

Tilsvarende blir $[\hat{L}_y, \hat{L}_z] = i\hbar \hat{L}_x$ og $[\hat{L}_z, \hat{L}_x] = i\hbar \hat{L}_y$

Dvs: \vec{L} kan ikke måles skarpt; kun en komponent L_j av \vec{L} kan være skarp på et gitt tidspunkt. [Unntak: $\vec{L} = 0$]

• L_j og L^2 (L)

$$\begin{aligned} [\hat{L}_y^2, \hat{L}_x] &= \hat{L}_y \hat{L}_y \hat{L}_x - \hat{L}_y \hat{L}_x \hat{L}_y + \hat{L}_y \hat{L}_x \hat{L}_y - \hat{L}_x \hat{L}_y \hat{L}_y \\ &= \hat{L}_y [\hat{L}_y, \hat{L}_x] + [\hat{L}_y, \hat{L}_x] \hat{L}_y \\ &= \hat{L}_y (-i\hbar) \hat{L}_z + (-i\hbar) \hat{L}_z \hat{L}_y \end{aligned}$$

$$[\hat{L}_z^2, \hat{L}_x] = \dots \text{tilsvarende} \dots = \hat{L}_z i\hbar \hat{L}_y + i\hbar \hat{L}_y \hat{L}_z = -[\hat{L}_y^2, \hat{L}_x]$$

$$[\hat{L}_x^2, \hat{L}_x] = 0$$

$$\Rightarrow [\hat{L}^2, \hat{L}_x] = 0 \quad ; \quad \text{tilsv. er } [\hat{L}^2, \hat{L}_y] = [\hat{L}^2, \hat{L}_z] = 0$$

Dvs: L^2 (L) og en av komponentene L_j kan måles skarpt samtidig

Oppsummert:

Med isotrop $V(r)$ er E , L^2 og (f.eks) L_z kompatible størrelser som kan være skarpe samtidig. Kan da finne felles egenfunksjoner for \hat{H} , \hat{L}^2 og \hat{L}_z .

[Da må selvsagt også $[\hat{H}, \hat{L}_z] = 0$, noe vi fort innser siden $\hat{H} = \hat{K}_r + \hat{K}_L + V(r)$ og $\hat{K}_L \sim \hat{L}^2$ og $[\hat{L}^2, \hat{L}_z] = 0$]

Eigenverdier og egenfunksjoner til \hat{L}^2 og \hat{L}_z

(90)

Fra før: $\hat{L}_z \Phi = L_z \Phi$ med $\Phi_m(\varphi) = e^{im\varphi}$, $L_z^m = m\hbar$, $m=0, \pm 1, \pm 2, \dots$

Produktløsninger, $Y(\theta, \varphi) = \Theta(\theta) \cdot \Phi(\varphi) = \Theta(\theta) e^{im\varphi}$, er nå egenf. til både \hat{L}^2 og \hat{L}_z :

$$\hat{L}_z Y = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi} \Theta(\theta) e^{im\varphi} = m\hbar Y$$

$$\hat{L}^2 Y = -\hbar^2 \left\{ \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \cot \theta \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \right\} Y$$

L^2 har enhet \hbar^2 , så vi kan skrive $\hat{L}^2 Y = L^2 Y$ med

$L^2 = \hbar^2 \cdot l(l+1)$, der l i første omgang er en ukjent dimensjonsløs konstant. Ligningen for $\Theta(\theta)$ for gitt m blir da

$$\left\{ \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{\cos \theta}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} + l(l+1) \right\} \Theta = 0 \quad ; \quad m=0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

Forenkles noe ved å sette $x = \cos \theta$, slik at $dx = -\sin \theta d\theta = -\sqrt{1-x^2} d\theta$:

$$\frac{d\Theta}{d\theta} = \frac{dx}{d\theta} \frac{d\Theta}{dx} = -\sqrt{1-x^2} \cdot \Theta' \quad (\Theta' = d\Theta/dx)$$

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

$$\Rightarrow (1-x^2) \Theta'' - \cancel{\frac{x}{\sqrt{1-x^2}}} \Theta' - x \Theta' - \frac{m^2}{1-x^2} \Theta + l(l+1) \Theta = 0$$

$$\Rightarrow (1-x^2) \Theta'' - 2x \Theta' - \frac{m^2}{1-x^2} \Theta + l(l+1) \Theta = 0$$

$$\boxed{m=0:} \quad (1-x^2) \Theta'' - 2x \Theta' + l(l+1) \Theta = 0$$

Legendres diff.ligning. Løsning: Sett $\Theta(x) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n x^n$. Da blir

$$\frac{a_{n+2}}{a_n} = \frac{n(n+1) - l(l+1)}{(n+1)(n+2)} \approx \frac{n}{n+2} \quad \text{for store } n. \quad \text{Men da er}$$

$\Theta(x) \approx \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n} x^n$, som divergerer når $|x|=1$ ($\theta=0$ og π), med mindre rekka bytter av, dvs med mindre $l=0, 1, 2, \dots$ [Jf. harm. oscillator]

Velges normering slik at $P_l(1) = 1$, er løsningene Legendre-polynomene: $P_0(x) = 1$, $P_1(x) = x$, $P_2(x) = \frac{1}{2}(3x^2 - 1)$, ...

