Cvičení ÚDKM 14. 4. 2022 (9. cvičení)

Témata:

- orbitální moment hybnosti: vyjádření ve sférických souřadnicích, komutátory, kulové funkce
- použití poruchové metody

Orbitální moment hybnosti

Při řešení sféricky symetrickcýh problémů v kvantové mechanice, jako jsou například atomy (anebo rotace diatomik, viz níže) se hojně setkáváme s orbitálním momentem hybnosti a jeho vlastními funkcemi - tzv. kulovými funkcemi (anglicky spherical harmonics). Například ze znalosti komutátoru orbitální momentu hybnosti a složek směrového vektoru můžeme postupně z nejnižší kulové funkce (s orbitalu) postupně vygenerovat všechny vyšší orbitaly (p, d,...) Pojďme se tedy na tento operátor podívat trochu blíže. Tato část cvičení bude spíše technická než fyzikálně zajímavá. Nicméně i technické pasáže je nutné absolvovat.

Připomeňme si nejprve sférické souřadnice:

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

Čili obecně můžeme napsat pro souřadnici

$$x_i = r n_i \tag{4}$$

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

$$\vec{n} \cdot \nabla^n = n_i \nabla_i^n = 0 \,. \tag{14}$$

a

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

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

$$\left[\frac{\partial}{\partial x_i}, x_j\right] = \left[n_i \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\nabla_i^n}{r}, r n_j\right] = \delta_{ij} \,, \tag{17}$$

$$[\nabla_i^n, n_j] = \delta_{ij} - n_i n_j \,, \tag{18}$$

$$[\nabla_i^n, n_i] = 2 \quad \Rightarrow \quad \nabla_i^n n_i = 2 \,. \tag{19}$$

Orbitální moment hybnosti je definovaný

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p} \,, \tag{20}$$

neboli

$$L_i = \varepsilon_{ijk} x_j p_k \,. \tag{21}$$

(IV) Snadno ukážeme, že lze také vyjádřit

$$L_i = -i\varepsilon_{ijk} x_j \frac{\partial}{\partial x_k} = -i\varepsilon_{ijk} n_j \nabla_k^n \,. \tag{22}$$

Komutátor složek momentu hybnosti nám (před)minule spadl z nebe. (V) Nyní si ho ale poctivě spočteme z pouhého požadavku kanonické komutační relace $[x_i, p_j] = i\delta_{ij}$ (a vztahů z ní plynoucích, viz výše):

$$[L_i, L_j] = i\varepsilon_{ijk} L_k \,. \tag{23}$$

(VI) Pro komutátor složek momentu hybnosti a jeho kvadrátu dostaneme

$$\left[L_i, L^2\right] = 0 \,. \tag{24}$$

(VII) Dále si ukážeme, že

$$L^2 = -\left(\nabla^n\right)^2 \,. \tag{25}$$

(VIII) Na závěr si ještě spočteme dva komutátory (právě z nich lze odvodit výrazy pro atomové orbitaly, jak bylo zmíněno v úvodu)

$$[L_i, n_j] = i\varepsilon_{ijk} n_k \,, \tag{26}$$

$$\left[L^2, n_j\right] = 2\left(n_j - \nabla_j^n\right) \,. \tag{27}$$

Molekula HCl v elektrickém poli

Uvažujme molekulu chlorovodíku, HCl, jako dva hmotné body o hmotnostech m_{H} a m_{Cl} spojené pevnou vazbou délky r_0. Vibrace vazby HCl tedy zanedbáme a budeme uvažovat pouze rotaci této molekuly.

Při řešení tohoto problému dvou těles je výhodné přejít do těžišťové soustavy. Zavedeme souřadnice relativní polohy $\hat{\vec{r}}_{\mathrm{R}}$

$$\hat{\vec{r}}_{\mathrm{R}} = \hat{\vec{r}}_{\mathrm{H}} - \hat{\vec{r}}_{\mathrm{Cl}} \tag{28}$$

a souřadnice těžiště $\hat{\vec{r}}_{\mathrm{T}}$

$$\hat{\vec{r}}_{\mathrm{T}} = \frac{m_{\mathrm{H}} \hat{\vec{r}}_{\mathrm{H}} + m_{\mathrm{Cl}} \hat{\vec{r}}_{\mathrm{Cl}}}{m_{\mathrm{H}} + m_{\mathrm{Cl}}} \,. \tag{29}$$

