Kompatible størrelser [PCH 4.1; DJG 3.5; IB 4.1]

A og B er kompatible hvis de kan ha skarpe verdier samtidig, $\Delta A = 0$ og $\Delta B = 0$.

Da kommuterer $\hat{A}$ og $\hat{B}$, $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$.

Skarpe verdier A og B betyr at partikkelen er i en stasjonær tilstand ψ som er egenfunk. til $\hat{A}$ og $\hat{B}$,

$$\hat{A}\psi = A\psi \quad \text{og} \quad \hat{B}\psi = B\psi.$$

Dvs: Vi kan finne felles egenfunksjoner for to operatorer som kommuterer.

Eks: Med isotrop $V(r)$ i 2D fant vi felles egenf. $\psi_m(r,\varphi) = R(r)\exp(im\varphi)$ for $\hat{H}$ og $\hat{L}_z$.
Vi ser uten videre at $[\hat{H}, \hat{L}_z] = 0$, siden

$$\hat{L}_z = (\hbar/i)\,\partial/\partial\varphi$$

$$\hat{H} = (-\hbar^2/2\mu)\left\{\partial^2/\partial r^2 + \frac{1}{r}\partial/\partial r + \frac{1}{r^2}\partial^2/\partial\varphi^2\right\} + V(r)$$

Dermed kan partikkelen ha skarp energi E og dreieimpuls $L = L_z$ samtidig.

Eks 2: $\hat{p}_x$, $\hat{p}_y$ og $\hat{p}_z$ kommuterer med hverandre.
Da kan en partikkel ha skarp $\vec{p}$.
Og da er det en fri partikkel, som beskrives av plan bølge

$$\psi(\vec{r}) = \exp(i\vec{p}\cdot\vec{r}/\hbar),$$

som er egenfunksjon til både $\hat{p}_x$, $\hat{p}_y$ og $\hat{p}_z$.

Symmetri og paritet [PCH 4.2; IØ 4.2]

Paritetsoperatoren $\hat{P}$ speiler en funksjon gjennom origo:

$$\hat{P}\,\Psi(\vec{r}) = \Psi(-\vec{r})$$

Egenfunk. til $\hat{P}$ må oppfylle $\hat{P}\,\Psi(\vec{r}) = p\,\Psi(\vec{r})$ med p = konstant. To muligheter:

Like paritet: $\Psi(-\vec{r}) = \Psi(\vec{r}) \Rightarrow p = +1$

Odde —"— : $\Psi(-\vec{r}) = -\Psi(\vec{r}) \Rightarrow p = -1$

Speiling gjennom origo innebærer:

1D: $x \to -x$

2D: $x, y \to -x, -y$ evt $r, \varphi \to r, \varphi + \pi$

3D: $x, y, z \to -x, -y, -z$

$r, \theta, \varphi \to r, \pi - \theta, \varphi + \pi$ (kulekoord)

$\rho, \varphi, z \to \rho, \varphi + \pi, -z$ (sylinderkoord)

Eks: Isotrop $V(r)$ i 2D

$$\hat{P}\,\Psi_m(r,\varphi) = \Psi_m(r, \varphi+\pi) = R(r)\, e^{im(\varphi+\pi)}$$
$$= (-1)^m\, \Psi_m(r,\varphi)$$

$\Rightarrow p = (-1)^m$, dvs like paritet for $m = 0, \pm 2, \ldots$ og odde paritet for $m = \pm 1, \pm 3, \ldots$

Eks 2: Isotrop harmonisk oscillator i 2D

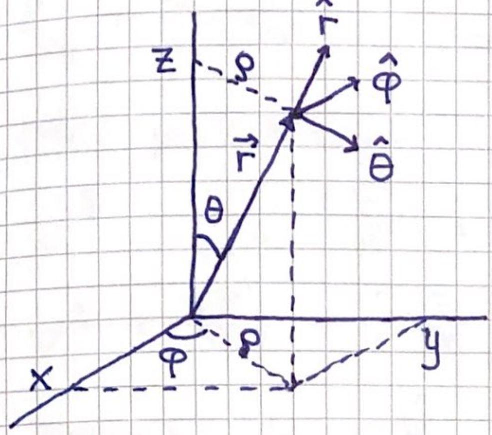
$$\hat{P}\,\Psi_{n_x n_y}(x,y) = \Psi_{n_x n_y}(-x,-y) = (-1)^{n_x}(-1)^{n_y}\,\Psi_{n_x n_y}(x,y)$$

$$\Rightarrow p = (-1)^{n_x + n_y} \quad ; \quad n_x + n_y = 0, 1, 2, \ldots$$

Merk: Må lage lin. komb. av minst to $\Psi_{n_x n_y}(x,y)$ for å oppnå egenfunksjoner til $\hat{L}_z$.

