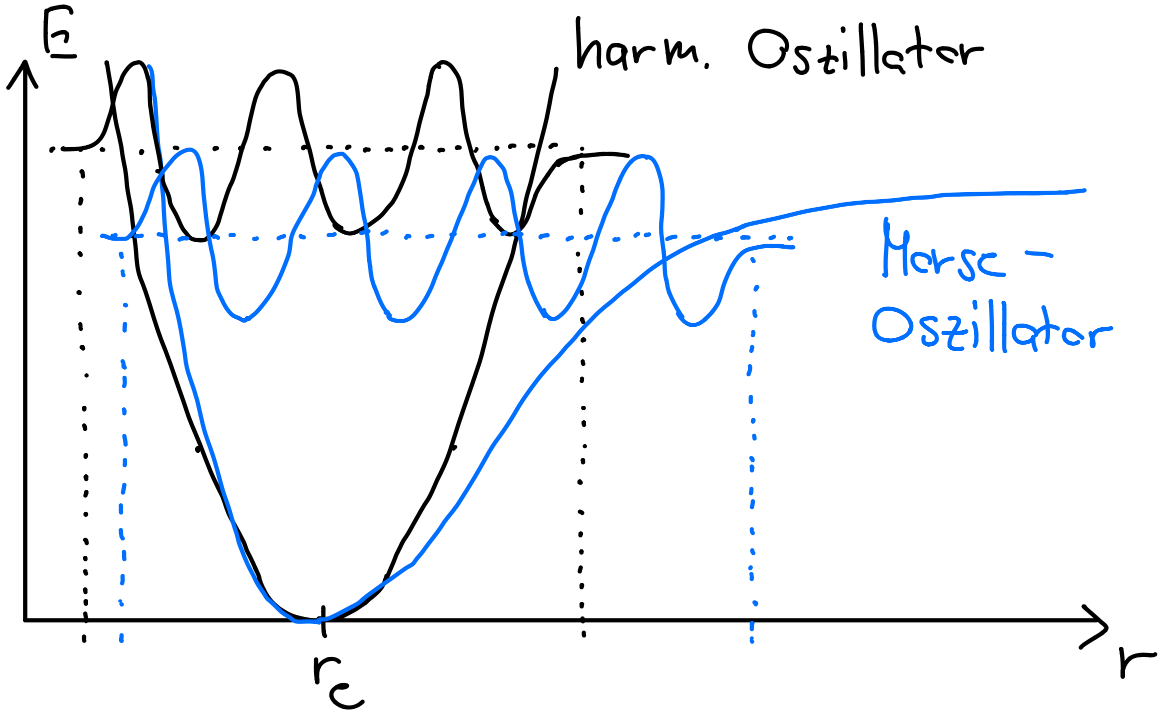
Morse-Oszillator: andere Basis

Ergebnis des letzten Versuchs:
die höheren Eigenzustände des Morse-Oszillators konvergieren in der harmonischen Oszillatorbasis nur langsam.

Erklärung:



Morse-Zustände reichen bei Quantenzahlen nahe der Dissoziationsgrenze bis zu großen r-Werten.

Harmonische Oszillatorzustände $|n\rangle$ haben bis zu r-Werten mit

$$V(r) = \frac{1}{2} m\omega^2 (r-r_e)^2 \approx E_n = \hbar\omega\left(n+\frac{1}{2}\right)$$

relativ große Besetzungswahrscheinlichkeiten.

Die räumlichen Grenzen des gut beschreibbaren Bereichs sind folglich

$$r \approx r_e \pm \sqrt{\frac{2\hbar}{m\omega}(n+1/2)}$$

$$\Rightarrow |r - r_e| \sim \sqrt{n}$$

Um Vollständigkeit der harm. Oszillatorbasis bei großem r zu erreichen, müssen Basen mit sehr großem n verwendet werden.

