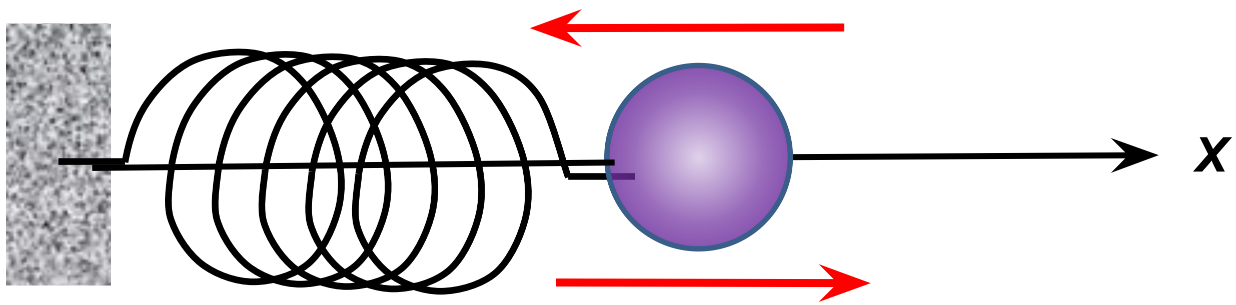
Одномерный осциллятор



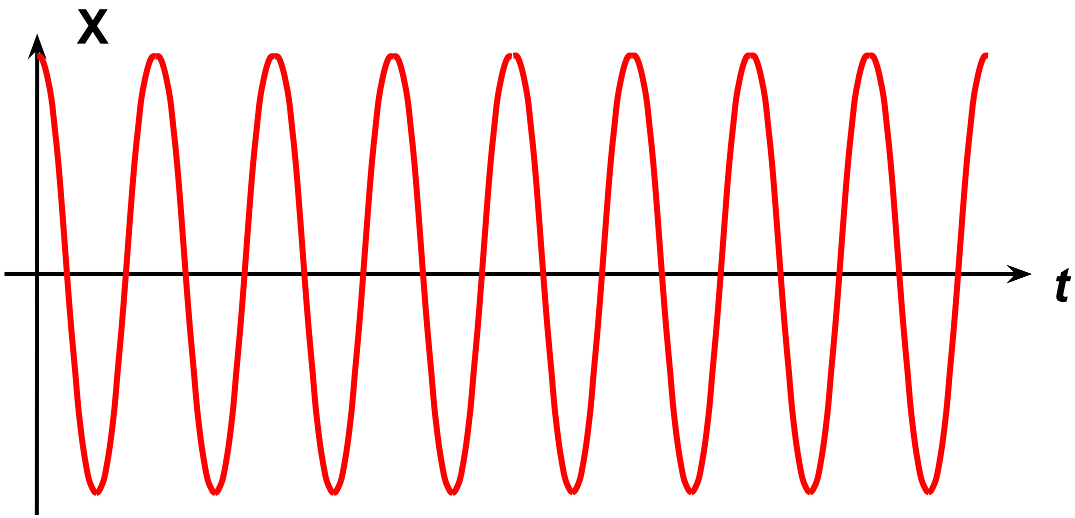
Колебательное движение (под действием внешней силы)

$$X = A \cdot \cos(\omega t + \varphi_o) \qquad \omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$$

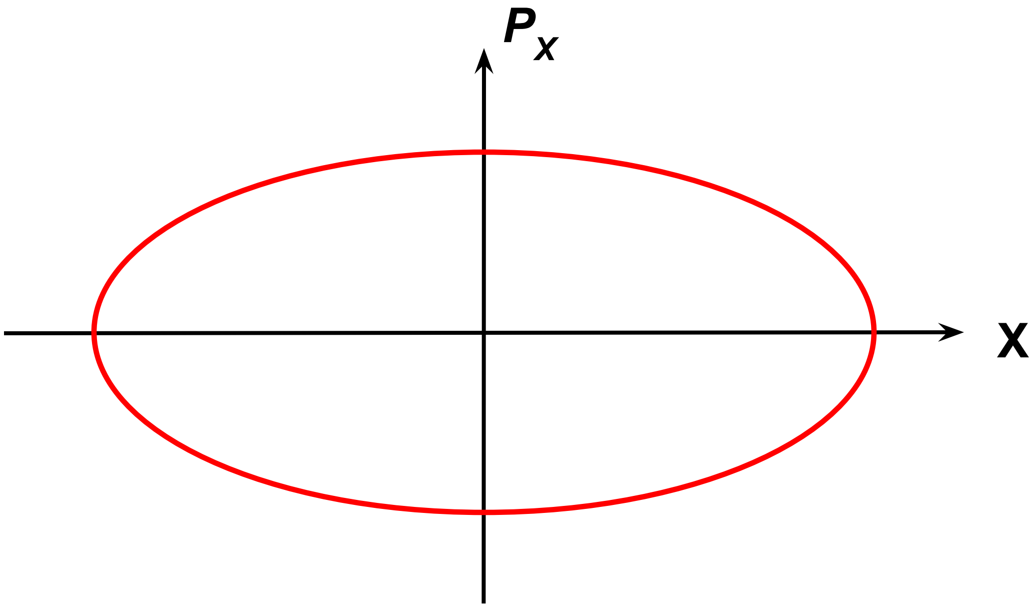
Амплитуда (максимальное отклонение)

Собственная частота (радиан/с)

