Kompatible størrelser

[PCH 4.1 ; DJG 3.5 ; IØ 4.1]

To kompatible størrelser A og B kan ha skarpe verdier samtidig, dvs $\Delta A = 0$ og $\Delta B = 0$. Da kommuterer $\hat{A}$ og $\hat{B}$, dvs $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$.

Når $\Delta A = 0$ og $\Delta B = 0$, er partikkelen i en stasjonær tilstand Ψ som er egenfunksjon til både $\hat{A}$ og $\hat{B}$,

$$\hat{A}\Psi = A\Psi \quad \text{og} \quad \hat{B}\Psi = B\Psi$$

Vi kan altså finne felles egenfunksjoner for operatorer $\hat{A}$ og $\hat{B}$ som kommuterer.

Eks: Med isotrop $V(r)$ i to dimensjoner fant vi felles egenfunksjoner

$$\Psi(r,\varphi) = R(r)\, e^{im\varphi}$$

for $\hat{H}$ og $\hat{L}_z$. I polarkoordinater er

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

$$\hat{L}_z = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial \varphi}$$

så vi ser at $[\hat{H}, \hat{L}_z] = 0$.

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

Symmetri og paritet

[PCH 4.2 ; IØ 4.2]

Paritetsoperatoren $\hat{P}$ speiler funksjonen gjennom origo:

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

Egenfunksjoner til $\hat{P}$ må oppfylle $\hat{P}\psi(\vec{r}) = p\,\psi(\vec{r})$ med p = konstant.

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

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

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

$$\psi_m(-\vec{r}) = \psi_m(r, \varphi + \pi) = R(r)\, e^{im(\varphi+\pi)}$$

$$= \psi_m(r,\varphi) \cdot e^{im\pi}$$

$$= \psi_m(\vec{r}) \cdot (-1)^m$$

$\Rightarrow$ Like paritet for partalls m,
odde —"— oddetalls m

$$\Rightarrow \hat{P}\psi_m = (-1)^m \psi_m$$

Speiling gjennom origo i ulike koordinatsystem:

1D : $x \rightarrow -x$

2D: $\quad x, y \to -x, -y$

$\quad\quad r, \varphi \to r, \varphi + \pi$

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

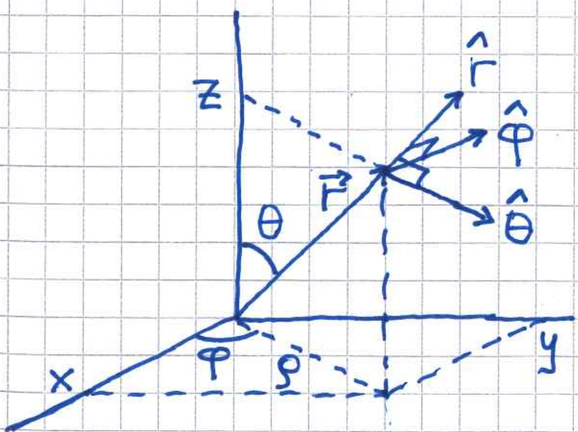
$\quad\quad r, \theta, \varphi \to r, \pi - \theta, \varphi + \pi$ (kulekoord.)

$\quad\quad \varrho, \varphi, z \to \varrho, \varphi + \pi, -z$ (sylinderkoord.)

Dreieimpuls i 3 dimensjoner

[PCH 5.4 ; DJG 4.3 ; IØ 5.2]

Med fokus på isotrope potensialer $V(r)$, og etterhvert spesielt på Coulombpotensialet, er det naturlig å benytte kulekoordinater.



$$\vec{r} = r\,\hat{r}$$

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

$$\varrho = r\sin\theta$$

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

Grunnlaget for å finne uttrykk for komponenter av $\hat{\vec{L}} = \vec{r} \times \hat{\vec{p}} = \vec{r} \times \frac{\hbar}{i}\nabla$ og operatoren $\hat{\vec{L}}^2$ (og dermed for absoluttverdien av $\vec{L}$) er

