

11. predavanje

Vladimir Dananić

12. prosinca 2011.

- 1 Zbrajanje kutnih količina gibanja ili spinova
 - Zbrajanje spinova elektrona
- 2 Zadatci

Zbrajanje kutnih količina gibanja

Ako je zbroj sviju vanjskih sila što djeluju na višečestični sustav jednak 0 tada je očuvana ukupna količina gibanja sustava. Tada možemo gibanje sustava kao cjeline promatrati sasvim nezavisno od gibanja unutar sustava, te možemo proizvoljno odabrati da središte mase sustava (njegovo težište) miruje. No, to još uvijek ne znači da sustav kao cjelina ne očituje nikakvo gibanje. Naime, sustav se može vrtjeti oko osi što prolazi njegovim težištem. U kvantnoj mehanici vrtnja je kvantizirana, a osim toga postoji i spin kao stupanj slobode koji samo na algebarski način podsjeća na vrtnju. Zbog te kvantiziranosti vrtnju sustava ne možemo proizvoljno “poništit” kao što to možemo učiniti s ukupnom količinom gibanja slobodnoga sustava. Pitanje je, dakle, koje su moguće vrijednosti ukupne kutne količine gibanja. Ukupnu kutnu količinu gibanja definiramo kao zbroj pojedinačnih kutnih količina gibanja: $\vec{L} = \vec{L}_1 + \vec{L}_2 + \dots + \vec{L}_n$, gdje je n broj čestica koje čine sustav. Veličine \vec{L}_i , $i = 1, 2, \dots, n$ su operatori što djeluju u različitim prostorima, tj. \vec{L}_i djeluje samo u prostoru koji se tiče samo i -te čestice. To ujedno znači da sve spomenute veličine međusobno komutiraju, premda

Zbrajanje kutnih količina gibanja

različite sastavnice operatora kutne količine čestice za određenu česticu međusobno ne komutiraju. Znamo da određeni operator \vec{L}_i komutira s operatorom kinetičke energije za i -tu česticu. Ako se čestica nalazi u vanjskom centralnosimetričnom polju potencijalne energije, onda \vec{L}_i komutira također i s operatorom potencijalne energije. Uzmimo da je vanjsko polje potencijalne energije jednako 0, tako da ostaju samo potencijalne energije između pojedinačnih čestica. Uočimo dvije čestice, 1 i 2, i njihovu međusobnu potencijalnu energiju $V(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)$. To polje nije centralnosimetrično ni za jednu od dviju čestica, zato što potencijalna energija ne ovisi samo o iznosima $|\vec{r}_1|$ ili $|\vec{r}_2|$ čak ni onda kada ovisi samo o iznosu $|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$. Međutim, ovisnost potencijalne energije samo o iznosu $|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$, kao što je to slučaj s elektrostatskom potencijalnom energijom, omogućava komutativnost potencijalne energije s ukupnom kutnom količinom gibanja $\vec{L}_1 + \vec{L}_2$. Zbog toga svojstva općenito možemo reći da će u sustavima u kojima potencijalna energija ovisi samo o udaljenostima među česticama ukupna kutna količina gibanja komutirati s hamiltonijanom.

Zbrajanje kutnih količina gibanja

Kada određena veličina komutira s hamiltonijanom, možemo reći da je ta veličina očuvana. Valna funkcija sustava može biti vlastitom funkcijom operatora očuvane veličine **ako se to ne protivi određenim rubnim uvjetima**. No, u mnogim su slučajevima rubni uvjeti na valnu funkciju takvi da ne utječu na kutne, ili spinske, stupnjeve slobode. To nam je dovoljna motivacija da istražimo kakve su moguće vlastite vrijednosti ukupne kutne količine gibanja i kakve su odgovarajuće valne funkcije, odnosno vektori stanja. To možemo učiniti na sasvim apstraktan, algebarski, način. U svrhu jednostavnijega pisanja, zapamtit ćemo da je mjerna jedinica i skala kutne količine gibanja i spina jednaka \hbar , tako da tu konstantu ne ćemo pisati, nego ćemo raditi s bezdimenzijskim operatorima kutne količine gibanja i spina. Vektor stanja jedne čestice vlastiti je vektor operatora \vec{L}^2 i L_z s vlastitim vrijednostima $L(L+1)$ odnosno M , gdje M poprima vrijednosti $-L, -L+1, \dots, L-1, L$. Označimo taj vektor kao $|L, M\rangle$. Vrijedi, dakle, $\vec{L}^2 |L, M\rangle = L(L+1) |L, M\rangle$ i $L_z |L, M\rangle = M |L, M\rangle$.

