Deseti seminar iz kvantne kemije s rješenjima

1. **Dokažite jednakost** $(\vec{\sigma}\vec{a})(\vec{\sigma}\vec{b}) = \vec{a}\vec{b} + i\vec{\sigma}(\vec{a}\times\vec{b})$**.**
   Rješenje:
   Ovdje samo trebamo iskoristiti svojstva Paulijevih matrica $\vec{\sigma}$. Ta su svojstva sljedeća:

   $$\sigma_x^2 = \sigma_y^2 = \sigma_z^2 = 1 \text{ ovdje je 1 jedinična matrica 2. reda}$$
   $$\sigma_x\sigma_y = -\sigma_y\sigma_x\,,\ \sigma_x\sigma_z = -\sigma_z\sigma_x\,,\ \sigma_y\sigma_z = -\sigma_z\sigma_y \text{ antikomutativnost}$$
   $$\sigma_x\sigma_y - \sigma_y\sigma_x = 2i\sigma_z\,,\ \sigma_y\sigma_z - \sigma_z\sigma_y = 2i\sigma_x\,,\ \sigma_z\sigma_x - \sigma_x\sigma_z = 2i\sigma_y$$
   $$\text{komutacijska pravila}$$
   $$\sigma_x\sigma_y = i\sigma_z\,,\ \sigma_z\sigma_x = i\sigma_y\,,\ \sigma_y\sigma_z = i\sigma_x$$

   S pomoću navedenih pravila traženu jednakost dokazujemo izravno:

   $$\begin{aligned}
   &(\vec{\sigma}\vec{a})(\vec{\sigma}\vec{b}) = (\sigma_x a_x + \sigma_y a_y + \sigma_z a_z)(\sigma_x b_x + \sigma_y b_y + \sigma_z b_z) = \\
   &= a_x b_x + a_y b_y + a_z b_z + \sigma_x\sigma_y a_x b_y + \sigma_x\sigma_z a_x b_z + \sigma_y\sigma_x a_y b_x + \sigma_y\sigma_z a_y b_z + \\
   &+ \sigma_z\sigma_x a_z b_x + \sigma_z\sigma_y a_z b_y = \vec{a}\cdot\vec{b} + i\sigma_z a_x b_y - i\sigma_y a_x b_z - i\sigma_z a_y b_x + i\sigma_x a_y b_z + \\
   &+ i\sigma_y a_z b_x - i\sigma_x a_z b_y = \vec{a}\cdot\vec{b} + i\sigma_x(a_y b_z - a_z b_y) + i\sigma_y(a_z b_x - a_x b_z) + \\
   &+ i\sigma_z(a_x b_y - a_y b_x) = \vec{a}\cdot\vec{b} + i\sigma_x\left(\vec{a}\times\vec{b}\right)_x + i\sigma_y\left(\vec{a}\times\vec{b}\right)_y + i\sigma_z\left(\vec{a}\times\vec{b}\right)_z = \\
   &= \vec{a}\cdot\vec{b} + i\vec{\sigma}\cdot\left(\vec{a}\times\vec{b}\right)
   \end{aligned}$$

   Razumije se da u ovoj jednakosti uz skalarni umnožak dvaju običnih vektora, $\vec{a}\cdot\vec{b}$, stoji jedinična matrica drugoga reda.

2. **Nađite vlastite vrijednosti i vlastite vektore operatora** $\vec{s}\vec{n}$**, gdje je** $\vec{n}^2 = 1$ **neki jedinični vektor.**
   Rješenje:
   Vektor je $\vec{s} = \frac{\hbar}{2}\vec{\sigma}$ razmjeran vektoru $\vec{\sigma}$. Zato je dovoljno naći vlastite vrijednosti operatora $\vec{\sigma}\cdot\vec{n}$. Označimo s χ vlastiti vektor toga operatora, a s λ njegovu vlastitu vrijednost:

   $$\vec{\sigma}\cdot\vec{n}\chi = \lambda\chi$$

   Za obični vektor $\vec{n}$, s realnim sastavnicama, operator je $\vec{\sigma}\cdot\vec{n}$ hermitski. To znači da su njegove vlastite vrijednosti realne. Rabeći rezultat iz prethodnoga zadatka odmah možemo izračunati vlastite vrijednosti:

   $$(\vec{\sigma}\cdot\vec{n})^2\chi = \lambda^2\chi = \vec{n}^2\chi = \chi \Rightarrow \lambda^2 = 1 \Rightarrow \lambda_+ = +1\,,\ \lambda_- = -1$$

