

VIII. MOMENT HYBNOSTI

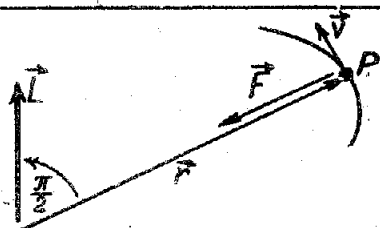
1. Základní vztahy

Výsledky kvantověmechanického řešení problému momentu hybnosti jsou potřebné v nejrůznějších oblastech fyziky: při klasifikaci atomových, molekulových a jaderných spekter, při studiu spinu elementárních částic, v teorii magnetismu atd.

Významná role momentu hybnosti v klasické mechanice je známa: výsledný moment hybnosti izolované fyzikální soustavy je konstantní (je to tzv. integrál pohybu). Tento závěr dokonce platí i pro některé neizolované soustavy. Tak např. pohybuje-li se hmotný bod P s hmotností m v centrálním potenciálovém poli (obr.18), míří síla, která působí na P, stále do bodu O, takže moment síly $\vec{M} = \vec{r} \times \vec{F}$ je roven nule. Pro derivaci momentu hybnosti $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$ pak platí

$$\frac{d}{dt} \vec{L} = \frac{d\vec{r}}{dt} \times \vec{p} + \vec{r} \times \frac{d\vec{p}}{dt} = \vec{v} \times \vec{p} + \vec{r} \times \vec{F} = 0,$$

neboť vektory \vec{v} , $\vec{p} = m\vec{v}$ jsou rovnoběžné a $\vec{M} = \vec{r} \times \vec{F} = 0$.



Obr.18

Hmotný bod P v centrálním potenciálovém poli se středem v O. Síla působící na P závisí pouze na velikosti polohového vektoru \vec{r} a míří stále do bodu O.

V centrálním potenciálovém poli je tedy \vec{L} konstantní a částice se tudíž musí pohybovat v rovině kolmé k \vec{L} (důsledkem jsou známé Keplerovy zákony).

Uvedené závěry mají svůj ekvivalent i v kvantové mechanice. Už v odst. V.1.2 jsme momentu hybnosti \vec{L} přiřadili operátor $\hat{\mathcal{L}} = \hat{\vec{r}} \times \hat{\vec{p}}$ a pro jeho složky $\hat{\mathcal{L}}_x, \hat{\mathcal{L}}_y, \hat{\mathcal{L}}_z$ jsme dokázali komutační relace (V.14a); vzhledem k jejich významu si je zde napíšeme znovu:

$$[\hat{\mathcal{L}}_x, \hat{\mathcal{L}}_y] = i\hbar \hat{\mathcal{L}}_z, [\hat{\mathcal{L}}_y, \hat{\mathcal{L}}_z] = i\hbar \hat{\mathcal{L}}_x, [\hat{\mathcal{L}}_z, \hat{\mathcal{L}}_x] = i\hbar \hat{\mathcal{L}}_y \quad (1)$$

K nim jsme ještě pro operátor kvadrátu velikosti momentu hybnosti

$$\hat{\mathcal{L}}^2 = \hat{\mathcal{L}}_x^2 + \hat{\mathcal{L}}_y^2 + \hat{\mathcal{L}}_z^2 \quad \text{získali komutátory (V.16)}$$

$$[\hat{\mathcal{L}}^2, \hat{\mathcal{L}}_j] = 0 \quad (j=x,y,z) \quad (2)$$

Celá kvantová teorie momentu hybnosti stojí na těchto komutačních relacích. Na první pohled je z nich zřejmé (srov. IV.3.3), že není možné současně přesně určit všechny složky vektoru \vec{L} , tj. přesně stanovit velikost i směr \vec{L} . Jak plyne z (2), současně měřitelná je pouze

velikost \vec{L} a jedna z jeho složek.

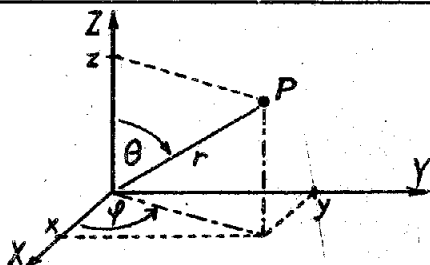
V souřadnicové reprezentaci jsou složky \mathcal{L} (rov. (IV.95), (IV.96) a (V.12b))

$$\begin{aligned}\mathcal{L}_x &= y\hat{p}_z - z\hat{p}_y = \frac{\hbar}{i} \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \\ \mathcal{L}_y &= z\hat{p}_x - x\hat{p}_z = \frac{\hbar}{i} \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) \\ \mathcal{L}_z &= x\hat{p}_y - y\hat{p}_x = \frac{\hbar}{i} \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)\end{aligned}\quad (3)$$

Mnohem výhodnější je však pracovat ve sférických souřadnicích neboť, jak uvidíme, operátory vztahující se k momentu hybnosti působí pouze na úhlové proměnné θ, φ a nikoliv na r . Místo kartézských souřadnic x, y, z budeme tedy určovat polohu bodu v prostoru sférickými souřadnicemi r, θ, φ (obr.19), které souvisí s x, y, z vztahy:

$$\begin{aligned}x &= r \sin\theta \cos\varphi \\ y &= r \sin\theta \sin\varphi \\ z &= r \cos\theta\end{aligned}\quad (4)$$

kde $r \geq 0$, $0 \leq \theta \leq \pi$ a $0 \leq \varphi \leq 2\pi$.



Obr.19

Poloha bodu P je určena buď kartézskými souřadnicemi x, y, z nebo sférickými souřadnicemi r, θ, φ ; svázaný jsou transformačními vztahy (4).

Při přechodu ke sférickým souřadnicím (při výpočtu integrálů, při interpretaci vlnových funkcí ve sférických proměnných apod.) nesmíme zapomínat, že infinitesimální objemový element $d\tau = dx dy dz$ se transformuje v

$$d\tau = r^2 \sin\theta dr d\theta d\varphi = r^2 dr d\Omega \quad (5)$$

kde $d\Omega = \sin\theta d\theta d\varphi$ je infinitesimální element prostorového úhlu ve směru určeném úhly θ, φ .

Provedeme-li transformaci proměnných v operátorech (3) (což vyžaduje především pozornost a čas), dostaneme

$$\begin{aligned}\mathcal{L}_x &= i\hbar \left(\sin\varphi \frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{\cos\varphi}{\tan\theta} \frac{\partial}{\partial\varphi} \right) \\ \mathcal{L}_y &= i\hbar \left(-\cos\varphi \frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{\sin\varphi}{\tan\theta} \frac{\partial}{\partial\varphi} \right) \\ \mathcal{L}_z &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial\varphi}\end{aligned}\quad (6)$$

Odtud pak pro operátor $\mathcal{L}^2 = \mathcal{L}_x^2 + \mathcal{L}_y^2 + \mathcal{L}_z^2$ dostaneme

$$\mathcal{L}^2 = -\hbar^2 \left(\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} \right) \quad (7)$$

nebo po úpravě

$$\mathcal{L}^2 = -\hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial\theta^2} + \frac{1}{\operatorname{tg}\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} \right)$$

2. Vlastní funkce a vlastní hodnoty operátorů $\mathcal{L}_z, \mathcal{L}^2$

2.1) Řešení

Zjistili jsme, že spolu s velikostí momentu hybnosti můžeme přesně určit pouze jednu z jeho složek. Protože při naší volbě souřadné soustavy je nejjednodušší operátor \mathcal{L}_z , budeme se zabývat z-ovou složkou (osa z má zatím v prostoru libovolný směr).

