

## ROZDZIAŁ 3

### MOMENT PĘDU I SPIN

#### 3.1. Moment pędu

##### 3.1.1. Operator momentu pędu

W mechanice klasycznej moment pędu  $\vec{J}$ , tzw. orbitalny moment pędu cząsteczki o masie  $m$  i prędkości  $\vec{v}$ , jest równy

$$\vec{J} = [\vec{r} \times (m\vec{v})] , \quad (3.1)$$

gdzie  $\vec{r}$  jest wektorem położenia cząsteczki względem pewnego punktu odniesienia w przestrzeni.

W mechanice kwantowej wektorowi położenia  $\vec{r}$  i wektorowi pędu  $\vec{p} = m\vec{v}$  odpowiadają hermitowskie operatory (2.2). Podstawiając (2.2) do (3.1) otrzymujemy operator momentu pędu

$$\begin{aligned} \hat{\vec{J}} &= \begin{vmatrix} \vec{i} & \vec{j} & \vec{k} \\ x & y & z \\ -i\frac{\hbar}{2\pi}\frac{\partial}{\partial x} & -i\frac{\hbar}{2\pi}\frac{\partial}{\partial y} & -i\frac{\hbar}{2\pi}\frac{\partial}{\partial z} \end{vmatrix} = \\ &= -i\frac{\hbar}{2\pi}\left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}\right)\vec{i} - i\frac{\hbar}{2\pi}\left(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z}\right)\vec{j} - i\frac{\hbar}{2\pi}\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right)\vec{k} . \end{aligned} \quad (3.2)$$

Skąd dla składowych momentu pędu wzdłuż osi  $\vec{i}, \vec{j}, \vec{k}$  znajdujemy

$$\begin{aligned} \hat{J}_x &= i\frac{\hbar}{2\pi}\left(z\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial z}\right) , \\ \hat{J}_y &= i\frac{\hbar}{2\pi}\left(x\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial x}\right) , \\ \hat{J}_z &= i\frac{\hbar}{2\pi}\left(y\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial y}\right) . \end{aligned} \quad (3.3)$$

Łatwo sprawdzić, że

$$\begin{aligned} [\hat{J}_x, \hat{J}_y] &= i \frac{\hbar}{2\pi} \hat{J}_z, \\ [\hat{J}_y, \hat{J}_z] &= i \frac{\hbar}{2\pi} \hat{J}_x, \\ [\hat{J}_z, \hat{J}_x] &= i \frac{\hbar}{2\pi} \hat{J}_y. \end{aligned} \quad (3.4)$$

Wprowadźmy operator kwadratu momentu pędu

$$\hat{J}^2 = \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 + \hat{J}_z^2. \quad (3.5)$$

Wówczas, korzystając ze związków (3.4), znajdujemy

$$[\hat{J}^2, \hat{J}_i] = 0, \quad i = x, y, z. \quad (3.6)$$

Z zasad mechaniki kwantowej wynika, że jeżeli dwie wielkości fizyczne  $A$  i  $B$  mogą mieć jednocześnie określone wartości, to ich operatory  $\hat{A}$  i  $\hat{B}$  powinny komutować ze sobą. Ze związków komutacyjnych (3.4) i (3.6) wynika, że jednocześnie jedynie kwadrat momentu pędu i jeden z jego rzutów mają określone wartości.

### 3.1.2. Funkcje własne i wartości operatorów $\hat{J}_z$ i $\hat{J}^2$

Rozważmy najpierw zagadnienie własne operatora  $\hat{J}_z$

$$\hat{J}_z f_n(x, y, z) = a_n f_n(x, y, z). \quad (3.7)$$

dogodnie jest wyrazić operator  $\hat{J}_z$  we współrzędnych sferycznych, przez zamianę współrzędnych  $x, y, z$  oraz pochodnych względem  $x, y, z$ , odpowiednimi wyrażeniami zawierającymi współrzędne  $r, \theta, \varphi$  oraz pochodne względem  $r, \theta, \varphi$ . Korzystamy tu z elementarnych wzorów wiążących zmienne obu rodzajów

$$x = r \cos \varphi \sin \theta, \quad y = r \sin \varphi \sin \theta, \quad z = r \cos \theta, \quad (3.8)$$

oraz z reguł różniczkowania funkcji złożonych, np.