Начальная фаза

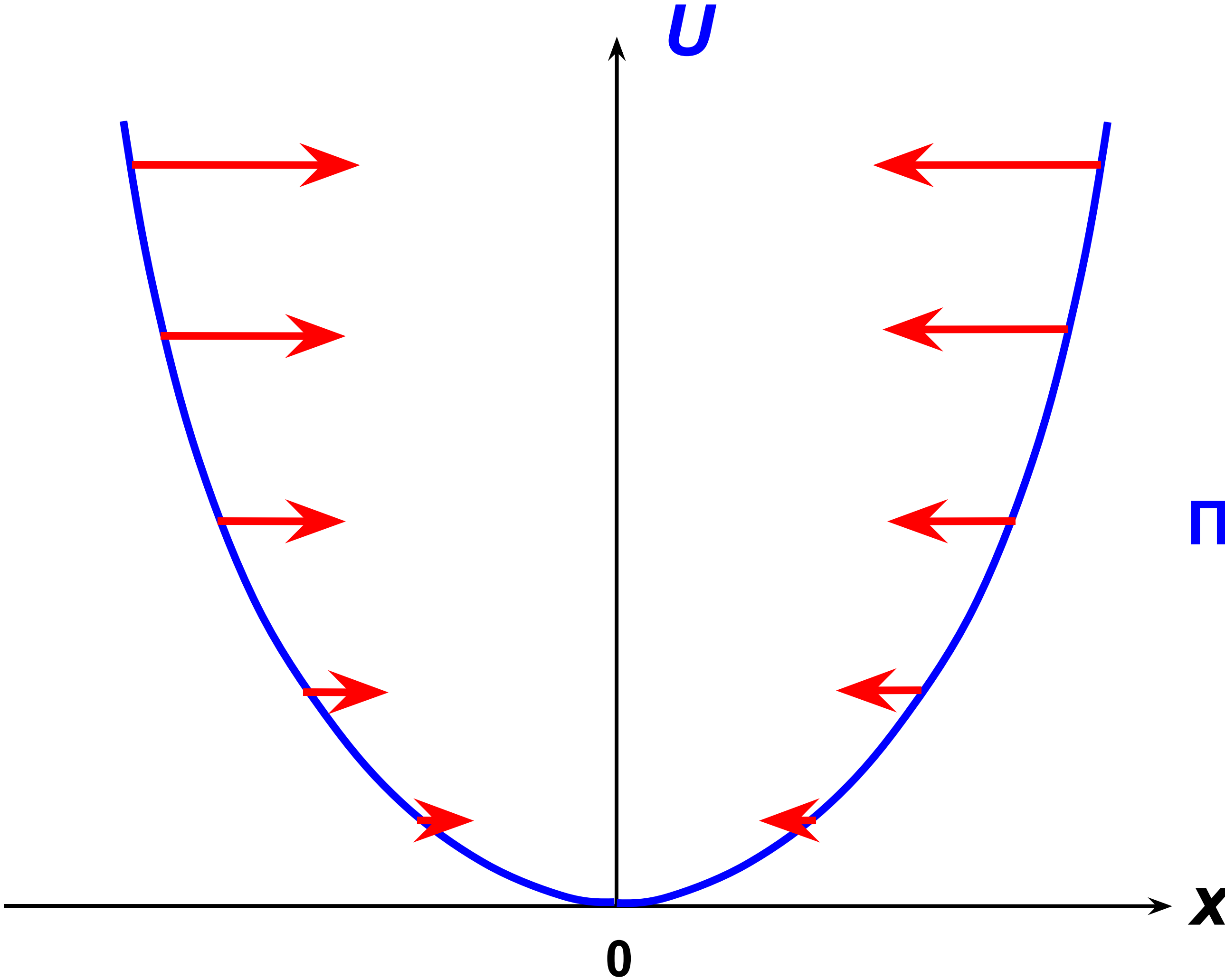


Траектория в галилеевом пространстве



Траектория в фазовом пространстве

Энергетическое представление



Силы

$$F = -kx$$

Потенциальная энергия

$$U = kx^2$$

Квантовомеханическое описание

Задача: найти все стационарные состояния осциллятора; для каждого состояния установить вид волновой функции и допустимые значения наблюдаемых

$$\boldsymbol{\Phi}(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{t}) = ??? \qquad \boldsymbol{E} = ???$$

$$\boldsymbol{\Phi}(\boldsymbol{x}, t) = D_1\boldsymbol{\psi}_{\mathbf{1}} + D_2\boldsymbol{\psi}_{\mathbf{2}} + \ . \ . \ . + D_{\boldsymbol{r}}\boldsymbol{\psi}_{\boldsymbol{r}}$$

Стационарные волновые функции

(собственные функции оператора Гамильтона)

$$\boldsymbol{\psi}(\boldsymbol{x}, t) = \boldsymbol{\psi}(\boldsymbol{x}) \cdot e^{\mathbf{i}\frac{\boldsymbol{E}}{\hbar}\boldsymbol{t}} = \boldsymbol{\psi}(\boldsymbol{\phi}) \cdot e^{\mathbf{i}\boldsymbol{\omega t}}$$

$$H\,\psi = E\psi \qquad\qquad H = T + U$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\cdot\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{m\omega^2x^2}{2}\cdot\psi(x) = E\cdot\psi(x)$$

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}\left[E - \frac{m\omega^2x^2}{2}\right]\psi(x) = 0$$

а) переменную x заменим на $\xi = (\alpha)^{1/2}\cdot x$, где $\alpha = m\omega/\hbar$

при этом функция $\psi(x)$ переходит в функцию $\psi(\xi)$,

б) вместо энергии E возьмем другую меру энергии

$$\lambda = (2m/\hbar^2)\cdot E$$

$$\psi(x) \Longrightarrow \psi(\xi) = e^{\frac{-\xi^2}{2}} \cdot H(\xi)$$

$$\frac{d^2 H(\xi)}{d\xi^2} - 2\xi \frac{d H(\xi)}{d\xi} + \left[\frac{\lambda}{\alpha} - 1\right] H(\xi) = 0$$

Уравнение Эрмита

$H(\xi)$ — функции (полиномы) Эрмита

Условие разрешимости

$$\frac{\lambda}{\alpha} - 1 = 2v\text{ , где } v = 0, 1, 2, \ldots$$

Колебательное квантовое число

$$\mathbf{H}_v(\boldsymbol{\xi}) = (-1)^v \cdot \exp(\boldsymbol{\xi}^2) \cdot d^v[\exp(-\boldsymbol{\xi}^2)]/d\boldsymbol{\xi}^v$$

$$\mathbf{H}_0 = 1; \quad \mathbf{H}_1 = 2\boldsymbol{\xi}; \quad \mathbf{H}_2 = 4\boldsymbol{\xi}^2 - 2; \quad \mathbf{H}_3 = 8\boldsymbol{\xi}^3 - 12\boldsymbol{\xi}$$

$$\mathbf{H}_{v+1} = 2\boldsymbol{\xi} \cdot \mathbf{H}_v - 2v \cdot \mathbf{H}_{v-1}$$