Protože operátory $\mathcal{L}_z, \mathcal{L}^2$ komutují, je možné najít pro ně společný soubor ortonormálních vlnových funkcí (viz odst.IV.3.3), které budou řešením rovnic

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial\varphi} \psi(r, \theta, \varphi) = \alpha \psi(r, \theta, \varphi) \quad (8a)$$

$$-\hbar^2 \left(\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} \right) \psi(r, \theta, \varphi) = \beta \psi(r, \theta, \varphi) \quad (8b)$$

kde jsme označili vlastní hodnoty \mathcal{L}_z jako α a pro \mathcal{L}^2 jako β .

Protože operátory $\mathcal{L}_z, \mathcal{L}^2$ nepůsobí na proměnnou r , můžeme ji ve funkcích $\psi(r, \theta, \varphi)$ považovat za parametr, který nebudeme dále vypisovat.

Vlastní hodnoty a funkce \mathcal{L}_z - rovnice (8a)

Řešení rovnice (8a) je

$$\psi(\theta, \varphi) = f(\theta) e^{i\alpha\varphi/\hbar} \quad (9)$$

kde $f(\theta)$ je libovolná funkce θ (a ovšem i r).

V odst. II.3.4 jsme stanovili podmínky, kterým musí vyhovovat každá vlnová funkce; připomeňme si, že musí být: i) spojitá i s 1. derivací, ii) jednoznačná, iii) konečná, iv) kvadraticky integrovatelná. U funkce (9) je třeba zajistit jednoznačnost; při zvětšení úhlu o 2π musí platit (okrajová podmínka pro (8a))

$$\psi(\theta, \varphi + 2\pi) = \psi(\theta, \varphi) \quad (10)$$

Aplikace podmínky (10) na řešení (9) vede k požadavku $\exp(i2\pi\alpha/\hbar) = 1$; odtud dostáváme vlastní hodnoty \mathcal{L}_z

$$\boxed{\alpha = m_l \hbar} \quad m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (11)$$

V podstatě je to výsledek shodný s 1. Bohrovým postulátem ve staré kvantové teorii (Bohr uvažoval pouze kruhové orbity).

Vlastní hodnoty a vlastní funkce \mathcal{L}^2 - rovnice (8b)

Dosaďme nyní funkci (9) do rovnice (8b) (již ze struktury operátoru \mathcal{L}^2 je zřejmé, že je možná separace proměnných θ, φ). Po dělení $\exp(im_1\varphi)$ dostaneme rovnici pro funkci $f(\theta)$:

$$\frac{1}{\sin\theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin\theta \frac{df(\theta)}{d\theta} \right) + \left(\lambda - \frac{m_1^2}{\sin^2\theta} \right) f(\theta) = 0 \quad (12)$$

$$\text{kde} \quad \lambda = \beta / \hbar^2 \quad (12a)$$

Naznačíme jen hlavní kroky řešení; postup je v hlavních rysech shodný s tím, který jsme podrobně probrali u harmonického oscilátoru.

Pro přehlednost budeme dále psát jen m místo m_1 !

a) V rovnici (12) provedeme substituci

$$\cos\theta = y \quad (13)$$

a dostaneme tak rovnici

$$(1 - y^2) \frac{d^2 f}{dy^2} - 2y \frac{df}{dy} + \left(\lambda - \frac{m^2}{1 - y^2} \right) f = 0 \quad (14)$$

kde

$$-1 \leq y \leq 1.$$

b) Protože rovnice (14) má singularitu v bodech $y = \pm 1$ (u harmonického oscilátoru to byly body $\pm \infty$), je třeba vyšetřit řešení v okolí těchto bodů. Přitom se ukáže, že řešení pro nás přijatelné je třeba hledat ve tvaru

$$f(y) = (1 - y^2)^{|m|/2} v(y) \quad (15)$$

Po dosazení do (14) získáme rovnici pro $v(y)$:

$$(1 - y^2) \frac{d^2 v}{dy^2} - 2(|m| + 1)y \frac{dv}{dy} + [\lambda - |m|(|m| - 1)] v = 0 \quad (16)$$

c) Řešení rovnice (16) se hledá ve tvaru mocninné řady

$$v(y) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n y^n \quad (17)$$

Dosaďme ji do (16) a uspořádáme podle mocnin y . Má-li být rovnice splněna pro všechna y , musí být koeficienty u všech mocnin y rovny nule. Tento požadavek dá rekurentní formuli (srov. postup vedoucí k (VII.19))

$$a_{n+2} = \frac{(n + |m|)(n + |m| + 1) - \lambda}{(n+2)(n+1)} \cdot a_n \quad (18)$$

Znovu (podobně jako v (VII.20)) dostáváme dvě řešení $v(y)$: nekonečné řady se sudými a lichými mocninami y . Obě se v okolí bodů $y = \pm 1$

chovají jako $(1-y^2)^{-m}$, tj. divergují pro $y \rightarrow \pm 1$. Východiště z této situace je opět jediné: ukončit řadu u některé mocniny y , takže $v(y)$ se stane polynome. Možné to je, neboť v (18) máme zatím neurčený parametr λ .

Položíme-li

$$\lambda = 1(1 + 1) \quad 1 = 0, 1, 2, \dots \quad (19)$$

bude pro dané l a m funkce $v(y)$ polynome stupně nejvýše $1 - |m|$. Protože volbou (19) změníme jen jednu z řad v polynom; musí být druhá identicky rovna nule. To dosáhneme zase volbou $a_0 \neq 0, a_1 = 0$ nebo $a_0 = 0, a_1 \neq 0$; $a_0 \neq 0$, resp. $a_1 \neq 0$, se pak určí z normalizační podmínky.

Z (19) a (12a) získáme vlastní hodnoty \mathcal{L}^2

$$\boxed{\beta = 1(1 + 1) \hbar^2}, \quad 1 = 0, 1, 2, \dots \quad (20)$$

Místo kvantového čísla l se často používá značení převzaté ze spektroskopie:

1	0	1	2	3	4	5	6
označení písmenem	s	p	d	f	g	h	i

Velikost momentu hybnosti částice je, stejně jako jeho složka L_z , kvantována a může nabývat hodnot

$$\sqrt{1(1 + 1)} \hbar \quad (1=0, 1, 2, \dots).$$

K danému l (pro danou velikost \vec{L}) jsou možné hodnoty projekce \vec{L} na zvolenou osu (srov.(11))

$$m_l \hbar \quad \text{a} \quad m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l, \quad (21)$$

neboť v úvaze, která nás přivedla k (19), jsme položili $n + |m| = 1$ a sčítací index $n \geq 0$.

