MOMENT PĘDU, ROTATOR SZTYWNY

- w dwóch wymiarach: biegunowy

$$\begin{aligned} x &= r\cos\varphi \qquad y = r\sin\varphi \qquad 0 \leqslant r \leqslant \infty \qquad 0 \leqslant \varphi \leqslant 2\pi \\ r &= \sqrt{x^2+y^2} \qquad \varphi = \arccos\frac{x}{\sqrt{x^2+y2}} \end{aligned}$$

- w trzech wymiarach: sferyczny

$$\begin{aligned} x &= r\sin\vartheta\cos\varphi \qquad y = r\sin\vartheta\sin\varphi \qquad z = r\cos\vartheta \\ r &= \sqrt{x^2+y^2+z^2} \quad \vartheta = \arccos\frac{z}{\sqrt{x^2+y^2+z^2}} \quad \varphi = arc\, tg\frac{y}{x} \end{aligned}$$

Zamiana zmiennych przy całkowaniu:

$$\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} f(x,y)dxdy = \int_{0}^{2\pi}(\int_{0}^{\infty} g(r,\varphi)rdr)d\varphi$$
$$\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} f(x,y,z)dxdydz = \int_{0}^{\infty}\int_{0}^{\pi}\int_{0}^{2\pi} g(r,\vartheta,\varphi)r^2 \sin\vartheta dr d\vartheta d\varphi$$

Zamiana zmiennych przy różniczkowaniu:

$$\begin{array}{lllll} \Phi & (x,y,z) & x(r,\vartheta,\varphi) & y(r,\vartheta,\varphi) & z(r,\vartheta,\varphi) \\ \Theta & (r,\vartheta,\varphi) & r(x,y,z) & \vartheta(x,y,z) & \varphi(x,y,z) \end{array}$$

Zastąpić $\frac{\partial}{\partial x}$, $\frac{\partial}{\partial y}$, $\frac{\partial}{\partial z}$ przez $\frac{\partial}{\partial r}$, $\frac{\partial}{\partial \vartheta}$, $\frac{\partial}{\partial \varphi}$:

Pochodna funkcji złożonej:

$\Phi(x(r,\vartheta,\varphi), y(r,\vartheta,\varphi), z(r,\vartheta,\varphi))$

$\Theta(r(x,y,z), \vartheta(x,y,z), \varphi(x,y,z))$

$$\frac{\partial}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial r}\frac{\partial r}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial \vartheta}\frac{\partial \vartheta}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial \varphi}\frac{\partial \varphi}{\partial x}$$

lub równoważnie:

$$\frac{\partial}{\partial x} = \frac{\partial r}{\partial x}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \vartheta}{\partial x}\frac{\partial}{\partial \vartheta} + \frac{\partial \varphi}{\partial x}\frac{\partial}{\partial \varphi}$$

Podobnie dla pochodnych: $\frac{\partial}{\partial y}$ i $\frac{\partial}{\partial z}$

Gdy chcemy wyrazić $\frac{\partial}{\partial r}$ $(\frac{\partial}{\partial \vartheta}, \frac{\partial}{\partial \varphi})$ poprzez $\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z}$ korzystamy z analogicznych zależności, np:

$$\frac{\partial}{\partial \vartheta} = \frac{\partial x}{\partial \vartheta}\frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial y}{\partial vt}\frac{\partial}{\partial y} + \frac{\partial z}{\partial \vartheta}\frac{\partial}{\partial z}$$

Zasada konstruowania drugich pochodnych jest podobna, np.:

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} = \frac{\partial r}{\partial x}\frac{\partial}{\partial r}(\frac{\partial}{\partial x}) + \frac{\partial \vartheta}{\partial x}\frac{\partial}{\partial \vartheta}(\frac{\partial}{\partial x}) + \frac{\partial \varphi}{\partial x}\frac{\partial}{\partial \varphi}(\frac{\partial}{\partial x})$$

