V(r_e) = 0 \quad , \quad \lim_{r \to \infty} V(r) = D$$

Entwicklung um r_e:

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

$$V'(r) = D \cdot 2 \cdot \left(1-e^{-\alpha(r-r_e)}\right) \cdot \alpha \cdot e^{-\alpha(r-r_e)}$$

$$V''(r) = D \cdot 2 \cdot \left(\alpha \cdot e^{-\alpha(r-r_e)}\right)^2 + D \cdot 2 \cdot \left(1-e^{-\alpha(r-r_e)}\right) \cdot \left(-2\alpha^2 e^{-\alpha(r-r_e)}\right)$$

$$\Rightarrow \quad V'(r_e) = 0 \quad , \quad V''(r_e) = 2D\alpha^2$$

$$V(r) = D\alpha^2 (r-r_e)^2 + \ldots$$

Abgleich mit dem harmonischen Oszillator

$$V(r) = \frac{1}{2} m\omega^2 (r-r_e)^2$$

$$\Rightarrow \quad D\alpha^2 = \frac{1}{2} m\omega^2$$

Potentialparameter aus dem Abgleich mit dem Experiment bestimmbar:
r_e, D, ω (näherungsweise) meßbar

$$\omega = \sqrt{\frac{2D\alpha^2}{m}} \quad , \quad \alpha = \sqrt{\frac{m}{2D}} \cdot \omega$$

Hamiltonoperator:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dr^2} + D \cdot \left(1 - e^{-\alpha(r-r_e)}\right)^2$$

Gebundene Zustände analytisch berechenbar (Lösungsskizze im Anhang):

$$E_n = \hbar\omega\left(n+\frac{1}{2}\right) - \frac{\hbar^2\omega^2}{4D}\left(n+\frac{1}{2}\right)^2 \quad ,$$

$$n = 0, 1, 2, \ldots, n_{max} \quad , \quad n_{max} \leq \frac{2D}{\hbar\omega} - \frac{1}{2}$$

Neben den gebundenen Zuständen ergeben sich für Energien $E > D$ Kontinuumslösungen.

Die Kontinuumslösungen haben Wellenfunktionen, die für $r \to \infty$ die Form

$$\psi \to \text{const.} \cdot e^{\pm ikr}, \quad k = \frac{\sqrt{2m(E-D)}}{\hbar}$$

annehmen.

Daher bilden die gebundenen Lösungen des Morse-Oszillators (im Gegensatz zum harmonischen Oszillator) keine vollständige orthonormale Basis.

Versuch:
Berechnung der Eigenzustände durch Diagonalisation in der harm. Oszillatorbasis. Matrixelemente lassen sich z.B. durch Taylorentwicklung des Morse-Potentials bis in ausreichend hohe Ordnung berechnen.

Anhang: Lösungsskizze

Schrödingergleichung:

$$E\psi = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + D\cdot\left(1-e^{-\alpha(x-x_e)}\right)^2\psi$$

Substitution: $q = e^{-\alpha(x-x_e)}$

$$\Rightarrow \frac{d}{dx} = \frac{dq}{dx}\frac{d}{dq} = -\alpha q\frac{d}{dq}$$

Einsetzen in Schrödingergleichung $\Rightarrow$

$$0 = \left(-\frac{\hbar^2\alpha^2}{2mD}\, q\frac{d}{dq}\, q\frac{d}{dq} + (1-q)^2 - \frac{E}{D}\right)\psi$$

$q \to \infty$:

$$\left(-\frac{\hbar^2\alpha^2}{2mD}\, q\frac{d}{dq}\, q\frac{d}{dq} + q^2\right)\psi \to 0$$

$$\Rightarrow \quad \psi \to e^{\pm\sqrt{\frac{2mD}{\hbar^2\alpha^2}}\, q}$$

nur (–)-Fall gibt eine normierbare Lösung

Ansatz unter expliziter Berücksichtigung des asymptotischen Verhaltens:

$$\psi = \tilde{\psi} \cdot e^{-\sqrt{\frac{2mD}{\hbar^2\alpha^2}}\,q} \quad \Rightarrow$$

$$0 = \left(-\frac{\hbar^2\alpha^2}{2mD} e^{\sqrt{\frac{2mD}{\hbar^2\alpha^2}}\,q} \; q\frac{d}{dq}q\frac{d}{dq} \; e^{-\sqrt{\frac{2mD}{\hbar^2\alpha^2}}\,q} + (1-q)^2 - \frac{E}{D} \right) \tilde{\psi}$$

$$q\frac{d}{dq}q\frac{d}{dq} \; e^{-\sqrt{\frac{2mD}{\hbar^2\alpha^2}}\,q} =$$

$$q\frac{d}{dq}q \left(e^{-\sqrt{\frac{2mD}{\hbar^2\alpha^2}}\,q} \frac{d}{dq} - \sqrt{\frac{2mD}{\hbar^2\alpha^2}} \; e^{-\sqrt{\frac{2mD}{\hbar^2\alpha^2}}\,q} \right) =$$