Dreieimpuls i 3D [PCH 5.4 ; DJG 4.3 ; IØ 5.2]

Vi trenger kulekoord. (og kartesiske koord.) :



$$z = r\cos\theta, \quad \rho = r\sin\theta$$

$$x = \rho\cos\varphi, \quad y = \rho\sin\varphi$$

$$\hat{r}\times\hat{\theta} = \hat{\varphi}, \quad \hat{\varphi}\times\hat{r} = \hat{\theta}$$

$$\hat{\theta}\times\hat{\varphi} = \hat{r}$$

$$d\vec{s} = \hat{r}\,dr + \hat{\theta}\,r\,d\theta + \hat{\varphi}\,\rho\,d\varphi$$

$$\hat{\vec{L}} = \vec{r}\times\hat{\vec{p}} = \frac{\hbar}{i}\vec{r}\times\nabla = \frac{\hbar}{i} r\hat{r}\times\nabla$$

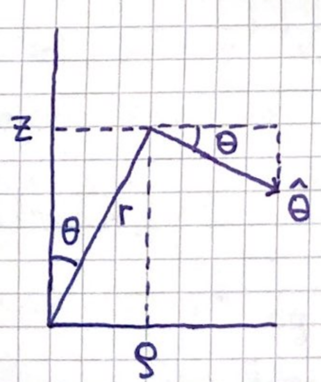
∇ i kulekoord :

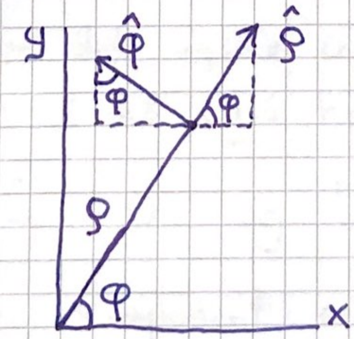
$$df = \frac{\partial f}{\partial r}dr + \frac{\partial f}{\partial\theta}d\theta + \frac{\partial f}{\partial\varphi}d\varphi = \nabla f\cdot d\vec{s}$$

$$= (\nabla f)_r\,dr + (\nabla f)_\theta\,r\,d\theta + (\nabla f)_\varphi\,\rho\,d\varphi \qquad (\rho = r\sin\theta)$$

$$\Rightarrow \nabla = \hat{r}\frac{\partial}{\partial r} + \hat{\theta}\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial\theta} + \hat{\varphi}\frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\varphi}$$

$$\Rightarrow \hat{\vec{L}} = \frac{\hbar}{i}\left(\hat{\varphi}\frac{\partial}{\partial\theta} - \hat{\theta}\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\varphi}\right) \qquad [\hat{L}_r = 0, \text{ selvsagt.}]$$





$$\hat{\varphi} = -\hat{x}\sin\varphi + \hat{y}\cos\varphi$$

$$\hat{\theta} = \hat{\rho}\cos\theta - \hat{z}\sin\theta$$

$$\hat{\rho} = \hat{x}\cos\varphi + \hat{y}\sin\theta$$

Vi setter inn for $\hat{\varphi}$ og $\hat{\theta}$ i $\hat{\vec{L}}$ og får :

$$\hat{L}_x = \frac{\hbar}{i}\left(-\sin\varphi \frac{\partial}{\partial\theta} - \cos\varphi \frac{\cos\theta}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\varphi}\right)$$

$$\hat{L}_y = \frac{\hbar}{i}\left(\cos\varphi \frac{\partial}{\partial\theta} - \sin\varphi \frac{\cos\theta}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\varphi}\right)$$

$$\hat{L}_z = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial\varphi} \qquad \text{(som i 2D, selvsagt)}$$

