

Her viser det seg lurt å substituere  $x = \cos \theta$ : (91)

$$\frac{d\Theta}{d\theta} = \frac{dx}{d\theta} \underbrace{\frac{d\Theta}{dx}}_{=\Theta'} = -\sin \theta \cdot \Theta' = -\sqrt{1-x^2} \Theta'$$

$$\frac{d^2\Theta}{d\theta^2} = \frac{dx}{d\theta} \frac{d}{dx} \left( -\sqrt{1-x^2} \Theta' \right) = \sqrt{1-x^2} \left[ \frac{-x}{\sqrt{1-x^2}} \Theta' + \sqrt{1-x^2} \Theta'' \right]$$

$$\Rightarrow \frac{d^2\Theta}{d\theta^2} + \frac{\cos \theta}{\sin \theta} \frac{d\Theta}{d\theta} = (1-x^2) \Theta'' - x \Theta' - x \Theta' = (1-x^2) \Theta'' - 2x \Theta'$$

som gir ligningen

$$(1-x^2) \Theta'' - 2x \Theta' + \left[ l(l+1) - \frac{m^2}{1-x^2} \right] \Theta = 0$$

$m=0$  gir Legendres differensialligning,

$$(1-x^2) \Theta'' - 2x \Theta' + l(l+1) \Theta = 0,$$

som kan løses med potensrekkeметоден (à la det vi gjorde for harmonisk oscillator): Sett  $\Theta(x) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n x^n$ . Krav om ikke-divergente løsninger for alle  $|x| \leq 1$  betyr at rekken må bryte av, noe som oppnås dersom

$$l = 0, 1, 2, 3, \dots$$

Med normeringsvalget  $P_l(1) = 1$  er løsningene

Legendrepolynomene, dvs  $\Theta_{l,m=0}(x) \sim P_l(x)$ , med

$$P_0(x) = 1, \quad P_1(x) = x, \quad P_2(x) = \frac{1}{2}(3x^2 - 1), \dots$$

som alle kan genereres med (f.eks.) Rodrigues' formel,

$$P_l(x) = \frac{1}{2^l \cdot l!} \frac{d^l}{dx^l} (x^2 - 1)^l$$

Med  $Y_{lm}(\theta, \varphi) = \Theta_{lm}(\theta) \cdot \Phi_m(\varphi) = \Theta_{lm}(\theta) \cdot e^{im\varphi}$ :

$$Y_{00} = \Theta_{00} \sim 1, \quad Y_{10} = \Theta_{10} \sim \cos \theta, \quad Y_{20} = \Theta_{20} \sim 3\cos^2 \theta - 1, \dots$$

$m \neq 0$  : Se Tillegg 5, Vedlegg, s. 44-45.

(92)

Siden ligningen inneholder  $m^2$ , må vi ha  $\Theta_{l,-m} = \Theta_{lm}$ ,  
og det holder å se på  $m > 0$ .

Akseptable løsninger er assosierte Legendre-funksjoner,

$$P_l^m(x) = (1-x^2)^{m/2} \left(\frac{d}{dx}\right)^m P_l(x)$$

der  $x = \cos \theta$  og  $(1-x^2)^{m/2} = \sin^m \theta$ .

Dvs,  $\Theta_{lm} \sim P_l^m$  slik at  $Y_{lm} \sim P_l^m(x) \cdot e^{im\varphi}$

For gitt  $l$ , hvor stor kan  $m$  være ?

Det er klart at  $|L_z| \leq |\vec{L}|$ , dvs  $|m\hbar| \leq \sqrt{l(l+1)\hbar^2}$

$\Rightarrow m = 0, \pm 1, \dots, \pm l$

Alternativt: Derivasjon av  $P_l(x)$ , som er polynom av grad  $l$ ,  
 $m$  ganger mhp  $x$  gir polynom av grad  $l-m$ , så lenge  
 $m \leq l$ . Derivasjon  $l+1$  ganger gir null!

Noen eksempler:

$$Y_{1,\pm 1} \sim \sin \theta e^{\pm i\varphi}$$

$$Y_{2,\pm 1} \sim \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\varphi}$$

$$Y_{2,\pm 2} \sim \sin^2 \theta e^{\pm 2i\varphi} \quad \text{osv.}$$

Inkl. normering, se T5.26, eller (5.56) i PCH,  
eller (4.32) i DFG.