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \qquad \vartheta = \arccos \frac{z}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \qquad \varphi = \operatorname{arc\,tg} \frac{y}{x}$$

$$\frac{\partial r}{\partial x} = \frac{x}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} = \sin\vartheta \cos\varphi$$

$$\frac{\partial r}{\partial y} = \frac{y}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} = \sin\vartheta \sin\varphi$$

$$\frac{\partial r}{\partial z} = \frac{z}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} = \cos\vartheta$$

$$\frac{\partial \vartheta}{\partial x} = \frac{\cos\vartheta \cos\varphi}{r} \qquad \frac{\partial \varphi}{\partial x} = -\frac{\sin\varphi}{r \sin\vartheta}$$

$$\frac{\partial \vartheta}{\partial y} = \frac{\cos\vartheta \sin\varphi}{r} \qquad \frac{\partial \varphi}{\partial y} = \frac{\cos\varphi}{r \sin\vartheta}$$

$$\frac{\partial \vartheta}{\partial z} = -\frac{\sin\vartheta}{r} \qquad \frac{\partial \varphi}{\partial z} = 0$$

• *dygresja (materiał dodatkowy) → zamiana zmiennych*

$$x = r\sin\vartheta\cos\varphi \qquad y = r\sin\vartheta\sin\varphi \qquad z = r\cos\vartheta$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial x}{\partial r} &= \sin\vartheta\cos\varphi \\
\frac{\partial x}{\partial \vartheta} &= r\cos\vartheta\cos\varphi \\
\frac{\partial x}{\partial \varphi} &= -r\sin\vartheta\sin\varphi
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial y}{\partial r} &= \sin\vartheta\sin\varphi & \qquad \frac{\partial z}{\partial r} &= \cos\vartheta \\
\frac{\partial y}{\partial \vartheta} &= r\cos\vartheta\sin\varphi & \qquad \frac{\partial z}{\partial \vartheta} &= -r\sin\vartheta \\
\frac{\partial y}{\partial \varphi} &= r\sin\vartheta\cos\varphi & \qquad \frac{\partial z}{\partial \varphi} &= 0
\end{aligned}$$

Ujęcie klasyczne:

Moment pędu jest iloczynem wektorowym: wektora promienia wodzącego **r** i wektora pędu **p**:

$$\mathbf{M} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$$

Moment pędu jest wektorem o składowych:

$$\begin{aligned} M_x &= yp_z - zp_y \\ M_y &= -(xp_z - zp_x) = zp_x - xp_z \\ M_z &= xp_y - yp_x \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} |M| &= |r||p| \sin(AOB) \\ M^2 &= M_x^2 + M_y^2 + M_z^2 \end{aligned}$$

Ujęcie kwantowe:

Konstrukcja operatorów dla składowych momentu pędu:

$$\begin{aligned}
\hat{M}_x &= -i\hbar(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}) \\
\hat{M}_y &= -i\hbar(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z}) \\
\hat{M}_z &= -i\hbar(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x})
\end{aligned}$$

i dla kwadratu momentu pędu:

$$\begin{aligned}
\hat{M}^2 &= -\hbar^2(x^2\frac{\partial^2}{\partial y^2} + x^2\frac{\partial^2}{\partial z^2} + y^2\frac{\partial^2}{\partial z^2} + y^2\frac{\partial^2}{\partial x^2} + z^2\frac{\partial^2}{\partial x^2} + z^2\frac{\partial^2}{\partial y^2} \\
&- 2xy\frac{\partial^2}{\partial x\partial y} - 2yz\frac{\partial^2}{\partial y\partial z} - 2zx\frac{\partial^2}{\partial z\partial x} - 2x\frac{\partial}{\partial x} - 2y\frac{\partial}{\partial y} - 2z\frac{\partial}{\partial z}
\end{aligned}$$

We współrzędnych sferycznych te same operatory przyjmują postać:

$$
\begin{aligned}
\hat{M}_x &= -i\hbar(-\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\vartheta} - \operatorname{ctg}\vartheta\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi}) \\
\hat{M}_y &= -i\hbar(\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\vartheta} - \operatorname{ctg}\vartheta\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi}) \\
\hat{M}_z &= -i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi} \\
\hat{M}^2 &= -\hbar^2[\frac{1}{\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}(\sin\vartheta\frac{\partial}{\partial\vartheta}) + \frac{1}{\sin^2\vartheta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}]
\end{aligned}
$$

Własności komutacyjne operatorów momentu pędu:

$$
\begin{aligned}
[\hat{M}_x, \hat{M}_y] &= i\hbar \hat{M}_z \\
[\hat{M}_z, \hat{M}_x] &= i\hbar \hat{M}_y \\
[\hat{M}_y, \hat{M}_z] &= i\hbar \hat{M}_x
\end{aligned}
$$

$$[\hat{M}^2, \hat{M}_x] = [\hat{M}^2, \hat{M}_y] = [\hat{M}^2, \hat{M}_z] = 0$$

Z reguł komutacji wynika, iż:

Równocześnie ostro mierzalne są: kwadrat momenty pędu i jedna ze składowych.
Dwie dowolne składowe momentu pędu nie mogą być równocześnie dowolnie dokładnie zmierzone.