$$\mathbf{H}_4 = 2\boldsymbol{\xi} \cdot \mathbf{H}_3 - 2v \cdot \mathbf{H}_2$$

$$\mathbf{H}_4 = 2\boldsymbol{\xi} \cdot (8\boldsymbol{\xi}^3 - 12\boldsymbol{\xi}) - 6(4\boldsymbol{\xi}^2 - 2) =$$

$$= 16\,\boldsymbol{\xi}^4 - 24\,\boldsymbol{\xi}^2 - 24\,\boldsymbol{\xi}^2 + 12 =$$

$$= 16\,\boldsymbol{\xi}^4 - 48\,\boldsymbol{\xi}^2 + 12$$

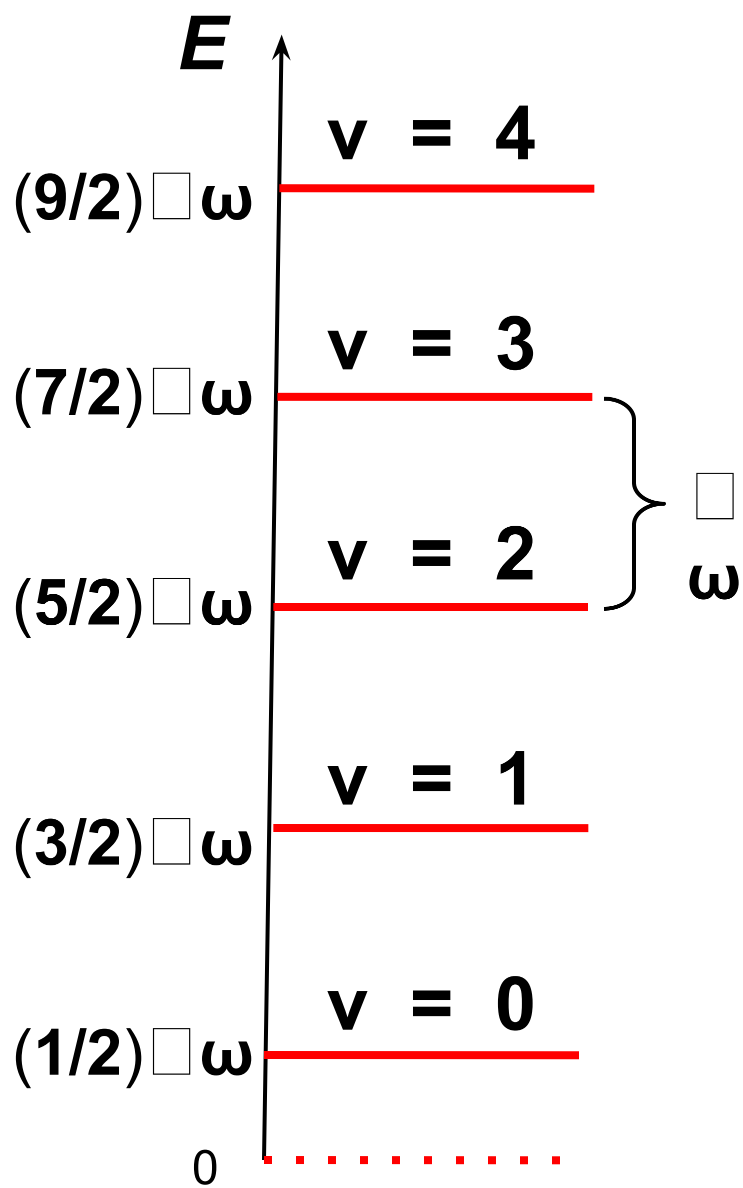
Энергия

$$\frac{\lambda}{\alpha} - 1 = 2\mathbf{v}$$

$$\left(\frac{2mE}{□^2}\right)\left(\frac{□}{m\omega}\right) - 1 = 2\mathbf{v}$$

$$\frac{2E}{□\omega} - 1 = 2\mathbf{v}$$

$$E = □\omega(\mathbf{v} + 1/2)$$



Волновые функции

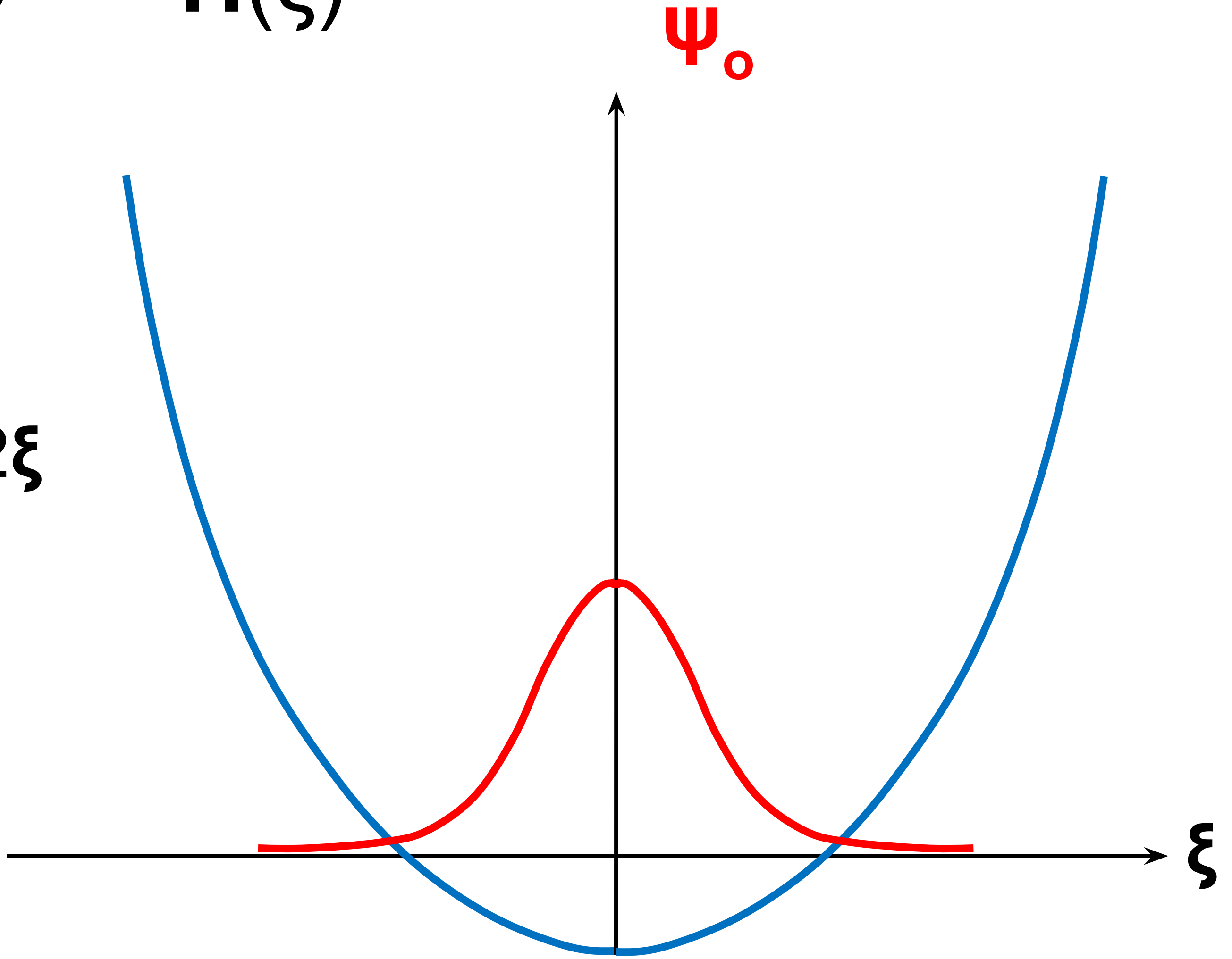
$$\psi(\xi) = e^{\frac{-\xi^2}{2}} \cdot H(\xi)$$