Terminologi: (Fra spektroskopi på 1800-tallet)

(93)

l-verdi	0	1	2	3	4	5
bokstav-angivelse	s	p	d	f	g	h

(osu. alfabetisk)

Ortonormering av sfæriske harmoniske  $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ :

$$\int Y_{lm}^*(\theta, \varphi) Y_{l'm'}(\theta, \varphi) d\Omega = \delta_{ll'} \cdot \delta_{mm'} \quad (d\Omega = \sin\theta d\theta d\varphi)$$

Paritetsegenskaper:

$$Y_{lm} \sim P_l^{|m|}(\cos\theta) e^{im\varphi} \sim \sin^{|m|}\theta \cdot \{\text{polynom av grad } l-|m| \text{ i } \cos\theta\} \cdot e^{im\varphi}$$

Rotinversjon ( $\vec{r} \rightarrow -\vec{r}$ ):  $r, \theta, \varphi \rightarrow r, \pi-\theta, \varphi+\pi$

$$\Rightarrow x = \cos\theta \rightarrow \cos(\pi-\theta) = -\cos\theta = -x$$

$$\sin\theta \rightarrow \sin(\pi-\theta) = \sin\theta$$

$$\Rightarrow P_l^{|m|}(\cos\theta) \rightarrow (-1)^{l-|m|} P_l^{|m|}(\cos\theta)$$

$$e^{im\varphi} \rightarrow e^{im\varphi} \cdot e^{im\pi} = (-1)^{|m|} e^{im\varphi}$$

$$\Rightarrow Y_{lm} \rightarrow (-1)^l Y_{lm}$$

Dvs:

$$\hat{P} Y_{lm} = (-1)^l Y_{lm}$$

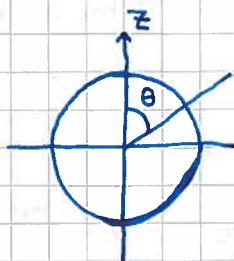
# Visualisering av sfæriske harmoniske :

(94)

Polardiagram = kurve som angir  $|Y_{lm}|^2$  (evt.  $|Y_{lm}|$ )  
i retning  $\theta$  (alle  $|Y_{lm}|$  er uavh. av  $\varphi$ )

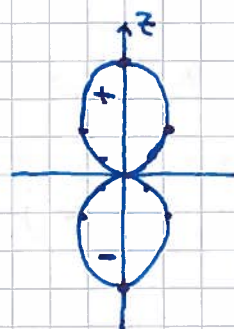
Eks:  $Y_{00} = \text{konst.}$

$|Y_{00}|^2 = \text{konst.}$



$Y_{10} \sim \cos \theta$

$|Y_{10}|^2 \sim \cos^2 \theta$



$\cos^2 0 = \cos^2 \pi = 1$

$\cos^2 \frac{\pi}{4} = 0.5$

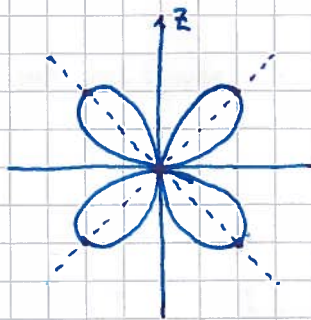
$\cos^2 \frac{\pi}{3} = 0.25$

$\cos^2 \frac{\pi}{2} = 0$

Setter gjerne på + og - på tilstander med  
odde paritet ( $l=1, 3, 5, \dots$ )

$Y_{21} \sim \sin \theta \cos \theta e^{i\varphi}$

$|Y_{21}|^2 \sim \sin^2 \theta \cdot \cos^2 \theta$



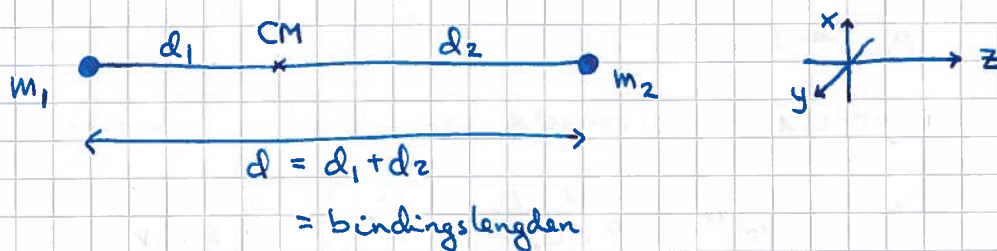
3D polardiagram oppnås ved å rotere  $|Y_{lm}|^2$  om z-aksen,  
se f.eks. Tillegg 5, s. 22.

