Cvičení 26. 5. 2021

Téma: Moment hybnosti a atom vodíku

Moment hybnosti je $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$, tedy složkově $L_i = \epsilon_{ijk} r_j p_k$.

Kvantována je velikost momentu hybnosti (operátor L^2) a poté průměty na zvolenou (libovolnou) osu, obvykle volíme osu z čímž dostaneme operátor průmětu L_z. Vlastní stavy L^2 a L_z jsou sférické harmoniky $Y_l^m(\theta, \phi)$. Ty tvoří ortonormální bázi v úhlových souřadnicích, tedy platí

$$\langle Y_{l'}^{m'} | Y_l^m \rangle = \delta_{l,l'} \delta_{m,m'} ,$$

kde l a m jsou kvantová čísla velikosti momentu hybnosti a jeho průmětu na osu z. Kvantová čísla mohou nabývat hodnot $l = 0, 1, 2, \ldots$ a $m = -l, \ldots, l$, vlastní hodnoty velikosti L^2 jsou $\hbar^2 l(l+1)$ a průmětu $\hbar m$.

Maticová reprezentace momentu hybnosti (z minula)

Důležitými operátory pro moment hybnosti jsou zvyšovací a snižovací operátory, $L_\pm$, pro které platí

$$L_\pm |lm\rangle = \hbar \sqrt{l(l+1) - m(m \pm 1)} |l m \pm 1\rangle .$$

Matice L_+ a L_- pro $l = 1$ mají tvar (v bázi $m = 1, 0, -1$):

$$L_+ = \hbar \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{2} & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{2} \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \text{a} \quad L_- = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ \sqrt{2} & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{2} & 0 \end{pmatrix}$$

▷ Použijte $L_\pm = L_x \pm i L_y$ pro vytvoření matic L_x a L_y.
▷ Ověřte, že matice $L_x^2 + L_y^2 + L_z^2$ pro $l = 1$ je shodná s maticí L^2.
▷ Ověřte $[L_x, L_y] = i\hbar L_z$.
(XI-5)

Vlastní a střední hodnoty L^2 a L_z v různých reprezentacích

Budeme uvažovat stavy Y_0^0 a Y_1^0.
▷ Jaké jsou vlastní hodnoty operátorů L^2 a L_z pro dané stavy?
Oba stavy zkombinujeme do funkce $\psi = \frac{1}{\sqrt{2}}(Y_0^0 + Y_1^0)$.
▷ Je ψ vlastní funkce L^2 nebo L_z?
▷ Vypočtěte střední hodnotu L^2 a L_z pro ψ.
(XI-3)

Nyní výpočet provedeme v maticové reprezentaci L_z a L^2. Bude nám stačit vytvořit matice v bázi stavů Y_0^0 a Y_1^0, případně můžeme vytvořit matice v bázi všech stavů s $l = 0$ nebo $l = 1$.
▷ Vytvořte matice L_z a L^2 ve zvolené bázi.
▷ Napište stav ψ jako vektor ve zvolené bázi a vypočtěte střední hodnotu.
(XI-5)

Pro rychlíky: Nakonec budeme výpočet opakovat ve sférických souřadnicích kde

$$Y_0^0 = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \quad \text{a} \quad Y_1^0 = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta .$$

Dále

$$L^2 = -\hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{\cos\theta}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) \quad \text{a} \quad L_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi} .$$

Tedy:
▷ Jaký je výsledek akce L_z na oba stavy?
▷ Jaká je střední hodnota L_z a L^2 pro ψ?
(XI-3)
Atom vodíku

Atom vodíku je asi druhý nejsložitější systém, který lze vyřešit analyticky, a také jeden ze dvou existujících systémů, které lze vyřešit analyticky. Tím druhým je iont H_2^+, který je možné vyřešit v eliptických souřadnicích (a možná jen pro základní stav). Řešení pro vodík je také možné použít pro ionty, které mají pouze jeden elektron, tedy např. O^{7+} a podobné.

Při hledání vlnové funkce atomu vodíku můžeme uvažovat konečnou hmotnost jádra, nebo ne. Konečná hmotnost jádra změní trochu energetické hladiny a tím také energie přechodů mezi hladinami, tedy emisní nebo absorpční spektra. Tyto rozdíly jsou pozorovatelné experimentálně.

Řešení atomu vodíku je možné rozdělit na úhlovou část a radiální část. Řešením úhlové části jsou sférické harmoniky $Y_l^m(\theta,\phi)$ (moment hybnosti elektronu je integrál pohybu) a odpovídající dvě kvantová čísla: velikost l a průmět m momentu hybnosti. Pro radiální část $R_{nl}(r)$ dostaneme další kvantové číslo, které udává počet nod nebo maxim v radiální části. Obvykle ale používáme tzv. hlavní kvantové číslo n, jelikož to udává energii řešení na úrovni Schrödingerovy rovnice. (Řešení se komplikuje při uvážení relativistických efektů, tedy řešení založených na Diracově rovnici, energie potom závisí i na l.)