Med produktregel for derivasjon gir dette:

$$\hat{\vec{L}}^2 = -\hbar^2\left(\frac{\partial^2}{\partial\theta^2} + \cot\theta\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right)$$

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{r^2\hbar^2}\hat{\vec{L}}^2$$

Dermed: $\hat{H} = \hat{K}_r + \hat{K}_L + V$

med

$$\hat{K}_r = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}\right) \qquad \text{[radiell bevegelse]}$$

$$\hat{K}_L = \frac{1}{2\mu r^2}\hat{\vec{L}}^2 \qquad \text{[angulær — " —]}$$

<u>Anta isotropt potensial $V(r)$.</u> Da ser vi at

$$[\hat{H}, \hat{L}_z] = 0, \quad [\hat{H}, \hat{\vec{L}}^2] = 0, \quad [\hat{\vec{L}}^2, \hat{L}_z] = 0$$

Dvs, E, L^2 og L_z er kompatible størrelser som kan ha skarpe verdier samtidig. Og vi kan finne felles egenfunksjoner for $\hat{H}$, $\hat{\vec{L}}^2$ og $\hat{L}_z$.

Med isotrop V er det fysisk ingenting spesielt med z-aksen, så vi må også ha

$$[\hat{H}, \hat{L}_x] = 0, \quad [\hat{H}, \hat{L}_y] = 0 \quad \text{og} \quad [\hat{\vec{L}}^2, \hat{L}_x] = 0, \quad [\hat{\vec{L}}^2, \hat{L}_y] = 0$$

Dvs, E, L^2 og <u>en</u> komponent av $\vec{L}$ kan ha skarpe verdier samtidig.

Men hele $\vec{L}$ kan ikke være skarp (unntak: $L=0$) fordi $\hat{L}_x$, $\hat{L}_y$ og $\hat{L}_z$ ikke kommuterer innbyrdes:

$$[\hat{L}_y, \hat{L}_z] f(\theta,\varphi) = -\hbar^2 \left[\cos\varphi \frac{\partial}{\partial\theta} - \sin\varphi \cot\theta \frac{\partial}{\partial\varphi}, \frac{\partial}{\partial\varphi}\right] f(\theta,\varphi)$$

$$= +\hbar^2 \left[-\sin\varphi \frac{\partial}{\partial\theta} - \cos\varphi \cot\theta \frac{\partial}{\partial\varphi}\right] f(\theta,\varphi) = i\hbar \hat{L}_x f(\theta,\varphi)$$

Dvs: $[\hat{L}_y, \hat{L}_z] = i\hbar \hat{L}_x$ og syklisk ombytte gir

$$[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar \hat{L}_z \quad , \quad [\hat{L}_z, \hat{L}_x] = i\hbar \hat{L}_y$$

Dvs: Bare <u>en</u> komponent av $\vec{L}$ kan være skarp.

Ettersom $\hat{H}$, $\hat{\vec{L}}^2$ og $\hat{L}_z$ har felles egenfunksjoner, prøver vi produktløsninger

$$\psi(r,\theta,\varphi) = R(r)\cdot\Theta(\theta)\cdot\Phi(\varphi)$$

slik at $\Phi(\varphi) = e^{im\varphi}$; $m = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots$

er egenfunk. til $\hat{L}_z$ med egenv. $L_z = m\hbar$.

$\hat{\vec{L}}^2$ avhenger av θ og φ (ikke av r), så egenverdilign. for $\vec{L}^2$ blir

$$\hat{\vec{L}}^2\, Y(\theta,\varphi) = L^2\, Y(\theta,\varphi)$$

med

$$Y(\theta,\varphi) = \Theta(\theta)\cdot\Phi(\varphi) = \Theta(\theta)\cdot e^{im\varphi}$$

Siden $[L] = [\hbar]$, setter vi

$$L^2 = \hbar^2 \cdot \ell(\ell+1)$$

der ℓ er en dim.løs konstant.

Innsetting gir nå en lign. for $\Theta(\theta)$, for gitt m:

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

Skifter variabel: $x = \cos\theta$

$\sin\theta = \sqrt{1-x^2}$; $dx/d\theta = -\sin\theta = -\sqrt{1-x^2}$

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

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

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

<u>$m = 0$:</u>

Gir Legendres diff. ligning

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

Løses med potensrekke

$$\Theta(x) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n x^n$$

som gir rekursjonsformelen $\dfrac{a_{n+2}}{a_n} = \dfrac{n(n+1)-\ell(\ell+1)}{(n+1)(n+2)}$.