# Stiv rotator

(95)

[PCH 5.5 ; DFG Problem 4.25 ; IØ 5.3]

F. eks. toatomig molekyl, der vibrasjoner neglisjeres.



Massesenter (CM):

$$m_1 d_1 = m_2 d_2 \quad \Rightarrow \quad d = d_1 + d_2 = d_1 + d_1 \frac{m_1}{m_2} = d_1 \frac{m_2 + m_1}{m_2}$$

$$\Rightarrow d_1 = d \cdot m_2 / (m_1 + m_2)$$

$$\text{og tilsvarende } d_2 = d \cdot m_1 / (m_1 + m_2)$$

Tregtetsmoment mhp CM: ( $I_x = I_y = I$  ;  $I_z \approx 0$ )

$$I = m_1 d_1^2 + m_2 d_2^2$$

$$= \frac{m_1 d^2 m_2^2 + m_2 d^2 m_1^2}{(m_1 + m_2)^2} = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} d^2 = \mu d^2$$

der  $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$  = molekylets reduserte masse ( $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$ )

Klassisk rotasjonsenergi:

$$K = \frac{1}{2} m_1 v_1^2 + \frac{1}{2} m_2 v_2^2 = \frac{1}{2} m_1 \omega^2 d_1^2 + \frac{1}{2} m_2 \omega^2 d_2^2$$

$$= \frac{1}{2} I \omega^2$$

$$\text{Dreieimpuls: } \vec{L} = I \vec{\omega} \quad \Rightarrow \quad \omega^2 = L^2 / I^2$$

$$\Rightarrow K = \frac{L^2}{2I} \quad (= \frac{L^2}{2\mu d^2})$$

$$\text{Kvantisering: } K \rightarrow \hat{K} (= \hat{H}) = \hat{L}^2 / 2I$$

$$\text{Fra s. 90: } \hat{L}^2 Y = \hbar^2 l(l+1) Y \quad ; \quad Y = Y_{lm}(\theta, \varphi); \quad \begin{matrix} l=0,1,2,\dots \\ m=0,\pm 1,\pm 2,\dots,\pm l \end{matrix}$$

Dvs, molekylet har kvantisert rotasjonsenergi

$$K_l = \hbar^2 l(l+1) / 2I$$

og det er  $g_l = 2l+1$  uavhengige tilstander  $Y_{lm}$  for gitt  $l$ .

$$\Delta E_l = K_l - K_{l-1} = \frac{\hbar^2}{2I} [l(l+1) - (l-1)l] = \frac{\hbar^2 l}{I}$$

For toatomige molekyler er atommasser typisk fra  $1u$  til  $50u$ ,  
dvs  $\mu$  fra  $0.5u$  til  $25u$ , og bindingslengder  $d$  fra  $1.0$  til  $2.0 \text{ \AA}$ .

Det gir  $\Delta E_1 = K_1 - K_0 = \hbar^2 / I \approx 8 \text{ meV}$  og ned mot ca  $0.04 \text{ meV}$ .

Til sammenligning er  $k_B T \approx 25 \text{ meV}$  ved romtemperatur.

Hvor mange molekyler befinner seg i tilstander med rotasjonsenergi  $K_l$ ,  
sammenlignet med antall molekyler i grunntilstanden, med rot.energi  $K_0 = 0$  ?

Svar: 
$$\frac{N_l}{N_0} = \frac{g_l}{g_0} \cdot e^{-(K_l - K_0) / k_B T} = (2l+1) \cdot e^{-\hbar^2 l(l+1) / 2I k_B T}$$

Eks:  $N_2$ ,  $d = 145 \text{ pm}$ ,  $m_N = 14u \Rightarrow N_1/N_0 = 2.97$ ,  $N_2/N_0 = 4.83$ ,  
 $\Rightarrow \hbar^2 / 2I k_B T = 5.64 \cdot 10^{-3}$   $N_3/N_0 = 6.54$ , ...,  $N_{30}/N_0 = 0.32$

Konklusjon: Toatomige molekyler ved  $300 \text{ K}$  befinner seg i "alle mulige"  
rotasjonstilstander, og overganger skjer lett (absorpsjon/emisjon) ved hjelp  
av termisk energi / fotoner. Rotasjonsberegelsen oppfører seg essensielt  
klassisk, og bidrar med to kvadratiske ledd pr molekyl til energien.