Inverzní vztahy pro polohu atomů H a Cl jsou

$$\hat{\vec{r}}_{\mathrm{H}} = \hat{\vec{r}}_{\mathrm{T}} + \frac{m_{\mathrm{Cl}}}{m_{\mathrm{H}} + m_{\mathrm{Cl}}} \hat{\vec{r}}_{\mathrm{R}} \,, \tag{30}$$

$$\hat{\vec{r}}_{\mathrm{Cl}} = \hat{\vec{r}}_{\mathrm{T}} - \frac{m_{\mathrm{H}}}{m_{\mathrm{H}} + m_{\mathrm{Cl}}} \hat{\vec{r}}_{\mathrm{R}} \,. \tag{31}$$

Pro kvadráty hybností dostaneme

$$\hat{p}_{\mathrm{H}}^2 = \left(\frac{m_{\mathrm{H}}}{m_{\mathrm{H}} + m_{\mathrm{Cl}}}\right)^2 \hat{p}_{\mathrm{T}}^2 + \hat{p}_{\mathrm{R}}^2 + 2\frac{m_{\mathrm{H}}}{m_{\mathrm{H}} + m_{\mathrm{Cl}}} \hat{\vec{p}}_{\mathrm{T}} \cdot \hat{\vec{p}}_{\mathrm{R}} \,, \tag{32}$$

$$\hat{p}_{\mathrm{Cl}}^2 = \left(\frac{m_{\mathrm{Cl}}}{m_{\mathrm{H}} + m_{\mathrm{Cl}}}\right)^2 \hat{p}_{\mathrm{T}}^2 + \hat{p}_{\mathrm{R}}^2 - 2\frac{m_{\mathrm{Cl}}}{m_{\mathrm{H}} + m_{\mathrm{Cl}}} \hat{\vec{p}}_{\mathrm{T}} \cdot \hat{\vec{p}}_{\mathrm{R}} \,. \tag{33}$$

(IX) Odvoďte výše uvedené vztahy pro hybnosti. Nápověda, kudy se vydat:

$$\frac{\partial\psi(x_\mathrm{T},x_\mathrm{R})}{\partial x_1}=\frac{\partial\psi}{\partial x_\mathrm{T}}\frac{\partial x_\mathrm{T}}{\partial x_1}+\frac{\partial\psi}{\partial x_\mathrm{R}}\frac{\partial x_\mathrm{R}}{\partial x_1} \tag{34}$$

V laboratorní soustavě je hamiltonián (součet kinetické a potenciální energie) našeho systému

$$\hat{H}_0=\frac{\hat{p}_\mathrm{H}^2}{2m_\mathrm{H}}+\frac{\hat{p}_\mathrm{Cl}^2}{2m_\mathrm{Cl}}+U(|\hat{\vec{r}}_\mathrm{H}-\hat{\vec{r}}_\mathrm{Cl}|)+V(\hat{\vec{r}}_\mathrm{H},\hat{\vec{r}}_\mathrm{Cl})\,; \tag{35}$$

první dva členy popisují kinetickou energii atomu vodíku, resp. chloru, třetí člen, U, popisuje interakci mezi těmito atomy a čtvrtý člen, V, popisuje případnou další interakci této molekuly s okolím (zde $V=0$). Do hamiltoniánu dosadíme za souřadnice a hybnosti a získáme tak

$$\hat{H}_0=\frac{\hat{p}_\mathrm{T}^2}{2\,(m_\mathrm{H}+m_\mathrm{Cl})}+\frac{\hat{p}_\mathrm{R}^2}{2\mu}+U(|\hat{\vec{r}}_\mathrm{R}|=r_0)\,, \tag{36}$$

kde jsme zavedli tzv. redukovanou hmotnost

$$\mu=\frac{m_\mathrm{H}m_\mathrm{Cl}}{m_\mathrm{H}+m_\mathrm{Cl}}\,. \tag{37}$$

V těžišťové soustavě položíme $\hat{\vec{r}}_\mathrm{T}=0$ a $E_\mathrm{T}=\frac{\hat{p}_\mathrm{T}^2}{2(m_\mathrm{H}+m_\mathrm{Cl})}=0$ (tj. odseparujeme pohyb těžiště); hamiltonián tedy má tvar

$$\hat{H}_0=\frac{\hat{p}_\mathrm{R}^2}{2\mu}+U(|\hat{\vec{r}}_\mathrm{R}|) \tag{38}$$

a my řešíme problém jedné částice.

