Cvičení KT1 25. 10. 2022 (4. cvičení)

Témata:

- sférické souřadnice
- orbitální moment hybnosti
- Rungeho-Lenzův vektor
- atom vodíku

Sférické souřadnice

Při řešení sféricky symetrických problému, kterými jsou například atomy a ionty, je velmi výhodné přejít ke sférickým souřadnicím:

$$x = r\sin\vartheta\cos\varphi\,, \tag{1}$$
$$y = r\sin\vartheta\sin\varphi\,, \tag{2}$$
$$z = r\cos\vartheta\,. \tag{3}$$

Pro složky souřadnice tedy obecně máme

$$x_i = rn_i \tag{4}$$

a pro složky hybnosti

$$p_i = -i\frac{\partial}{\partial x_i} = -i\left(n_i\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\nabla_i^n}{r}\right)\,. \tag{5}$$

$\vec{n}$ je jednotkový směrový vektor

$$\vec{n} = (\sin\vartheta\cos\varphi, \sin\vartheta\sin\varphi, \cos\vartheta) \tag{6}$$

a $\vec{\nabla}^n$ je vektor úhlových derivací

$$\vec{\nabla}^n = \vec{e}_\vartheta\frac{\partial}{\partial\vartheta} + \frac{\vec{e}_\varphi}{\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\varphi}\,, \tag{7}$$

kde

$$\vec{e}_\vartheta = (\cos\vartheta\cos\varphi, \cos\vartheta\sin\varphi, -\sin\vartheta) \tag{8}$$

a

$$\vec{e}_\varphi = (-\sin\varphi, \cos\varphi, 0)\,. \tag{9}$$

Vyjádření složek hybnosti p_i (resp. parciálních derivací podle x_i) dostaneme rozepsáním derivací a zinvertováním vztahů (1) – (3):

$$p_i = -i\frac{\partial}{\partial x_i} = -i\left(\frac{\partial r}{\partial x_i}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial\vartheta}{\partial x_i}\frac{\partial}{\partial\vartheta} + \frac{\partial\varphi}{\partial x_i}\frac{\partial}{\partial\varphi}\right) \tag{10}$$

a

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + y^2}\,, \tag{11}$$
$$\vartheta = \mathrm{arctg}\frac{\sqrt{x^2+y^2}}{z}\,, \tag{12}$$
$$\varphi = \mathrm{arctg}\frac{y}{x}\,. \tag{13}$$

(I) Proveďte výpočet.
(II) Snadno se taky můžeme přesvědčit, že

$$\vec{n}\cdot\nabla^n = n_i\nabla_i^n = 0\,, \tag{14}$$
$$[n_i, n_j] = 0\,, \tag{15}$$
$$\left[\nabla_i^n, \nabla_j^n\right] = n_i\nabla_j^n - n_j\nabla_i^n\,. \tag{16}$$

(III) Při dalších výpočtech se nám bude hodit ještě znalost těchto komutátorů (získáme je postupně jeden z druhého)

$$\left[\frac{\partial}{\partial x_i}, x_j\right] = \left[n_i\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\nabla_i^n}{r}, rn_j\right] = \delta_{ij}\,, \tag{17}$$
$$[\nabla_i^n, n_j] = \delta_{ij} - n_in_j\,, \tag{18}$$
$$[\nabla_i^n, n_i] = 2 \quad\Rightarrow\quad \nabla_i^n n_i = 2\,. \tag{19}$$