- $\Rightarrow$  Bidrar med  $2 \cdot \frac{1}{2} k_B T$  til indre energi
- $\Rightarrow$  Bidrar med  $2 \cdot \frac{1}{2} k_B$  til  $C_V$  pr molekyl
- $\Rightarrow C_V = \frac{5}{2} k_B$  pr molekyl: 3 translasjons- og 2 rotasjonsfrihetsgrader.

[Vibrasjonsfrihetsgradene er frosset ut ved  $300 \text{ K}$ , s. 63]

# Isotrop $V(r)$ og ligningen for $R(r)$

[PCH 5.6 ; DFG 4.1 ; IØ 5.4]

Fra før (s.88):  $\hat{H} = \hat{K}_r + \hat{K}_L + V(r)$

med

$$\hat{K}_r = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left( \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right)$$
$$\hat{K}_L = +\frac{\hat{L}^2}{2\mu r^2}$$

$\hat{H}$ ,  $\hat{L}^2$  og  $\hat{L}_j$  kommuterer inbyrdes (NB: Ikke  $L_i$  og  $L_j$  !)

⇒ Har felles egenfunksjoner, og  $L^2$ ,  $L_j$  og  $E$  er bevegelseskonstanter (s.42)

⇒ Løsninger av TUSL på produktform (som i 2D),

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r) \cdot Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

som innsatt i TUSL,  $\hat{H}\Psi = E\Psi$ , med  $\hat{L}^2 Y_{lm} = \hbar^2 l(l+1) Y_{lm}$ , og etter divisjon med  $Y_{lm}$ , gir

$$R'' + \frac{2}{r} R' + \left\{ \frac{2\mu}{\hbar^2} [E - V(r)] - \frac{l(l+1)}{r^2} \right\} R = 0$$

Lurt å innføre  $u = r \cdot R$ ; da er

$$\left. \begin{aligned} R' &= (u/r)' = u'/r - u/r^2 \\ R'' &= u''/r - 2u'/r^2 + 2u/r^3 \end{aligned} \right\} \Rightarrow R'' + \frac{2}{r} R' = u''/r$$

Innsetting i ligningen for  $R$ , og multiplikasjon med  $-\hbar^2 r/2\mu$

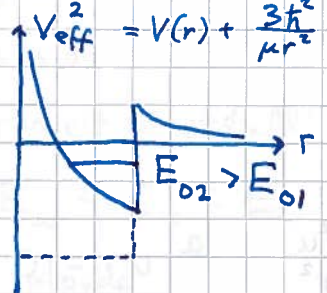
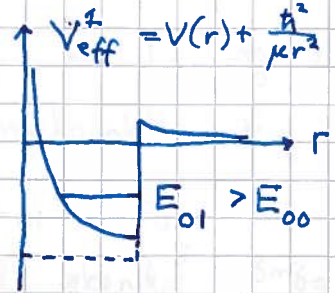
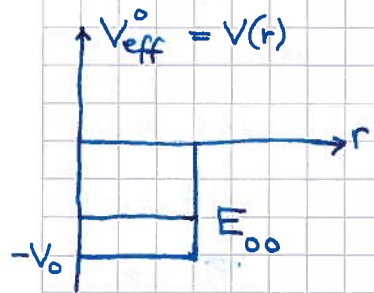
$$\Rightarrow -\frac{\hbar^2}{2\mu} u''(r) + V_{\text{eff}}(r) u(r) = E u(r)$$

som er 1D TUSL med "effektivt potensial"

$$V_{\text{eff}}^l(r) = V(r) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2}$$

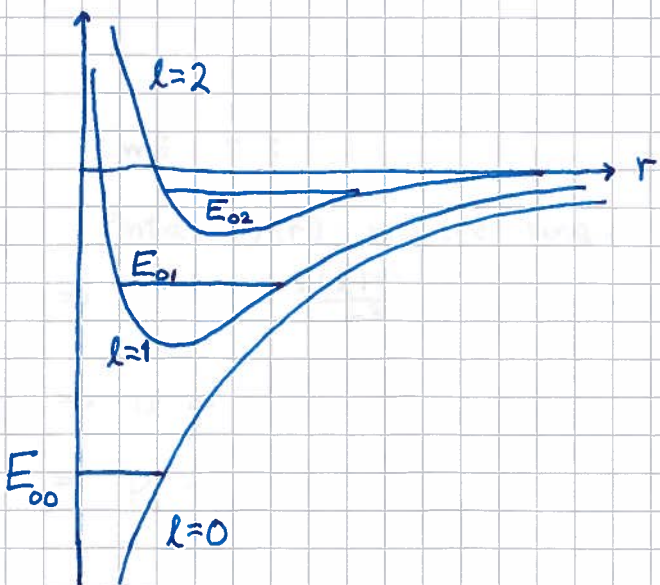
effektivt 1D potensial
faktisk 3D potensial
sentrifugalledd