$H_0 = 1$

$H_1 = 2\xi$

$H_2 = 4\xi^2 - 2$

$H_3 = 8\xi^3 - 12\xi$



Волновые функции

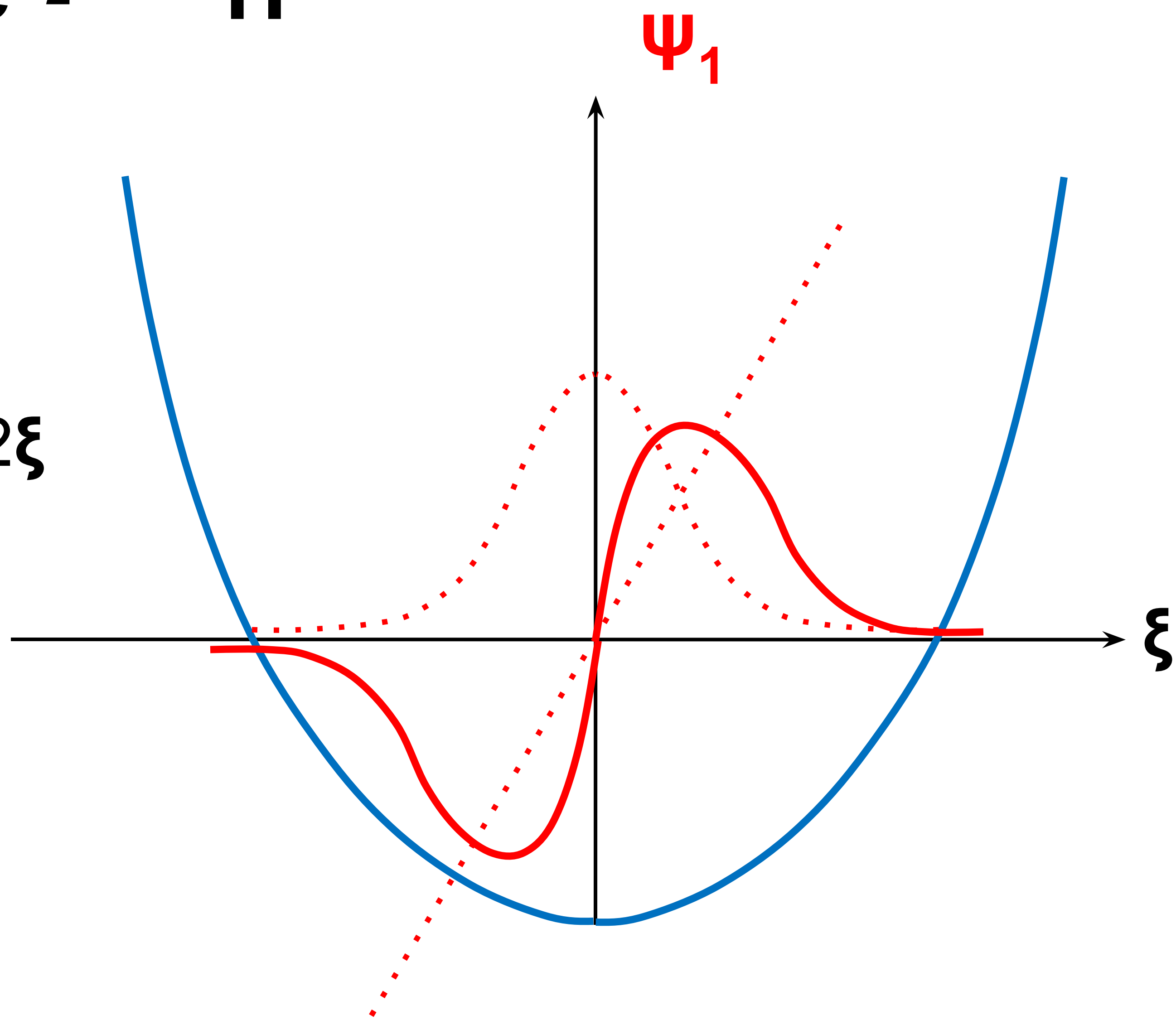
$$\psi(\xi) = e^{\frac{-\xi^2}{2}} \cdot H(\xi)$$