2.2) Sférické funkce

Funkce které jsou řešením rovnice (14) se nazývají přidružené Legendrovy funkce; v matematice patří mezi tzv. speciální funkce, což jsou funkce, které jsou řešením některých, často se v aplikacích vyskytujících, obyčejných diferenciálních rovnic 2. řádu [11, 12, 13].

Pro $m > 0$ se dají vyjádřit takto

$$P_l^m(y) = (1-y^2)^{m/2} \cdot \frac{d^m}{dy^m} P_l(y) \quad (22)$$

kde $P_l(y)$ jsou tzv. Legendrovy polynomy, které jsou konečným řešením (14) s $\lambda = 1(1+1)$ a $m=0$; to znamená, že $P_l(y) = P_l^0(y)$. Polynomy $P_n(y)$ lze získat pomocí formule (Rodriguezův vzorec)

$$P_n(y) = \frac{1}{2^n n!} \frac{d^n}{dy^n} [(y^2-1)^n] \quad (23)$$

Tabulka 3

Legendrový polynomy $P_n(y)$ pro $n=0, \dots, 5$

$$P_0(y) = 1$$

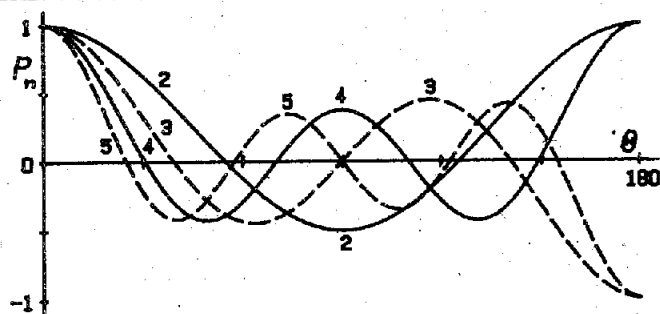
$$P_1(y) = y$$

$$P_2(y) = \frac{1}{2} (3y^2 - 1)$$

$$P_3(y) = \frac{1}{2} (5y^3 - 3y)$$

$$P_4(y) = \frac{1}{8} (35y^4 - 30y^2 + 3)$$

$$P_5(y) = \frac{1}{8} (63y^5 - 70y^3 + 15y)$$



Obr.20

Legendrový polynomy $P_n(\cos \theta)$
pro $n = 2, 3, 4, 5$

Takto definované Legendrové polynomy jsou na intervalu $-1 \leq y \leq 1$ ortogonální; platí

$$\int_{-1}^1 P_n(y) P_k(y) dy = \int_0^\pi P_n(\cos \theta) P_k(\cos \theta) \sin \theta d\theta = \frac{2}{2n+1} \delta_{nk} \quad (25)$$

Pro výpočet hodnot polynomů vyšších řádů je možné využít rekurentní formulí

$$(2n+1)yP_n(y) = (n+1)P_{n+1}(y) + nP_{n-1}(y) ; n=1, 2, \dots \quad (26)$$

Přidružené Legendrové funkce s $m < 0$ definujeme takto:

$$P_1^{-m}(y) = (-1)^m \frac{(1-m)!}{(1+m)!} P_1^m(y) \quad (m > 0) \quad (27)$$

Spolu s (22), (23) to umožňuje vyjádřit P_1^m pro všechna m_1 v (21).

Pro dané m jsou i přidružené Legendrové funkce ortogonální :

$$\int_{-1}^1 P_p^m(y) P_q^m(y) dy = \int_0^\pi P_p^m(\cos \theta) P_q^m(\cos \theta) \sin \theta d\theta = \frac{2}{2q+1} \frac{(q+m)!}{(q-m)!} \delta_{pq} \quad (28)$$

Normalizované vlastní funkce operátorů $\mathcal{L}_z, \mathcal{L}^2$ označíme $Y_1^m(\theta, \varphi)$; platí pro ně

$$\mathcal{L}_z Y_1^m(\theta, \varphi) = m\hbar Y_1^m(\theta, \varphi) ; \mathcal{L}^2 Y_1^m(\theta, \varphi) = 1(1+1)\hbar^2 Y_1^m(\theta, \varphi) \quad (29)$$

V rovnicích (29) je $l = 0, 1, 2, \dots$ a $m (=m_l) = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$.

Na základě předcházejících výsledků ((9), (11), (14), (19)) dostaneme

$$Y_l^m(\theta, \varphi) = C_m \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}} P_l^{|m|}(\cos \theta) e^{im\varphi} \quad (30)$$

kde $C_m = (-1)^m$ pro $m \geq 0$ a $C_m = 1$ pro $m < 0$.

Funkce $Y_l^m(\theta, \varphi)$ se nazývají sférické funkce (pozn.: někteří autoři nazývají sférickými funkcemi P_l^m).

Jiná forma vyjádření, platná pro všechna m , je

$$Y_l^m(\theta, \varphi) = \frac{(-1)^{l+m}}{2^l l!} \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} e^{im\varphi} (\sin \theta)^m \frac{d^{l+m}}{d(\cos \theta)^{l+m}} (\sin \theta)^{2l} \quad (31)$$

Z (30) nebo (31) plyne, že

$$Y_l^{-m}(\theta, \varphi) = (-1)^m Y_l^{m*}(\theta, \varphi) \quad (32)$$

Upozornění!

Sférické funkce jsou určeny (tak jako vlastní funkce i jiných operátorů) až na fázový faktor s modulem 1. Na to je třeba dávat pozor při studiu literatury. Vedle výše uvedených definic se vyskytují i jiné; např. se faktor $(-1)^m$ vypouští a pro $m < 0$ se definuje $Y_n^{-m} = Y_n^{m*}$.

Pokud se provedená volba při všech matematických úpravách dodržuje, jsou samozřejmě konečné výsledky pro měřitelné fyzikální veličiny shodné.

Normalizační konstanta sférických funkcí je vybrána tak, že platí (funkce $f(\theta)$ a $\exp(im\varphi)$ v (9) jsou vlastně normalizované také každá zvlášť)

$$\int_{\varphi=0}^{\varphi=2\pi} \int_{\theta=0}^{\theta=\pi} Y_l^{m*}(\theta, \varphi) Y_l^{m'}(\theta, \varphi) \sin \theta d\theta d\varphi = \delta_{ll'} \delta_{mm'} \quad (33)$$

Tabulka 4

Několik prvních sférických funkcí

$$\begin{aligned} Y_0^0(\theta, \varphi) &= (4\pi)^{-1/2} \\ Y_1^0(\theta, \varphi) &= (3/4\pi)^{1/2} \cos \theta \\ Y_1^{\pm 1}(\theta, \varphi) &= \mp (3/8\pi)^{1/2} \sin \theta \exp(\pm i\varphi) \\ Y_2^0(\theta, \varphi) &= (5/16\pi)^{1/2} (3\cos^2 \theta - 1) \\ Y_2^{\pm 1}(\theta, \varphi) &= \mp (15/8\pi)^{1/2} \sin \theta \cos \theta \exp(\pm i\varphi) \\ Y_2^{\pm 2}(\theta, \varphi) &= (15/32\pi)^{1/2} \sin^2 \theta \exp(\pm i2\varphi) \end{aligned} \quad (34)$$