Zbrajanje kutnih količina gibanja

Kada imamo dvije čestice, svakoj čestici pripisat ćemo njezin vektor stanja. No, ti vektori nisu vlastiti vektori ukupne kutne količine gibanja, što znači da vlastiti vektor stanja dviju čestica moramo tražiti u obliku linearnih spojeva umnožaka vektora stanja pojedinačnih čestica. U tome postupku uzimamo umnoške samo onih vektora stanja kojima je zbroj vlastitih vrijednosti $M_1 + M_2 = M$ jedan te isti. To slijedi iz jednakosti $(L_{1z} + L_{2z}) |L_1 M_1\rangle |L_2 M_2\rangle = (M_1 + M_2) |L_1 M_1\rangle |L_2 M_2\rangle$. Najviši mogući $M = L_1 + L_2$ odgovara samo jednom umnošku vlastitih vektora, naime $|L_1 L_1\rangle |L_2 L_2\rangle$. Za taj vektor znamo da odgovara vlastitoj vrijednosti operatora \vec{L}^2 jednakoj $(L_1 + L_2)(L_1 + L_2 + 1)$. No, postoje i drugi najviši M -ovi. Uzmimo da je $L_1 \geq L_2$. Sljedeći najviši $M = L_1 + L_2 - 1$ ima vlastiti vektor kojega možemo, i moramo, sastaviti kao linearni spoj $a |L_1 L_1 - 1\rangle |L_2 L_2\rangle + b |L_1 L_1\rangle |L_2 L_2 - 1\rangle$. I tako dalje—sljedeći najviši $M = L_1 + L_2 - 2$ imat će vlastiti vektor kao linearni spoj triju umnožaka itd. Dokle to ide, tj. koji je najniži najviši M ? Očito je da najviši M ne smije biti negativan. Njegova najmanja moguća vrijednost je $L_1 - L_2$

Zbrajanje kutnih količina gibanja

odnosno $|L_1 - L_2|$ ako ne odredimo koji je od brojeva L_1, L_2 veći. Što zapravo radimo i zašto? Množimo dva prostora, koji pripadaju dvjema česticama. Jedan prostor ima bazu od $2L_1 + 1$, a drugi ima bazu od $2L_2 + 1$ vektora. Umnožak prostora imat će, dakle, bazu od $(2L_1 + 1)(2L_2 + 1)$ vektora. Očito je da baza s najvišim najvišim $M = L_1 + L_2$ ima samo $2L_1 + 2L_2 + 1$ vektora, što je manje od $(2L_1 + 1)(2L_2 + 1)$. Ostatak moramo nekako “potrošiti”. To “nekako” mora biti po istim algebarskim pravilima kao i za najveću, najbrojniju, bazu u umnošku prostora. To znači da bi za $L_1 \geq L_2$ morala vrijediti jednakost

$$\sum_{L=L_1-L_2}^{L=L_1+L_2} (2L+1) = (2L_1+1)(2L_2+1) \quad (1)$$

Jednakost (1) zaista vrijedi. Time smo umnožak dviju baza (tj. dvaju prostora) prikazali kao zbroj određenih prostora koji svi imaju istovjetna algebarska svojstva. Ta su algebarska svojstva “naslijeđena” od algebarskih svojstava operatora kutne količine gibanja. Tako mora i biti, jer mi upravo i

Zbrajanje kutnih količina gibanja

zahtijevamo da zbroj operatora kutnih količina gibanja bude opet operator kutne količine gibanja. Kažemo da umnožak dviju reprezentacija jedne te iste algebre mora biti jednak određenom zbroju određenih reprezentacija iste algebre. U svakoj pojedinačnoj reprezentaciji odredimo “najviši vektor”, a onda operatorom snižavanja $L_- = L_{1-} + L_{2-}$ dobijemo sve ostale vektore u bazi određene reprezentacije (iliti prostora). Pri tome “najviši vektor” $|nvv\rangle$ mora zadovoljavati jednadžbu $L_+ |nvv\rangle = 0$.