$H_0 = 1$

$H_1 = 2\xi$

$H_2 = 4\xi^2 - 2$

$H_3 = 8\xi^3 - 12\xi$



Волновые функции

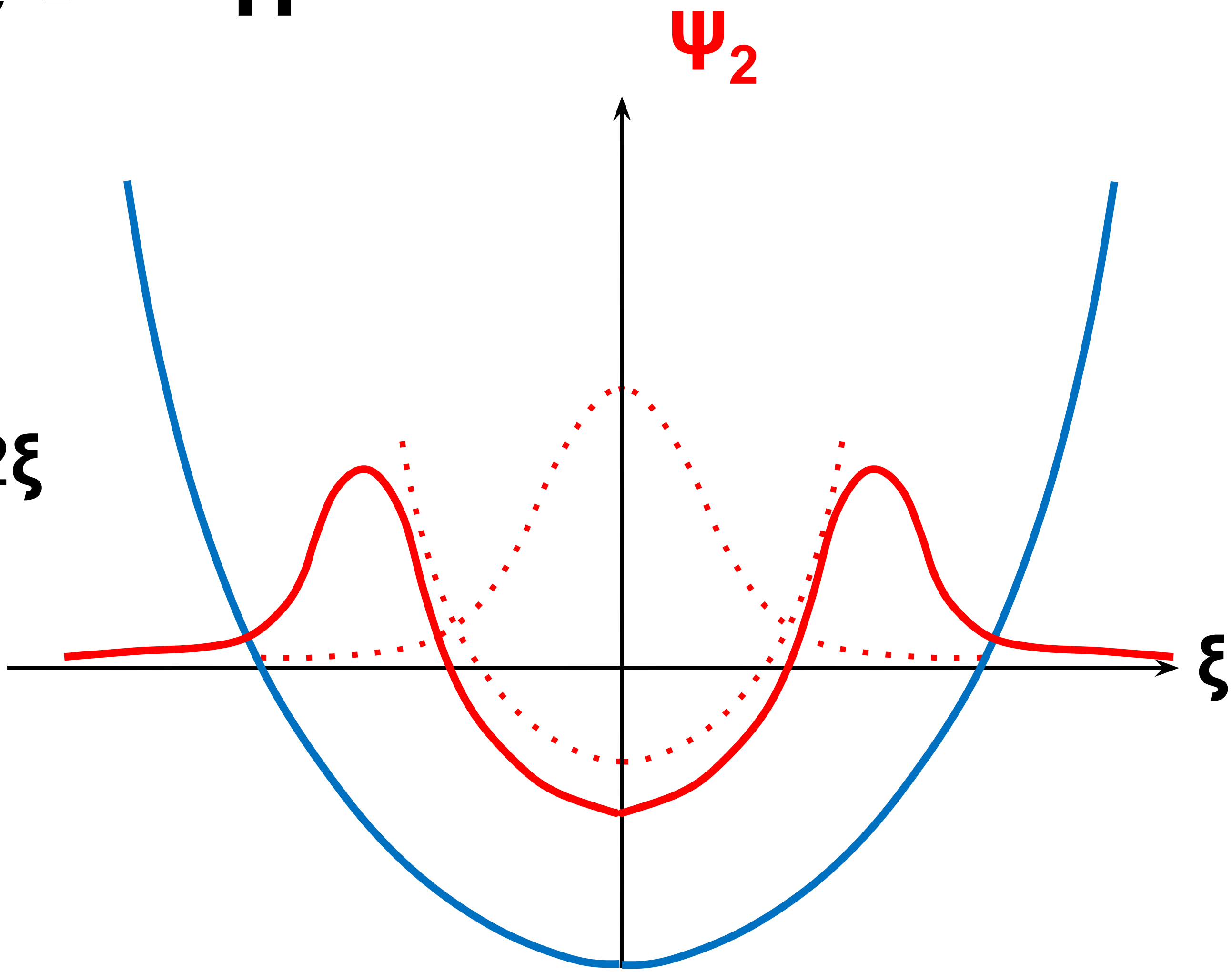
$$\psi(\xi) = e^{\frac{-\xi^2}{2}} \cdot H(\xi)$$

