Sedmi seminar iz kvantne kemije s rješenjima

1. **Izrazite u matričnom obliku operatore kutne količine gibanja i vlastite vektore za $L = \frac{1}{2}$.**

   Rješenje:

   Spomenute operatore možemo predočiti s pomoću kvadratnih matrica drugoga reda, zato što je $2L + 1 = 2$. Također i vektore na koje te matrice djeluju, tj. množe ih, možemo prikazati kao stupce s dva redka. Imamo, dakle, dva linearno nezavisna vektora v_1 i v_2. Postoji beskonačno mnogo prikaza tih vektora, ali najjednostaniji od njih je:

   $$v_1 = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \ , \ v_2 = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

   Ova je vektorska baza ortonormirana, što u smislu matričnoga množenja znači sljedeće:

   $$v_1^\dagger v_1 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = 1 \ , \ v_2^\dagger v_2 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = 1 \ , \ v_1^\dagger v_2 = v_2^\dagger v_1 = 0$$

   Ovakav prikaz baznih vektora dvodimenzijskoga vektorskoga prostora možemo zvati standardnim prikazom. Budući da vektori v_1 i v_2 trebaju biti vlastiti vektori operatora L_z s vlastitom vrijednošću $+\frac{\hbar}{2}$ odnosno $-\frac{\hbar}{2}$, operator je L_z dijagonalan, tj. ima oblik:

   $$L_z = \hbar \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

   Ovdje je odabrano da vrijedi $L_z v_1 = \frac{\hbar}{2} v_1$ odnosno $L_z v_2 = -\frac{\hbar}{2} v_2$. U skladu s oznakama upotrijebljenima u jednadžbi (19) u 7. predavanju, možemo uspostaviti jednoznačnosti $v_1 \equiv \Psi_{\frac{1}{2},+\frac{1}{2}}$ odnosno $v_2 \equiv \Psi_{\frac{1}{2},-\frac{1}{2}}$. Nadalje, u skladu sa spomenutom jednadžbom (19) moramo postaviti jednadžbe $L_+ v_1 = 0$ i $L_+ v_2 = \hbar v_1$. Prva od tih jednadžbi znači da matrica operatora L_+ ima prvi stupac jednak 0, a druga jednadžba znači da drugi stupac matrice L_+ ima $\hbar$ samo na gornjem položaju, a na donjem se nalazi 0. Slično tomu imamo jednadžbe $L_- v_1 = \hbar v_2$ i $L_- v_2 = 0$, iz čega zaključujemo da prvi stupac od L_- sadrži 0 na gornjem i $\hbar$ na donjem položaju, te da je drugi stupac od L_- jednak 0. Tako dobivamo sljedeće jednakosti:

   $$L_+ = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \ , \ L_- = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

S pomoću jednakosti $L_\pm = L_x \pm iL_y$ dobivamo:

$$L_x = \frac{1}{2}(L_+ + L_-) = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}0 & 1\\ 1 & 0\end{pmatrix}$$
$$L_y = -i\frac{1}{2}(L_+ - L_-) = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}0 & -i\\ i & 0\end{pmatrix}$$

Za operatore kutne količine gibanja s vrijednošću $L = \frac{1}{2}$, tj. za spin $\frac{1}{2}$, možemo napisati sažeti izraz:

$$\vec{L} = \frac{\hbar}{2}\vec{\sigma}$$

gdje su $\vec{\sigma} = \vec{i}\sigma_x + \vec{j}\sigma_x + \vec{k}\sigma_z$ Paulijeve matrice:

$$\sigma_x = \begin{pmatrix}0 & 1\\ 1 & 0\end{pmatrix}\ ,\ \sigma_y = \begin{pmatrix}0 & -i\\ i & 0\end{pmatrix}\ ,\ \sigma_z = \begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & -1\end{pmatrix}$$

Zanimljivo je primijetiti da se matrice operatora $\vec{L}$, odnosno Paulijeve matrice $\vec{\sigma}$, mogu s pomoću zakona matričnoga množenja prikazati s pomoću samih vektora v_1 i v_2 i njima hermitski konjugiranih vektora $v_1^\dagger$ i $v_2^\dagger$ na sljedeći način:

$$L_+ = \hbar v_1 v_2^\dagger\ ,\ L_- = \hbar v_2 v_1^\dagger\ ,\ L_z = \frac{\hbar}{2}\left(v_1 v_1^\dagger - v_2 v_2^\dagger\right)$$
$$\sigma_x = v_1 v_2^\dagger + v_2 v_1^\dagger\ ,\ \sigma_x = -i\left(v_1 v_2^\dagger - v_2 v_1^\dagger\right)\ ,\ \sigma_z = v_1 v_1^\dagger - v_2 v_2^\dagger$$

