BÖLÜM 19

AÇISAL MOMENTUM

Açısal momentum için genel özdeğer eşitliklerini, doğrudan operatörleri kullanarak elde ettiğimiz için artık özdeğerlerle ilgili dalga fonksiyonları hakkında birşeyler öğrenmek istiyoruz. Küresel polar koordinatlara tekrar dönülecek olursa açısal momentum operatörlerinin aşağıdaki gibi verildiğini görürüz:

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

$$\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_Y^2 + \hat{L}_z^2 \quad \Rightarrow \hat{L}^2 = -\hbar^2\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right]$$

Bu terimler kullanılarak orijinal Schrödinger Denklemi rijit rotor için aşağıdaki gibi bulunmuştu:

$$\hat{H}Y_l^m = \frac{\hat{L}^2}{2I}Y_l^m = E_l Y_l^m$$
$$\Rightarrow \frac{-\hbar^2}{2I}\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right]Y_l^m(\theta,\phi) = E_l Y_l^m(\theta,\phi)$$

Burada l, $\hat{L}^2$ için kuantum sayısı ve m ise $\hat{L}_z$ için kuantum sayısıdır. $\hat{L}^2$ ve $\hat{L}_z$' nin özdeğerleri hakkında son bölümde neler öğrendiğimizi dikkate alarak nihayet

$$l = 0, \tfrac{1}{2}, 1, \tfrac{3}{2}, 2, \ldots \qquad m = -l, -l+1, \ldots, l$$

değerlerine ulaşırız. Şu durumda l' nin olası değerleri üzerinde ilave kısıtlamaların olduğu görülebilir ancak bunlar, kuantum sayıları için olası değerlerdir. Kuantum sayıları cinsinden aşağıda verilen özdeğer eşitlikleri yazılabilir:

$$\hat{L}^2 Y_l^m = L^2 Y_l^m = \hbar^2 l(l+1) Y_l^m$$
$$\hat{L}_z Y_l^m = \hbar m Y_l^m$$

Artık, rijit rotor için bu eşitlikleri karşılayan Y_l^m fonksiyonları, **Küresel Harmonikler** olarak adlandırılır. Küresel harmoniklerin, yukarıda verilen 2B diferansiyel denklemi çözmek suretiyle türetilmesi mümkündür. McQuarrie, türetme işleminde oldukça başarılı olup ekte bu türevin çözümlerine ilişkin notlar (aşağıda) verilmiştir. Sonucu;

$$Y_l^m(\theta,\phi) = A_{lm} P_l^{|m|}(\cos\theta) e^{im\phi}$$

şeklinde belirtmek mümkündür. Burada; A_{lm}, normalizasyon sabiti ve $P_l^{|m|}$(x), Asosiye Legendre Polinomu dur. İlk birkaç Asosiye Legendre Polinomu:

$$P_0^0(\cos\theta) = 1 \qquad P_1^0(\cos\theta) = \cos\theta$$
$$P_1^1(\cos\theta) = \sin\theta \qquad P_2^0(\cos\theta) = \tfrac{1}{2}\left(3\cos^2\theta - 1\right)$$
$$P_2^1(\cos\theta) = 3\cos\theta\sin\theta \qquad P_2^2(\cos\theta) = 3\sin^2\theta$$

Bu çözümler incelenmek suretiyle küresel harmoniklerin basitçe öğrenilecek önemli bazı özellikleri vardır:

- Dalga fonksiyonları, θ ' nin bir fonksiyonu ile ϕ ' nin bir fonksiyonunun çarpımı şeklinde çarpanlarına ayrılır.

$$Y_l^m(\theta,\phi) \propto f(\theta) g(\phi)$$

Bu sonuç, ayrılabilir Hamiltonyenler için bulunan sonuçla oldukça benzerdir. Ancak şaşırtıcı bir durum, Hamiltonyen ilk bakışta, ayrılabilir θ Hamiltonyeni ve ϕ Hamiltonyeni şeklinde görünmez:

$$\hat{H} = \frac{-\hbar^2}{2I}\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right] \neq \hat{H}_\theta + \hat{H}_\phi$$