Orbitální moment hybnosti

Orbitální moment hybnosti je definovaný
$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}\,, \tag{20}$$
neboli
$$L_i = \varepsilon_{ijk} x_j p_k\,. \tag{21}$$
(I) Snadno ukážeme, že lze také vyjádřit
$$L_i = -i\varepsilon_{ijk} x_j \frac{\partial}{\partial x_k} = -i\varepsilon_{ijk} n_j \nabla^n_k\,. \tag{22}$$
(II) Dále si ukážeme, že pro komutátor složek momentu hybnosti platí z pouhého požadavku kanonické komutační relace $[x_i, p_j] = i\delta_{ij}$ (a vztahů z ní plynoucích, viz výše):
$$[L_i, L_j] = i\varepsilon_{ijk} L_k\,. \tag{23}$$
(III) Pro komutátor složek momentu hybnosti a jeho kvadrátu dostaneme
$$\left[L_i, L^2\right] = 0\,. \tag{24}$$
(IV) Dále si ukážeme, že
$$L^2 = -\left(\nabla^n\right)^2\,. \tag{25}$$
(V) Na závěr si ještě spočteme dva komutátory
$$[L_i, n_j] = i\varepsilon_{ijk} n_k\,, \tag{26}$$
$$\left[L^2, n_j\right] = 2\left(n_j - \nabla^n_j\right)\,. \tag{27}$$
Vlastními stavy operátorů $\hat{L}^2$ a $\hat{L}_z$ jsou kulové funkce $Y_{l,m}(\vartheta, \varphi)$, v abstraktní notaci značené $|l, m\rangle$, kde $l = 0, 1, 2, ...$ a $m = -l, -l+1, ..., +l-1, +l$:
$$\hat{L}^2\,|l, m\rangle = l(l+1)\,|l, m\rangle\,, \tag{28}$$
$$\hat{L}_z\,|l, m\rangle = m\,|l, m\rangle\,. \tag{29}$$
Jak vypadají kulové fuknce $Y_{l,m}(\vartheta, \varphi)$?

Začněme od té nejnižší, $Y_{0,0}(\vartheta, \varphi)$, která neobsahuje žádnou úhlovou závislost; je to sféra (s-orbital tak, jak ho známe ze střední školy) a její hodnotu snadno určíme z normalizace:
$$\int |Y_{0,0}|^2 \mathrm{d}\Omega = 1\,. \tag{30}$$
(VI) Proveďme.

Ze znalosti této nejnižší funkce $Y_{0,0}$ můžeme získat libovolný další orbital (p, d,...). Jak? K tomu nám pomůže komutátor (62).

(VII) Zapůsobením touto operátorovou rovností na $Y_{0,0}$ dostaneme funkci s $l = 1$, tj. p_x, p_y nebo p_z orbital ("osmičky" známé ze střední školy).

A podobně bychom mohli získat d-orbitaly ($l = 2$) atd. Tyto chemické orbitaly však nejsou kulovými funkcemi, tj. vlastními stavy $\hat{L}_z$. (Chemické orbitaly jsou reálnými lineárními kombinacemi kulových funkcí pro dané l.) Vyšší kulové funkce $Y_{l,m}$ získáme pomocí operátorové rovnosti (61), kde za n_j dáme n_z nebo $n_\pm$.

(VIII) Jak vypadá $n_\pm$?

(IX) Použitím (61) (a normalizace) najděte $Y_{1,m}(\vartheta, \varphi)$.

Rungeho-Lenzův vektor

V coulombickém poli ($V(r) = -Z/r$) existuje ještě jeden integrál pohybu – tzv. Rungeho-Lenzův vektor (jak jste nejspíš viděli také na přednáškách z teoretické fyziky).

Začněme s Newtonovou rovnicí
$$\frac{\mathrm{d}\vec{p}}{\mathrm{d}t} = -\nabla V(r) = -Z\frac{\vec{r}}{r^3} \tag{31}$$
a vynásobme ji zleva vektorově momentem hybnosti
$$\vec{L} \times \frac{\mathrm{d}\vec{p}}{\mathrm{d}t} = -Z\frac{\vec{L} \times \vec{r}}{r^3}\,. \tag{32}$$

(I) Pravou stranu upravíme

$$\left(\vec{L} \times \vec{r}\right)_i = r^3 \frac{\mathrm{d}n_i}{\mathrm{d}t} \,. \tag{33}$$

Dále si uvědomíme, že

$$\vec{L} \times \frac{\mathrm{d}\vec{p}}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} \vec{L} \times \vec{p} \,. \tag{34}$$

(II) Proč to platí?
A dostaneme

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} \left(\vec{L} \times \vec{p} + Z\vec{n}\right) = 0 \,, \tag{35}$$

kde

$$\vec{X} = \vec{L} \times \vec{p} + Z\vec{n} \tag{36}$$

je *Rungeho-Lenzův vektor*.