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

Uttrykket for ∇ i kulekoordinater utledes trolig enklest ved at df kan skrives som

$$df = \frac{\partial f}{\partial r}\,dr + \frac{\partial f}{\partial \theta}\,d\theta + \frac{\partial f}{\partial \varphi}\,d\varphi$$

og som

$$df = \nabla f \cdot d\vec{s} = (\nabla f)_r\,dr + (\nabla f)_\theta\, r\,d\theta + (\nabla f)_\varphi\, r\sin\theta\,d\varphi$$

når $f = f(r,\theta,\varphi)$. Sammenligning ledd for ledd gir nå

$$(\nabla f)_r = \frac{\partial f}{\partial r}, \quad (\nabla f)_\theta = \frac{1}{r}\frac{\partial f}{\partial \theta}, \quad (\nabla f)_\varphi = \frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial f}{\partial \varphi}$$

Dermed:

$$\hat{\vec{L}} = \frac{\hbar}{i}\, r\hat{r} \times \left(\hat{r}\frac{\partial}{\partial r} + \hat{\theta}\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial \theta} + \hat{\varphi}\frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial \varphi}\right)$$

$$= \frac{\hbar}{i}\left(\hat{\varphi}\frac{\partial}{\partial \theta} - \hat{\theta}\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial \varphi}\right)$$

Fra figuren s. 110 ser vi:

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

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

$$= (\hat{x}\cos\varphi + \hat{y}\sin\varphi)\cos\theta - \hat{z}\sin\theta$$

Innsetting i uttrykket for $\hat{\vec{L}}$ gir

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

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

$$\hat{L}_z = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial \varphi} \qquad \text{(som vi visste allerede)}$$

(Kan evt. skrive $\frac{\cos\theta}{\sin\theta} = \frac{1}{\tan\theta} = \cot\theta$)

Som på s. 105, husk produktregel for derivasjon ved utregning av $\hat{\vec{L}}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2$. Resultat:

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

Samme påminnelse gjelder for ∇^2. Resultat:

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2}\left(\frac{\partial^2}{\partial\theta^2} + \cot\theta \frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} \right)$$

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

Da kan $\hat{H}$ skrives på formen

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

med

$$\hat{K}_r = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r} \right)$$ = operator for kinetisk energi knyttet til bevegelse radielt

$$\hat{K}_L = \frac{1}{2\mu r^2}\hat{\vec{L}}^2$$ = operator for kinetisk energi knyttet til bevegelse angulært

Med isotrop $V(r)$ <u>ser</u> vi nå at $\hat{H}$, $\hat{\vec{L}}^2$ og $\hat{L}_z$ kommuterer innbyrdes, dvs

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

Dermed, siden det fysisk ikke er noe "spesielt" med z-aksen når $V(r)$ er kulesymmetrisk, <u>må</u> vi også ha

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

(Se eventuelt notater fra 2019 og tidligere for detaljer.)

I lys av det vi fastslo på s. 108, om kompatible størrelser, kan vi nå konkludere med følgende:

Med isotrop $V(r)$ kan E, L^2 og <u>en</u> komponent av $\vec{L}$, f.eks. L_z, ha skarpe verdier samtidig. Da kan vi finne felles egenfunksjoner for $\hat{H}$, $\hat{\vec{L}}^2$ og $\hat{L}_z$.

Her kan L_z byttes ut med L_x eller L_y.

Men: <u>Bare en</u> komponent av $\vec{L}$ kan være skarp om gangen, fordi $\hat{L}_x$, $\hat{L}_y$ og $\hat{L}_z$ <u>ikke</u> kommuterer innbyrdes!

F.eks: $[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = \left(\frac{\hbar}{i}\right)^2 \left[y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y},\ z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z}\right]$

Her kommuterer $y\partial/\partial z$ med $x\partial/\partial z$, og $z\partial/\partial y$ med $z\partial/\partial x$, men ikke de to andre leddene:

$$\left[y\frac{\partial}{\partial z}, z\frac{\partial}{\partial x}\right]f = y\frac{\partial}{\partial z}\left(z\frac{\partial f}{\partial x}\right) - z\frac{\partial}{\partial x}\left(y\frac{\partial f}{\partial z}\right) = y\frac{\partial f}{\partial x}$$

$$\left[z\frac{\partial}{\partial y}, x\frac{\partial}{\partial z}\right]f = z\frac{\partial}{\partial y}\left(x\frac{\partial f}{\partial z}\right) - x\frac{\partial}{\partial z}\left(z\frac{\partial f}{\partial y}\right) = -x\frac{\partial f}{\partial y}$$

$$\Rightarrow [\hat{L}_x, \hat{L}_y] = -\hbar^2\left(y\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial y}\right) = +\hbar^2 \hat{L}_z/(\hbar/i) = i\hbar\hat{L}_z$$

Da må vi tilsvarende ha: $[\hat{L}_y, \hat{L}_z] = i\hbar\hat{L}_x$; $[\hat{L}_z, \hat{L}_x] = i\hbar\hat{L}_y$

Konklusjon: <u>$\vec{L}$ kan ikke være skarp!</u> (Unntak: $L=0$)

Men: Hvis f.eks. L^2 og L_z begge er skarpe, er selvsagt differansen

$$L^2 - L_z^2 = L_x^2 + L_y^2$$

også skarp.