2.3) Prostorové kvantování

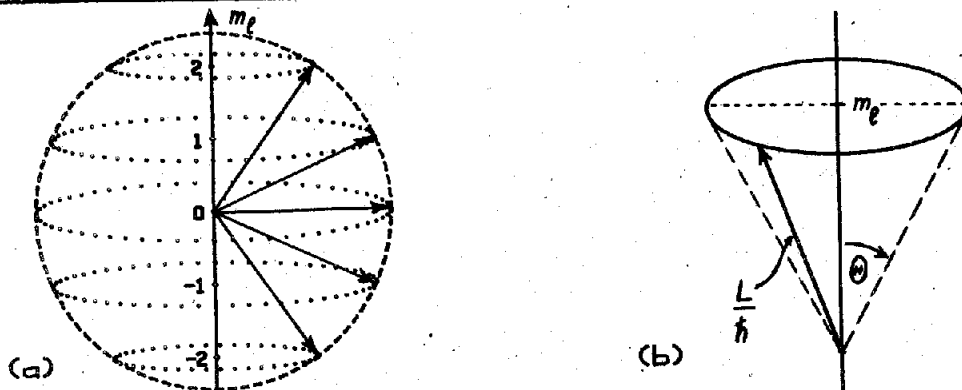
Nechť l je nějaké pevné číslo. Potom je možné moment hybnosti zobrazit vektorem délky

$$\frac{L}{\hbar} = \sqrt{l(l+1)} \quad (35)$$

Jeho průmět do osy z může podle (21) být

$$m = -l, -(l-1), \dots, -1, 0, 1, \dots, (l-1), l$$

Kvantové číslo m ($\equiv m_l$) se nazývá magnetické kvantové číslo¹⁾ a l orbitální kvantové číslo.



Obr.21

Vektorový diagram pro $l=2$ a $L/\hbar=\sqrt{6}$ (a); Vektor \vec{L} může ležet kdekoli na kuželi a průmět m se nemění (b).

Protože jediná podmínka kladená na složky L_x, L_y je $L_x^2 + L_y^2 = L^2 - m^2 \hbar^2$, můžeme vektor \vec{L} považovat za náhodně orientovaný vzhledem k úhlu φ ; může ležet kdekoli na kuželi podle obr.21b s vrcholovým úhlem θ , pro který platí

$$\cos \theta = \frac{m}{\sqrt{l(l+1)}} \quad (36)$$

V klasické mechanice by tomu odpovídala situace, kdy vektor \vec{L} koná precesní pohyb kolem osy z .

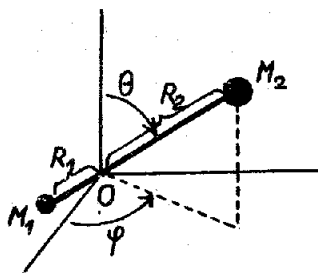
Nebylo by ovšem správné si představovat, že vektor \vec{L} má určitý směr a my ho pouze nejsme schopni přesně změřit. Ve skutečnosti, jestliže L^2 a L_z mají určité hodnoty, musíme si představit, že je současně pokryt celý kužel orientací (obr.21b), který patří k daným hodnotám L^2, L_z . Uvedený vektorový model vychází z klasických představ a při řešení mnoha úloh (např. skládání momentů hybnosti apod.) může být velice užitečný. Je však třeba mít stále na paměti kvalitativní odlišnost objektů mikrosvěta od makroobjektů a nečinit na základě klasických představ ukvapené závěry. K problematice momentu hybnosti se ještě vrátíme v následující kapitole.

¹⁾ V magnetickém poli se snímá degenerace vzhledem k m (Zeemanův jev).

3. Tuhý rotátor

3.1) Řešení

V odst. VII.5.1 jsme se zabývali kmity dvouatomové molekuly a uvedli jsme, že vedle vibračního pohybu jader, může molekula rotovat jako celek. Všimněme si nyní právě tohoto případu, kdy vzdálenost jader je neměnná, rovná R_0 (molekula představuje útvar podobný čince). Nebudeme se opět zajímat o pohyb těžiště, ale soustředíme se pouze na rotaci vzhledem k těžišti, do nějž položíme počátek souřadné soustavy (obr.22).



Obr.22

Proměnné θ, φ určují polohu tuhého rotátoru (hmotnosti M_1, M_2 v pevné vzdálenosti R_0) jehož těžiště je v počátku souřadnic O ; $R_1 + R_2 = R_0$.

Moment setrvačnosti rotátoru I vzhledem k bodu O je

$$I = M_1 R_1^2 + M_2 R_2^2 \quad (37)$$

Protože $R_T = 0$ (srov. (VII.78)), platí

$$\frac{R_1}{M_2} = \frac{R_2}{M_1} = \frac{R_0}{M_1 + M_2} \quad (38)$$

takže moment setrvačnosti (37) lze též psát

$$I = \mu R_0^2 \quad (39)$$

kde $\mu = M_1 M_2 / (M_1 + M_2)$ je redukovaná hmotnost (viz (VII.79)).

Pohyb rotátoru je tedy ekvivalentní pohybu fiktivní částice s hmotností μ , která rotuje v konstantní vzdálenosti R_0 kolem bodu O ; osa rotace je přitom volná¹⁾.

Klasický výraz pro kinetickou energii rotátoru je $T = L^2 / 2I$; potenciální energie $V(R_0)$ je konstanta, kterou můžeme položit rovnou nule. Klasický hamiltonián pak je $H = L^2 / 2I$ a kvantověmechanický hamiltonián pro tuhý rotátor je

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2I} L^2 = \frac{1}{2\mu R_0^2} L^2 \quad (40)$$

¹⁾ Úloha o rotaci částice kolem pevně dané osy (částice by se pohybovala v rovině kolmé k ose) není z hlediska kvantové mechaniky korektní; v tomto případě by totiž byly dvě projekce \vec{L} (do osy) rovny nule a odpovídající operátory by proto komutovaly; to je však v rozporu se základními komutátory (1).

Stacionární Schrödingerova rovnice pro tuhý rotátor

$$\mathcal{H}(r, \theta, \varphi) = E \psi(r, \theta, \varphi)$$

po dosažení hamiltoniánu (40) a malé úpravě dá

$$\mathcal{L}^2 \psi(r, \theta, \varphi) = 2\mu R_0^2 E \psi(r, \theta, \varphi) \quad (41)$$

Operátor \mathcal{L}^2 působí jen na θ a φ takže ve vlnové funkci $\psi(r, \theta, \varphi)$ figuruje r pouze jako parametr ($r=R_0$), který v dalším nebudeme vypisovat. Rovnici (41) máme již vyřešenu. Vlastní funkce \mathcal{L}^2 jsou $Y_l^m(\theta, \varphi)$, odpovídající vlastní hodnoty $l(l+1)\hbar^2$ se musí rovnat $2\mu R_0^2 E$.