Ancak fiziksel olarak, ayrılabilirlik θ ve ϕ boyunca harekette mantıklıdır: θ ve ϕ ' yı birleştirecek bir potansiyel uygulamadığımızdan parçacıklar, x ve y eksenlerinde ayrılabilir potansiyel bulunduğunda parçacıkların bu eksenler boyunca bağımsızca hareket etmesindeki gibi θ ve ϕ boyunca bağımsız olarak serbestçe hareket etmelidir. Yukarıda belirtilen θ - ϕ ters terimler, parçacıkların üzerinde hareket ettiği 2B yüzeyin eğriliğini yansıtır.

- Bu fonksiyonların, $\hat{L}_z$' nin özdurumları olduğunu ispatlamak kolaydır:

$$\hat{L}_z Y_l^m = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi} Y_l^m = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi} A_{lm} P_l^{|m|}\left(\cos\theta\right) e^{im\phi} = \hbar m A_{lm} P_l^{|m|}\left(\cos\theta\right) e^{im\phi} = \hbar m Y_l^m$$

  Bu fonksiyonlar, aynı zamanda $\hat{L}^2$' nin de özfonksiyonlarıdır. Belirli bir Y_l^m değeri için $\hat{L}^2 Y_l^m$ hesaplanarak (bazı matematiksel işlemlerden sonra) ve sonucun, $\hbar^2 l(l+1) Y_l^m$ olduğu doğrulanarak ispat yapılabilir.

- Burada nihayet, l ' nin neden yarım tamsayılı değerlerine izin verilmiyor, görebiliriz. ϕ ' nin x-y düzleminde, 0 ile 2π arasında değişen bir açı olduğunu hatırlayalım. $\phi \rightarrow \phi + 2\pi$' ye değiştiğinde $Y_l^m(\theta, \phi)$ ne olmalıdır? Elbette dalga fonksiyonu değeri, ϕ ' yi 2π kadar arttırdığımızdan, değişmemelidir. Şimdi bir tam daire etrafında hareket eden parçacığa bakalım. Böylece **tek değerlikli** olması gereken bir dalga fonksiyonu için aşağıdaki sonucu elde ederiz:

$$Y_l^m\left(\theta,\phi\right) = Y_l^m\left(\theta,\phi+2\pi\right)$$
$$\Rightarrow \cancel{A_{lm} P_l^{|m|}\left(\cos\theta\right)} e^{im\phi} = \cancel{A_{lm} P_l^{|m|}\left(\cos\theta\right)} e^{im(\phi+2\pi)}$$
$$\Rightarrow e^{im\phi} = e^{im(\phi+2\pi)}$$
$$\Rightarrow \cancel{e^{im\phi}} = \cancel{e^{im\phi}} e^{im2\pi}$$
$$\Rightarrow 1 = e^{im2\pi}$$

$\Rightarrow$ *m* = bir tamsayı

  Seçtiğimiz l değeri ne olursa olsun, *m* bir tamsayı olmalıdır. Ancak, *m* için minimum değer l olduğundan l de bir tamsayı olmalıdır. Bu süreklilik argümanı, rijit rotorda neden l' nin yarım tamsayı değerlerine izin verilmediğinin sebebidir.

- Küresel harmoniklerden, bazı ilgi çekici cebirsel özellikler bulunmaktadır: 1) Dalga fonksiyonunun ϕ kısmı, l' ye bağlı değildir. 2) l.nci derece Legendre Polinomları, sinüs ve kosinüs üstlerin toplamı ≤ l olacak şekilde, sinüs ve kosinüs terimlerin çarpımlarının toplamını içerir. 3) m ≠ 0 için küresel harmonikler karmaşık olup $Y_l^{m*} = Y_l^{-m}$ dir. Böylece aşağıdaki formülden, her ± *m* çiftinden iki gerçek fonksiyon elde edilebilir:

$$R_l^m = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(Y_l^m + Y_l^{-m}\right) \qquad I_l^m = \frac{1}{i\sqrt{2}}\left(Y_l^m - Y_l^{-m}\right)$$

Bu özellikler, açıların herhangi bir fonksiyon şeklinde verilmesi durumunda açılara katkı sağlayan küresel harmonikleri tanımlamaya yardımcı olur.