Primjer:

Nađimo sve vlastite vektore operatora ukupne kutne količine gibanja za dvije različite čestice s $L_1 = 2$ i $L_2 = 1$.

Rješenje:

Ukupno imamo $(2 \cdot 2 + 1)(2 \cdot 1 + 1) = 5 \cdot 3 = 15$ baznih vektora. Taj ćemo broj prikazati kao zbroj $15 = (2 \cdot 3 + 1) + (2 \cdot 2 + 1) + (2 \cdot 1 + 1)$. Imamo, dakle, tri reprezentacije: $L = 3$, $L = 2$ i $L = 1$. Pođimo od “najveće” reprezentacije, tj. $L = 3$. Njezin najviši vektor $|33\rangle$ jednak je jednostavnom umnošku $|33\rangle = |22\rangle |11\rangle$.

Zbrajanje kutnih količina gibanja

Očito je da vrijedi $L_+ |22\rangle |11\rangle = (L_{1+} + L_{2+}) |22\rangle |11\rangle = (L_{1+} |22\rangle) |11\rangle + |22\rangle (L_{2+} |11\rangle) = 0 + 0 = 0$. Sljedeći vektor u bazi $|32\rangle$ dobit ćemo djelovanjem operatora $L_- = L_{1-} + L_{2-}$ na vektor $|33\rangle$. Tako imamo $(L_{1-} + L_{2-}) |33\rangle = (L_{1-} |22\rangle) |11\rangle + |22\rangle (L_{2-} |11\rangle) = \sqrt{4} |21\rangle |11\rangle + \sqrt{2} |22\rangle |10\rangle = \sqrt{6} |32\rangle$. I tako dalje– djelovanjem operatora L_- na vektor $|32\rangle$ dobivamo vektor $|31\rangle$. Dakle, svih sedam baznih vektora sedmodimenzijske reprezentacije dobivamo jednostavnim algebarskim načinom. Načelno se ništa ne mijenja ako pogledamo petodimenzijsku reprezentaciju, osim da njezin najviši vektor nije tako jednostavan kao za sedmodimenzijsku reprezentaciju. Naime, moramo staviti $|22\rangle_{uk} = a |22\rangle |10\rangle + b |21\rangle |11\rangle$. Koeficijente a, b određujemo iz uvjeta $L_+ |22\rangle_{uk} = 0$ i uvjeta normiranosti $\langle 22 | 22 \rangle_{uk} = 1$. Tako dobivamo, do na proizvoljnu fazu, $a = \sqrt{\frac{2}{3}}$ i $b = -\frac{1}{\sqrt{3}}$. Kada smo odredili najviši vektor, onda uzastopnim djelovanjem operatora L_- na taj vektor dobijemo sve ostale bazne vektore.

Zbrajanje kutnih količina gibanja

Preostaje nam još trodimenzijska reprezentacija. Njezin najviši vektor $|11\rangle_{uk}$ moramo potražiti u obliku linearnoga spoja $|11\rangle_{uk} = a|22\rangle|1-1\rangle + b|21\rangle|10\rangle + c|20\rangle|11\rangle$. Koeficijente a, b, c određujemo iz uvjeta $L_+|11\rangle_{uk} = 0$ i uvjeta normiranosti. Tako dobivamo $a = \sqrt{\frac{3}{5}}$, $b = -\sqrt{\frac{3}{10}}$ i $c = \frac{1}{\sqrt{10}}$. Uzastopnim djelovanjem operatora L_- na vektor $|11\rangle_{uk}$ dobivamo preostale bazne vektore trodimenzijske reprezentacije. Time je zbrajanje kutnih količina gibanja $L_1 = 2$ i $L_2 = 1$ završeno. Zbrajanje operatora povlači množenje prostora u kojima ti operatori djeluju. U ovome primjeru možemo napisati simboličku jednadžbu:

$$5 \otimes 3 = 7 \oplus 5 \oplus 3$$

Vidimo da se s obje strane ove jednadžbe pojavljuju reprezentacije **5** i **3**. Zato smo ih morali razlikovati tako što smo vektorima, što čine baze u umnošku prostora, stavili indeks uk . Jasno je da u zbroju dviju kutnih količina gibanja ne će biti singletnog stanja, tj. vektora $|00\rangle$, ako je