Možné hodnoty energie rotátoru tudíž jsou

$$E_l = \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu R_0^2} \quad (42)$$

Přitom hodnota E_l je $(2l+1)$ -násobně degenerovaná, neboť k ní přísluší $(2l+1)$ vlastních funkcí

$$\psi_{lm}(\theta, \varphi) = Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (m=0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l).$$

Platí

$$\mathcal{H} Y_l^m(\theta, \varphi) = \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu R_0^2} Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (43)$$

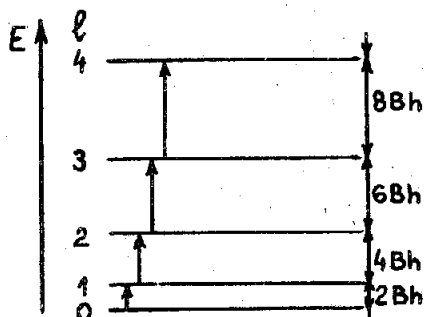
V molekulové spektroskopii se zavádí rotační konstanta

$$B = \frac{\hbar}{4\pi I} = \frac{\hbar}{4\pi\mu R_0^2} = \frac{h}{8\pi^2\mu R_0^2} \quad (44)$$

která má rozměr frekvence (někdy se ve jmenovateli (44) píše ještě rychlost světla c ; B má potom rozměr vlnočtu (převrácené hodnoty délky) a v soustavě CGS vychází v cm^{-1}).

Po zavedení B se dají vlastní hodnoty \mathcal{H} psát (obr.23)

$$E_l = B h l(l+1) \quad (h, \text{nikoliv } \hbar!) \quad (45)$$



Obr.23

Několik prvních energetických hladin tuhého rotátoru. Každá z hladin s $l \geq 1$ je od nejbližší nižší vzdálena o $2Bh$. Šipky vyznačují možné přechody při absorpci elektromagnetického záření.

Vzdálenost dvou sousedních hladin E_l, E_{l-1} je

$$E_l - E_{l-1} = Bh[l(l+1) - (l-1)l] = 2Bh l \quad (46)$$

3.2) Rotační spektra dvouatomových molekul

Rotátor může emitovat nebo absorbovat elektromagnetickou energii při přechodech z jednoho energiového stavu do druhého. Výpočet pravděpodobnosti přechodu (viz kap. XI, XII) ukáže, že nenulová pravděpodobnost je ¹⁾ pouze pro přechod mezi hladinami $E_{l'}$, E_l s $\Delta l = l - l' = \pm 1$ (výběrová pravidla). Bohrovská frekvence $\nu_{l+1,l} = (E_{l+1} - E_l)/h$ emitovaného (absorbovaného) záření je z (46)

$$\nu_{l+1,l} = 2B(l+1), \quad (47)$$

takže čáry jsou (na frekvenční stupnici) ekvidistantně vzdálené. Absorpční čáry odpovídající uvedeným přechodům leží v daleké infračervené oblasti (připomeňme, že čistě vibrační přechody dávaly čáry v blízké ič oblasti (odst. VII.5.1.3)).

Tabulka 5 Pozorované vlnočty $\tilde{\nu} = \nu/c$ pro molekulu HCl (podle [22])							
l+l'	4	5	6	7	8	9	10
$\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$	83,03	104,1	124,3	145,03	165,51	185,86	206,38
$\Delta\tilde{\nu}$		21,1	20,2	20,73	20,48	20,35	20,52

Podle (47) $\Delta\tilde{\nu} = 2\tilde{B}_{\text{HCl}}$ ($\tilde{B} = B/c$), což dává

$$\tilde{B}_{\text{HCl}} = \frac{h}{8\pi^2 c I_{\text{HCl}}} \approx 10,34 \text{ cm}^{-1} \quad (48)$$

Odtud můžeme vypočítat moment setrvačnosti

$$I_{\text{HCl}} = 2,69 \cdot 10^{-40} \text{ g cm}^2 \quad (49)$$

S $M_{\text{Cl}} = 6,0 \cdot 10^{-23} \text{ g}$ a $M_{\text{H}} = 0,17 \cdot 10^{-24} \text{ g}$ dostáváme redukovanou hmotnost

$\mu_{\text{HCl}} = 1,63 \cdot 10^{-24} \text{ g}$. Vztah (39) pak dá

$$R_{\text{HCl}} = 1,29 \cdot 10^{-8} \text{ cm} \quad (50)$$

Tak jsme dostali z naměřené infračervené absorpce odhad velikosti molekuly HCl, který velmi dobře souhlasí s hodnotami získanými jiným způsobem. Zdůrazněme však, že hodnota R_{HCl} byla získána na základě klasických představ o kvantověmechanickém systému a není totožná s odpovídající kvantověmechanickou střední hodnotou.

Klasická představa nás může přivést i ke vztahu, který by mohl lépe vystihnout experimentální hodnoty $\tilde{\nu}$ ($\Delta\tilde{\nu}$ v tabulce 5 není přesně konstantní jak by plynulo z (47)). Molekula HCl není zcela tuhý rotátor.

¹⁾ V tzv. dipólové aproximaci, která dává právě ty nejsilnější absorpční nebo emisní čáry (viz odst. XII.1.3)

Vzdálenost mezi H a Cl není neměnná a mění se v závislosti na rychlosti rotace. Představme si, že v obr.22 jsou atomy spojeny pružinou (místo tyčí). Jestliže molekula rotuje kolem osy kolmé k pružině, potom v rovnováze musí být odstředivá síla $L^2/(\mu R^3)$ rovna dostředivé síle $k(R-R_0)$, kde k charakterizuje silové působení pružiny (srov.(VII.1)) a R_0 je rovnovážná vzdálenost u nerotující molekuly; platí tedy

$$k(R-R_0) = \frac{L^2}{\mu R^3} \quad (51)$$

Celková energie soustavy (kinetická + potenciální energie, tj. (40) + (VII.6)) je

$$E = \frac{L^2}{2\mu R^2} + \frac{1}{2} k(R-R_0)^2 \quad (52)$$

Protože R se málo liší od R_0 , můžeme použít rozvoj

$$R^2 = R_0^2 \left(1 + 2 \frac{R - R_0}{R_0} + \dots \right), \quad (53)$$

což spolu s (52) dá

$$E \approx \frac{1}{2\mu R_0^2} L^2 + \frac{1}{2\mu^2 k R_0^6} (L^2)^2 + \text{malé členy úměrné } (L^2)^3 + \dots \quad (54)$$

První člen je energie tuhého rotátoru, druhý člen představuje příspěvek od odstředivé síly.

Kvantověmechanický hamiltonián získáme z (54) náhradou L^2 operátorem \mathcal{L}^2

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2\mu R_0^2} \mathcal{L}^2 + \frac{1}{2\mu^2 k R_0^6} (\mathcal{L}^2)^2 \quad (55)$$

Vlastní funkce tohoto \mathcal{H} jsou opět sférické funkce Y_l^m a odpovídající vlastní hodnoty jsou

$$E_l = h [b l(l+1) + d l^2(l+1)^2], \quad (56)$$

kde b, d jsou konstanty (srov.(45) kde je jen konstanta B).