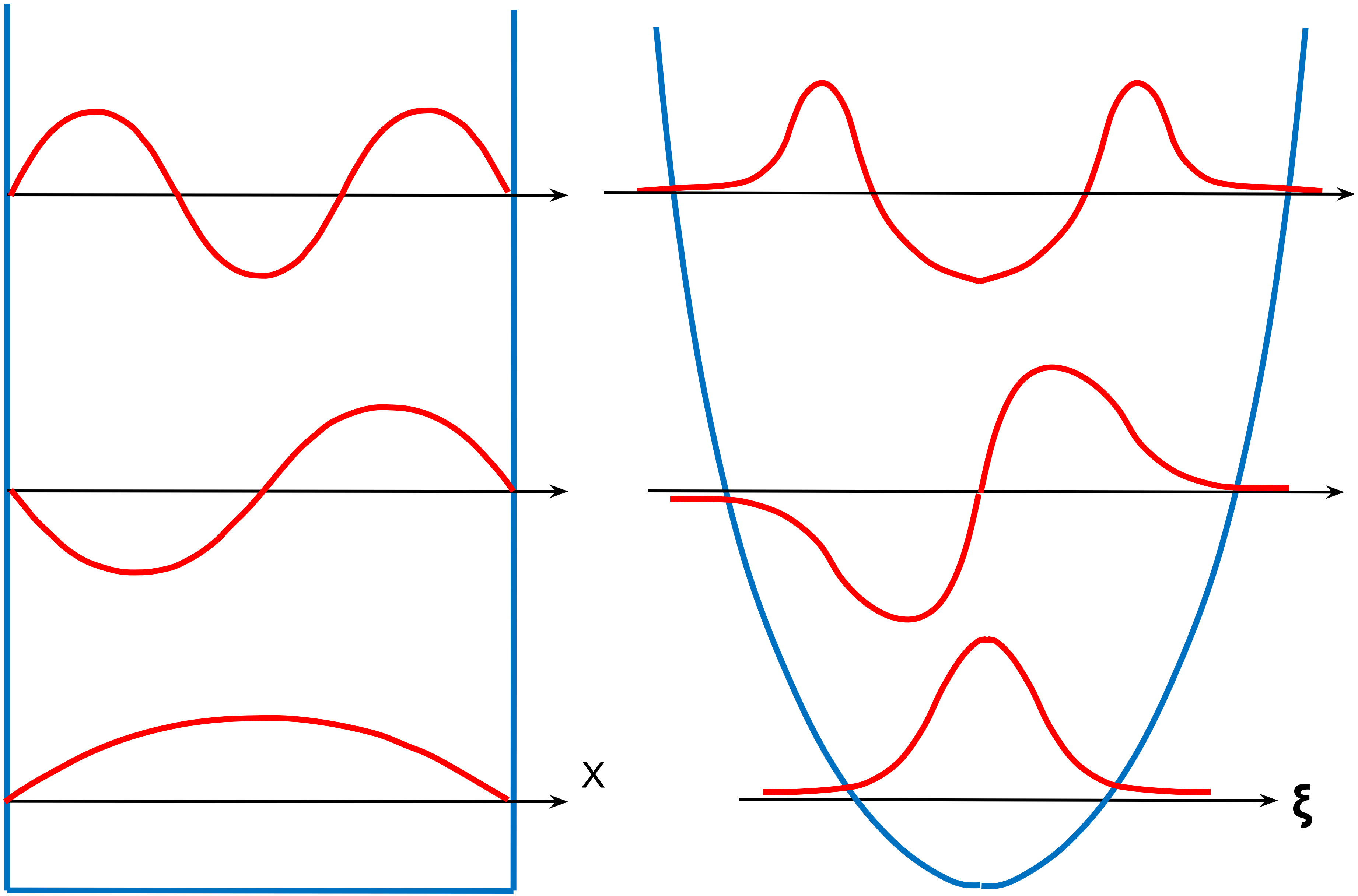
$H_0 = 1$

$H_1 = 2\xi$

$H_2 = 4\xi^2 - 2$

$H_3 = 8\xi^3 - 12\xi$

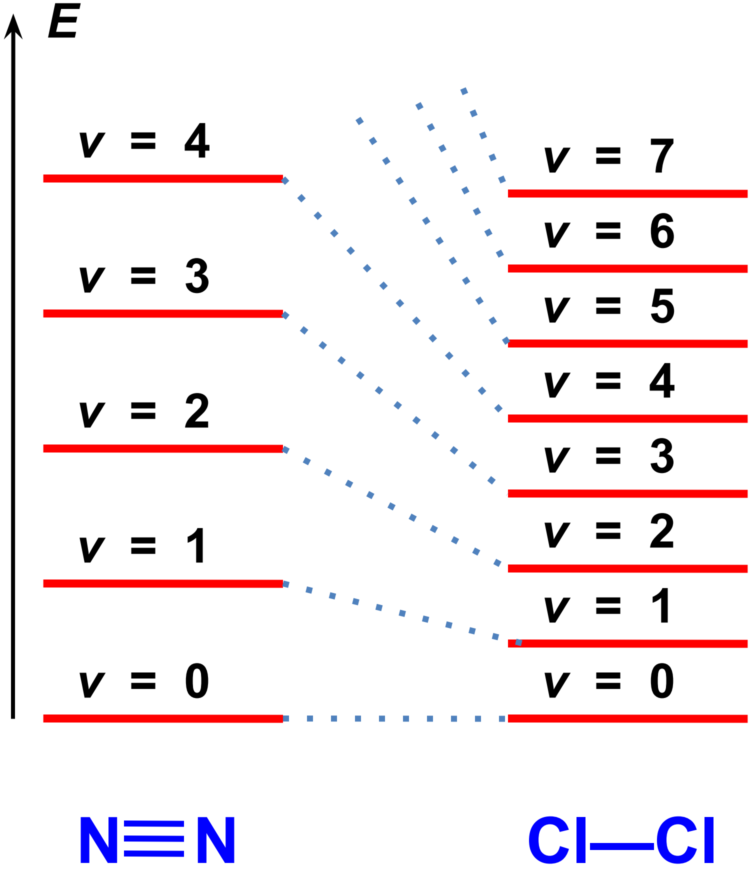


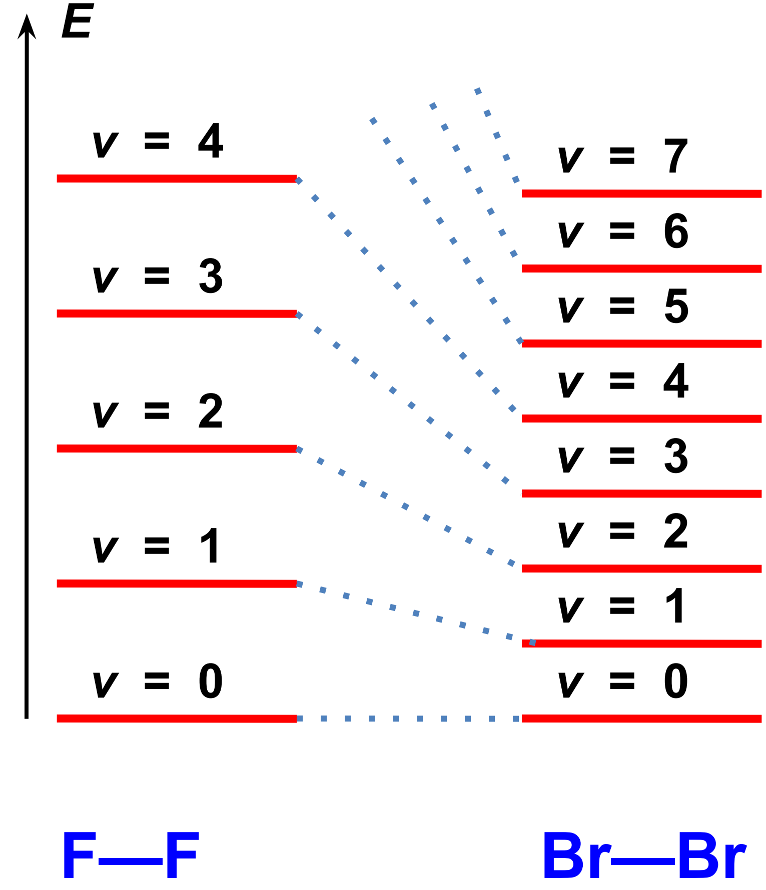


x
ξ

Влияние параметров

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$$





Многомерный осциллятор

$$\mathbf{Q} = C_1 \cdot \mathbf{q_1} + C_2 \cdot \mathbf{q_2} + \ldots + C_r \cdot \mathbf{q_r}$$