Sada ćemo jedinični vektor $\vec{n}$ predočiti s dva kuta na jediničnoj sferi, $\vec{n} = \sin(\theta)\cos(\phi)\vec{i} + \sin(\theta)\sin(\phi)\vec{j} + \cos(\theta)\vec{k}$. Tada matrica operatora $\vec{\sigma}\cdot\vec{n}$ ima sljedeći oblik:

$$\vec{\sigma}\cdot\vec{n} = \begin{pmatrix} \cos(\theta) & e^{-i\phi}\sin(\theta) \\ e^{i\phi}\sin(\theta) & -\cos(\theta) \end{pmatrix}$$

Vlastite vektore s vlastitim vrijednostima ± 1 označit ćemo kao χ_+ odnosno χ_-. Te vektore prikazujemo kao stupce s dva redka:

$$\chi_+ = \begin{pmatrix} a_+ \\ b_+ \end{pmatrix} \ , \ \chi_- = \begin{pmatrix} a_- \\ b_- \end{pmatrix}$$

Uvjet normiranja vektora je $|a_\pm|^2 + |b_\pm|^2 = 1$. Iz jednadžbi $\vec{\sigma}\cdot\vec{n}\chi_\pm = \pm\chi_\pm$ dobivamo sljedeći sustav jednadžbi:

$$\begin{aligned} \cos(\theta)a_+ + e^{-i\phi}\sin(\theta)b_+ &= a_+ & \cos(\theta)a_- + e^{-i\phi}\sin(\theta)b_- &= -a_- \\ e^{i\phi}\sin(\theta)a_+ - \cos(\theta)b_+ &= b_+ & e^{i\phi}\sin(\theta)a_- - \cos(\theta)b_- &= -b_- \end{aligned}$$

Opća rješenja ovoga sustava jednadžbi i uvjeta normiranja su:

$$\begin{aligned} a_+ &= e^{i\alpha}\cos\left(\frac{\theta}{2}\right) & a_- &= e^{i\beta}e^{-i\phi}\sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \\ b_+ &= e^{i\alpha}e^{i\phi}\sin\left(\frac{\theta}{2}\right) & b_- &= -e^{i\beta}\cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \end{aligned}$$

Ovdje su α i β proizvoljni kutevi, tj. proizvoljne faze. Vlastiti ortonormirani vektori $\chi_\pm$ su:

$$\chi_+ = e^{i\alpha}\begin{pmatrix} \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \\ e^{i\phi}\sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \end{pmatrix} \ , \ \chi_- = e^{i\beta}\begin{pmatrix} e^{-i\phi}\sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \\ -\cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \end{pmatrix}$$

Očito su vektori χ_+ i χ_- međusobno okomiti, tj. vrijedi jednakost $\chi_+^\dagger\chi_- = 0$. Tako i mora biti. Napomenimo da vektori $\chi_\pm$ **nisu** vektori u trodimenzijskom prostoru, nego su vektori stanja u apstraktnom Hilbertovom dvodimenzijskom prostoru. Što se tiče "prostornih osobina" tih vektora, poput rotacije u ovom našem trodimenzijskom prostoru, pri čemu se svaki vektor nakon vrtnje za 360° vraća u sama sebe, za vektore $\chi_\pm$ to ne vrijedi. Oni nakon zakreta za puni kut preokrenu svoju orijentaciju, tako da je njima potreban zakret za 720° da bi se vratili u same sebe. Zato se ti apstraktni vektori zovu još i **spinori**. Dakle, konačno rješenje je $\vec{s}\cdot\vec{n}\chi_\pm = \pm\frac{\hbar}{2}\chi_\pm$.

3. **Ako je spin elektrona u odnosu na os zadanu jediničnim vektorom $\vec{n}$ jednak $\frac{\hbar}{2}$, kolika je njegova vrijednost u odnosu na os zadanu jediničnim vektorom $\vec{m}$, koji s vektorom $\vec{n}$ zatvara kut φ?**
Rješenje:
Ovdje imamo dva jedinična vektora, $\vec{n}$ i $\vec{m}$, i dva operatora, $\vec{\sigma}\cdot\vec{n}$ i $\vec{\sigma}\cdot\vec{m}$. Znamo da je vektor stanja vlastiti vektor operatora $\vec{\sigma}\cdot\vec{n}$, s vlastitom vrijednošću $+1$. Zadatak se sastoji u izračunu prosječne vrijednosti drugoga