Místo (47) tak dostáváme

$$\nu_{l+1,l} = 2b(l+1) - 4d(l+1)^3 \quad (57)$$

Tato závislost skutečně lépe vystihuje hodnoty z tab.5; proložení závislosti (57) těmito hodnotami (tak aby součet čtverců odchylek byl minimální) dá

$$\tilde{b}_{\text{HCl}} \equiv b_{\text{HCl}}/c = 10,395 \text{ cm}^{-1}; \quad \tilde{d}_{\text{HCl}} \equiv d_{\text{HCl}}/c = 0,0004 \text{ cm}^{-1}$$

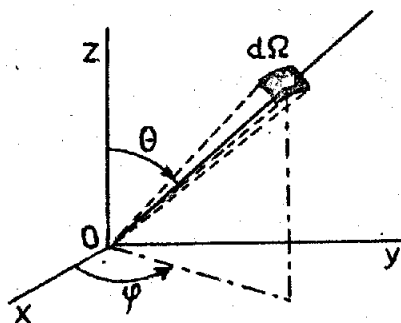
Malá hodnota d ukazuje, že představa o tuhém rotátoru je pro molekulu HCl velmi dobrým přiblížením.

3.3) Hustota pravděpodobnosti

Pravděpodobnost $w_{lm}(\theta, \varphi)$, že rotátor, který je v kvantovém stavu s vlnovou funkcí $\psi_{lm}(\theta, \varphi) = Y_{lm}^m(\theta, \varphi)$, bude nalezen v infinitesimálním prostorovém úhlu $d\Omega$ (viz (5)) ve směru daném úhly θ, φ je

$$w_{lm}(\theta, \varphi) d\Omega = |Y_{lm}^m(\theta, \varphi)|^2 d\Omega \quad (58)$$

Uvědomíme-li si, že všechny sférické funkce závisí na φ jen přes faktor $\exp(\pm im\varphi)$, je jasné, že $|Y_{lm}^m(\theta, \varphi)|^2$, a tudíž $w_{lm}(\theta, \varphi)$, nezávisí na φ ; pro všechna l, m budou úhlové závislosti hustoty pravděpodobnosti výskytu, tj. funkce $w_{lm}(\theta, \varphi)$, rotačně symetrické kolem osy Oz. S výhodou se proto zobrazují v polárních souřadnicích (obr.24); pro $l=0,1,2,3$ jsou tyto grafy v obr.25.

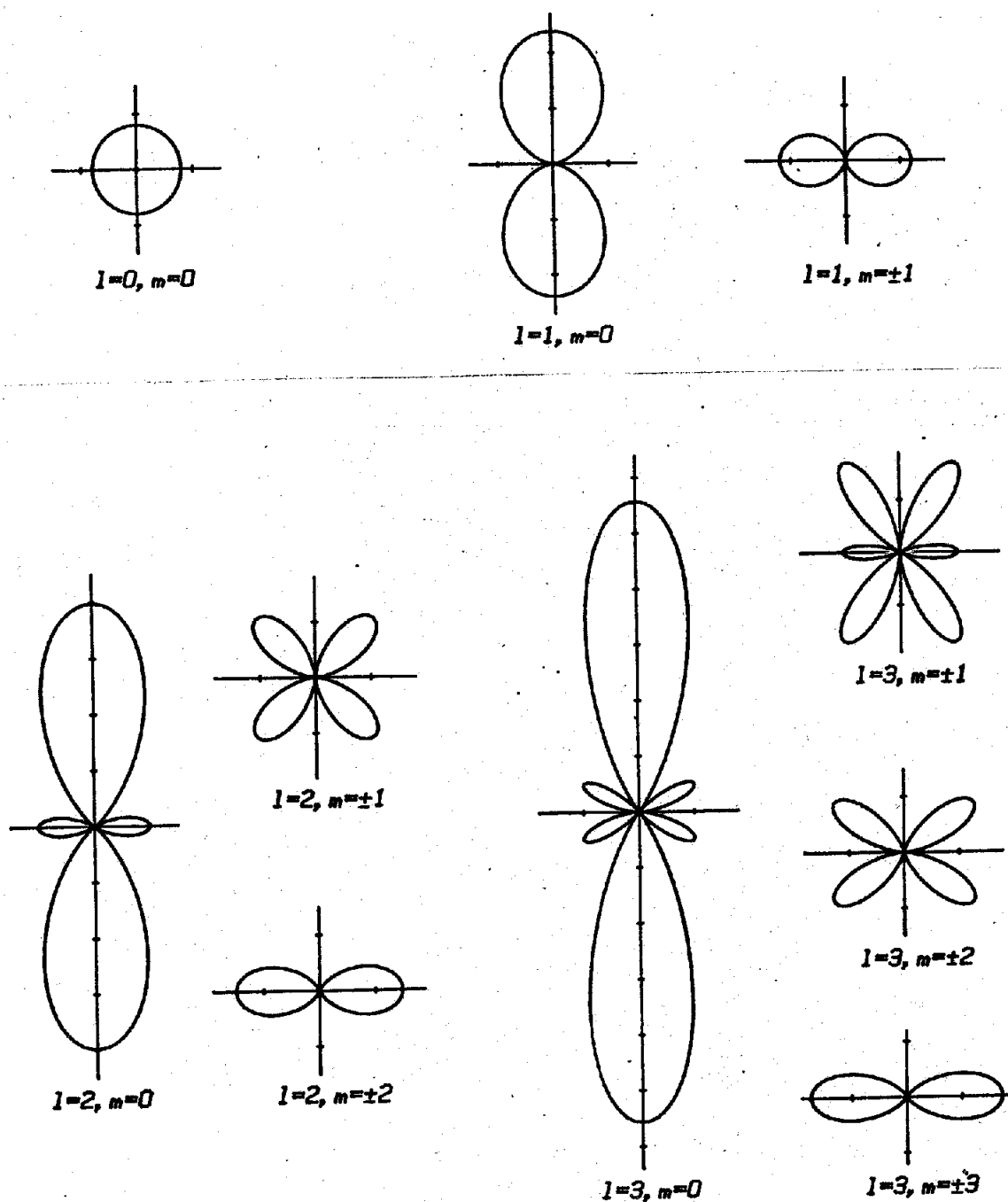


Obr.24

K zobrazení $|Y_{lm}^m(\theta, \varphi)|^2$ v polárních souřadnicích. Zvolíme osu z a na ní počátek O. Z něho ve směru daném úhly θ, φ nakreslíme polopaprsek a na něj vyneseme délku $|Y_{lm}^m|^2$. Takto získané body leží na ploše, která je rotačně symetrická kolem osy z. Proto v obr.25 jsou zakresleny jen křivky, které vzniknou řezem této plochy nějakou rovinou obsahující osu z.