- Tipik olarak küresel harmonikler, daha önceki kimya derslerinde gördüğümüz şekilde harflerle ilişkilidir. Böylece, l = 0 için "s", l = 1 için "p", l = 2 için "d", ... olur.
- Bir potansiyel bulunmadığında durum, rijit rotordaki durumla aynıdır. Küresel harmonikler, 2l+ 1 kat dejenere olmuştur:

l	m	Y_l^m değerleri	$2l+1$
0	0	Y_0^0	1
1	-1, 0, 1	$Y_1^{-1},\ Y_1^0,\ Y_1^1$	3
2	-2, -1, 0, 1, 2	$Y_2^{-2},\ Y_2^{-1},\ Y_2^0,\ Y_2^1,\ Y_2^2$	5
3	-3, -2, -1, 0, 1, 2, 3	$Y_3^{-3},\ Y_3^{-2},\ Y_3^{-1},\ Y_3^0,\ Y_3^1,\ Y_3^2,\ Y_3^3$	7

Daha önceden tartıştığımız gibi, küresel olarak simetrik olmayan bir potansiyel uygulandığında bu dejenereliğin ortadan kalkmasını beklemeli miyiz? Bir potansiyel varlığında bu enerji seviyelerinin yarılmasını bekleriz.

Böylece özetlemek gerekirse, küresel harmonikler için aşağıdaki sonuçları elde ederiz:

$$\boxed{\begin{array}{c} Y_l^m(\theta,\phi) = A_{lm} P_l^{|m|}(\cos\theta)\, e^{im\phi} \\ \hat{L}^2 Y_l^m = L^2 Y_l^m = \hbar^2 l(l+1) Y_l^m \qquad l = 0,1,2,3... \\ \hat{L}_z Y_l^m = \hbar m Y_l^m \qquad m = -l, -l+1, ..., l \end{array}}$$

EK: KÜRESEL HARMONİKLER İÇİN ÇÖZÜM

Aşağıdaki diferansiyel denklemi çözmeye ihtiyacımız vardır:

$$-\frac{\hbar^2}{2I}\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right]Y(\theta,\phi)=EY(\theta,\phi)$$

Rijit rotor için bu ifade, $\hat{H}Y(\theta,\phi) = EY(\theta,\phi)$ dir. Denklem yeniden düzenlenerek,

$$\underbrace{\left[\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{2IE}{\hbar^2}\sin^2\theta\right]}_{\text{sadece } \theta}Y(\theta,\phi)=-\underbrace{\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}}_{\text{sadece } \phi}Y(\theta,\phi)$$

Değişkenleri, 3B harmonik osilatördeki gibi ayırdık. Çözüm,

$$\therefore \quad Y(\theta,\phi)=\Theta(\theta)\Phi(\phi)$$

olarak verilmiştir.

$\beta \equiv \dfrac{2IE}{\hbar^2}$ şeklinde tanımlanır. $(\beta \propto E)$

$$\left[\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\beta\sin^2\theta\right]\Theta(\theta)\Phi(\phi)=-\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\Theta(\theta)\Phi(\phi)$$

eşitliği, $\Theta(\theta)\Phi(\phi)$ ile bölünür ve sadeleştirilirse

$$\underbrace{\frac{\sin\theta}{\Theta(\theta)}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)\Theta(\theta)+\beta\sin^2\theta}_{\text{sadece } \theta}=\underbrace{-\frac{1}{\Phi(\phi)}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\Phi(\phi)}_{\text{sadece } \phi}$$

θ ve ϕ bağımsız değişkenler olduğundan eşitliğin her iki yanı sabit bir değere ($\equiv m^2$) eşit olmalıdır.

$$\Rightarrow \quad \boxed{\frac{1}{\Phi(\phi)}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\Phi(\phi)=-m^2} \qquad \text{I}$$

$$\text{ve} \quad \Rightarrow \quad \boxed{\frac{\sin\theta}{\Theta(\theta)}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)\Theta(\theta)+\beta\sin^2\theta=m^2} \qquad \text{II}$$

Önce I ' i kullanarak $\Phi(\phi)$ için çözüm bulalım:

Çözümler, $\Phi(\phi) = A_m e^{im\phi}$ ve $A_{-m} e^{-im\phi}$ şeklindedir.