Ukážeme si, že Rungeho-Lenzův vektor míři z centra elipsy s hlavními osami s $a = Z$ a $b = L$ do jednoho z ohnisek a že velikost Rungeho-Lenzova vektoru odpovídá výstřednosti této elipsy.
(III) Nejprve si ukažme, že Rungeho-Lenzův vektor leží v rovině oběhu tělesa. Nápověda: Spočtěte $\vec{L} \cdot \vec{X} = 0$.
(IV) Dále si spočteme (to se nám bude hodit později)

$$\vec{r} \cdot \vec{X} = -L^2 + Zr \,. \tag{37}$$

(V) Připomeňme si rovnici elipsy (v kartézských souřadnicích): $\left(\frac{x}{a}\right)^2 + \left(\frac{y}{b}\right)^2 = 1$ a výstřednost $\varepsilon^2 = a^2 - b^2$.
(VI) Připomeňme si polární souřadnice: $x = r\cos\varphi \,, \qquad y = r\sin\varphi$.
(VII) Posuňme počátek souřadnic do jednoho z ohnisek, $x \to x - \varepsilon$ a vyjádřeme rovnici elipsy v polárních souřadnicích: $r\varepsilon\cos\varphi = ar - b^2$.
(VIII) Vyjádřeme $\vec{r} \cdot \vec{X} = -L^2 + Zr$ v polárních souřadnicích a porovnejme s rovnicí elipsy. Co vidíme?
(IX) Co tedy fyzikálně znamená, že Rungeho-Lenzův vektor je integrálem pohybu?

V kvantové mechanice Rungeho-Lenzův vektor používáme v antisymetrickém tvaru, abychom pracovali s hermitovským operátorem.

$$\hat{\vec{X}} = \frac{1}{2}\left(\hat{\vec{L}} \times \hat{\vec{p}} - \hat{\vec{p}} \times \hat{\vec{L}}\right) + Z\hat{\vec{n}} \,. \tag{38}$$

(X) Rungeho-Lenzův vektor můžeme taky vyjádřit

$$\hat{\vec{X}} = -\hat{r}\hat{p}^2 + (\hat{r} \cdot \hat{p} - i)\hat{p} + Z\vec{n} \,. \tag{39}$$

(XI) Rungeho-Lenzův vektor má ve sférických souřadnicích tvar

$$\hat{\vec{X}} = \vec{n}\left(\frac{\partial}{\partial r} - \frac{\hat{L}^2}{r} + Z\right) - \nabla^{(n)} \frac{\partial}{\partial r} \,. \tag{40}$$

Pro integrál pohybu platí, že komutuje s hamiltoniánem. Zde postupně ukážeme, že opravdu

$$\left[\hat{X}_i, \hat{H}\right] = 0 \,. \tag{41}$$

Uvažujme pro jednoduchost vodík ($Z = 1$)

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2} - \frac{1}{\hat{r}} = -\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2}{\partial \hat{r}^2} + \frac{2}{\hat{r}}\frac{\partial}{\partial \hat{r}} - \frac{\hat{L}^2}{\hat{r}^2}\right) - \frac{1}{\hat{r}} \,. \tag{42}$$

(XII) Cest k cíli je mnoho. Můžeme se vydat třeba tou, kde si nejprve si předpočítáme komutátory:

$$\left[\hat{p}_i, \hat{H}\right] = -in_i \frac{1}{r^2} \,, \tag{43}$$

$$\left[\hat{L}_i, \hat{H}\right] = 0 \,, \tag{44}$$

$$\left[\hat{n}_i, \hat{H}\right] = \frac{1}{r^2}\left(\nabla_i^n - n_i\right) \,. \tag{45}$$

(XIII) Použitím těchto komutátorů pak ukážeme, že

$$\left[\hat{p}_j \hat{L}_k, \hat{H}\right] = -i\frac{1}{\hat{r}^2}\hat{n}_j \hat{L}_k \tag{46}$$

(XIV) a dále, že opravdu platí (41).
(XV) Z této komutační relace (41) také vidíme, že Rungeho-Lenzův vektor nemíchá mezi sebou stavy s různých hlavním kvantovým číslem n. Nápověda: obklopte (41) stavy $\langle n', l', m'|$ a $|n, l, m\rangle$.