Zagadnienie własne momentu pędu:

(a) Równanie własne składowej zetowej:

$$\hat{M}_z \Phi = m_z \Phi$$

We współrzędnych sferycznych mamy:

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} \Phi = m_z \Phi$$

Całkując otrzymamy:

$$\ln \Phi = i\frac{m_z}{\hbar}\varphi$$
$$\Phi = e^{i\frac{m_z}{\hbar}\varphi}$$

Aby funkcja Φ była funkcją jednoznaczną tzn.$\Phi(\varphi) = \Phi(\varphi + 2\pi)$

$$\frac{m_z}{\hbar} = M \qquad\qquad M = 0, \pm 1, \pm 2 \ldots$$

Skąd możemy określić m_z jako:

$$m_z = M\hbar \qquad\qquad M = 0, \pm 1, \pm 2 \ldots$$

Wartości własne operatora $\hat{M}_z$:

$$\boxed{m_z = M\hbar \qquad\qquad M = 0, \pm 1, \pm 2 \ldots}$$

Funkcje własne operatora $\hat{M}_z$:

$$\boxed{\Phi_M = e^{iM\varphi}}$$

Można pokazać, że funkcja Φ_M jest także funkcją własną operatora kwadratu składowej zetowej:

$$\hat{M}_z^2 = -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}$$

$$\hat{M}_z^2 \Phi_M \; = \; m_z^2 \Phi_M$$

$$-\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \Phi_M \; = \; M^2 \hbar^2 \Phi_M$$

(b) Równanie własne operatora kwadratu momentu pędu:

$$\hat{M}^2 Y(\vartheta,\varphi) = m^2 Y(\vartheta,\varphi)$$

$$-\hbar^2[\frac{1}{\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}(\sin\vartheta\frac{\partial}{\partial\vartheta}) + \frac{1}{\sin^2\vartheta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}]Y(\vartheta,\varphi) = m^2 Y(\vartheta,\varphi) \tag{1}$$

Rozwiązanie metodą separacji zmiennych: przyjmujemy fukcję $Y(\vartheta,\varphi)$ jako:

$$Y(\vartheta,\varphi) = \Theta(\vartheta)\Phi'(\varphi)$$

Po podstawieniu i przekształceniu (mnożymy przez $\sin^2\vartheta$ i dzielimy przez $\Theta\Phi'$)równania (1) otrzymamy dwa równania:

$$\frac{1}{\Theta}\sin\vartheta\frac{\partial}{\partial\vartheta}(\sin\vartheta\frac{\partial}{\partial\vartheta})\Theta \; + \; \frac{m^2}{\hbar^2}\sin^2\vartheta = \beta$$

$$-\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\Phi' \; = \; \beta\Phi' \tag{2}$$

Równanie (2) jest identyczne z równaniem własnym op. $\hat{M}_z^2$ zatem:

$$\Phi = \Phi'$$

Wyrażenie na wartości własne równania (1) wynika z warunku porządności funkcji własnej:

$$m^2 = J(J+1)\hbar^2 \qquad J = 0, 1, 2, ..., \infty$$

Funkcja Θ jest równa z dokładnością do stałej normalizacyjnej tzw. **stowarzyszonej funkcji Legendre'a** $P_J^{|M|}$:

$$\Theta(\vartheta) = cP_J^{|M|}(\cos\vartheta)$$

$$P_J^{|M|}(x) = (1-x^2)^{\frac{|M|}{2}} \frac{d^{|M|}}{dx^{|M|}} P_J(x)$$

$\mathbf{P_J(x)}$ jest tzw. **wielomianem Legendre'a** stopnia J:

$$P_J(x) = \frac{1}{2^J J!} \cdot \frac{d^J}{dx^J}(x^2-1)^J$$

Funkcja Legendre'a staje się równa 0 dla $|M| > J$ stąd pojawia się ograniczenie na liczby M:

$$|M| \leqslant J$$

Przykłady **wielomianów Legendre'a** (druga równość wynika z $x = \cos\vartheta$):

