

ALGEBRA OPERATORA ZAMAHА

Svaki operator predočiv je kao matrica konačnog ili beskonačnog reda. Operator zamaha predočiv je i kao diferencijalni operator. Slično smo imali i za harmonički oscilator—beskonačne matrice kao diferencijalne operatore, i obrnuto, a spektar vlastitih vrijednosti hamiltonijana izведен je iz same algebre. S operatorom zamaha provest ćemo sličan postupak i otkriti da se te dvije predočivosti—matrice i diferencijalni operatori—ne slažu u potpunosti, tj. da postoje vlastite vrijednosti koje **ne odgovaraju nikakvim diferencijalnim operatorima**. Drugačije rečeno, postoje stanja i svojstva **fizičke veličine** koja nisu predočiva nikakvim prostornim koordinatama. Stern-Gerlachov pokus dao je rezultate koji nagovještavaju takve mogućnosti.

U prikladno izabranoj bazi, tri sastavnice operatora zamaha čine sljedeću algebru

$$\begin{aligned}[L_z, L_+] &= +L_+ \\ [L_z, L_-] &= -L_- \\ [L_+, L_-] &= 2L_z\end{aligned}$$

$$\vec{L}^2 = \frac{1}{2}(L_+L_- + L_-L_+) + L_z^2$$

$$[\vec{L}^2, L_i] = 0 \quad , i = +, -, z$$

Ovdje su svi operatori izraženi u jedinicama \hbar odnosno \hbar^2 . I sada ćemo iz same algebre naći matrice koje predočuju te operatore.

Kako izabrati bazu vektorskog (Hilbertovog) prostora u kojem ćemo proučiti djelovanje navedenih operatora? Uvijek je pogodno izabrati bazu koja je vlastita baza barem jednoga od navedenih operatora. Budući da operatori L_+ , L_- , L_z međusobno ne komutiraju, takva baza može biti vlastitom bazom samo jednoga od **tih** operatora. No, operator \vec{L}^2 komutira sa svim navedenim operatorima, pa zato ta baza može biti i **njegova** vlastita baza. Dakle, baza Hilbertovoga prostora označena je s dvama realnim brojevima—jedan je vlastita vrijednost operatora L_z a jedan je vlastita vrijednost operatora \vec{L}^2 . Označimo te vlastite vrijednosti kao a i b . Vlastite vektore ćemo označavati kao $|b, a\rangle$ i za njih po definiciji imamo jednakosti

$$L_z|b, a\rangle = a|b, a\rangle, \quad \vec{L}^2|b, a\rangle = b|b, a\rangle$$

Sada ćemo proučiti djelovanje ostalih operatora u toj bazi.
Imamo

$$\begin{aligned} [L_z, L_+]|b, a\rangle &= L_+|b, a\rangle \Rightarrow (L_z - a)L_+|b, a\rangle = L_+|b, a\rangle \Rightarrow \\ \Rightarrow L_z(L_+|b, a\rangle) &= (a + 1)L_+|b, a\rangle \Rightarrow L_+|b, a\rangle = N_+(a, b)|b, a+1\rangle \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} [L_z, L_-]|b, a\rangle &= -L_-|b, a\rangle \Rightarrow (L_z - a)L_-|b, a\rangle = -L_-|b, a\rangle \Rightarrow \\ \Rightarrow L_z(L_-|b, a\rangle) &= (a - 1)L_-|b, a\rangle \Rightarrow L_-|b, a\rangle = N_-(a, b)|b, a-1\rangle \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} [L_+, L_-]|b, a\rangle &= L_z|b, a\rangle \Rightarrow \\ \Rightarrow N_-(a, b)N_+(a-1, b) - N_+(a, b)N_-(a+1, b) &= 2a \end{aligned}$$

$$\vec{L}^2 |b, a\rangle = b |b, a\rangle \Rightarrow \\ \Rightarrow b = \frac{1}{2} [N_+(a-1, b) N_-(a, b) + N_-(a+1, b) N_+(a, b)] + a^2$$