Sınır koşulları $\Rightarrow$ Kuantlaştırma

$$\Phi(\phi + 2\pi) = \Phi(\phi)$$

$$\Rightarrow \quad A_m e^{im(\phi+2\pi)} = A_m e^{im\phi} \quad \text{ve} \quad A_{-m} e^{-im(\phi+2\pi)} = A_{-m} e^{-im\phi}$$

$$\therefore \quad e^{im(2\pi)} = 1 \quad \text{ve} \quad e^{-im(2\pi)} = 1$$

Bu sadece, $m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \ldots$ ise doğrudur.

m, "manyetik" kuantum sayısıdır.

$$\therefore \quad \Phi(\phi) = A_m e^{im\phi} \qquad m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \ldots$$

Normalizasyon: $\int_0^{2\pi} \Phi^*(\phi)\Phi(\phi)d\phi = 1$

$$\Rightarrow \quad \Phi(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi} \qquad m = 0, \ \pm 1, \ \pm 2, \ \pm 3, \ldots$$

Şimdi $\Theta(\theta)$' ye bakalım. II ' yi çözmemiz gerekiyor.

$$\frac{\sin\theta}{\Theta(\theta)} \frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta}\right)\Theta(\theta) + \beta\sin^2\theta = m^2$$

Değişkenler değiştirilir:

$$x = \cos\theta \qquad \Theta(\theta) = P(x) \qquad \frac{dx}{-\sin\theta} = d\theta$$

$$0 \le \theta \le \pi \quad \Rightarrow \quad -1 \le x \le +1 \quad \text{olduğundan}$$

$$\sin^2\theta = 1 - \cos^2\theta = 1 - x^2 \quad \text{olur.}$$

Bu eşitlik, Θ cinsinden Legendre denklemi olarak karşımıza çıkar:

$$\sin\theta \frac{d}{d\theta}\left[\sin\theta \frac{d\Theta}{d\theta}\right]+\left(\beta\sin^2\theta-m^2\right)\Theta(\theta)=0$$

Tekrar yazacak olursak

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

$x=\cos\theta$ ve $\Theta(\theta)=P(x)$ olsun

$$\frac{d\Theta}{d\theta}=\frac{dP}{dx}\frac{dx}{d\theta}=-\sin\theta\frac{dP}{dx}=-\left(1-x^2\right)^{1/2}\frac{dP}{dx}$$

$$\frac{d^2\Theta}{d\theta^2}=\frac{d}{d\theta}\left[\frac{d\Theta}{d\theta}\right]=\left[\frac{dx}{d\theta}\right]\frac{d}{dx}\left[-\left(1-x^2\right)^{1/2}\frac{dP}{dx}\right]$$

$$=-\sin\theta\left[\frac{x}{\left(1-x^2\right)^{1/2}}\frac{dP}{dx}-\left(1-x^2\right)^{1/2}\frac{d^2P}{dx^2}\right]$$

$$=-x\frac{dP}{dx}+\left(1-x^2\right)\frac{d^2P}{dx^2}$$

olur. Bu sonuçların Legendre denkleminde yerine konmasıyla

$$\left(1-x^2\right)^2\frac{d^2P}{dx^2}-2x\left(1-x^2\right)\frac{dP}{dx}+\left(\beta\left(1-x^2\right)-m^2\right)P(x)=0$$

elde edilir. Legendre denklemini daha uygun bir forma dönüştürmek için ifade, $(1 - x^2)$ ile bölünür:

$$\left(1-x^2\right)\frac{d^2P}{dx^2}-2x\frac{dP}{dx}+\left[\beta-\frac{m^2}{1-x^2}\right]P(x)=0$$

