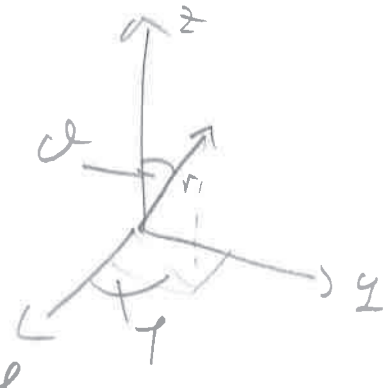
Plenum: Kugelflächenfunktionen

Erinnerung

$$Y_{lm}(\vartheta,\varphi) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}\,\frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}}\,(-1)^{\frac{m+|m|}{2}}\,P_{l|m|}(\cos\vartheta)\,e^{im\varphi}$$

$$= \langle \vartheta,\varphi \,|\, l,m\rangle$$



Eigenfunktionen von L^2, L_z:

$$L^2|l,m\rangle = \hbar^2\, l(l+1)\,|l,m\rangle$$

$$L_z|l,m\rangle = \hbar m\,|l,m\rangle \quad , |m|\le l$$

Klassisches Teilchen der Masse m_0 auf einer Kugel

$|\underline{R}| = r$

Drehimpuls: $\underline{L} = \underline{R}\times\underline{P}$ $\qquad \underline{R}\perp\underline{P}$

$\hookrightarrow L = r\cdot p = m_0 v r \qquad |\underline{P}| = p$

Kinetische Energie $E = \frac{1}{2} m_0 v^2$

$$= \frac{L^2}{2 m_0 r^2} = \frac{L^2}{2I} \qquad I \text{ Trägheitsmoment}$$

Kanonische Quantisierung $\quad r \to R,\ p \to P \qquad$ variable $\to$ operator: $L \to L$

Hamiltonian

$$H_0 = \frac{L^2}{2I}$$

$\mu = \frac{e}{2m_e}$ gyromagnetische Konstante $\qquad$ Magnetfeld

$$H = H_0 + \mu B L_z$$

Betrachte die Wellenfunktion

$$\Psi(t=0,\vec{r}) = A\left[\sqrt{\frac{15}{64\pi}}\,\frac{x^2-y^2}{r^2} + \sqrt{\frac{3}{64\pi}}\,\frac{x+iy}{r}\right], \quad x^2+y^2+z^2=r^2 \text{ fixiert.}$$

① Wie lautet Ψ in Kugelkoordinaten?
(Kann man Ψ in Kugelflächenfunktionen angeben?)
Berechne die Normierungskonstante A!

② Wie entwickelt sich Ψ für $t>0$ für H_0 & H?
Was ist der Einfluss des Magnetfeldes B?

③ Was sind die Erwartungswerte von L_x und L_z im Zustand $\Psi(t)$?

$$Y_2^{\pm 2}(\vartheta,\varphi) = \frac{1}{4}\sqrt{\frac{15}{2\pi}}\,\sin^2\vartheta\, e^{\pm 2i\varphi}$$

$$Y_1^{\pm 1}(\vartheta,\varphi) = \mp\frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{2\pi}}\,\sin\vartheta\, e^{\pm i\varphi}$$

Zeitentwicklung

$$|\psi(t)\rangle = e^{-iHt/\hbar}\,|\psi(t=0)\rangle \qquad * \begin{cases} x = r\sin\vartheta\cos\varphi \\ y = r\sin\vartheta\sin\varphi \\ z = r\cos\vartheta \end{cases}$$

entwickle dazu $|\psi(0)\rangle$ in Eigenkets des Hamiltonian!

Hier $[H_{(0)}, L^2] = [H_{(0)}, L_z]\ (= [L^2, L_z]) = 0$

$\rightarrow \{H, L^2, L_z\}$ haben gemeinsames System von Eigenfunktionen

Wir kennen die Eigenfunktionen von L^2, L_z:

$$\langle \varphi, \vartheta | l, m\rangle = Y_l^m \quad \text{Kugelflächenfunktionen}$$

Entwickle $|\psi(0)\rangle$

$$|\psi(0)\rangle = \sum_l \sum_m c_{lm}\,|l,m\rangle$$

$$\rightarrow |\psi(t)\rangle = \sum_l \sum_m c_{lm}\, e^{-iE_{lm}t/\hbar}\,|l,m\rangle$$