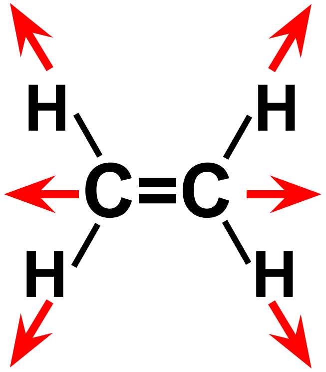
Нормальные колебания

$r = 3N - 6$

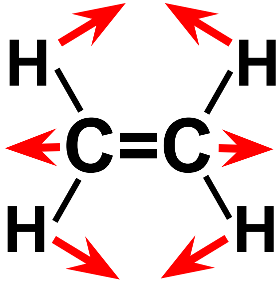
или

$r = 3N - 5$
(линейные молекулы)

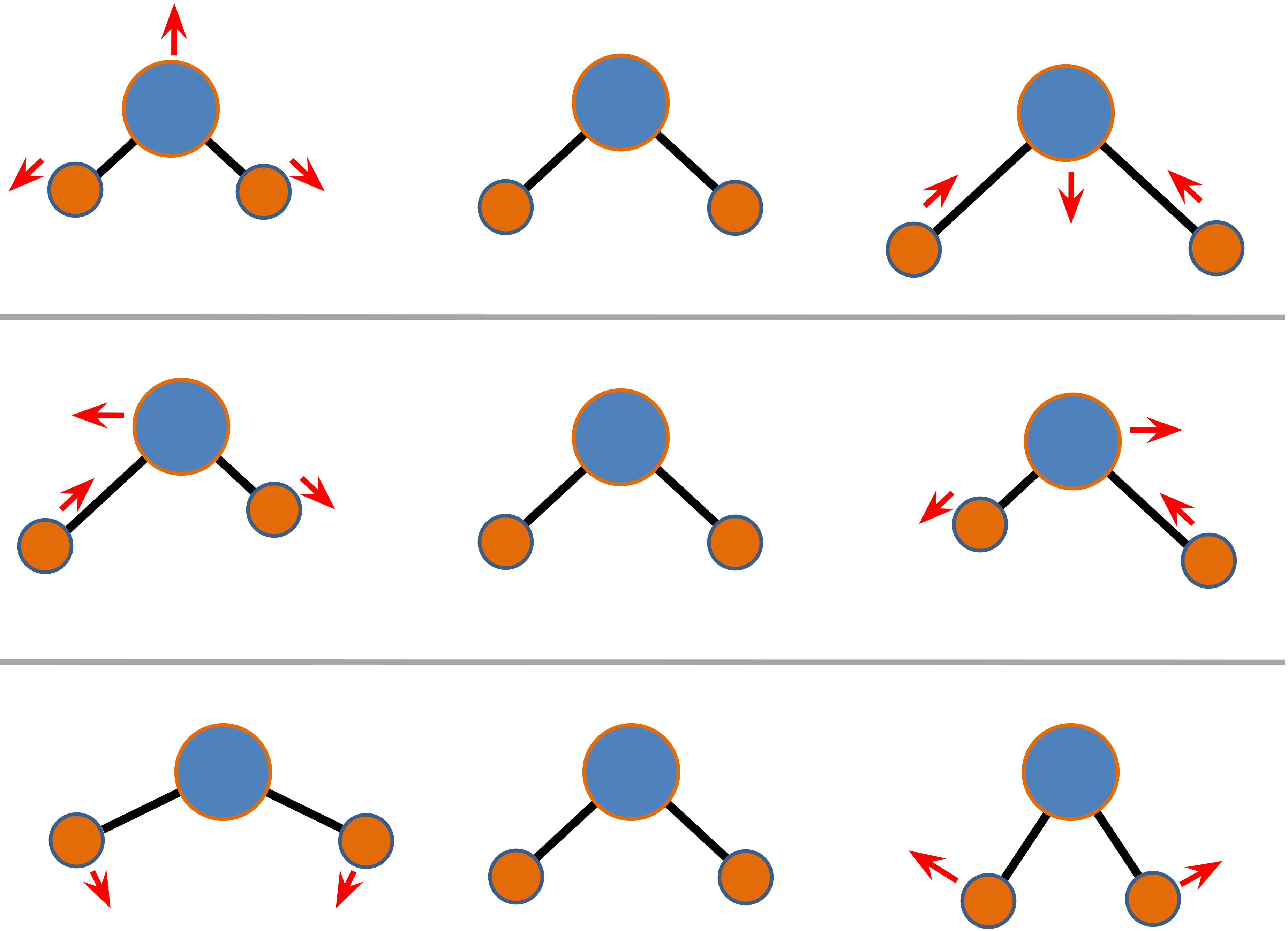
1. Всякое НК является ГЛОБАЛЬНЫМ (участвуют все атомы молекулы).
2. Всякое НК является СИНХРОННЫМ (все атомы движутся согласованно, с одной и той же частотой и фазой).



Валентное НК (ν)
(изменяются длины связей)

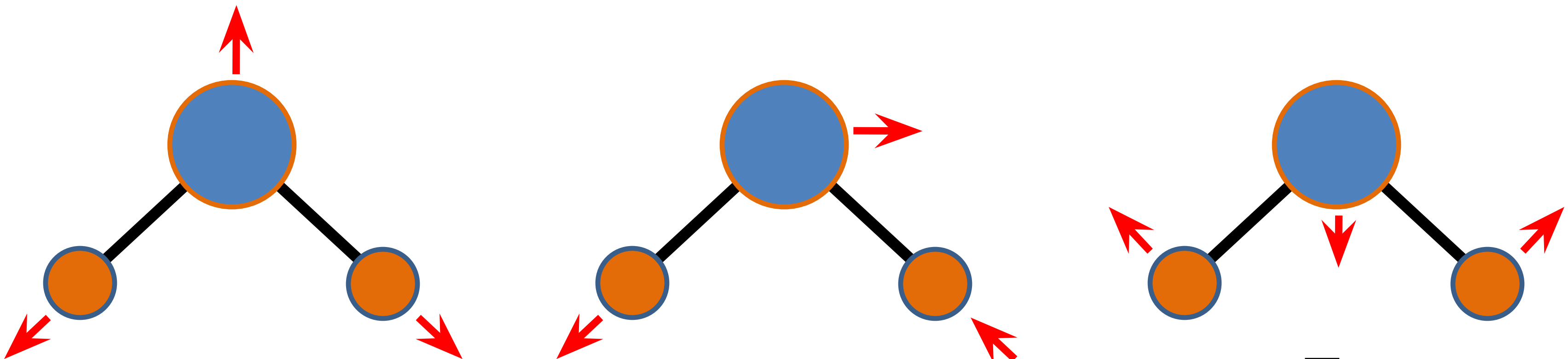


Деформационное НК (δ)
(изменяются валентные углы)