Hlavní kvantové číslo n může nabývat hodnot $n = 1, 2, 3, \ldots$. Pomocí něj vyjádříme energii:

$$E_n = -\frac{me^4}{2\hbar^2(4\pi\epsilon)^2}\frac{1}{n^2}\,.$$

Hlavní kvantové číslo udává celkový počet nod vlnové funkce zvýšený o jedna. Pro základní stav s $n = 1$ je tedy počet nod vlnové funkce nula (funkce nikde není rovna nule). Pro první excitovaný stav s $n = 2$ je noda buď v radiální části a sférická část je potom symetrická (rovna Y_0^0), nebo radiální část nulu neprotíná a nodu mají úhlové části. Možná kvantová čísla momentu hybnosti pak jsou $l = 1$ a $m = 1, 0, -1$. Možná si vzpomeneme na $2s$ a $2p$ funkce/orbitaly z chemie na střední škole. Z toho je možné odvodit, že pro dané n je nejvyšší povolená hodnota $l = n - 1$, možný počet stavů pro dané n je n^2.

Vlnové funkce atomu vodíku

Vlnová funkce základního stavu vodíku-podobnému atomu je

$$\psi_{100} = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{Zr}{a_0}}\,,$$

kde $a_0 = \frac{\hbar^2 4\pi\epsilon}{me^2}$ je tzv. Bohrův poloměr vodíku a Z je náboj jádra.
▷ Ověřte, že je vlnová funkce normalizovaná.
Pozn.: Integrál $\int_0^\infty r^n e^{-\alpha r} dr$ definuje tzv. Γ funkci. Je roven $\frac{n!}{\alpha^{n+1}}$.
▷ Vypočtěte maximum pravděpodobnosti pro výskyt elektronu, tedy maximum funkce $r^2|\psi_{100}|^2$.
Pro rychlíky: Vypočtěte střední hodnotu vzdálenosti elektronu od jádra.
(XII-1)
Výběrová pravidla

Atom vodíku je možné vyexcitovat ze základního stavu na vyšší hladinu pomocí elektromagnetického záření. Přitom se změní kvantová čísla z hodnoty $(1, 0, 0)$ na (n, l, m). Ukážeme si nyní, že změna l a m není libovolná, ale musí splňovat tzv. výběrová pravidla. Ta jsou dána nenulovými maticovými elementy operátoru interakce se zářením. Operátor interakce se zářením obsahuje operátor $\vec{r}$.

Nejprve budeme uvažovat složku $x = r \sin\theta \cos\phi$ a problém rozdělíme na úhlovou a radiální část. Ve sférických harmonikách vystupuje m ve funkci $e^{im\phi}$, l udává mocninu závislosti na θ, tedy $\sin^l(\theta)$ pro $l = m$. Pro nižší m se objevují funkce $\cos\theta$, ale vždy dohromady s $\sin\theta$ dají mocninu l. Zároveň víme, že sférické harmoniky tvoří ortonormální bázi, tedy aby byl maticový element nenulový, musí být l i m shodná. Operátor x obsahuje $\sin\theta$ v první mocnině a $\cos\phi$ také v první mocnině. Sférické harmoniky mají tvar (do $l = 2$)

$$\begin{aligned} Y_0^0 &= \frac{1}{\sqrt{4\pi}} & Y_2^0 &= \sqrt{\frac{5}{16\pi}}(3\cos^2\theta - 1) \\ Y_1^0 &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta & Y_2^{\pm1} &= \mp\sqrt{\frac{15}{8\pi}}\cos\theta\sin\theta e^{\pm i\phi} \\ Y_1^{\pm1} &= \mp\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta e^{\pm i\phi} & Y_2^{\pm2} &= \sqrt{\frac{15}{32\pi}}\sin^2\theta e^{\pm 2i\phi}\,. \end{aligned}$$

▷ V jakém vztahu musí být hodnoty l a l', aby $\langle n'l'm'|\sin\theta|nlm\rangle$ bylo nenulové při integraci přes θ?

▷ V jakém vztahu musí být hodnoty m a m', aby $\langle n'l'm'|\cos\phi|nlm\rangle$ bylo nenulové při integraci přes ϕ?

Pro základní stav je možné postupovat i inverzně, rozvinutím úhlové části x do sférických harmonik a předstíráním, že nás zajímá maticový element $Y_0^0 = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$.

▷ Vyjádřete funkci $\sin\theta\cos\phi$ pomocí sférických harmonik.

▷ Vypočtěte maticový element Y_0^0 mezi harmonikami s $l = 1$ a funkcí $\sin\theta\cos\phi$. Použijte vyjádření $\sin\theta\cos\phi$ pomocí harmonik, ne jako explicitní funkce θ a ϕ, a relací ortogonality.

Radiální vlnové funkce jsou

$$R_{10} = \frac{2}{a_0^{3/2}} e^{-r/a_0} \quad \text{a} \quad R_{21} = \frac{1}{2\sqrt{6}a_0^{3/2}} \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0}\,.$$

▷ Ukažte, že maticový element r je pro tyto vlnové funkce nenulový. Je třeba uvažovat r^2 z Jakobiánu!

Nyní budeme uvažovat $z = r\cos\theta$.

▷ Vyjádřete $\cos\theta$ pomocí sférických harmonik.

▷ Co platí pro změnu l a m, aby integrace přes úhlovou část $\langle\psi_{100}|z|\psi_{nlm}\rangle$ byla nenulová?

Pozn.: Pro přechody mezi jinými stavy potřebujeme zkombinovat dvě sférické harmoniky s různými hodnotami l a m na jednu. (Potom můžeme použít relace ortogonality.) Pravidla a koeficienty pro tyto kombinace se dají odvodit a říká se jim Clebsch-Gordanovy koeficienty.