Egenfunksjoner og egenverdier til $\hat{\vec{L}}^2$:

Fra før: $\hat{L}_z \Phi = L_z \Phi$

$$\Phi(\varphi) = e^{im\varphi}, \quad L_z = m\hbar, \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots$$

Produktløsninger

$$Y(\theta, \varphi) = \Theta(\theta) \cdot \Phi(\varphi)$$

er nå egenfunksjoner til $\hat{L}_z$ og $\hat{\vec{L}}^2$:

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

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

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

Vi skriver egenverdiligningen

$$\hat{\vec{L}}^2 Y = L^2 Y$$

med

$$L^2 = \hbar^2 \ell(\ell+1) \quad ; \quad \ell = \text{konstant}$$

Da blir ligningen for Θ, med gitt verdi for m:

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

Med variabelskifte $x = \cos\theta$:

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

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

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

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

$m=0$ gir Legendres diff. ligning

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

som løses med potensrekke

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

og gir
$$\frac{a_{n+2}}{a_n} = \frac{n(n+1) - \ell(\ell+1)}{(n+1)(n+2)}$$

Når n blir stor:

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

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

som divergerer for $x=1$ (dvs $\theta=0$) med mindre rekka bryter av. Det skjer hvis $\ell = n$, dvs

$$\boxed{\ell = 0, 1, 2, \ldots}$$

Løsningene kalles Legendrepolynomer $P_\ell(x)$:

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

Kan genereres med f.eks. Rodrigues' formel:

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

$m \neq 0$ gir samme ligning for m og $-m$, så det er nok å se på $m > 0$. Detaljene er beskrevet på s. 44-45 i Tillegg 5 (IØ). Fysisk akseptable løsninger er assosierte Legendrefunksjoner $P_\ell^m(x)$, 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 en partikkel i et isotropt potensial $V(r)$ er altså dreieimpulsen kvantisert:

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

Komponentene av $\vec{L}$ er også kvantisert:

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

Vi må selvsagt ha $|L_z| \leq |\vec{L}|$, derfor $|m| \leq \ell$.

Egenfunksjonene $Y_{\ell m}(\theta, \varphi)$ til $\hat{L}_z$ og $\hat{\vec{L}}^2$ kalles sfæriske harmoniske eller kuleflatefunksjoner:

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

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

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 :

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

Paritet :

Speiling gjennom origo (rominversjon) innebærer at

$$\theta, \varphi \longrightarrow \pi - \theta, \ \varphi + \pi$$

dvs

$$\cos\theta \longrightarrow \cos(\pi - \theta) = -\cos\theta$$
$$e^{im\varphi} \longrightarrow (-1)^m \, e^{im\varphi}$$

Da har $P_\ell(\cos\theta)$ like paritet for ~~[illegible]~~ ℓ = partall og odde paritet for ℓ = oddetall; relevant for $m=0$.
Videre har $P_\ell^m(\cos\theta)$ like paritet for $\ell - m$ = partall og odde paritet for $\ell - m$ = oddetall; relevant for $m \neq 0$.

⇒ Total paritet for $Y_{\ell m}$ blir ~~[illegible]~~ $(-1)^{\ell - m + m} = (-1)^\ell$, dvs

$$\boxed{\hat{P} \, Y_{\ell m} = (-1)^\ell \, Y_{\ell m}}$$

Terminologi :

ℓ	0	1	2	3	4	5	...
"navn"	s	p	d	f	g	h	...

