

(91)

Innsetting av $Y = \Theta(\theta) \cdot e^{im\varphi}$ gir nå

$$\left\{ \frac{d^2}{d\theta^2} + \frac{\cos\theta}{\sin\theta} \frac{d}{d\theta} - \frac{m^2}{\sin^2\theta} + l(l+1) \right\} \Theta = 0$$

Variabelskifte : $x = \cos\theta$

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

$m=0$: Legendres diff. lign. ; åpenbart enklest!

Potensrekke $\Theta(x) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n x^n$ settes inn og gir rekursjonsformelen

$$\frac{a_{n+2}}{a_n} = \frac{n(n+1) - l(l+1)}{(n+1)(n+2)},$$

som for $n \gg 1$ gir

$$\frac{a_{n+2}}{a_n} \approx \frac{n}{n+2}$$

og dermed

$$\Theta(x) \approx \sum_n \frac{1}{n} x^n$$

som divergerer i $x=1$, dvs $\theta=0$, hvis ikke rekka bryter av. Som skjer hvis $l=n$, så tillatte l -verdier er:

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

Løsninger er Legendrepolyonomer $P_l(x)$:

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

som kan genereres med Rodrigues' formel

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

$m \neq 0$: Se s. 44-45 i Tillegg 5 for detaljer.

Får samme ligning for $+m$ og $-m$ (pga m^2 i ligningen).

Løsninger er assosierte Legendrefunksjoner $P_l^m(x)$ som kan genereres fra $P_l(x)$:

$$P_l^m(x) = (1-x^2)^{m/2} \frac{d^m}{dx^m} P_l(x) \quad ; \quad m > 0$$

$$P_l^{-m}(x) = P_l^m(x) \quad ; \quad x = \cos \theta$$

Oppsummert: Partikkel i isotropt potensial $V(r)$ har kvantisert dreieimpuls (i absolutthverdi),

$$L = |\vec{L}| = \sqrt{l(l+1)} \hbar \quad ; \quad l = 0, 1, 2, \dots$$

og kvantiserte komponenter,

$$L_z = m \hbar \quad ; \quad m = 0, \pm 1, \dots, \pm l$$

Må ha $|L_z| \leq |\vec{L}|$; derfor $|m| \leq l$.

Egenfunkt. til $\hat{L}_z$ og $\hat{L}^2$ er de sfæriske harmoniske:

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = \Theta_{lm}(\theta) \cdot e^{im\varphi} \quad ; \quad \Theta_{lm}(\theta) = \begin{cases} P_l(\cos \theta) & (m=0) \\ P_l^m(\cos \theta) & (m \neq 0) \end{cases}$$

Sfæriske harmoniske (Kuleflatefunksjoner)

Normering:
$$\int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} |Y_{lm}|^2 \underbrace{\sin \theta d\theta d\varphi}_{d\Omega \text{ (romvinklelement)}} = 1$$

Ortogonalitet:
$$\iint Y_{lm}^* Y_{l'm'} d\Omega = \delta_{ll'} \delta_{mm'}$$

Paritet:
$$\hat{P} \Phi_m(\varphi) = (-1)^m \Phi_m(\varphi)$$

$$\hat{P} P_l^m(\cos \theta) = (-1)^{l-m} P_l^m(\cos \theta)$$

[For alle heltallige m ; $P_l^0(x) = P_l(x)$]

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

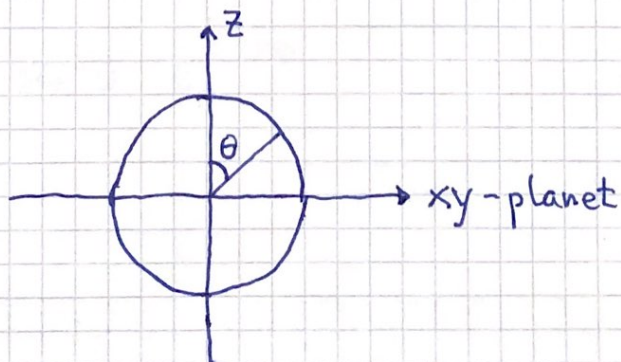
Terminologi:

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

Polardiagram (for visualisering):

Kurve med avstand $|Y_{lm}|^2$ til origo.
(Rotasjonssymmetrisk om z -aksen da $|Y_{lm}|$ er uavh. av φ)

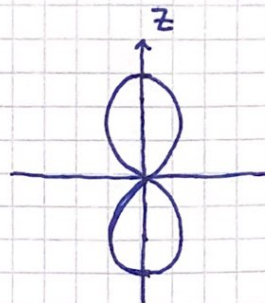
$$Y_{00} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \quad (\text{s-tilstand})$$



p-tilstander:

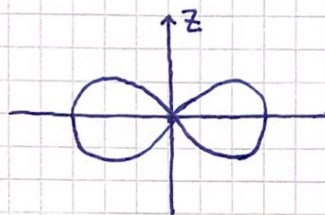
$$Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{z}{r} = p_z$$

$$|Y_{10}|^2 = \frac{3}{4\pi} \cos^2 \theta$$



$$Y_{1,\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{\pm i\varphi}$$

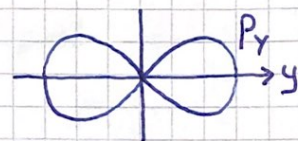
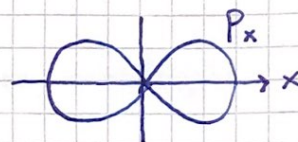
$$|Y_{1,\pm 1}|^2 = \frac{3}{8\pi} \sin^2 \theta$$



$$Y_{11} \mp Y_{1,-1} \sim \sin \theta (e^{i\varphi} \pm e^{-i\varphi})$$

$$\sim \sin \theta \cdot \begin{Bmatrix} \cos \varphi \\ \sin \varphi \end{Bmatrix}$$

$$= \begin{Bmatrix} x/r \\ y/r \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} p_x \\ p_y \end{Bmatrix}$$



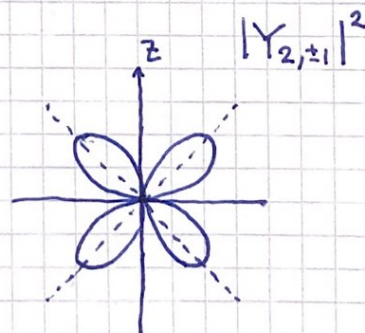
d-tilstander:

$$Y_{20}, Y_{2,\pm 1}, Y_{2,\pm 2}$$

$$Y_{20} \sim 3\cos^2 \theta - 1$$

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

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



Kvantisert rotasjonsenergi

Antar stivt legeme med treghetsmoment I .

$$K = \frac{1}{2} I \omega^2 ; \quad \vec{L} = I \vec{\omega} \Rightarrow K = L^2 / 2I$$

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

$$\text{Egenverdligning: } \hat{K} Y_{lm} = K_l Y_{lm}$$

$$\text{Mulige rotasjonsenergier: } K_l = \hbar^2 l(l+1) / 2I ; \quad l=0,1,2,\dots$$

$$\text{Degenerasjonsgrad: } g_l = 2l+1 \quad (\text{pga } m=0, \pm 1, \dots, \pm l)$$

Tilnærmet kontinuerlig spektrum for molekyler ved romtemperatur:

$$\Delta K = K_l - K_{l-1} = \frac{\hbar^2 l}{2I} \quad \text{er størst for molekylet}$$

H_2 , som har $I = \mu \cdot d^2$ med $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} = \frac{1}{2} u$ og bindingslengde $d \approx 1 \text{ \AA}$. Da er $\hbar^2 / I \approx 8 \text{ meV}$, mens $k_B T \approx 25 \text{ meV}$. De to kvadratiske rotasjonsfrihetsgradene bidrar med $2 \cdot \frac{1}{2} k_B$ til C_v pr molekyl (i henhold til EPP).

Ved lave temperaturer kan rotasjonsspektret måles via absorpsjon og emisjon av foton med energi $h\nu = \Delta K$.

Dreieimpulsbevarelse gir utvalgsregelen $\Delta l = \pm 1$.
(Et foton har spinn $\pm \hbar$)

Radialligning

Med vilkårlig isotropt potensial $V(r)$:

$$\underbrace{\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) \right]}_{\hat{K}_r} + \underbrace{\frac{1}{2\mu r^2} \hat{L}^2}_{\hat{K}_L} + V(r) \big] R Y_{lm} = E R Y_{lm}$$

- $\hat{L}^2 Y_{lm} = \hbar^2 l(l+1) Y_{lm}$
- Lurt å innføre $u(r) = r \cdot R(r)$; lign. for u blir:

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

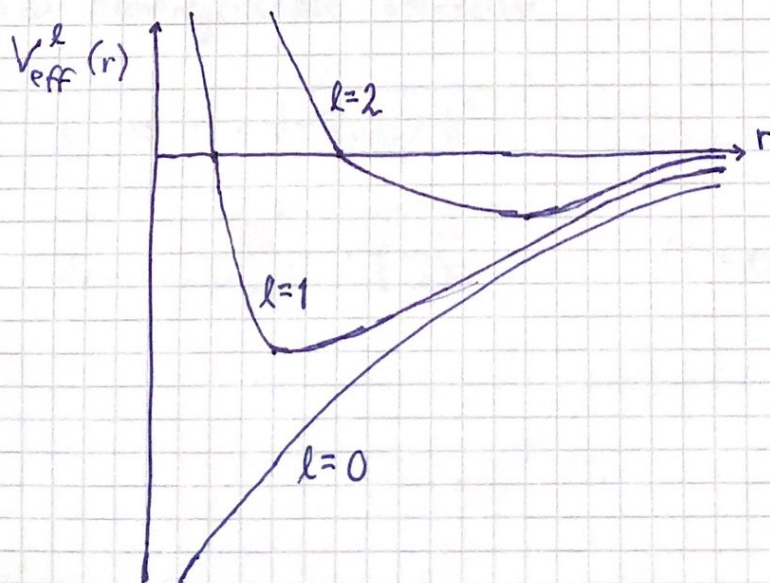
ders TUSL i 1D med et "effektivt" potensial

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

det egentlige
potensialet

↑ frastøtende sentrifugalbidrag;
gjør området nær $r=0$
klassisk forbudt når $l > 0$

Med Coulombpotensialet $V(r) = -Ze^2/4\pi\epsilon_0 r$:



Siden $\min \{V_{\text{eff}}^l\} < 0$ for alle verdier av l , forventer vi bundne tilstander, med $E_{n_r, l} < 0$, for alle l , med radielt kvantetall $n_r = 0, 1, 2, \dots$, og tilhørende bølgefunksjoner $u_{n_r, l}(r)$ med n_r nullpunkter.