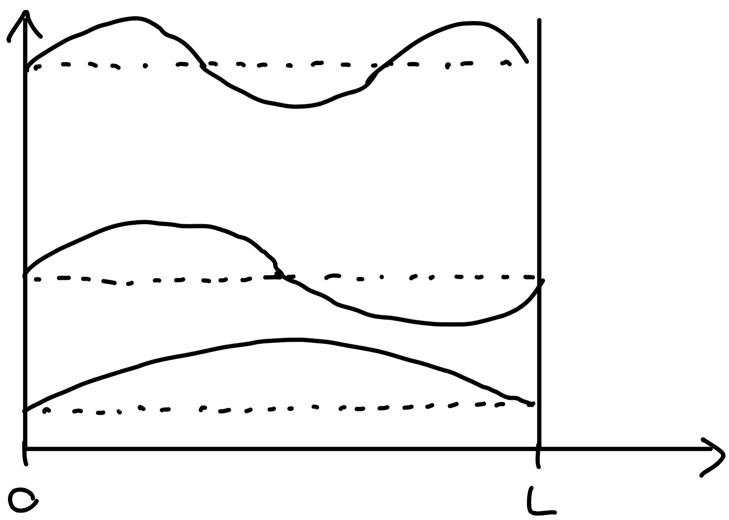
$\Rightarrow$ harmonische Oszillatorbasis schlecht für räumlich ausgedehnte Systeme geeignet

$\rightarrow$ andere Basen nötig

Teilchen im Kasten

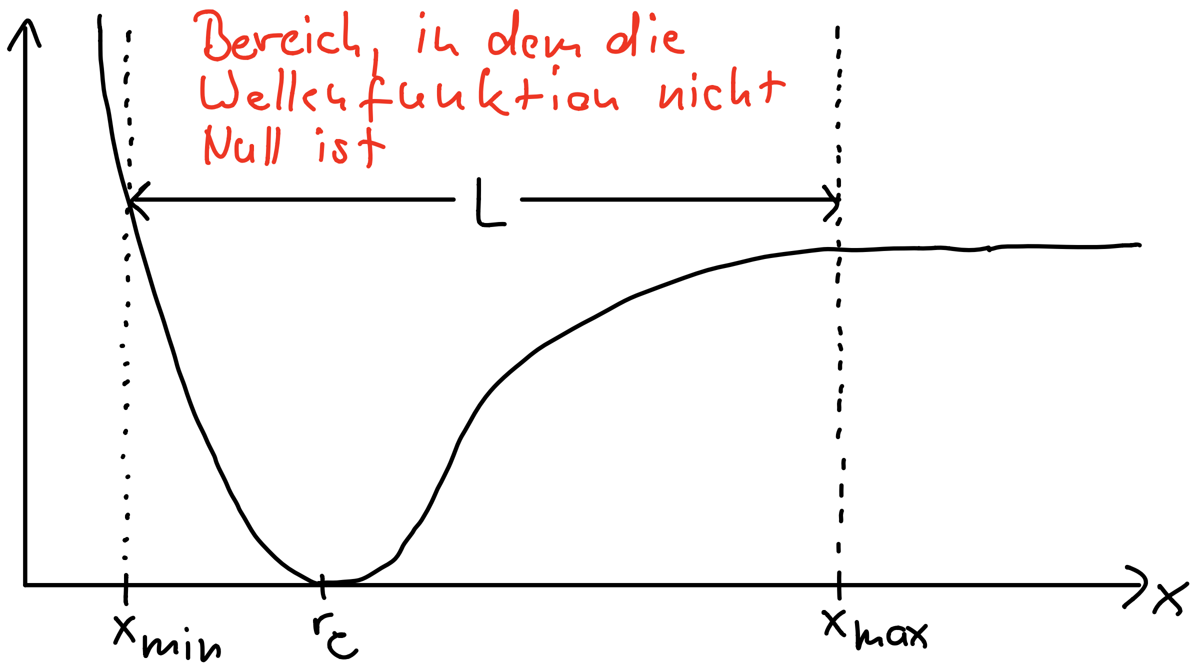
$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \cdot \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \quad , \quad x \in [0, L] \; ,$$

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{\pi^2 n^2}{L^2} \qquad n = 1, 2, 3, \ldots$$



Basisfunktionen gleichmäßig dicht in $[0, L]$

Morse-Oszillator in dieser Basis:



Teilchen im $[x_{min}, x_{max}]$-Kasten:

$$L = x_{max} - x_{min}$$

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \cdot \sin\left(\frac{n\pi}{L}(x - x_{min})\right)$$

Morse - Hamiltonoperator:

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}}_{\hat{T}} + \underbrace{D \cdot \left(1 - e^{-\alpha(x - r_e)}\right)^2}_{V(x)}$$

Matrixelemente in dieser Basis:

$$\langle \psi_n | \hat{H} | \psi_m \rangle = \langle \psi_n | \hat{T} | \psi_m \rangle + \langle \psi_n | V | \psi_m \rangle =$$

$$\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\pi^2}{L^2} n^2 \delta_{nm} \quad \text{(Teilchen im Kasten - Energien)}$$

$$+ \int_{x_{min}}^{x_{max}} dx\, \psi_n^*(x)\, D \cdot \left(1 - e^{-\alpha(x - r_e)}\right)^2 \psi_m(x)$$

