

(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 ; $P_l^0(x) = P_l(x)$]

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

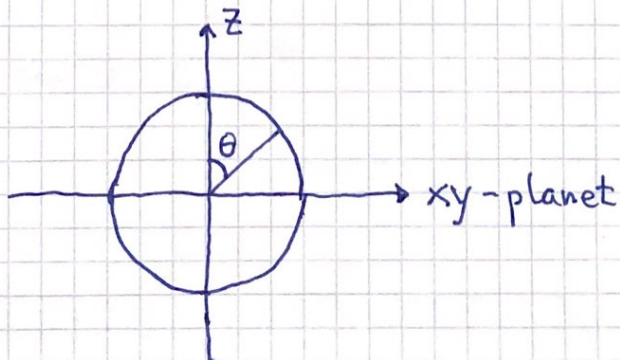
Terminologi:

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)

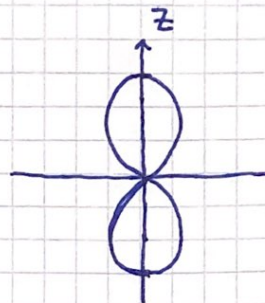
$$Y_{00} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \quad (\text{s-tilstand})$$



p-tilstander:

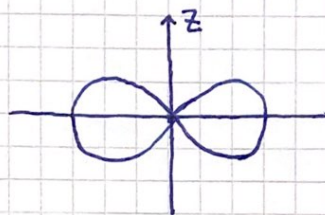
$$Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{z}{r} = P_z$$

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



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

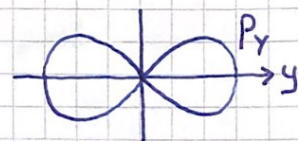
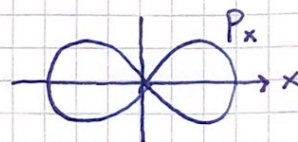
$$|Y_{1,\pm 1}|^2 = \frac{3}{8\pi} \sin^2 \theta$$



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

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

$$= \begin{Bmatrix} x/r \\ y/r \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} P_x \\ P_y \end{Bmatrix}$$



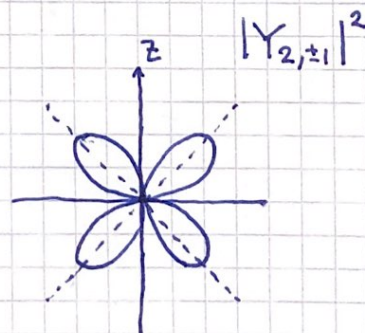
d-tilstander:

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

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

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

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



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 $\pm \hbar$)