Dazu mit $*$

$$\langle \vartheta, \varphi|\psi(0)\rangle = \psi(t=0, \vartheta, \varphi)$$

$$= A\Big[\sqrt{\tfrac{15}{8\pi}}\,\sin^2\vartheta\,\underbrace{(\cos^2\varphi - \sin^2\varphi)}_{\cos(2\varphi) = \mathrm{Re}\, e^{2i\varphi} = \frac{1}{2}(e^{2i\varphi} + e^{-2i\varphi})} + \sqrt{\tfrac{3}{8\pi}}\,\sin\vartheta\,\underbrace{(\cos\varphi + i\sin\varphi)}_{e^{i\varphi}}\Big]$$

$$= A\Big[\frac{1}{\sqrt{3}}\big(Y_2^2 + Y_2^{-2}\big) + \frac{1}{\sqrt{3}}\,Y_1^1\Big] = \frac{A}{\sqrt{3}}\Big[|2,2\rangle + |2,-2\rangle + |1,1\rangle\Big]$$

Die Wellenfunktionen $\langle \varphi, \vartheta | l, m \rangle$ bilden eine vollständige Basis des "Orbitalraums". Im allgemeinen:

$$Y_l^m(\vartheta, \varphi) \in \mathbb{C}$$

Man kann diese Basis aber derart transformieren, daß die neuen Basisfunktionen rein reel sind. Diese entsprechen den Orbitalen, wie sie oft in der Chemie verwandt werden

$l = 0 \quad \rightarrow \quad$ s-Orbital $\quad Y_0^0 = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} = \text{const}$

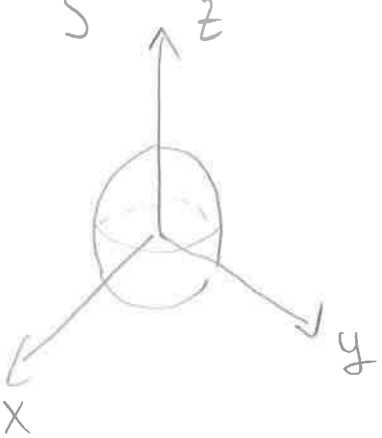
$l = 1 \quad \#3 \quad p_x, p_y, p_z \quad$ (siehe Übung)

$l = 2 \quad \#5 \quad d_{z^2} \quad d_{xz} \quad d_{yz} \quad d_{xy} \quad d_{x^2-y^2}$

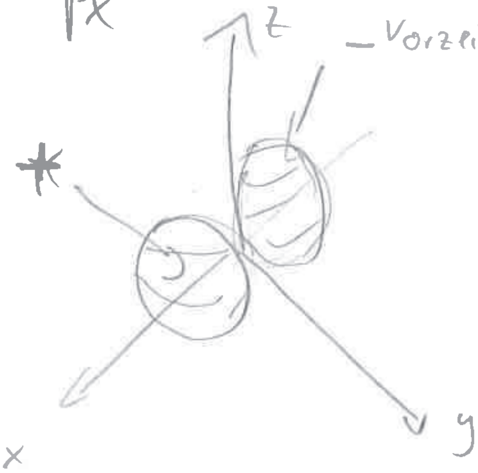
$$\downarrow$$

$$\frac{x^2-y^2}{r^2} \sim \left(Y_2^2 + Y_2^{-2}\right)$$

S



Px



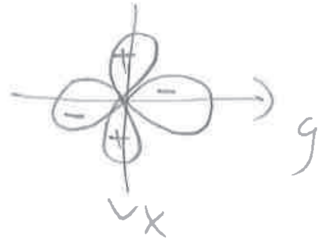
– Vorzeichen der Wellenfunktion

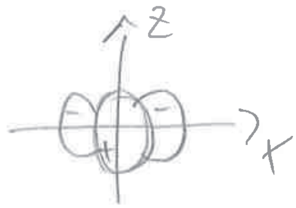
$p_y: \; x \rightarrow y$
$\quad\;\; y \rightarrow x$

$p_z: \; x \rightarrow z$
$\quad\;\; z \rightarrow x$

$d_{x^2-y^2}$

dazgl. top view





Normierung der Wellenfunktion

$$\langle \psi | \psi \rangle = \underbrace{\int d\Omega}_{\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} d\vartheta \sin\vartheta} |\psi(\vartheta,\varphi)|^2$$

fürchterliche Integrale! Benutze Orthonormalität der Y_ℓ^m!