Når n blir stor, er

$$\frac{a_{n+2}}{a_n} \approx \frac{n}{n+2}, \quad \text{dvs} \quad \Theta(x) \approx \sum_n \frac{1}{n} x^n$$

som divergerer for $x=1$ $(\theta=0)$ hvis rekka ikke bryter av. Dvs, akseptabel løsning bare hvis $\ell = n$, dvs $\ell = 0, 1, 2, \ldots\ldots$ Løsningene er Legendrepolynomene $P_\ell(x)$: $P_0(x) = 1$, $P_1(x) = x$, $P_2(x) = \frac{1}{2}(3x^2-1), \ldots$

Rodrigues' formel: $P_\ell(x) = \dfrac{1}{2^\ell \cdot \ell!}\dfrac{d^\ell}{dx^\ell}(x^2-1)^\ell$

<u>$m \neq 0$:</u>

Mer "kronglete"; se s. 44-45 i Tillegg 5 for detaljer.
Siden lign. inneholder m^2, får vi samme løsning for m og $-m$; de assosierte Legendrefunksjonene $P_\ell^m(x)$, som kan genereres fra $P_\ell(x)$:

$$P_\ell^m(x) = (1-x^2)^{m/2} \frac{d^m}{dx^m} P_\ell(x)$$

For partikkel i isotrop $V(r)$ er både dreieimpulsen $L = |\vec{L}|$ og komponentene kvantisert:

$$L = \sqrt{\ell(\ell+1)}\,\hbar \quad ; \quad \ell = 0, 1, 2, \ldots$$

$$L_z = m\hbar \quad ; \quad m = 0, \pm 1, \ldots, \pm \ell$$

Må selvsagt ha $|L_z| \leq |\vec{L}|$; dermed $m \leq \ell$.

Egenfunksjonene til $\hat{L}_z$ og $\hat{\vec{L}}^2$ kalles sfæriske harmoniske, evt. kuleflatefunksjoner:

$$Y_{\ell m}(\theta, \varphi) = \Theta_{\ell m}(\theta) \cdot e^{im\varphi}$$

med

$$\Theta_{\ell m}(\theta) = \begin{cases} P_\ell(\cos\theta) & ; \quad m = 0 \\ P_\ell^m(\cos\theta) & ; \quad m \neq 0 \end{cases}$$

Normering:

$$\iint |Y_{\ell m}|^2 \, d\Omega = \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} |Y_{\ell m}|^2 \sin\theta \, d\theta \, d\varphi = 1$$

Ortogonalitet:

$$\iint Y_{\ell m}^* \, Y_{\ell' m'} \, d\Omega = \delta_{\ell\ell'} \, \delta_{mm'}$$

Paritet:

Speiling gjennom origo

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

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

$\Rightarrow$ For $m = 0$: $\quad Y_{\ell 0} = P_\ell(\cos\theta) \quad \Rightarrow \quad p = (-1)^\ell$

For $m \neq 0$: $\quad Y_{\ell m} = P_\ell^m(\cos\theta) \cdot e^{im\varphi}$

Siden $P_\ell^m(x) = (1-x^2)^{m/2} \, (d^m/dx^m) \, P_\ell(x)$, $\quad [x = \cos\theta]$

blir $p = (-1)^{\ell - m} \cdot (-1)^m = (-1)^\ell$

Dermed, for alle $Y_{\ell m}$: $\quad \hat{P} \, Y_{\ell m} = (-1)^\ell \, Y_{\ell m}$

Terminologi (fra spektroskopi på 1800-tallet):

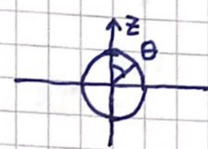
ℓ-verdi	0	1	2	3	4	5
bokstavangivelse	s	p	d	f	g	h

(s = sharp, p = principal, d = diffuse,
f = fundamental, g, h = alfabetisk etter f)

Polardiagram: Kurve der avstanden fra origo angir verdien av $|Y_{\ell m}|^2(\theta)$, alternativt $|Y_{\ell m}|(\theta)$.