operatora, $\vec{\sigma}\cdot\vec{m}$, u tom stanju. Kao i u prethodnome zadatku, uzmimo da je jedinični vektor zadan kao $\vec{n} = \sin(\theta)\cos(\phi)\vec{i} + \sin(\theta)\sin(\phi)\vec{j} + \cos(\theta)\vec{k}$, a da jedinični vektor $\vec{m}$ ima isti takav oblik samo s drugačijim kutevima, $\vec{m} = \sin(\theta_1)\cos(\phi_1)\vec{i} + \sin(\theta_1)\sin(\phi_1)\vec{j} + \cos(\theta_1)\vec{k}$. Iz prethodnoga zadatka imamo vektor χ_+, a matrica operatora $\vec{\sigma}\cdot\vec{m}$ ima oblik (vidi prethodni zadatak):

$$\vec{\sigma}\cdot\vec{m} = \begin{pmatrix} \cos(\theta_1) & e^{-i\phi_1}\sin(\theta_1) \\ e^{i\phi_1}\sin(\theta_1) & -\cos(\theta_1) \end{pmatrix}$$

Poizvoljnu fazu što se pojavljuje u definiciji vlastitoga vektora odaberimo kao $\alpha = 0$. Ta faza ionako nema nikakvoga utjecaja na izračun matričnih elementa, tj. na prosječne vrijednosti operatora. Tražena prosječna vrijednost je:

$$\begin{aligned}
&\chi_+^\dagger \vec{\sigma}\cdot\vec{m}\chi_+ = \\
&= \begin{pmatrix} \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) & e^{-i\phi}\sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos(\theta_1) & e^{-i\phi_1}\sin(\theta_1) \\ e^{i\phi_1}\sin(\theta_1) & -\cos(\theta_1) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \\ e^{i\phi}\sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \end{pmatrix} = \\
&= \begin{pmatrix} \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) & e^{-i\phi}\sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos(\theta_1)\cos\left(\frac{\theta}{2}\right) + e^{i(\phi-\phi_1)}\sin(\theta_1)\sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \\ e^{i\phi_1}\sin(\theta_1)\cos\left(\frac{\theta}{2}\right) - e^{i\phi}\cos(\theta_1)\sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \end{pmatrix} = \\
&= \cos(\theta_1)\cos^2\left(\frac{\theta}{2}\right) + e^{i(\phi-\phi_1)}\sin(\theta_1)\cos\left(\frac{\theta}{2}\right)\sin\left(\frac{\theta}{2}\right) + \\
&+ e^{-i(\phi-\phi_1)}\sin(\theta_1)\cos\left(\frac{\theta}{2}\right)\sin\left(\frac{\theta}{2}\right) - \cos(\theta_1)\sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right) = \\
&= \cos(\theta_1)\cos(\theta) + \cos(\phi-\phi_1)\sin(\theta)\sin(\theta) = \vec{n}\cdot\vec{m} = \cos(\varphi)
\end{aligned}$$

Ovdje je φ kut između jediničnih vektora $\vec{n}$ i $\vec{m}$. Dakle, vrijednost spina u odnosu na os zadanoj jediničnim vektorom $\vec{m}$ jednaka je $\frac{\hbar}{2}\cos(\varphi)$.

4. **Navedite sve vlastite funkcije koje pripadaju drugom pobuđenom stanju vodikova atoma, a spin elektrona je u smjeru jediničnoga vektora $\vec{n}$.**
Rješenje:
Ovdje jednostavno moramo prostorno ovisni dio valne funkcije pomnožiti s vektorima $\chi_\pm$, opisanima u 2. zadatku. Drugo pobuđeno stanje ima glavni kvantni broj $n = 3$. Za taj broj imamo sljedeće mogućnosti: $n_r = 2, l = 0$, $n_r = 1, l = 1$ i $n_r = 0, l = 2$. Ukupno imamo $1 + 3 + 5 = 9$ prostorno ovisnih valnih funkcija. To su $R_{2,0}(r)Y_0^0$, $R_{1,1}(r)Y_1^m(\theta,\phi)$ i $R_{0,2}(r)Y_2^m(\theta,\phi)$. Svaku tu funkciju pomnožimo s vektorom χ_+ odnosno s χ_-. Ukupno ćemo, dakle, imati 18 valnih funkcija.