$$\frac{\partial f}{\partial \varphi} = \frac{\partial f}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial \varphi} + \frac{\partial f}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial \varphi} + \frac{\partial f}{\partial z} \frac{\partial z}{\partial \varphi}. \quad (3.9)$$

Korzystając z (3.9) oraz (3.8) znajdujemy, że

$$\hat{J}_z = i \frac{h}{2\pi} \left( y \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial y} \right) = -i \frac{h}{2\pi} \frac{\partial}{\partial \varphi} . \quad (3.10)$$

Podstawiając (3.10) do (3.7) otrzymujemy równanie

$$-i \frac{h}{2\pi} \frac{\partial}{\partial \varphi} f_n = a_n f_n . \quad (3.11)$$

Rozwiązaniami szczególnymi równania (3.11) są  $\cos(a_n 2\pi\varphi/h)$  oraz  $\sin(a_n 2\pi\varphi/h)$ , jednak dogodniej będzie użyć postaci wykładniczej

$$f_n(\varphi) = \exp\left(ia_n \frac{2\pi}{h} \varphi\right) . \quad (3.12)$$

Ponieważ kąty  $\varphi$  oraz  $(\varphi \pm m \cdot 360^\circ)$  (gdzie  $m$  - liczba całkowita) są sobie równoważne, więc funkcja  $f_n(\varphi)$  powinna być funkcją okresową z okresem  $360^\circ$ . Jest to możliwe tylko wtedy, kiedy

$$a_n = m \frac{h}{2\pi} . \quad (3.13)$$

Więc funkcjami własnymi operatora  $\hat{J}_z$  są funkcje

$$f_m(\varphi) = \exp(im\varphi) . \quad (3.14)$$

Rozważmy zagadnienie własne operatora  $\hat{J}^2$

$$\hat{J}^2 f_j = b_j f_j . \quad (3.15)$$

Operator  $\hat{J}^2$  we współrzędnych sferycznych ma postać [3.1]

$$\hat{J}^2 = - \left( \frac{h}{2\pi} \right)^2 \left[ \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] . \quad (3.16)$$

Można wykazać, że funkcjami własnymi operatora (3.16) są funkcje kuliste [3.1]

$$Y_j^m(\theta, \varphi) = i^{m+|m|} \left( \frac{(2j+1)(j-|m|)!}{4\pi(j+|m|)!} \right) P_j^m(\cos\theta) e^{im\varphi} , \quad (3.17)$$

gdzie  $P_j^m(\cos\theta)$  są wielomianami Legendre'a.

Wartości własne operatora  $\hat{J}^2$  są równe [3.1,3.2,3.3]

$$b_j = \left( \frac{\hbar}{2\pi} \right)^2 j(j+1) ; \quad j = 0,1,2,\dots \quad (3.18)$$

Dla każdego  $j$  możliwymi wartościami  $m$  w (3.17) są

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm j . \quad (3.19)$$

Z porównania (3.17) i (3.14) wynika, że funkcje własne operatora  $\hat{J}^2$  są własnymi funkcjami operatora  $\hat{J}_z$ ; oczywiście powinni tak być, ponieważ operatory  $\hat{J}_z$  i  $\hat{J}^2$  komutują ze sobą.

Ze wzorów (3.13) oraz (3.19) wynika, że składowa  $z$  momentu pędu jest równa ( $m\hbar/2\pi$ ), przy czym  $m$  przyjmuje  $(2j+1)$  wartości, począwszy od  $-j$  do  $+j$ . Oznacza to, że kierunek wektora momentu pędu jest częściowo skwantowany. Kwantowaniu podlega tylko kąt  $\theta$ , jaki tworzy wektor  $\hat{J}$  z osią  $z$ , dla kąta azymutalnego  $\varphi$  natomiast nie ma żadnych ograniczeń.