Kan genereres med f.eks. Rodrigues' formel:

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

Dermed:

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

$$m=0: Y_{l0}(\theta) = \Theta_{l0}(\theta) \quad (\text{uavh. av } \varphi)$$

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

m ≠ 0: Se Tillegg 5, Vedlegg, s. 44-45 for detaljer.

$$\text{Ligningen for } \Theta \text{ inneholder } m^2 \Rightarrow \Theta_{l,-m} = \Theta_{lm}$$

⇒ vi ser konkret på $m > 0$.

Akseptable løsninger er nå såkalt assosierte Legendre-funksjoner, $P_l^m(x)$, med $x = \cos \theta$. Kan genereres fra $P_l(x)$:

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

Dermed:

$$\left. \begin{aligned} Y_{lm}(\theta, \varphi) &= \Theta_{lm}(\theta) e^{im\varphi} \\ \Theta_{lm} &\sim P_l^m \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} Y_{lm} \text{ kalles} \\ \text{sfæriske} \\ \text{harmoniske} \end{array}$$

Må ha $|m| \leq l$, fordi $|L_z| \leq |\vec{L}|$, dvs $|m\hbar| \leq \sqrt{l(l+1)} \hbar$.

Ert: Derivasjon av $P_l(x)$ $(l+1)$ ganger gir null, siden $P_l(x)$ er polynom av grad l .

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

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

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

(Inkl. normering, se IØ, PCH eller DFG)

Terminologi (fra 1800-tallet, spektroskopi)

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

Ortonormering:

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

Paritet:

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

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

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

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

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

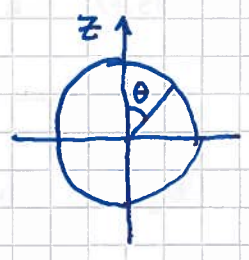
Fra før: $e^{im\varphi} \rightarrow (-1)^{|m|} e^{im\varphi}$

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

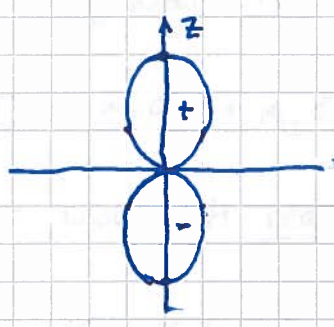
$\Rightarrow \hat{P} Y_{lm} = (-1)^l Y_{lm}$

Polardiagram : Kurve som angir $|Y_{lm}|^2$ i retning θ
(ert bare $|Y_{lm}|$)

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

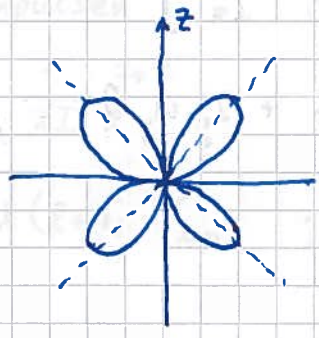


$$|Y_{10}|^2 \sim \cos^2 \theta$$



Kan sette på
+/- hvis
odde paritet.

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



3D : Flater som oppnås ved å rotere $|Y_{lm}|^2$ om z-aksen.
($|Y_{lm}|$ uavh. av φ)

Stiv rotator [PCH 5.5; DFG Problem 4.25; IØ 5.3]

(94)

Ser på ren rotasjon av (f.eks) toatomig molekyl



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

Treghetsmoment mhp akser gjennom CM:

$$I_z = 0; \quad I_x = I_y = I = m_1 d_1^2 + m_2 d_2^2 = \dots = \mu d^2$$

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

Klassisk rotasjonsenergi: $K = \frac{1}{2} I \omega^2 = \frac{L^2}{2I}$

der $\vec{L} = I \vec{\omega}$ = dreieimpulsen

Kvantisering: $K \rightarrow \hat{K} = \frac{1}{2I} \hat{L}^2$

$$\hat{L}^2 Y_{lm} = \hbar^2 l(l+1) Y_{lm}; \quad l=0,1,2,\dots; \quad m=0,\pm 1,\dots,\pm l$$

$$\Rightarrow K_l = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2I}; \quad \text{degenerasjonsgrad } g_l = 2l+1$$

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

$$m_{1,2} \sim 1u \text{ til } 50u \Rightarrow \mu \sim 0.5u \text{ til } 25u$$

Bindingslengder: $d \sim 1-2 \text{ \AA}$

$$\Rightarrow \Delta K_l = \hbar^2 / I \lesssim 18 \text{ meV} < k_B T \approx 25 \text{ meV ved } 300K$$

(Størst for H_2 , der $d = 0.74 \text{ \AA}$ og $\mu = 0.5u$)

\Rightarrow Rotasjonsbevegelsen eksisteres rimelig lett ved romtemperatur og bidrar med $2 \cdot \frac{1}{2} k_B$ til C_V pr molekyl.