(X) Nejprve ukažte, že rotující molekulu HCl můžeme popsat hamiltoniánem

$$\hat{H}_0=\frac{\hat{L}^2}{2I}\,, \tag{39}$$

kde I je moment setrvačnosti definovaný

$$I=\mu r_0^2 \tag{40}$$

a $\hat{\vec{L}}$ je moment hybnosti,

$$\hat{\vec{L}}=\hat{\vec{r}}\times\hat{\vec{p}}. \tag{41}$$

Vlastními stavy operátoru $\hat{L}^2$ jsou kulové funkce $Y_{l,m}(\theta,\phi)$, v abstraktní notaci značené $|l,m\rangle$, kde $l=0,1,2,...$ a $m=-l,-l+1,...,+l-1,+l$. Operátory $\hat{L}^2$ a $\hat{L}_z$ na ně působí

$$\hat{L}^2\,|l,m\rangle=\hbar^2 l(l+1)\,|l,m\rangle\;, \tag{42}$$

$$\hat{L}_z\,|l,m\rangle=\hbar m\,|l,m\rangle\;. \tag{43}$$

(XI) Jaké jsou tedy vlastní stavy hamiltoniánu (39) a jaká je jejich energie? Jaká je multiplicita jednotlivých stavů? Tj. kolikrát je každý stav degenerovaný? Je-li $\hbar^2/2I=1,3\cdot10^{-3}$ eV pro HCl, spočtěte energii tří nejnižších stavů.

Molekula HCl má permanentní dipólový moment $\vec{D}$. Ten se projeví např. při vložení molekuly do vnějšího elektrického pole $\vec{E}$, kdy dojde k částečnému sejmutí degenerace hladin (viz otázka (XI)), jak si zde ukážeme. Energie interakce elektrického dipólu se vnějším elektrickým polem je dána výrazem

$$\hat{H}_1=-\vec{D}\cdot\vec{E}\,. \tag{44}$$

Pro jednoduchost uvažujme, že máme homogenní elektrické pole $\vec{E}$ mířící podél osy z. Celkový hamiltonián našeho systému je nyní

$$\hat{H}=\hat{H}_0+\hat{H}_1=\frac{\hat{L}^2}{2I}-DE\cos\theta\,, \tag{45}$$

kde $D=|\vec{D}|$ a $E=|\vec{E}|$.

Je-li vnější elektrické pole slabé, můžeme použít poruchovou metodu pro určení energie jednotlivých stavů (viz minulé cvičení). Jako náš neporušený hamiltonián budeme uvažovat molekulu HCl bez vnějšího pole, tj. $\hat{H}_0$ s energiemi $E_l=\hbar^2/(2I)l(l+1)$ (viz (XI)) a vlastními stavy kulovými funkcemi $Y_{l,m}$, a jako poruchu vezmeme $\hat{H}_1$.

Otázkou je, zda použijeme poruchovou metodu pro degenerovaný nebo nedegenerovaný případ. (O té první jsme si ještě neříkali.) Vzhledem k tomu, že

$$[\hat{H}, \hat{L}_z] = 0 \tag{46}$$

((XII) dokažte $[\hat{H}, \hat{L}_z] = 0$), můžeme zvolit bázi tak, že funkce budou vlastními stavy $\hat{H}$ a $\hat{L}_z$ současně (viz vlastnosti hermitovských operátorů) a hledat řešení jedno pro vybrané m. Pro jedno vybrané m nejsou totiž hladiny degenerované: pro dané m máme stavy $|l = m, m\rangle$, $|l = m+1, m\rangle$, $|l = m+2, m\rangle$,... které ale podle výsledku z (XI) mají různou energii. Můžeme tak použít nedegenerovanou poruchovou metodu.

Na minulém cvičení nám spadly z nebe výrazy pro opravu prvního a druhého řádu k energii pro nedegenerované hladiny:

$$E_n^{(1)} = \left\langle \psi_n^{(0)} \middle| \hat{V} \middle| \psi_n^{(0)} \right\rangle , \tag{47}$$

$$E_n^{(2)} = \sum_{k \neq n} \frac{\left\langle \psi_n^{(0)} \middle| \hat{V} \middle| \psi_k^{(0)} \right\rangle \left\langle \psi_k^{(0)} \middle| \hat{V} \middle| \psi_n^{(0)} \right\rangle}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} . \tag{48}$$

V tomto příkladu máme $\hat{V} = \hat{H}_1$ a $\left| \psi_n^{(0)} \right\rangle = |l, m\rangle$.

Pro první řád dostaneme

$$E_{l,m}^{(1)} = \langle l, m | \hat{H}_1 | l, m \rangle = ... = 0 . \tag{49}$$

(XIII) Ukažte, že $E_{l,m}^{(1)} = 0$.