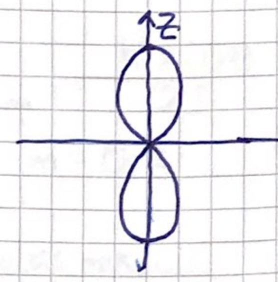
(Husk: $|Y_{\ell m}|$ avhenger ikke av φ.)

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

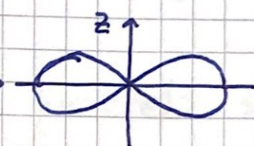


$$Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{z}{r} = p_z$$

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



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

$\Rightarrow$ 

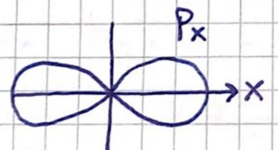
$|Y_{1\pm 1}|^2$

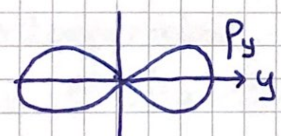
$$\Rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}}\left(Y_{1-1} - Y_{11}\right) = \sqrt{\frac{3}{16\pi}} \sin\theta \left(e^{-i\varphi} + e^{i\varphi}\right)$$

$$= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin\theta \cos\varphi = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{x}{r} = p_x$$

$$+\frac{i}{\sqrt{2}}\left(Y_{1-1} + Y_{11}\right) = \sqrt{\frac{3}{16\pi}} \sin\theta \left(\frac{-1}{i}\right)\left(e^{-i\varphi} - e^{i\varphi}\right)$$

$$= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin\theta \sin\varphi = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{y}{r} = p_y$$

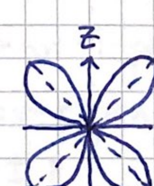




d-funksjoner, $\ell = 2$:

$$Y_{20} = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} \left(3\cos^2\theta - 1\right)$$

$$Y_{2\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin\theta \cos\theta \, e^{\pm i\varphi}$$

$\Rightarrow$ 

$$Y_{2\pm 2} = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2\theta \, e^{\pm 2i\varphi}$$

Kvantisert rotasjonsenergi [PCH 5.5; DJG Prob 4.24; IØ 5.3]

Beskriver molekyler som stive legemer med treghetsmoment I:

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

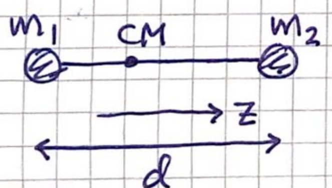
Kvantisering: $\hat{K} = \frac{1}{2I} \hat{\vec{L}}^2$

Egenverdiligning: $\hat{K} Y_{\ell m} = K_\ell Y_{\ell m} = \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2I} Y_{\ell m}$

med $\ell = 0, 1, 2, \ldots$ og $m = 0, \pm 1, \ldots, \pm \ell$

Degenerasjonsgrad: $g_\ell = 2\ell + 1$ for rotasjonsnivå ℓ

Eks: Toatomige molekyler (og generelt symmetriske lineære molekyler)



$$I = I_{CM} = I_x = I_y = \mu \cdot d^2 \quad \left(\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}\right)$$

$$I_z = 0$$

Her er $\mu \gtrsim \frac{1}{2} u$ og $d \gtrsim 1\,Å$, slik at $\frac{\hbar^2}{I} \lesssim 8\,\text{meV}$ for alle toatomige molekyler, dvs betydelig mindre enn $k_B T$ ved romtemperatur, ca 25 meV.

De to kvadratiske frihetsgradene, $\frac{1}{2} I \omega_x^2$ og $\frac{1}{2} I \omega_y^2$, bidrar dermed med $2 \cdot \frac{1}{2} k_B$ til C_V pr molekyl.

<u>Utvalgsregel</u> ved absorpsjon og emisjon av foton:

Pga at fotonet har spinn $\pm \hbar$ (spinn-1-partikkel), kan molekylet gjennomgå en strålingsovergang (dvs abs/em av foton) som gir $\Delta \ell = \pm 1$.

Energibevarelse gir da (her: emisjon)

$$h\nu = K_\ell - K_{\ell-1} = \hbar^2 \ell / I$$