Sada moramo iskoristiti činjenicu da su operatori L_+ , L_- jedan drugome hermitski konjugirani, tj. da vrijedi:

$$L_-^+ = L_+$$

Tada iz definicije djelovanja ovih operatora slijedi:

$$\langle b, a-1 | L_- | b, a \rangle = N_-(a, b) = (L_+ | b, a-1 \rangle)^+ | b, a \rangle = N_+^*(a-1, b) \Rightarrow \\ \Rightarrow N_-(a, b) = N_+^*(a-1, b)$$

S pomoću ovoga uvjeta možemo postaviti dvije jednadžbe:

$$|N_+(a, b)|^2 = |N_+(a-1, b)|^2 - 2a$$

$$b = |N_+(a, b)|^2 + a(a+1)$$

Prva od ovih dviju jednadžbi je rekurzivna i opisuje smanjivanje iznosa od N_+ kada se pod djelovanjem operatora L_+ vlastita vrijednost a poveća za točno 1 (ni manje ni više). Uzastopnim djelovanjem toga operatora došli bismo do točka kada bi iznos od N_+ postao negativan, a što se ne smije dogoditi. Iz toga moramo izvesti zaključak da nakon konačnog broja n "koraka udesno" iznos od N_+ mora biti točno 0 (ni manje ni više). Ako smo posli od nekog broja $a = a_0$ i napravili n pomaka duljine 1 udesno, došli smo do vrijednosti $a_d = a_0 + n$ gdje mora vrijediti

$$N_+(a_0+n, b) = 0 \quad , \quad b = (a_0+n)(a_0+n+1)$$

Slično tomu imamo djelovanje operatora L_- koji smanjuje vlastitu vrijednost a za točno 1 (ni manje ni više). Zato ćemo prethodne dvije jednadžbe prepisati s pomoću N_- .

$$|N_-(a-1, b)|^2 = |N_-(a, b)|^2 + 2(a-1)$$

$$b = |N_-(a, b)|^2 + a(a-1)$$

Ove dvije jednadžbe opisuju pomicanje ulijevo (prema "dolje"). Ako se pomaknemo m koraka ulijevo od točke $a = a_0$, doći ćemo do točke $a_l = a_0 - m$ gdje mora vrijediti

$$N_-(a, b) = 0 \quad , \quad b = (a_0 - m)(a_0 - m - 1)$$

Budući da je vlastita vrijednost b ista u oba slučaja, mora vrijediti

$$a_0 = \frac{m-n}{2}$$

$$b = l(l+1) \quad , \quad l = \frac{m+n}{2} \quad , \quad m, n = 0, 1, 2, \dots$$

Odavde također slijedi

$$a_l = -a_d = -l$$

Sve u svemu....

Vlastita vrijednost operatora \vec{L}^2 može imati samo diskretne vrijednosti $\hbar^2 l(l+1)$, pri čemu je l nenegativni cijeli ili polucijeli broj, a pri odabranom l , vlastite vrijednosti operatora L_z mogu biti samo $m\hbar$, gdje je $m = -l, -l+1, \dots, l-1, l$. Dakle, za dani l postoji $2l+1$ vlastitih vektora. Tada vrijedi:

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

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

$$L_z |l, m\rangle = \hbar m |l, m\rangle$$

$$\vec{L}^2 |l, m\rangle = \hbar^2 l(l+1) |l, m\rangle$$

Idemo vidjeti prvih nekoliko slučajeva:

1.) $l=0$

Hilbertov prostor se sastoji od samo jednog vektora. To je trivijalan slučaj.

2.) $l=1/2$

Hilbertov prostor se sastoji od dvaju vektora:

$$\left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle, \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle$$

koje možemo kraće označiti kao $|+\rangle, |-\rangle$ ili kao $|\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle$. Za njih vrijedi

$$L_+ |\uparrow\rangle = 0 \quad , \quad L_+ |\downarrow\rangle = \hbar |\uparrow\rangle$$

$$L_- |\uparrow\rangle = \hbar |\downarrow\rangle \quad , \quad L_- |\downarrow\rangle = 0$$

$$L_z |\uparrow\rangle = \frac{\hbar}{2} |\uparrow\rangle \quad , \quad L_z |\downarrow\rangle = -\frac{\hbar}{2} |\downarrow\rangle$$

Kada bismo ove vektore i operatore predočili matricama onda bismo imali

$$|\uparrow\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad , \quad |\downarrow\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