4. Skládání momentů hybnosti

V předcházejících odstavcích jsme studovali orbitální moment hybnosti \vec{L} jedné částice. Z kapitoly V víme, že částice má i vlastní moment hybnosti \vec{S} (spin). V odst. VI.3 jsme se navíc naučili skládat spiny dvou stejných fermionů ve výsledný spin. Logicky bychom nyní měli řešit tyto problémy: i) výsledný orbitální moment hybnosti soustavy částic; ii) skládání orbitálního \vec{L} a spinového \vec{S} momentu hybnosti jedné částice v celkový moment hybnosti \vec{J} ; iii) celkový moment hybnosti soustavy částic. Problematika skládání momentů hybnosti je poměrně rozsáhlá; důležitá je ve fyzice atomů, molekul a jmenovitě pro spektroskopii. Není možné (a ani by to neodpovídalo pojetí skriptu) se jí zde zabývat v celé šíři. Na následujících řádcích se proto omezíme na základní úvahu o skládání dvou momentů hybnosti; pro určitost provedeme rozbor pro momenty hybnosti \vec{L} , závěry však platí obecně pro libovolné dva momenty hybnosti.



Obr.25

Polární grafy funkcí $|Y_l^m(\theta, \varphi)|^2$ pro $l = 0, 1, 2, 3$ a odpovídající m (konstrukce grafů je popsána v obr.24). Měřítko je pro všechny grafy stejné, dělení os je po 0,1. Ve všech grafech je osa z svislá.

4.1) Dva orbitální momenty hybnosti

Mějme soustavu tvořenou dvěma neinteragujícími částmi. Jejich momenty hybnosti označme \vec{L}_1 , \vec{L}_2 a výsledný moment hybnosti pak $\vec{L} = \vec{L}_1 + \vec{L}_2$. Jím odpovídají operátory $\vec{\mathcal{L}}_1$, $\vec{\mathcal{L}}_2$ a

$$\vec{\mathcal{L}} = \vec{\mathcal{L}}_1 + \vec{\mathcal{L}}_2 \quad (59)$$

Vlastní hodnoty operátorů z-ových složek, tj. operátorů \mathcal{L}_{1z} , \mathcal{L}_{2z} , \mathcal{L}_z , označme m_1 , m_2 , m a vlastní hodnoty operátorů \mathcal{L}_1^2 , \mathcal{L}_2^2 , \mathcal{L}^2 označme symboly l_1 , l_2 , l .

Nyní si položíme otázku, jak se sečítají momenty hybnosti, resp. jakých hodnot mohou nabývat kvantová čísla l a m ?

Pro kvantové číslo m je odpověď snadná. Protože operátor \mathcal{L}_z je

$$\mathcal{L}_z = \mathcal{L}_{1z} + \mathcal{L}_{2z} \quad (60)$$

budou jeho vlastní hodnoty součtem m_1, m_2 (v jednotkách \hbar), tj.

$$m = m_1 + m_2 \quad (61)$$

Pro operátor \mathcal{L}^2 ($\neq \mathcal{L}_1^2 + \mathcal{L}_2^2$) je situace složitější.

Předně se musíme rozhodnout, jakými kvantovými čísly budeme charakterizovat moment hybnosti soustavy (musí to být vlastní hodnoty komutujících operátorů-viz odst.IV.3.3). Jedna možnost je:

$$l_1, l_2, m_1, m_2 \quad (62)$$

Pro daná l_1, l_2 nabývají m_1, m_2 hodnot

$$m_1 = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l_1, \quad m_2 = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l_2 \quad (63a)$$

Celkem tedy bude $(2l_1+1)(2l_2+1)$ různých stavů se stejnými čísly l_1, l_2 .

Vlnové funkce těchto stavů označíme

$$\psi_{l_1, l_2, m_1, m_2} \quad (63b)$$

Existuje však druhá možnost: za kvantová čísla určující stav soustavy zvolit

$$l_1, l_2, l, m \quad (64a)$$

kde $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$.

To je možné, neboť operátory \mathcal{L}_1^2 , \mathcal{L}_2^2 , \mathcal{L}^2 , \mathcal{L}_z komutují (nekomutuje ale \mathcal{L}^2 s \mathcal{L}_{1z} nebo \mathcal{L}_{2z} !). Vlnové funkce v tomto případě označíme

$$\psi_{l_1, l_2, l, m} \quad (64b)$$

Pro daná l_1, l_2 musí i nyní existovat $(2l_1+1)(2l_2+1)$ různých stavů, neboť počet možných stavů nemůže záviset na tom, jak je rozlišujeme. Těchto $(2l_1+1)(2l_2+1)$ stavů musí být nyní rozlišeno kvantovými čísly l, m . Určíme je následující úvahou.

Sečítáme postupně různé přípustné hodnoty m_1, m_2 ; tak dostaneme hodnoty m podle následující tabulky, v níž jsou seskupeny hodnoty m_1, m_2 dávající touž hodnotu m :

m_1	m_2	m
l_1	l_2	l_1+l_2
l_1-1	l_2	l_1+l_2-1
l_1	l_2-1	
l_1-1	l_2-1	l_1+l_2-2
l_1-2	l_2	
l_1	l_2-1	

Největší možná hodnota m je $m=l_1+l_2$, které odpovídá jeden stav ψ ; proto i nejvyšší přípustná hodnota m a l ve stavech ψ bude l_1+l_2 .

Další hodnotě $m=l_1+l_2-1$ odpovídají dva stavy, které se musí rozlišit hodnotou l . Protože největší možná hodnota l , jak jsme právě ukázali, je l_1+l_2 a protože m nemůže být větší než l (pro m opět musí platit $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$ - viz (21)), mohou tomuto m odpovídat jen stavy $l=l_1+l_2$, $l=l_1+l_2-1$. K $m=l_1+l_2-2$ existují 3 stavy ψ ; analogicky k předchozímu závěru bude l pro tyto stavy rovno: l_1+l_2 , l_1+l_2-1 , l_1+l_2-2 .

V prováděné úvaze by bylo možné pokračovat, dokud by se při zmenšení m o 1 zvětšoval o 1 počet stavů se zadaným m . Procedura by zřejmě pokračovala až do chvíle, kdy m dosáhne hodnoty $|l_1-l_2|$; předpokládáme-li že $l_2 \leq l_1$, zůstal by při dalším snižování m počet stavů roven $2l_2+1$. Nejmenší přípustná hodnota l je tedy $|l_1-l_2|$. Dospěli jsme tak k závěru, že přípustné hodnoty l jsou

$$l = l_1+l_2, l_1+l_2-1, \dots, |l_1-l_2| \quad (65)$$

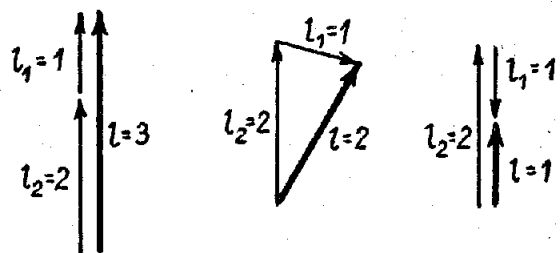
Je-li $l_2 \leq l_1$ (pro $l_1 \leq l_2$ zaměníme indexy), bude l nabývat $2l_2+1$ hodnot a celkový počet stavů ψ odpovídající daným hodnotám l_1, l_2 je roven

$$\sum_{l=|l_1-l_2|}^{l_1+l_2} (2l+1) = (2l_1+1)(2l_2+1),$$

stejně jako pro stavy ψ .