$$e^{-\sqrt{\frac{2mD}{\hbar^2\alpha^2}}\,q} \left(q\frac{d}{dq}q\frac{d}{dq} - \sqrt{\frac{2mD}{\hbar^2\alpha^2}}\, q^2 \frac{d}{dq} - \sqrt{\frac{2mD}{\hbar^2\alpha^2}}\, q\frac{d}{dq}q + \frac{2mD}{\hbar^2\alpha^2}\, q^2 \right) =$$

$$e^{-\sqrt{\frac{2mD}{\hbar^2\alpha^2}}\,q} \left(q\frac{d}{dq}q\frac{d}{dq} - \sqrt{\frac{2mD}{\hbar^2\alpha^2}}\, 2q^2 \frac{d}{dq} - \sqrt{\frac{2mD}{\hbar^2\alpha^2}}\, q + \frac{2mD}{\hbar^2\alpha^2}\, q^2 \right) \quad \Rightarrow$$

$$0 = \left(-\frac{\hbar^2\alpha^2}{2mD}\, q\frac{d}{dq}q\frac{d}{dq} + \sqrt{\frac{\hbar^2\alpha^2}{2mD}}\left(2q^2\frac{d}{dq} + q\right) + 1 - 2q - \frac{E}{D} \right)\tilde{\psi}$$

Potenzreihenansatz für $\tilde{\psi}$:

$$\tilde{\psi} = q^\delta \cdot \sum_n c_n q^n$$

$$0 = \sum_n c_n \Bigg(-\frac{\hbar^2\alpha^2}{2mD}(n+\delta)^2 q^{n+\delta} + \sqrt{\frac{\hbar^2\alpha^2}{2mD}}\Big(2(n+\delta)+1\Big) q^{n+\delta+1} - 2q^{n+\delta+1} + \left(1-\frac{E}{D}\right) q^{n+\delta} \Bigg)$$

$$0 = \sum_n q^{n+\delta} \Bigg(\left(-\frac{\hbar^2\alpha^2}{2mD}(n+\delta)^2 + 1 - \frac{E}{D}\right)c_n + \left(\sqrt{\frac{\hbar^2\alpha^2}{2mD}}\Big(2(n-1+\delta)+1\Big) - 2\right)c_{n-1} \Bigg)$$

$$\Rightarrow 0 = \left(-\frac{\hbar^2\alpha^2}{2mD}(n+\delta)^2 + 1 - \frac{E}{D}\right)c_n + \left(\sqrt{\frac{\hbar^2\alpha^2}{2mD}}\Big(2(n-1+\delta)+1\Big) - 2\right)c_{n-1}$$

Potenzreihe muß nach unten abbrechen:

$$-\frac{\hbar^2\alpha^2}{2mD}(n_{min}+\delta)^2+1-\frac{E}{D}=0$$

$$\Rightarrow \quad n_{min}+\delta=\sqrt{\frac{2m(D-E)}{\hbar^2\alpha^2}}$$

Potenzreihe muß nach oben abbrechen:

$$\sqrt{\frac{\hbar^2\alpha^2}{2mD}}\Big(2(n_{max}+\delta)+1\Big)-2=0$$

$$\Rightarrow \quad n_{max}+\delta=-\frac{1}{2}+\sqrt{\frac{2mD}{\hbar^2\alpha^2}}$$

Quantenzahl $n=n_{max}-n_{min}=0,1,2,\ldots$

$$n=-\frac{1}{2}+\sqrt{\frac{2mD}{\hbar^2\alpha^2}}-\sqrt{\frac{2m(D-E)}{\hbar^2\alpha^2}}$$

$$\sqrt{\frac{\hbar^2\alpha^2}{2mD}}\cdot\left(n+\frac{1}{2}\right)=1-\sqrt{\frac{D-E}{D}}$$

$$1-\sqrt{\frac{\hbar^2\alpha^2}{2mD}}\left(n+\frac{1}{2}\right)=\sqrt{\frac{D-E}{D}}$$

$$\alpha=\sqrt{\frac{m}{2D}}\,\omega \quad\Rightarrow\quad 1-\frac{\hbar\omega}{2D}\left(n+\frac{1}{2}\right)=\sqrt{\frac{D-E}{D}}$$

Lösungen existieren für

$$1 - \frac{\hbar\omega}{2D}\left(n + \frac{1}{2}\right) \geq 0$$

$$\Rightarrow \quad n \leq -\frac{1}{2} + \frac{2D}{\hbar\omega}$$

Eigenenergien:

$$\left(1 - \frac{\hbar\omega}{2D}\left(n + \frac{1}{2}\right)\right)^2 = \frac{D - E_n}{D}$$

$$\Rightarrow \quad E_n = D \cdot \left(1 - \left(1 - \frac{\hbar\omega}{2D}\left(n + \frac{1}{2}\right)\right)^2\right)$$

$$= \hbar\omega \cdot \left(n + \frac{1}{2}\right) + \frac{\hbar^2\omega^2}{4D}\left(n + \frac{1}{2}\right)^2$$