$$\begin{aligned} P_o &= 1 \\ P_1 &= x = \cos\vartheta \\ P_2 &= \frac{1}{2}(3x^2 - 1) = \frac{1}{2}(3\cos^2\vartheta - 1) \end{aligned}$$

oraz **stowarzyszonych wielomianów Legendre'a**:

$$\begin{aligned} P_1^o &= P_1 \\ P_1^1 &= (1 - x^2)^{\frac{1}{2}} = \sin\vartheta \\ P_2^0 &= P_2 \\ P_2^1 &= 3(1 - x^2)^{\frac{1}{2}} x = 3\sin\vartheta\cos\vartheta \\ P_2^2 &= 3(1 - x^2) = 3\sin^2\vartheta \end{aligned}$$

Funkcja $\mathbf{Y}(\vartheta,\varphi) = \mathbf{\Theta}(\vartheta)\mathbf{\Phi}(\varphi)$ jest równa:

$$Y_J^M(\vartheta,\varphi) = N_{J,|M|} P_J^{|M|}(cos\vartheta) e^{iM\varphi}$$

Przykłady funkcji $Y(\vartheta,\varphi)$

$$\begin{aligned} Y_o^o &= N_o \\ Y_1^o &= N_1^o \cos\vartheta \\ Y_1^1 &= N_1^1 \sin\vartheta e^{i\varphi} \\ Y_1^{-1} &= N_1^1 \sin\vartheta e^{-i\varphi} \end{aligned}$$

Są to tzw. **funkcje kuliste**.

Dwa zagadnienia własne: składowej zetowej i kwadratu momentu pędu.

Wartości własne:

$$\boxed{m_z = M\hbar}$$

$$\boxed{m^2 = J(J+1)\hbar^2}$$

Funkcje własne:

$$\boxed{Y_J^M(\vartheta, \varphi) = N_{J,|M|} P_J^{|M|}(cos\vartheta) e^{iM\varphi}}$$

Liczby kwantowe:

- **rotacyjna liczba kwantowa J**:
  J=0,1,2,3,...; dla elektronu liczba J nosi nazwę orbitalnej (pobocznej) liczby kwantowej (oznaczanej jako l)
- **magnetyczna rotacyjna (orbitalna) liczba kwantowa M**:
  $M = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots, \pm J$

Rotator sztywny: układ dwóch cząstek o stałej odległości R poruszający się swobodnie w przestrzeni. Rozdzielenie ruchu translacyjnego i rotacyjnego. Energia całkowita rotatora sztywnego:

$$E = T = \frac{M^2}{2I} \qquad\qquad V = 0$$

gdzie M jest momentem pędu a I momentem bezwładności:

$$I = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} R^2$$

Hamiltonian możemy więc wyrazić przez operator kwadratu momentu pędu $\hat{M}^2$ jako:

$$\hat{H} = \frac{\hat{M}^2}{2I}$$

Równanie Schrödingera:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

$$-\frac{\hbar^2}{2I}\left[\frac{1}{\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta\frac{\partial}{\partial\vartheta}\right) + \frac{1}{\sin^2\vartheta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right]Y_J^M(\vartheta,\varphi) = E_J Y_J^M(\vartheta,\varphi)$$

Wartości własne:

$$E_J = \frac{\hbar^2}{2I}J(J+1) = BJ(J+1)$$

B jest tzw. stałą rotacyjną:

$$B = \frac{\hbar^2}{2I}$$

Funkcje własne operatora energii dla rotatora = funkcje własne operatora kwadratu momentu pędu.

Degeneracja (zwyrodnienie) k-krotna wartości własnej: tej samej wartości własnej odpowiada k funkcji własnych. Każdy poziom energii rotacji jest (2J+1)-krotnie zdegenerowany.

Widmo rotacyjne: w przejściach czysto rotacyjnych liczba kwantowa J może zmieniać się o jedność, np. z poziomu J na (J+1), lub z (J+1) na J.

$$h\nu = \Delta E = B(J+1)(J+2) - BJ(J+1) = 2B(J+1)$$

Populacja poziomów rotacyjnych - rozkład Maxwella-Boltzmanna:

$$\frac{N_J}{N_o} = (2J+1)e^{\frac{-BJ(J+1)}{kT}}$$

Rozkład poziomów rotacyjnych dla cząsteczki HCl: B=0.0013 eV