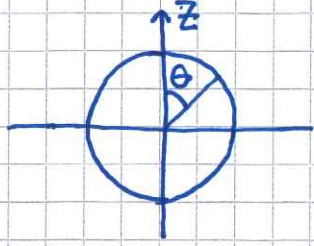
Stammer fra spektroskopi på 1800-tallet :
s = sharp, p = principal, d = diffuse, f = fundamental
(g, h etc : alfabetisk)

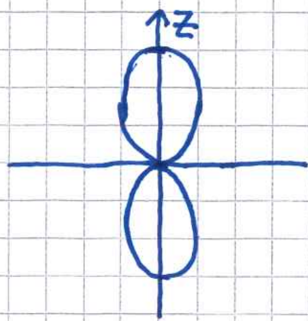
Grafisk framstilling:

Et polardiagram oppnås ved å tegne en kurve i en avstand fra origo som angir $|Y_{\ell m}|^2(\theta)$ eller $|Y_{\ell m}|(\theta)$. (Husk at $|Y_{\ell m}|$ er uavh. av φ.)

Noen eksempler:

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

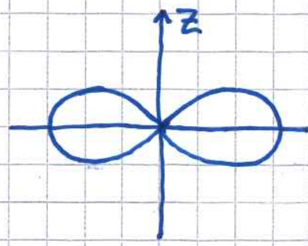




$$Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta\,, \quad |Y_{10}|^2 = \frac{3}{4\pi}\cos^2\theta$$

$$= \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\,\frac{z}{r} = p_z \quad (\text{evt } Y_{p_z})$$

$$Y_{1,\pm1} = \mp\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta\, e^{\pm i\varphi}$$

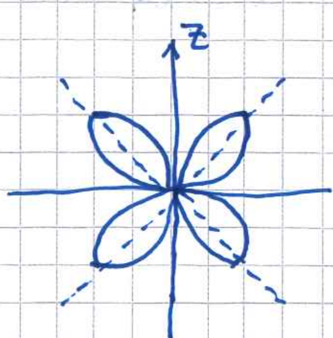


$$|Y_{1,\pm1}|^2 = \frac{3}{8\pi}\sin^2\theta$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}}\left(Y_{1,-1} - Y_{11}\right) = \sqrt{\frac{3}{16\pi}}\sin\theta\left(e^{-i\varphi} + e^{i\varphi}\right) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\sin\theta\cos\varphi$$

$$= \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\,\frac{x}{r} = p_x \quad (\text{evt } Y_{p_x})$$

$$Y_{2,\pm1} = \mp\sqrt{\frac{15}{8\pi}}\sin\theta\cos\theta\, e^{\pm i\varphi}$$



$$|Y_{2,\pm1}|^2 = \frac{15}{8\pi}\left(\frac{1}{2}\sin 2\theta\right)^2$$

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

$$Y_{2,\pm2} = \sqrt{\frac{15}{32\pi}}\sin^2\theta\, e^{\pm 2i\varphi}$$

Stiv rotator [PCH 5.5 ; DJG Prob. 4.24 ; IØ 5.3]

Stivt legeme med treghetsmoment I :

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

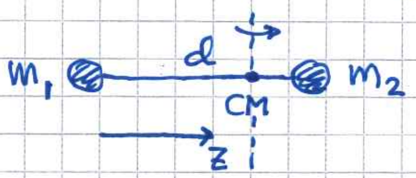
Kvantisering : $\hat{K} = \frac{1}{2I} \hat{\vec{L}}^2$

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

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

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

Eks: Toatomige molekyler



$I = I_{CM} = I_x = I_y = \mu d^2$; $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$

$(I_z = 0)$

Med $\mu \gtrsim \frac{1}{2} u$ og $d \gtrsim 1\,Å$ er $\frac{\hbar^2}{I} \leq 8\,\text{meV}$ for alle slike molekyler, dvs mye mindre enn $k_B T \approx 25\,\text{meV}$ ved romtemperatur. De to kvadratiske rotasjons-frihetsgradene $(\frac{1}{2} I \omega_x^2$ og $\frac{1}{2} I \omega_y^2)$ bidrar dermed tilsammen med $2 \cdot \frac{1}{2} k_B$ til C_V pr molekyl.

Absorpsjon og emisjon av et foton kan gi overgang mellom rotasjonsnivåer, med $\Delta \ell = \pm 1$ (pga dreieimpulsbevarelse ; fotonet har spinn $\pm \hbar$), en såkalt <u>utvalgsregel</u>. Energibevaring gir da:

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

ved overgang mellom rotasjonsnivåene ℓ og $\ell - 1$.

Ulike isotoper gir ulike verdier av I for samme type molekyl, og dermed absorpsjon og emisjon av fotoner med litt ulik bølgelengde.