Zbrajanje kutnih količina gibanja

$L_1 \neq L_2$. Singletno bi stanje trebalo odgovarati klasičnom uvjetu za ravnotežu krutih tijela. To stanje u kvantnoj mehanici ne mora uvijek postojati. I to je još jedna od “uvrnutih” stvari koje se pojavljuju u kvantnoj mehanici. Općenito možemo napisati sljedeću jednadžbu

$$|LM\rangle = \sum_{M_1+M_2=M} \langle M_1 L_1; M_2 L_2 | LM\rangle |L_1 M_1\rangle |L_2 M_2\rangle$$

gdje su $\langle M_1 L_1; M_2 L_2 | LM\rangle$ tzv. Clebsch-Gordanovi koeficijenti. Ti se koeficijenti mogu izračunati na pokazani način, ali postoje već i tablični prikazi tih koeficijenata. Što se tiče zbrajanja većeg broja kutnih količina gibanja, jasno je kako to možemo učiniti– zbrojimo bilo koja dva, pribrojimo bilo kojeg trećeg, itd. Jasno je da se izračun vektora stanja jako usložnjava s povećanjem broja čestica.

Zbrajanje spinova

Atomi i molekule čine višelektronske sustave. Naprimjer, molekula vode ima 10 elektrona. Svaki atom u neutralnom stanju ima onoliko elektrona koliki je redni broj atoma elementa u periodnom sustavu elemenata. Dakle, relativno velik broj elektrona u sustavu sasvim je uobičajena pojava. Svi su elektroni međusobno isti—ne možemo ih ni po čemu razlikovati, ali ih možemo pobrojati. Svaki elektron ima spin $\frac{1}{2}$, pa se postavlja pitanje koja su sva moguća spinska stanja višeelektronskoga sustava. Budući da svaki elektron ima dva spinska stupnja slobode, N elektrona tvori će 2^N različitih spinskih stanja. Ta je stanja već i za male molekule, poput molekule vode, nezgrapno sva pobrojati i napisati, a za molekulu ili atom od, recimo, 50 elektrona to je posve nemoguće. Jasno je da ćemo za takve sustave tražiti singletna stanja, ako je broj elektrona paran, odnosno dubletna stanja ako je broj elektrona neparan. Singletno stanje odgovara jednakom broju elektrona sa spinom “gore” odnosno “dolje”, a dubletna stanja imaju jedan “nesparen” elektron.

Zbrajanje spinova i Paulijevo načelo

Budući da u kemiji najčešće opisujemo atome i molekule na način da ukupna energija, tj. operator hamiltonijana, nema uključene spinske stupnjeve slobode, postavlja se pitanje zašto da se uopće mučimo s jako složenim opisom spinskih stanja višelektronskoga sustava? Odgovor na to pitanje nalazi se u činjenici što zahtijevamo određenu simetriju valne funkcije višelektronskoga sustava, a ta simetrija uključuje i spinske stupnjeve slobode. Naime, Paulijevo načelo kaže da valna funkcija višelektronskoga sustava mora promijeniti predznak ako bilo koja dva elektrona zamijenimo. Ta zamjena uključuje i prostorne i spinske stupnjeve slobode elektrona. Ako bismo to načelo zanemarili, tada bismo, recimo, za litijev atom iz Schrödingerove jednadžbe dobili **nižu** energiju osnovnoga stanja od one koju litijev atom zaista ima. Kada bismo bez Paulijeva načela dobili višu energiju, to bismo mogli smatrati kao posljedicu nedovoljno preciznoga izračuna valne funkcije osnovnoga stanja. Ali, kada izračunamo nižu energiju od eksperimentalne, onda imamo razloga pretpostaviti da je valna funkcija još nekako i još s nečime ograničena.

Zadatci

- 1 Za sustav od dvaju elektrona pokažite da operator $\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$ ima sasvim određene srednje vrijednosti.
- 2 Izračunajte sva spinska stanja sustava od triju elektrona.
- 3 Izračunajte spinsko-orbitalne valne funkcije elektrona za $L = 1$.
- 4 Može li zbroj triju kutnih količina gibanja $L_1 = 2$, $L_2 = 1$ i $L_3 = 3$ imati singletno stanje? Tripletno?