Bu denklemin çözümleri bilinmekle birlikte çok karmaşıktır. Çözümler, Asosiye Legendre Polinomları ($P_l^{|m|}$(x)) olarak adlandırılır. Denklem m^2' ye bağlı olduğundan polinomlar sadece $|m|$' ye bağlıdır:

$$P_l^{|m|}(x)=P_l^{|m|}(\cos\theta)$$

$$P_0^0(\cos\theta)=1 \qquad P_2^0(\cos\theta)=\frac{1}{2}\left(3\cos^2\theta-1\right)$$

$$P_1^0(\cos\theta)=\cos\theta \qquad P_2^1(\cos\theta)=3\cos\theta\sin\theta$$

$$P_1^1(\cos\theta)=\sin\theta \qquad P_2^2(\cos\theta)=3\sin^2\theta$$

vb.

$$\Theta(\theta)=A_{lm}P_l^{|m|}(\cos\theta) \qquad A_{lm}=\left[\left(\frac{2l+1}{2}\right)\frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}\right]^{\frac{1}{2}}$$

olur.

Burada A_{lm}, normalizasyon sabitidir.

$$\Rightarrow \qquad A_{lm}^2\int_0^{\pi}\left[P_l^{|m|}(\cos\theta)\right]^2\sin\theta d\theta=1$$

Hepsini bir araya getirdiğimizde;

$$\psi_{lm}(r_0,\theta,\phi)=Y_l^m(\theta,\phi)=\Theta_l^{|m|}(\theta)\Phi_m(\phi)$$

$$Y_l^m(\theta,\phi)=\left[\left(\frac{2l+1}{4\pi}\right)\frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}\right]^{\frac{1}{2}}P_l^{|m|}(\cos\theta)e^{im\phi}$$

olur.

Bu fonksiyonlar, küresel harmoniktir.

KÜRESEL HARMONİKLER' İN ÖZETİ:

$$Y_l^m(\theta,\phi) = \Theta_l^{|m|}(\theta)\Phi_m(\phi)$$

$$Y_l^m(\theta,\phi) = \left[\left(\frac{2l+1}{4\pi}\right)\frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}\right]^{\frac{1}{2}} P_l^{|m|}(\cos\theta)e^{im\phi}$$

$$l = 0,\ 1,\ 2,... \qquad m = 0,\ \pm 1,\ \pm 2,\ \pm 3,... \pm l$$

Y_l^m değerleri, rijit rotor probleminde $\hat{H}\psi = E\psi$ için özfonksiyonlardır.

$$Y_0^0 = \frac{1}{(4\pi)^{1/2}} \qquad Y_2^0 = \left(\frac{5}{16\pi}\right)^{\frac{1}{2}}(3\cos^2\theta - 1)$$

$$Y_1^0 = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}}\cos\theta \qquad Y_2^{\pm 1} = \left(\frac{15}{8\pi}\right)^{\frac{1}{2}}\sin\theta\cos\theta e^{\pm i\phi}$$

$$Y_1^1 = \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{\frac{1}{2}}\sin\theta e^{i\phi} \qquad Y_2^{\pm 2} = \left(\frac{15}{32\pi}\right)^{\frac{1}{2}}\sin^2\theta e^{\pm 2i\phi}$$

$$Y_1^{-1} = \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{\frac{1}{2}}\sin\theta e^{-i\phi}$$

Y_l^m değerleri ortonormaldir:

$$\iint Y_{l'}^{m'*}(\theta,\phi)Y_l^m(\theta,\phi)\sin\theta d\theta d\phi = \delta_{ll'}\delta_{mm'}$$

Krönecker delta $\delta_{ll'} = \begin{cases} 1 & l = l' \text{ ise} \\ 0 & l \neq l' \text{ ise} \end{cases}$ $\delta_{mm'} = \begin{cases} 1 & m = m' \text{ ise} \\ 0 & m \neq m' \text{ ise} \end{cases}$ normalizasyon / ortogonallik

Not: Moleküler dönme kuantum sayısı için alışılagelmiş $l \rightarrow J$ kullanılır.

Örneğin; $l(l+1) \Rightarrow J(J+1) \qquad J = 0, 1, 2,....)$