Симметрия НК

НК $\subset$ НП ТГС



ν_s ν_{as} δ_s

C_{2v}	E	C_2^Z	σ^{XZ}	σ^{YZ}	Типы движений	Типы колебаний
A_1	1	1	1	1	t_Z	ν_s δ_s
A_2	1	1	–1	–1	R_Z	
B_1	1	–1	1	–1	t_X, R_Y	
B_2	1	–1	–1	1	t_Y, R_X	ν_{as}

Каждое НК описывается моделью одномерного осциллятора

$$\psi(\xi_1) = e^{\frac{-\xi_1^{\,2}}{2}} \cdot H_{v1}(\xi_1) \qquad E_1 = \hbar\omega_1(v_1 + 1/2)$$

$$\psi(\xi_2) = e^{\frac{-\xi_2^{\,2}}{2}} \cdot H_{v2}(\xi_2) \qquad E_2 = \hbar\omega_2(v_2 + 1/2)$$

....

$$\psi(\xi_r) = e^{\frac{-\xi_r^{\,2}}{2}} \cdot H_{vr}(\xi_r) \qquad E_r = \hbar\omega_r(v_r + 1/2)$$

Состояние = $(v_1, \; v_2, \; \ldots , \; v_r)$

Домашнее задание

Задача 4.5. Для указанной молекулы найти число НК

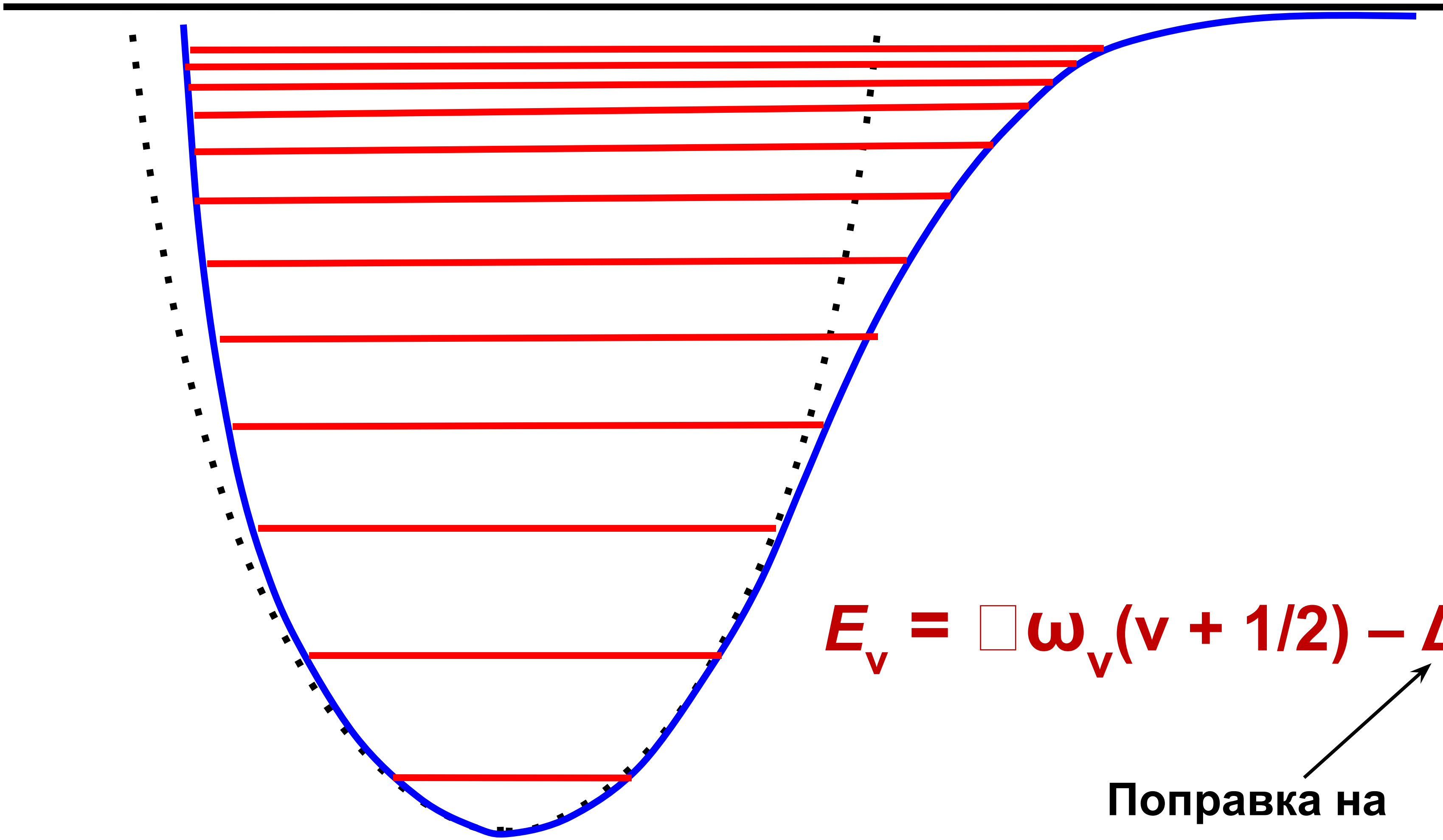
Задача 4.6. Трехатомная нелинейная молекула характеризуется тремя НК с собственными частотами:

$$\omega_1 = 3 \cdot 10^{14} \qquad \omega_2 = 4 \cdot 10^{14} \qquad \omega_3 = 5 \cdot 10^{14}$$

Вычислить частоту и длину волны электромагнитного излучения, вызывающего квантовый переход между двумя стационарными состояниями:

$$(v_1, \; v_2, \; v_3)_1 \longrightarrow (v_1, \; v_2, \; v_3)_2$$

Ангармонический осциллятор



$$E_v = \hbar\omega_v(v + 1/2) - \Delta E_v$$

Поправка на ангармоничность