Pro druhý řád dostaneme

$$E_{l,m}^{(2)} = \sum_{l' \neq l} \frac{\langle l, m | \hat{H}_1 | l', m \rangle \langle l', m | \hat{H}_1 | l, m \rangle}{E_{l'm}^{(0)} - E_{lm}^{(0)}} . \tag{50}$$

Musíme tedy spočítat maticové elementy $\langle l', m | \hat{H}_1 | l, m \rangle \approx \langle l', m | \cos\theta | l, m \rangle$. Pro působení $\cos\theta$ na kulové funkce platí

$$\cos\theta \, |l, m\rangle = \sqrt{\frac{(l+m)(l-m)}{(2l-1)(2l+1)}} \, |l-1, m\rangle + \sqrt{\frac{(l+m+1)(l-m+1)}{(2l+1)(2l+3)}} \, |l+1, m\rangle . \tag{51}$$

Odtud tedy (kulové funkce jsou normované na jedničku a navzájem kolmé)

$$\begin{aligned} \langle l', m | \cos\theta | l, m \rangle &= \sqrt{\frac{(l+m)(l-m)}{(2l-1)(2l+1)}} \langle l', m | l-1, m \rangle + \\ &\quad + \sqrt{\frac{(l+m+1)(l-m+1)}{(2l+1)(2l+3)}} \langle l', m | l+1, m \rangle = \\ &= \sqrt{\frac{(l+m)(l-m)}{(2l-1)(2l+1)}} \delta_{l', l-1} + \sqrt{\frac{(l+m+1)(l-m+1)}{(2l+1)(2l+3)}} \delta_{l', l+1} . \end{aligned} \tag{52}$$

Vidíme tedy, že ze sumy v (50) přes všechna l zůstanou pouze dva členy: $l' = l \pm 1$. Dosazením do (50) po několika úpravách získáme

$$E_{l,m}^{(2)} = (DE)^2 \frac{I}{\hbar^2} \frac{l(l+1) - 3m^2}{l(l+1)(2l-1)(2l+3)} . \tag{53}$$

(XIV) Získejte výsledek pro $E_{l,m}^{(2)}$.

Celková energie do druhého řádu poruchové metody tedy je

$$E_{l,m} \approx E_l^{(0)} + E_{l,m}^{(2)} = \frac{\hbar^2}{2I} l(l+1) + (DE)^2 \frac{I}{\hbar^2} \frac{l(l+1) - 3m^2}{l(l+1)(2l-1)(2l+3)} . \tag{54}$$

Vidíme, že vložením molekuly HCl do vnějšího elektrického pole došlo k částečnému sejmutí degenerace hladin. Energie je nyní závislá na l i m, zatímco předtím závisela pouze na l (viz (XI)). Nicméně výraz pro energii obsahuje m pouze ve členu $3m^2$, čili stavy $|l, m\rangle$ a $|l, -m\rangle$ mají stejnou energii; degenerace tedy částečně zůstává.

Povinné úlohy na příště

1. (1 b.) Vyjádřete složky hybnosti ve sférických souřadnicích - tj. úkol (I).
2. (1 b.) Spočtěte komutátory $[L_i, n_j]$ a $\left[L^2, n_j\right]$ - tj. úkol (VIII).

Bonusová úloha: Vázaný stav ve vnějším elektrickém poli

Uvažujme záporně nabitou částici s nábojem $-q$, $q > 0$, a hmotností m, která osciluje v harmonickém potenciálu

$$V(x) = \frac{1}{2} m\omega^2 \hat{x}^2 \,, \tag{55}$$

tj. hamiltonián našeho systému je

$$\hat{H}_0 = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(x) = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2} m\omega^2 \hat{x}^2 \,. \tag{56}$$

Přiložíme vnější homogenní elektrické pole $\mathcal{E}$ ve směru osy x, tj. nový hamiltonián má tvar

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2} m\omega^2 \hat{x}^2 - q\mathcal{E}\hat{x} \,. \tag{57}$$

Úkolem je spočítat, jak se změní energie základního stavu, a to jednak přesně a jednak použitím poruchové metody (do druhého řádu).
Nápověda: Pro přesné řešení se hodí provést doplnění na čtverec a pak zvolit vhodnou substituci, čímž získáme známý problém LHO.
Kontrolní výsledek: mělo by vyjít $E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega - \frac{q^2\mathcal{E}^2}{2m\omega^2}$.