Uvedený výsledek byl získán ještě před vznikem nové kvantové teorie v tzv. vektorovém modelu. V tomto modelu se předpokládá, že délka vektoru \underline{l} (srov. s konstrukcí v obr.21), který vznikne složením dvou momentů hybnosti l_1, l_2 , se může měnit jen po jednotkových skocích.

Maximální je pro paralelní vektory, kdy $l = l_1 + l_2$, a minimální pro antiparalelní s $l = l_2 - l_1$ (pro $l_2 \gg l_1$) (obr.26).



Obr.26

Skládání momentů hybnosti s $l_1=1$, $l_2=2$ ve výsledný moment hybnosti.

Jestliže je třeba skládat 3 nebo více momentů hybnosti, skládáme je postupně po dvou s využitím odvozených pravidel.

Všimněme si ještě vztahu mezi stavy $\psi_{l_1, l_2, m_1, m_2}$ a $\psi_{l_1, l_2, l, m}$. Ve stavu $\psi_{l_1, l_2, m_1, m_2}$ není obecně určitá hodnota l . Protože soubory funkcí φ i ψ určují stavy téhož systému, musí být možný přechod od jednoho souboru k druhému. Jinými slovy: soubor jedné funkce lze použít jako bázi, v níž se dají vyjádřit druhé funkce. Lze psát

$$\psi_{l_1, l_2, l, m} = \sum_{m_1} \sum_{m_2} C_{l_1 m_1 l_2 m_2}^{lm} \varphi_{l_1 m_1 l_2 m_2} \quad (66)$$

$$\varphi_{l_1, m_1, l_2, m_2} = \sum_l \sum_m C_{l_1 m_1 l_2 m_2}^{lm} \psi_{l_1 l_2 l m} \quad (67)$$

kde

$$C_{l_1 m_1 l_2 m_2}^{lm} = \langle l_1 m_1 l_2 m_2 | l_1 l_2 l m \rangle = \int \varphi_{l_1 m_1 l_2 m_2}^* \psi_{l_1 l_2 l m} d\tau$$

jsou tzv. Clebschovy-Gordanovy koeficienty (koeficienty vektorového skládání) a kvantová čísla m_1, m_2, m jsou svázána vztahem (61) a l, l_1, l_2 vztahem (65).

Pro Clebschovy-Gordanovy koeficienty platí řada užitečných vztahů, které můžete najít např. v [2]. Existují také tabulky těchto koeficientů, např. v [6] (viz též dodatek G). Fyzikální význam C-G koeficientů je prostý. Z (66) je vidět, že $|\langle l_1 m_1 l_2 m_2 | l_1 l_2 l m \rangle|^2$ udává pravděpodobnost, že ve stavu $\psi_{l_1 l_2 l m}$ ($\equiv |l_1 l_2 l m\rangle$) (v němž je celkový moment hybnosti dán l a jeho průmět na osu z číslem m), je projekce momentu hybnosti na osu z u prvního podsystemu dána m_1 a u druhého $m_2 = m - m_1$. Táž veličina

$|\langle l_1 m_1 l_2 m_2 | l_1 l_2 l m \rangle|^2$ dává podle (67) pravděpodobnost, že ve stavu $|l_1 m_1 l_2 m_2\rangle$ (jsou dány m_1, m_2 pro podsystemy) je celkový moment soustavy určen číslem l .

4.2) Orbitální a spinový moment hybnosti

Úvaha, kterou jsme právě provedli pro dva orbitální momenty hybnosti, platí zcela obecně pro kombinaci libovolných dvou momentů. Můžete si např. ověřit, že aplikována na dva spiny s $s=1/2$ dá výsledky, které jsme odvodili v odst.VI.3.

Pravidla kvantování plynoucí z komutačních relací (1) jsou platná i pro celkový moment hybnosti částice

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad , \quad (68)$$

pro výsledný orbitální moment hybnosti soustavy částic

$$\vec{L} = \sum_i \vec{L}_i \quad , \quad (69)$$

pro výsledný spin soustavy

$$\vec{S} = \sum_i \vec{S}_i \quad (70)$$

i pro celkový moment hybnosti soustavy částic

$$\vec{J} = \sum_i (\vec{L}_i + \vec{S}_i) \quad (71)$$

(nezapomínejme ale na předpoklad o nezávislosti podsystémů vystupujících v sumacích).

Všimněme si jen krátce kombinace orbitálního momentu hybnosti a spinu s kvantovým číslem $s=1/2$ ($m_s = \pm 1/2$). V předchozí úvaze to znamená nahradit l_1, m_1 čísly l, m_l a dvojici l_2, m_2 čísly s, m_s . Operátor celkového momentu (68) je $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ a pro z-ovou složku $J_z = L_z + S_z$.

Vlastní hodnoty J^2 budou

$$j(j+1)\hbar^2$$

Podle (65) (1 je nahrazeno j) jsou pro $l > 0$ možné pouze dvě hodnoty $j = l \pm s$, tj.

$$j = l + \frac{1}{2} \quad \text{a} \quad j = l - \frac{1}{2} \quad (72)$$

Pro stav s $l=0$ (s-stav) je možná pouze hodnota

$$j = \frac{1}{2}$$

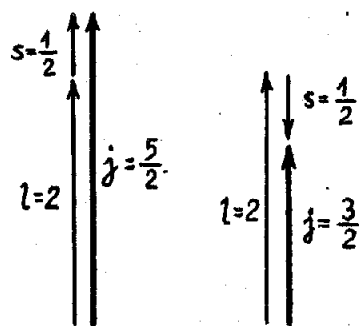
Pro $l=2$ jsou možné kombinace (72) v obr.27.

Kvantové číslo j může tudíž nabývat hodnot

$$j = 1/2, 3/2, 5/2, \dots \quad (73)$$

Vlastní hodnoty J_z pak jsou (pro dané j)

$$m_j \hbar \quad \text{kde} \quad m_j = \pm \frac{1}{2}, \pm \frac{3}{2}, \pm \frac{5}{2}, \dots, \pm j \quad (74)$$



Obr.27

Skládání \vec{L} a \vec{S} pro $l=2$ a $s=1/2$

Spektroskopické značení zavedené pro kvantové číslo l (viz(20)) se při kombinaci l se spinem s rozšiřuje v zápis

$$^l_j \quad (75)$$

kde l se opět zapíše písmenem s, p, d, \dots a kvantové číslo j se napíše jako index vyjádřený zlomkem. Tak dostaneme

l	0	1		2		3	
j	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{5}{2}$	$\frac{5}{2}$	$\frac{7}{2}$
označení	$s_{1/2}$	$p_{1/2}$	$p_{3/2}$	$d_{3/2}$	$d_{5/2}$	$f_{5/2}$	$f_{7/2}$

Tabulky Clebschových-Gordanových koeficientů pro skládání l s $s=1/2$ jsou v dodatku G.