Primijetite ovdje da je umnožak tipa $v_i^\dagger v_j$ skalar, a da je umnožak tipa $v_i v_j^\dagger$ matrica. Zato se prvi umnožak zove skalarnim ili **unutarnjim** umnoškom, a drugi se zove **vanjskim** umnoškom vektora. Razlog za takve nazive nalazi se u činjenici da unutarnji umnožak rezultira u veličini koja je jednostavnija od veličina koje se množe–dva vektora daju jedan skalar (tj. rezultat se je zadržao "unutar"), a da vanjski umnožak rezultira veličinom koja je složenija od veličina koje se množe–dva vektora daju matricu (tj. rezultat izlazi "izvan" vektora).

2. **Izračunajte srednju vrijednost operatora $L_-^2 L_+^2$ u stanju opisanome vlastitim vektorom $\Psi_{2,0}$.**
Rješenje:
Moramo izračunati matrični element $\Psi_{2,0}^\dagger L_-^2 L_+^2 \Psi_{2,0}$ primjenom jednadžbi (19) u 7. predavanju. Te nam jednadžbe opisuju djelovanje operatora $L_\pm$ na vektor $\Psi_{L,M}$, pri čemu je $L = 2$, a M se mijenja pri djelovanju operatora. Tako dobivamo niz jednakosti:

$$L_-^2 L_+^2 \Psi_{2,0} = L_-^2 L_+ \hbar\sqrt{6}\Psi_{2,1} = \hbar\sqrt{6}L_-^2 \hbar\sqrt{4}\Psi_{2,2} = 2\hbar^2\sqrt{6}L_-\hbar\sqrt{4}\Psi_{2,1} =$$
$$= 4\sqrt{6}\hbar^3\hbar\sqrt{6}\Psi_{2,0} = 24\hbar^4\Psi_{2,0} \Rightarrow \Psi_{2,0}^\dagger L_-^2 L_+^2 \Psi_{2,0} = 24\hbar^4 \Psi_{2,0}^\dagger \Psi_{2,0} = 24\hbar^4$$

U literaturi o kvantnoj mehanici uobičajena oznaka za vektore stanja su Diracove oznake "bra" i "ket" (od engl. "bracket"-zagrada). Tako bi se stanje $\Psi_{2,0}$ moglo označiti kao $|2,0\rangle$–to bi bio "ket" vektor (ekvivalentno tomu bi se moglo uzeti vektor-stupac u matričnoj oznaci), a hermitsko konjugirani vektor stanja $\Psi_{2,0}^{\dagger}$ moglo bi se označiti kao $\langle 2,0|$–to bi bio "bra" vektor (ekvivalentno tomu bi se moglo uzeti vektor-redak u matričnoj oznaci). Spomenuti bi se matrični element označilo kao $\langle 2,0|\, L_-^2 L_+^2 \,|2,0\rangle = 24\hbar^4$.

3. **Molekula O_2 ima približni polumjer $r = 10^{-10}\,m$. Procijenite njezinu rotacijsku energiju za $L = 1$. Kolika je ekvivalentna temperatura potrebna za pobuđivanje te energijske razine?**
Rješenje:
Energija kvantnomehaničkoga rotatora jednaka je $E = \frac{\hbar^2}{2I}L(L+1)$, gdje I moment tromosti oko određene osi vrtnje. Vidljivo je da energija raste sa smanjivanjem momenta tromosti. Zato mali momenti tromosti odgovaraju stanjima koja je teko pobuditi, zato što se energetski previsoko. Spomenuta molekula O_2, kao i svaka druga molekula ili atom, načelno ima tri momenta tromosti. No, moment tromosti za vrtnju oko osi što spaja kisikove atome toliko je mali da je taj stupanj slobode zamrznut, odnosno energija pobuđenja toliko je visoko da bi se molekula prije raspala na atome nego što bi se počela vrtjeti oko te osi. Dakle, preostaju nam dvije međusobno okomite osi koje prolaze sredinom spojnice atoma okomito na nju. Tim dvjema osima pripada jednaki moment tromosti jednak:

$$I = 2m\left(\frac{r}{2}\right)^2 = 2\cdot 2,66\cdot 10^{-26}\cdot 2,5\cdot 10^{-21} = 1,33\cdot 10^{-46}\,kg\,m^2$$

gdje je m masa kisikova atoma, kojih ima 2, a $\frac{r}{2} = 5\cdot 10^{-11}\,m$ je udaljenost atoma od osi vrtnje. Energija je jednaka:

$$E = \frac{\left(1,054\cdot 10^{-34}\right)^2}{2\cdot 1,33\cdot 10^{-46}}\cdot 1\cdot 2 = 8,35\cdot 10^{-23}\,J$$