Eks 1: Kulebrønn,  $V(r) = \begin{cases} -V_0 & ; r < a \\ 0 & ; r > a \end{cases}$



Har typisk minst én bundet tilstand og tilhørende energieigenverdi (uten degenerasjon) assosiert med et kvantetall  $n_r$ , for hver  $l$ -verdi, dvs  $E_{n_r, l}$ . Ligningen for  $u$  avhenger ikke av det magnetiske kvantetallet  $m$ ; dermed degenerasjon  $g_l = 2l+1$  mhp kvantetallet  $l$ .

Eks 2: Hydrogenatomet (Coulombpot.;  $Z=1$ ),  $V(r) = -e^2/4\pi\epsilon_0 r$





Noen generelle betraktninger (for vi går løs på Coulombpotensialet) :

(99)

- Sentrifugalledet  $\Rightarrow r \geq 0$  blir klassisk forbudt område (fra et 1D perspektiv) for  $l > 0$
- Har generelt bundne tilstander med energi  $E_{n,l}$  med degenerasjonsgrad  $g_l = 2l+1$ , og bølgefunksjoner  $R = u/r$  med økende antall nullpunkter  $n_r$  (= "radialt kvantetall").  
Rekkefølge:  $E_{00} < E_{01} < E_{02} < \dots$  og  $E_{00} < E_{10} < E_{20} < \dots$   
Dvs,  $E_{n,l}$  øker med økende  $n_r$  og med økende  $l$ .
- Formen på  $u$  og  $R$  for store og små  $r$  :

→ Store  $r$  :

Anta at  $V \rightarrow 0$  når  $r \rightarrow \infty$ ; har da  $V_{\text{eff}}^l \rightarrow 0$  når  $r \rightarrow \infty$ .

Da er  $E < 0$  for bundne tilstander, og

$$u'' \approx - \frac{2\mu E}{\hbar^2} u \equiv \kappa^2 u$$

$$\Rightarrow u \sim e^{-\kappa r} \quad \Rightarrow R \sim \frac{1}{r} e^{-\kappa r}$$

→ Små  $r$  :

Anta  $V(r)$  mindre singular enn sentrifugalledet når  $r \rightarrow 0$ .

$$\Rightarrow u'' \approx \frac{l(l+1)}{r^2} u \quad (\text{når } l > 0)$$

$$\Rightarrow u \sim r^{l+1} \quad (\text{evt. } u \sim r^{-l}, \text{ men det gir ikke-normerbar } \Psi)$$

$$\Rightarrow R \sim r^l$$

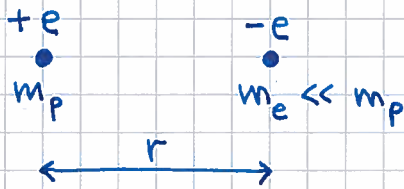
[  $l=0$  gir  $u'' = \frac{2\mu}{\hbar^2} (V(r)-E)u$ , og vi må kjenne  $V(r)$  når  $r \rightarrow 0$  for å bestemme  $u(r)$  når  $r \rightarrow 0$  ]

# Coulombpotensialet

100

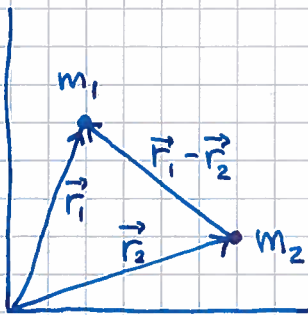
[PCH 5.7; DFG 4.2; IØ 5.5]

Hydrogenatomet: (evt. "hydrogenlignende system" hvis kjerne med ladning  $+Ze$ )



Nesten fast kjerne med bevegelig elektron i potensial  $V = -e^2/4\pi\epsilon_0 r$  (men ikke helt).