Systemet $(H, He^+, Li^{2+}, \dots)$ består av to partikler, elektronet med masse m_e og kjernen med masse $Z \cdot m_p$ (+ evt. m_n pr nøytron). Som for toatomige molekyler separerer bevegelsen i tyngdepunktbevegelsen (fri partikkel med masse $m_e + Z \cdot m_p + N \cdot m_n$; uinteressant for oss) og relativbevegelsen, som en partikkel med redusert masse, som for H-atomet er (med $Z=1, N=0$)

$$\mu = \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_p} \right)^{-1} = 0.9995 m_e \approx m_e$$

Ligningen for u blir

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

med dimensjonsløse størrelser

$$g = r \cdot \sqrt{-8\mu E / \hbar^2}$$

$$\lambda = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar} \cdot \sqrt{\frac{-\mu}{2E}} \quad (E < 0)$$

- For $l=0$ ser vi at en løsning, uten nullpunkter for $\rho > 0$, er $u(\rho) = \rho \cdot \exp(-\rho/2)$, for da er $u''(\rho) = \exp(-\rho/2) \cdot (\rho/4 - 1)$, og innsettning gir

$$\exp(-\rho/2) (\rho/4 - 1 + \lambda - \rho/4) = 0,$$

som er oppfylt når $\lambda = 1$, dvs $E = -\frac{\mu (Ze^2)^2}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2}$.

Med $Z=1$ og $\mu = m_e$ er dette $E \approx -13.6 \text{ eV}$.

- For $l > 0$ skal vi se at $u(\rho) = \rho^{l+1} \cdot \exp(-\rho/2)$ fungerer bra, både i grensen $\rho \rightarrow \infty$ og når $\rho \rightarrow 0$.

For store ρ ($\rho \gg \lambda$ og $\rho \gg l$) er ligningen omtrent

$$u'' - \frac{1}{4} u = 0$$

med

$$\begin{aligned} u'' &= e^{-\rho/2} \{ l(l+1) \rho^{l-1} - (l+1) \rho^l + \frac{1}{4} \rho^{l+1} \} \\ &\approx e^{-\rho/2} \cdot \frac{1}{4} \rho^{l+1} \Rightarrow u'' - \frac{1}{4} u \approx 0 ; \text{OK} \end{aligned}$$

Når $\rho \rightarrow 0$, er ligningen omtrent

$$u'' - \frac{l(l+1)}{\rho^2} u = 0$$

$$\begin{aligned} \text{med } u &= \rho^{l+1} \cdot \exp(-\rho/2) \approx \rho^{l+1}, \quad u' \approx (l+1) \rho^l \\ \text{og } u'' &\approx l(l+1) \rho^{l-1} \end{aligned}$$

$$\Rightarrow u'' - \frac{l(l+1)}{\rho^2} u \approx 0 ; \text{OK}$$

- Dermed satser vi på løsningsformen $u(\rho) = e^{-\rho/2} \cdot v(\rho)$ med potensrekke for $v(\rho)$ som starter fra ρ^{l+1} , dvs

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

Ligningen for $u(\rho)$:

(99)

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

Innsetting gir rekursjonsformelen

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

som for $k \gg 1$ gir $C_k/C_{k-1} \approx 1/k$, og dermed

$$u(\rho) = \left(\sum_k \frac{1}{k!} \rho^k \right) \cdot \rho^{l+1} \sim e^\rho \cdot \rho^{l+1}, \text{ slik at}$$

$$u(\rho) \sim \rho^{l+1} \cdot e^{\rho/2} \rightarrow \infty \text{ når } \rho \rightarrow \infty.$$

Rekka må bryte av, dvs $\lambda = \text{et heltall} \geq l+1$.

Vi bytter navn fra λ til n :

$$n = l+1 + n_r \quad ; \quad n_r = 0, 1, 2, \dots$$

For gitt n er $l = n-1 - n_r \leq n-1$

Dvs: $n=1, 2, 3, \dots$; $l=0, 1, \dots, n-1$

Energiegenverdier for de bundne tilstandene er:

$$E_n = - \frac{\mu (Ze^2)^2}{32\pi^2 \epsilon_0 \hbar^2 n^2} = -\mu c^2 \cdot \frac{(Z\alpha)^2}{2n^2} \quad ; \quad n=1, 2, 3, \dots$$
$$\approx -13.6 \text{ eV} \cdot Z^2/n^2$$

$$(\alpha = e^2/4\pi\epsilon_0\hbar c \approx 1/137)$$