Ekvivalentnu temperaturu izračunat ćemo tako da energiju podijelimo s Boltzmannovom konstantom:

$$T = \frac{E}{k} = 6\,K$$

Vidimo da će vrtnja molekule O_2 postojati i na niskim temperaturama. Općenito možemo smatrati da je na sobnim temperaturama vrtnja većih molekula gotovo klasična, tj. da se odvija po zakonima klasične mehanike. Što je moment tromosti vrtnje veći i što je temperatura viša, to je vrtnja molekule "klasičnija".

4. **Izrazite operator L_z kao diferencijalni operator u sfernim koordinatama.**
Rješenje:
U kartezijevim koordinatama operator L_z ima oblik:

$$L_z = xp_y - yp_x = -i\hbar\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right)$$

Odnos između kartezijevih x, y, z i sfernih r, θ, ϕ koordinata je sljedeći:

$$x = r\sin(\theta)\cos(\phi)\ ,\ y = r\sin(\theta)\sin(\phi)\ ,\ z = r\cos(\theta)$$
$$r = \sqrt{x^2+y^2+z^2}\ ,\ \theta = \arccos\left(\frac{z}{r}\right)\ ,\ \phi = \arctan\left(\frac{y}{x}\right)$$

Moramo, dakle, diferencijalne operatore u kartezijevim koordinatama izraziti u sfernim koordinatama, po općenitoj formuli za deriviranje složenih funkcija:

$$\frac{\partial}{\partial x} = \frac{\partial r}{\partial x}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial x}\frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial \phi}{\partial x}\frac{\partial}{\partial \phi}$$
$$\frac{\partial}{\partial y} = \frac{\partial r}{\partial y}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial y}\frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial \phi}{\partial y}\frac{\partial}{\partial \phi}$$

Sada još samo trebamo izračunati određene parcijalne derivacije:

$$\frac{\partial r}{\partial x} = \frac{x}{r} = \sin(\theta)\cos(\phi)\ ,\ \frac{\partial r}{\partial y} = \frac{y}{r} = \sin(\theta)\sin(\phi)$$
$$\frac{\partial \theta}{\partial x} = \frac{zx}{r^3}\frac{1}{\sqrt{1-\left(\frac{z}{r}\right)^2}} = \frac{\cos(\theta)\cos(\phi)}{r}\ ,\ \frac{\partial \theta}{\partial y} = \frac{zy}{r^3}\frac{1}{\sqrt{1-\left(\frac{z}{r}\right)^2}} = \frac{\cos(\theta)\sin(\phi)}{r}$$
$$\frac{\partial \phi}{\partial x} = \frac{-\frac{y}{x^2}}{1+\left(\frac{y}{x}\right)^2} = -\frac{\sin(\phi)}{r\sin(\theta)}\ ,\ \frac{\partial \phi}{\partial y} = \frac{\frac{1}{x}}{1+\left(\frac{y}{x}\right)^2} = \frac{\cos(\phi)}{r\sin(\theta)}$$

Uvrštavanjem ovih jednakosti u prethodnu jednadžbu dobivamo:

$$\begin{aligned}
&x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x} = \\
&= r\sin(\theta)\cos(\phi)\left(\sin(\theta)\sin(\phi)\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos(\theta)\sin(\phi)}{r}\frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\cos(\phi)}{r\sin(\theta)}\right) - \\
&- r\sin(\theta)\sin(\phi)\left(\sin(\theta)\cos(\phi)\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos(\theta)\cos(\phi)}{r}\frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{\sin(\phi}{r\sin(\theta)}\frac{\partial}{\partial \phi}\right) = \\
&= \frac{\partial}{\partial \phi}
\end{aligned}$$

Dakle, operator L_z jednak je $L_z = -i\hbar\frac{\partial}{\partial \phi}$.