(oder der $|\ell, m\rangle$)

$$\int d\Omega \, Y^*_{\ell' m'}(\vartheta,\varphi) \, Y_{\ell m}(\vartheta,\varphi) = \delta_{\ell\ell'} \delta_{mm'}$$

$$= \langle \ell' m' | \ell m \rangle$$

$$\langle \psi | \psi \rangle = \frac{|A|^2}{3} \left[\langle 2,2| + \langle 2,-2| + \langle 1,1| \right] \underbrace{\left[|2,2\rangle + |2,-2\rangle + |1\,1\rangle \right]}_{3}$$

$\curvearrowright A = 1$

$$|\psi(t=0)\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}\left[|2,2\rangle + |2,-2\rangle + |1,1\rangle\right]$$

Zeitentwicklung $\quad |\psi(t)\rangle = e^{-iHt/\hbar}|\psi(0)\rangle$

$$H|l,m\rangle = \left(\frac{L^2}{2I} + \mu B L_z\right)|l,m\rangle$$
$$= \left(\frac{\hbar^2}{2I} l(l+1) + \mu B \hbar m\right)|l,m\rangle$$

wir brauchen hier also $\quad E_2^{\pm 2} = \frac{\hbar^2}{2I}\cdot 6 \pm 2\mu B\hbar$

$$E_1^1 = \frac{\hbar^2}{I} + \mu B\hbar$$

$$\left[\; |\psi(t)\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}\left\{ e^{-i\frac{3\hbar}{I}t}\left(e^{-2i\mu Bt}|2,2\rangle + e^{+2i\mu Bt}|2,-2\rangle\right) + e^{-\frac{i\hbar}{I}t}e^{-i\mu Bt}|1,1\rangle\right\}\right.$$

$\underline{B=0}$

$$\rightarrow |\psi(t)\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}\left\{ e^{-\frac{3i\hbar}{I}t}\left(|2,2\rangle + |2,-2\rangle\right) + e^{-\frac{i\hbar}{I}t}|1,1\rangle\right\}$$

→ a) Entartung innerhalb des $l=2$ Multipletts

b) Weil $E_{lm} \overset{B=0}{=} E_l = \underbrace{\frac{l(l+1)}{2}}_{\text{ganze Zahl!}}\cdot E_1 \rightarrow e^{iE_lt}$ gleiche Periode Vl

$$\rightarrow |\psi(t+T)\rangle = |\psi(t)\rangle \quad , \quad T = 2\pi$$

$\underline{B \neq 0}$

Magnetfeld B hebt Entartung & Periodizität auf (Zeeman Effekt) $t>0$

Nutzbar in Resonanzspektroskopie, u.a. ...

Erwartungswerte von L_z, L_x

$\langle \psi(t) | L_z | \psi(t) \rangle$ $\qquad\qquad$ $L_z |l, m\rangle = m\hbar \, |l, m\rangle$

$= \langle \psi(t) | L_z \, e^{-iHt/\hbar} | \psi(t=0) \rangle$

$= \underbrace{\langle \psi(t) | e^{-iHt/\hbar}}_{\langle \psi(0)|} L_z | \psi(t=0) \rangle$

$= \langle \psi(0) | \frac{1}{\sqrt{3}} L_z \left[|2,2\rangle + |2,-2\rangle + |1,1\rangle \right]$

$= \langle \psi(0) | \frac{\hbar}{\sqrt{3}} \left[2\,|2,2\rangle - 2\,|2,-2\rangle + |1,1\rangle \right]$

$= \frac{\hbar}{3} \left[2 \langle 2,2|2,2\rangle - 2 \langle 2,-2|2,-2\rangle + \langle 1,1|1,1\rangle \right]$

$= \frac{\hbar}{3}$

Zustände in kubischer Darstellung (s, p, d) haben Erwartungswert $\langle L_z \rangle = 0$.

Wieso? $Y_l^m \sim e^{im\varphi}$:

Kubische Darstellung : $\sim Y_l^m \pm (Y_l^m)^*$

L_z Erzeuger der Drehung um z $\quad L_z = -i\hbar \frac{d}{d\varphi}$

$\rightarrow$ Drehung links $\quad$ Drehung rechts (oder umgekehrt)

$\langle L_x \rangle_\psi$

Benutze $L_x = \frac{1}{2}(L_+ + L_-)$

$L_\pm = L_x \pm i L_y$

$L_\pm |l,m\rangle = \hbar \underbrace{\sqrt{l(l+1) - m^2 \mp m}}_{c_{lm}} |l, m\pm 1\rangle$

$\langle \psi(t) | L_x | \psi(t) \rangle$

$= \frac{1}{2} \langle \psi(t) | L_+ + L_- | \psi(t) \rangle$

erniedrigt m: $m \to m-1$, aber $l = \text{const}$

kein Überlapp: $\langle 2, \underbrace{2-1}_{1} | 1, 1 \rangle = 0$

$= 0$