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

$$\vec{L}^2 = \frac{3}{4} \hbar^2 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

U polaznoj bazi, gdje imamo operatore L_x, L_y, L_z , te matrice

ćemo označiti kao $\frac{1}{2} \hbar \sigma_x, \frac{1}{2} \hbar \sigma_y, \frac{1}{2} \hbar \sigma_z$:

$$\sigma_x = \frac{2}{\hbar} (L_+ + L_-) = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad , \quad \sigma_y = \frac{2}{\hbar i} (L_+ - L_-) = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}$$

$$\sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Matrice $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$ zovu se **Paulijeve matrice** i služe za opis čestice sa spinom $\frac{1}{2}$. Dakle, čestici spina $\frac{1}{2}$ pridružujemo operator zamaha

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

Pokažimo da se ovaj operator **ne može** prikazati kao operator diferenciranja po nekim prostornim kutevima. Imamo

$$L_+ = \hbar e^{i\phi} \left(\frac{\partial}{\partial \theta} + i \cot(\theta) \frac{\partial}{\partial \phi} \right)$$

$$L_- = -\hbar e^{-i\phi} \left(\frac{\partial}{\partial \theta} - i \cot(\theta) \frac{\partial}{\partial \phi} \right)$$

$$L_z = -i \hbar \frac{\partial}{\partial \phi}$$

Prepostavimo da postoje "gornja" i "donja" funkcije kuteva takve da vrijedi:

$$L_+ g(\theta, \phi) = 0, \quad L_+ d(\theta, \phi) = \hbar g(\theta, \phi)$$

$$L_- g(\theta, \phi) = \hbar d(\theta, \phi), \quad L_- d(\theta, \phi) = 0$$

$$L_z g(\theta, \phi) = \frac{1}{2} \hbar g(\theta, \phi), \quad L_z d(\theta, \phi) = -\frac{1}{2} \hbar d(\theta, \phi)$$

Iz ovoga slijedi:

$$g(\theta, \phi) = e^{\frac{1}{2}i\phi} G(\theta), \quad d(\theta, \phi) = e^{-\frac{1}{2}i\phi} D(\theta)$$

$$L_+ g = 0 \Rightarrow G' - \frac{1}{2} \cot(\theta) G = 0$$

$$L_- e^{\frac{1}{2}i\phi} G = \hbar e^{-\frac{1}{2}i\phi} D \Rightarrow G' + \frac{1}{2} \cot(\theta) G = -D$$

Oduzimanjem ovih dviju jednadžbi dobivamo

$$D = -\cot(\theta) G \quad (*)$$

Nadalje imamo

$$L_- d = 0 \Rightarrow D' - \frac{1}{2} \cot(\theta) D = 0$$

$$L_+ e^{-\frac{1}{2}i\phi} D = \hbar e^{\frac{1}{2}i\phi} G \Rightarrow D' + \frac{1}{2} \cot(\theta) D = G$$

Oduzimanjem ovih dviju jednadžbi dobivamo

$$G = \cot(\theta) D \quad (**)$$

Iz jednadžbi (*) i (**) slijedi

$$\cot^2(\theta) = -1$$

a to je nemoguće za realne kuteve. Dakle, mora biti $G = D = 0$. Time smo dokazali da se spin, tj vrijednost zamaha koja odgovara polovičnom cijelom broju, ne može prikazati s pomoću funkcija kuteva.

Spin je unutarnje svojstvo čestice koje svojim algebarskim izgledom podsjeća na vrtnju tijela, ali nikako ne može biti istovjetno s vrtnjom tijela oko svoje osi.

3.) $l=1$

Hilbertov prostor ima dimenziju 3. Operatori zamaha se mogu predočiti matricama

$$L_+ = \hbar \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{2} & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{2} \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad L_- = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ \sqrt{2} & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{2} & 0 \end{pmatrix}, \quad L_z = \hbar \begin{pmatrix} +1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Na ploči, za vježbu, naći vlastite funkcije kuteva.

Prodiskutirati hermitsku konjugaciju operatora zamaha prikazanih u diferencijalnom obliku.

**SCHRÖDINGEROVA JEDNADŽBA ZA CENTRALNO
SIMETRIČNE POTENCIJALE**

KVANTNA KEMIJA 7. predavanje