Vi viser at topartikkelproblemet er ekvivalent med to enpartikkelproblemer:



$$\vec{R}_{CM} = \frac{m_1 \vec{r}_1 + m_2 \vec{r}_2}{M}; \quad M = m_1 + m_2$$

$$\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$$

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{M}$$

$$\Rightarrow \vec{r}_1 = \vec{R}_{CM} + \frac{m_2}{M} \vec{r}, \quad \vec{r}_2 = \vec{R}_{CM} - \frac{m_1}{M} \vec{r}$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow K &= \frac{1}{2} m_1 \dot{\vec{r}}_1^2 + \frac{1}{2} m_2 \dot{\vec{r}}_2^2 \\ &= \frac{1}{2} M \dot{\vec{R}}_{CM}^2 + \frac{1}{2} \mu \dot{\vec{r}}^2 \\ &= \vec{p}^2 / 2M + \vec{p}^2 / 2\mu \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \hat{H} = \hat{K} + V(r) = -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{CM}^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + V(r)$$

$$\Rightarrow \Psi(\vec{R}_{CM}, \vec{r}) = \Psi_{CM}(\vec{R}_{CM}) \cdot \Psi_r(\vec{r})$$

$\Rightarrow$  TUSL separerer:

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{\text{CM}}^2 \Psi_{\text{CM}} = E_{\text{CM}} \Psi_{\text{CM}}, \quad \text{en "uinteressant"}$$

(101)

del av problemet, som forteller at CM beveger seg som en fri partikkel med masse  $M$ .

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_r^2 \Psi_r + V(r) \Psi_r = E \Psi_r,$$

beskriver én partikkel med masse  $\mu$  som beveger seg i potensialet  $V(r)$ .

$$\text{For H-atomet: } m_p/m_e \approx 1836 \Rightarrow \mu = 0.9995 m_e$$

Tilbake til TUSL og radialligningen, dvs. ligningen for  $u(r)$ :

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r) \cdot Y_{lm}(\theta, \varphi) = \frac{u(r)}{r} \cdot Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 u}{dr^2} + V_{\text{eff}}^l(r) u = E u$$

$$\text{med } V_{\text{eff}}^l(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2}$$

(evt.  $e^2 \rightarrow Ze^2$  hvis kjerne med  $Z$  protoner)

Fra s. 99:

$$u(r) \sim e^{-\kappa r} \quad \text{for store } r; \quad \kappa = \sqrt{-2\mu E/\hbar^2}$$

$$u(r) \sim r^{l+1} \quad \text{for små } r \quad (\text{dvs } u(0) = 0)$$

(102)

Divisjon av lign. for  $u$  med  $4E$  og innførsel av  $\rho = \sqrt{-8\mu E/\hbar^2} r$  og  $\lambda = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar} \sqrt{\frac{\mu}{-2E}}$  (begge dimensjonsløse) gir ligningen

$$\frac{d^2 u}{d\rho^2} + \left\{ \frac{\lambda}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} - \frac{1}{4} \right\} u = 0$$

Ser at  $d^2 u/d\rho^2 - u/4 \approx 0$  for store  $\rho$

$\Rightarrow u \sim e^{-\rho/2}$  ( $= e^{-\kappa r}$ ) for store  $\rho$

$\Rightarrow$  prøver  $u(\rho) = e^{-\rho/2} \cdot v(\rho)$ , som gir

$$v'' - v' + \left\{ \frac{\lambda}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right\} v = 0$$

Vi vet at  $v(\rho) \sim \rho^{l+1}$  for små  $\rho$ , så vi prøver potensrekke som starter med  $\rho^{l+1}$ :

$$v(\rho) = \sum_{k=0}^{\infty} c_k \rho^{l+1+k}$$

Innsetting gir rekursjonsformelen

$$\frac{c_k}{c_{k-1}} = \frac{l+k-\lambda}{k(2l+1+k)} ; \quad k=1, 2, 3, \dots$$

og vips, der kom energikvantisering (nok en gang) som følge av kravet om akseptable, ikke-divergente løsninger:

Store  $k \Rightarrow c_k/c_{k-1} \sim 1/k \Rightarrow v(\rho) \sim e^\rho$  og  $u(\rho) \sim \exp(\rho/2)$ , dersom rekka ikke bryter av.

$\Rightarrow$  Vi må ha  $\lambda =$  et heltall minst lik  $l+1$ ,

$$\text{dvs } \lambda = n = l+1 + n_r ; \quad n_r = 0, 1, 2, \dots$$

Siden  $l = 0, 1, 2, \dots$  blir  $n = 1, 2, 3, \dots$ , og  $l < n$