Atom vodíku

Atom vodíku je jeden z mála problémů kvantové mechaniky, který dokážeme vyřešit přesně (tj. získat analytické řešení). Hamiltonián atomu vodíku v přirozených jednotkách ($\hbar = c = \varepsilon_0 = 1$) je

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = \frac{\hat{p}^2}{2m} - \frac{e^2}{4\pi\hat{r}} \,. \tag{47}$$

Škálováním

$$\vec{r} = \frac{\vec{r}'}{mZ\alpha} \quad , \quad \vec{p} = mZ\alpha\vec{p}' \,, \tag{48}$$

$\alpha = e^2/4\pi$ je tzv. konstanta jemné struktury, přejdeme do atomových jednotek ($\hbar = e = m_e = 1/4\pi\varepsilon_0 = 1$) a náš hamiltonián nabude jednoduchého tvaru

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2} - \frac{1}{\hat{r}} \,, \tag{49}$$

což můžeme také napsat jako

$$\hat{H} = \frac{1}{2}\left(\hat{p}_r^2 + \frac{\hat{L}^2}{\hat{r}^2}\right) - \frac{1}{\hat{r}} \,. \tag{50}$$

$\hat{p}_r$ je radiální hybnost definovaná

$$\hat{p}_r = -i\left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r}\right) \,. \tag{51}$$

(I) Ukažte, že hamiltonián vodíku komutuje s $\hat{L}_z$ a $\hat{L}^2$. Tyto tři operátory $\left\{\hat{H}, \hat{L}^2, \hat{L}_z\right\}$ tvoří tzv. úplnou množinu komutujících operátorů. Co to znamená?

Vyřešením bezčasové Schrödingerovy rovnice

$$\hat{H}\left|\psi_n\right\rangle = E_n\left|\psi_n\right\rangle \tag{52}$$

získáme energetické spektrum (tzv. hrubou strukturu)

$$E_n = -\frac{1}{2n^2} \tag{53}$$

(energie v atomových jednotkách je v tzv. Hartree, (II) vyjádřete energii v SI) a vlastní funkce (které můžeme separovat na radiální a úhlovou část)

$$\psi_{nlm}(r) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\vartheta, \varphi) \,. \tag{54}$$

Radiální část $R_{nl}(r)$ můžeme vyjádřit pomocí tzv. přidružených Laguerrových polynomů (associated Laguerre polynomials) a úhlovou část představují $Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$ kulové funkce. Pro nejnižší hladiny (uvidíte nejspíš na přednášce) dostaneme: pro radiální funkce ((III) nakreslete si tyto funkce a jejich kvadráty)

$$R_{1,0}(r) = 2e^{-r} \,, \tag{55}$$

$$R_{2,0}(r) = \sqrt{2}\left(1 - \frac{r}{2}\right)e^{-r/2} \,, \tag{56}$$

$$R_{2,1}(r) = \frac{1}{\sqrt{24}} r e^{-r/2} \tag{57}$$

a pro kulové funkce

$$Y_{0,0}(\theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \,, \tag{58}$$

$$Y_{1,0}(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta \,, \tag{59}$$

$$Y_{1,\pm1}(\theta, \phi) = \mp\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin\theta e^{\pm i\phi} \,. \tag{60}$$

(IV) Spočtěte pravděpodobnost pro základní stav, že najdeme elektron ve vzdálenosti do $R = 0,5$, $R = 1$, $R = 2$, $R = 3$, $R = 4$ od jádra.

Povinná úloha na příště

Spočtěte komutátory (á 0,5 b.)

$$[L_i, n_j] = i\varepsilon_{ijk} n_k \,, \tag{61}$$

$$\left[L^2, n_j\right] = 2\left(n_j - \nabla_j^n\right) \,. \tag{62}$$

Bonusová úloha

Spočtěte $\hat{X}^2$ a $\left[\hat{X}_i, \hat{X}_j\right]$ (uvažujte $Z = 1$). Mělo by vyjít

$$\hat{X}^2 = 1 + 2\hat{H}\left(\hat{L}^2 + 1\right) \,, \tag{63}$$

$$\left[\hat{X}_i, \hat{X}_j\right] = -2i\hat{H}\epsilon_{ijk}\hat{L}_k \,. \tag{64}$$