Die Integrale

$$\int_{x_{min}}^{x_{max}} dx\ \psi_n^*(x)\ D\cdot\left(1-e^{-\alpha(x-r_e)}\right)^2 \psi_m(x) =$$

$$\frac{2D}{L}\int_{x_{min}}^{x_{max}} dx\ \left(1-e^{-\alpha(x-r_e)}\right)^2\cdot \sin\left(n\pi\frac{x-x_{min}}{L}\right)\cdot \sin\left(m\pi\frac{x-x_{min}}{L}\right)$$

lassen sich analytisch berechnen.

Es ergibt sich der Wert

$$D\cdot\left(\delta_{nm} - \frac{8nm\pi^2\alpha L e^{-\alpha(x_{min}-r_e)}\left(1-(-1)^{n+m}e^{-\alpha L}\right)}{\left(\alpha^2L^2+(n^2+m^2)\pi^2\right)^2-4n^2m^2\pi^4} + \frac{8nm\pi^2\alpha L e^{-2\alpha(x_{min}-r_e)}\left(1-(-1)^{n+m}e^{-2\alpha L}\right)}{\left(4\alpha^2L^2+(n^2+m^2)\pi^2\right)^2-4n^2m^2\pi^4}\right)$$

Damit ist die Matrixdarstellung des Morse-Hamiltonoperators in der Teilchen im Kasten-Basis vollständig gegeben und die Eigenwert können berechnet werden.

Im Gegensatz zum harmonischen Oszillator müssen jetzt drei Größen,
x_{min}, x_{max} und die Basisgröße N,
und nicht nur die Basisgröße konvergiert werden:

- x_{min} muß hinreichend klein sein, so daß die Eigenfunktionen für $x \lesssim x_{min}$ verschwinden;

- x_{max} muß hinreichend groß sein, so daß für alle gebundenen Zustände die Eigenfunktionen für $x \gtrsim x_{max}$ verschwinden;

- N muß hinreichend groß sein, so daß für gegebenes x_{min} und x_{max} alle betrachteten Zustände N-unabhängige Eigenwerte zeigen.

Die Variation von x_{max} ermöglicht die Unterscheidung von gebunden und ungebundenen Zuständen.

Energie gebundener Zustände:

$E \to$ Eigenenergie für $x_{max} \to \infty$

Energie ungebundener Zustände:

$E \to D$ für $x_{max} \to \infty$,

wobei $E \approx \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\pi^2 n^2}{(x_{max} - x_{min})^2} + D$

für große x_{max}

Effizente Konvergenzanalyse:
Verminderung der Zahl unabhängig zu konvergierender Parameter durch physikalische Überlegungen

Berücksichtige nur Beiträge, die unterhalb einer Energieschranke E_{max} relevant sind.

Betrachte x_{min} in Abhängigkeit von E_{max}:

$V(x) \geq E_{max}$ für alle $x < x_{min}$

bestimmt x_{min} in Abhängigkeit von E_{max}

$$\Rightarrow D \cdot \left(1 - e^{-\alpha(x - r_e)}\right)^2 \geq E_{max}$$

$$e^{-\alpha(x-r_e)} - 1 \geq \sqrt{\frac{E_{max}}{D}} \qquad (E_{max} > D)$$

$$-\alpha(x - r_e) \geq \ln\left(\sqrt{\frac{E_{max}}{D}} + 1\right)$$

$$x \leq r_e - \frac{1}{\alpha} \ln\left(\sqrt{\frac{E_{max}}{D}} + 1\right) = x_{min}$$

Betrachte N in Abhängigkeit von E_{max}:

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\pi^2 n^2}{L^2} \geq E_{max} \quad \text{für } n > N$$

kinetische Energie im Zustand n

$$\Rightarrow n \geq \frac{\sqrt{2m E_{max}}}{\pi \cdot \hbar} \cdot L = N$$

(Bemerkung: $L \sim N$ für gegebenes E_{max},
während $r_{max} - r_e \sim \sqrt{N}$
beim harmonischen Oszillator)

Betrachte x_{max} bzw. L:

keine Abschätzung über E_{max} möglich,
wenn $E_{max} \geqslant D$.

Insgesamt somit:

zwei unabhängig zu konvergierende Größen
L und E_{max}.