(2 rotasjonsfrihetsgrader; ekuipartisjonsprinsippet)

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

[PCH 5.6 ; DFG 4.1 ; IØ 5.4]

Vi hadde $\hat{H} = \hat{K}_r + \hat{K}_L + V(r)$

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

og $\hat{K}_L = \hat{L}^2 / 2\mu r^2$

Viste at \hat{H} og \hat{L}^2 (og \hat{L}_j) kommuterer

\Rightarrow Kan finne felles egenfunkt. for \hat{H} og \hat{L}^2

Vet at $Y_{lm}(\theta, \varphi)$, og dermed $R(r) \cdot Y_{lm}(\theta, \varphi)$, er egenfunkt. til \hat{L}^2 , med egenverdier $\hbar^2 l(l+1)$

$\Rightarrow \Psi(r, \theta, \varphi) = R(r) \cdot Y_{lm}(\theta, \varphi)$ (på produktform) fungerer som løsning av TUSL, $\hat{H}\Psi = E\Psi$.

Setter inn $R \cdot Y_{lm}$, lar \hat{L}^2 operere, og dividerer med Y_{lm} :

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

Innfør $u(r) = r \cdot R(r)$

$$\Rightarrow R' = (u/r)' = u'/r - u/r^2$$

$$R'' = u''/r - 2u'/r^2 + 2u/r^3$$

$$\Rightarrow R'' + \frac{2}{r} R' = u''/r$$

Setter inn og ganger lign. med $-\frac{\hbar^2}{2\mu} r$

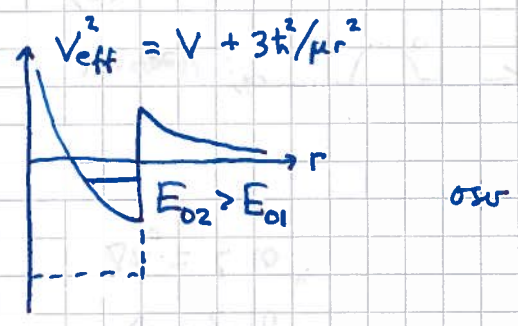
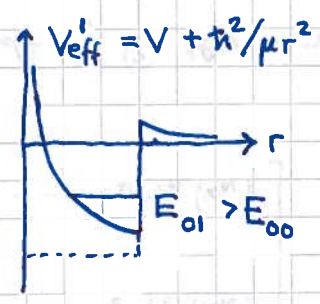
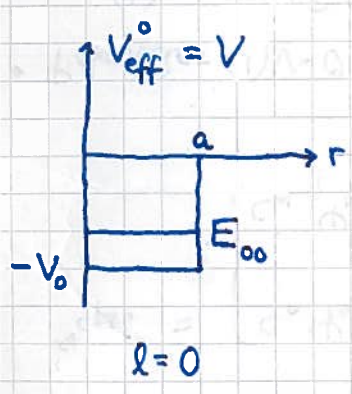
$$\Rightarrow -\frac{\hbar^2}{2\mu} u'' + V_{\text{eff}}^l u = E u$$

Dette er en 1D TUSL med "effektivt potensial"

$$V_{\text{eff}}^l(r) = \underbrace{V(r)}_{\text{reelt 3D potensial}} + \underbrace{\frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2}}_{\text{sentrifugalledd}}$$

Eks 1: Kuleformet potensialbrønn

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



Basert på erfaring med 1D potensialer:

- Med en form for brønn forventes en eller flere bundne tilstander.
- Grunntilstand E_{0l} med null nullpunkter, og ert eksiterte tilstander $E_{n_r, l}$ med n_r nullpunkter; $n_r = \text{et "radielt" kvantetall} = 0, 1, 2, \dots$
- Degenerasjonsgrad $g_l = 2l + 1$ (= antall ulike m-verdier for gitt l)
- Rekkefølge, bundne tilstander: $E_{00} < E_{01} < E_{02} \dots$; $E_{00} < E_{10} < E_{20} \dots$
Dvs $E_{n_r, l}$ øker med økende n_r og økende l.
- Sentrifugalleddet gjør $r \geq 0$ til klassisk forbudt område for $l > 0$.