### 3.1.3. Elementy macierzowe operatorów $\hat{J}_x$ i $\hat{J}_y$

Oznaczmy wspólne własne stany operatorów  $\hat{J}_z$  i  $\hat{J}^2$  przez  $|j,m\rangle$ . Zgodnie z wynikami poprzedniego rozdziału powinny być spełnione równania

$$\hat{J}^2|j,m\rangle = \left( \frac{\hbar}{2\pi} \right)^2 j(j+1)|j,m\rangle , \quad j = 0,1,2,\dots , \quad (3.20)$$

$$\hat{J}_z|j,m\rangle = \frac{\hbar}{2\pi} m|j,m\rangle , \quad m = -j, -j+1, \dots, j-1, j . \quad (3.21)$$

Znajdziemy elementy macierzowe operatorów  $\hat{J}_x$  i  $\hat{J}_y$  w układzie funkcji w układzie funkcji  $|j,m\rangle$ . Wprowadźmy pomocnicze niehermitowskie operatory

$$\begin{aligned} \hat{J}_+ &= \hat{J}_x + i\hat{J}_y, \\ \hat{J}_- &= \hat{J}_x - i\hat{J}_y. \end{aligned} \quad (3.22)$$

Wówczas ze związków (3.4) i (3.6) wynikają następujące związki komutacyjne

$$[\hat{J}^2, \hat{J}_\pm] = 0 , \quad (3.23)$$

$$[\hat{J}_z, \hat{J}_+] = \frac{\hbar}{2\pi} \hat{J}_+ , \quad (3.24)$$

$$[\hat{J}_z, \hat{J}_-] = \frac{\hbar}{2\pi} J_- , \quad (3.25)$$

$$[\hat{J}_+, \hat{J}_-] = 2 \frac{\hbar}{2\pi} J_z . \quad (3.26)$$

Utwórzmy elementy macierzowe ze związku komutacyjnego (3.23). Biorąc pod uwagę równanie (3.20) i zasadę (2.26) obliczenia elementów macierzowych, zawierających iloczyn operatorów, otrzymujemy

$$\begin{aligned} \langle j_1, m_1 | [\hat{J}^2, \hat{J}_+] | j, m \rangle &= \langle j_1, m_1 | \hat{J}_+ | j, m \rangle \cdot \\ &\cdot \left( \frac{\hbar}{2\pi} \right)^2 [j_1(j_1 + 1) - j(j + 1)] = 0 . \end{aligned}$$

Z równości tej wynika, że operator  $\hat{J}_+$  ma różne od zera macierzowe elementy tylko przy

$$j_1 = j . \quad (3.27)$$

Obliczymy dalej elementy macierzowe ze związku komutacyjnego (3.24). Biorąc pod uwagę (3.21) i (3.27) znajdujemy

$$\begin{aligned} \langle j_1, m_1 | [\hat{J}_z, \hat{J}_+] | j, m \rangle &= \frac{\hbar}{2\pi} (m_1 - m) \langle j, m_1 | \hat{J}_+ | j, m \rangle = \\ &= \frac{\hbar}{2\pi} \langle j, m_1 | \hat{J}_+ | j, m \rangle , \end{aligned}$$

skąd

$$\frac{\hbar}{2\pi} (m_1 - m - 1) \langle j, m_1 | \hat{J}_+ | j, m \rangle = 0 . \quad (3.28)$$

Z równości (3.28) wynika, że

$$m_1 = m + 1 . \quad (3.29)$$

Z reguły komutacyjnej (3.26), przy uwzględnieniu (3.21) i (3.29), otrzymujemy

$$\begin{aligned} 2 \left( \frac{\hbar}{2\pi} \right)^2 m &= \langle j, m | [\hat{J}_+, \hat{J}_-] | j, m \rangle = \\ &= \langle j, m | \hat{J}_+ | j, m - 1 \rangle \langle j, m - 1 | \hat{J}_- | j, m \rangle - \\ &- \langle j, m | \hat{J}_- | j, m + 1 \rangle \langle j, m + 1 | \hat{J}_+ | j, m \rangle \end{aligned} \quad (3.30)$$

Oznaczmy przez  $A(j, m)$  element macierzowy

$$\frac{\hbar}{2\pi} A(j,m) = \langle j, m+1 | \hat{J}_+ | j, m \rangle . \quad (3.31)$$

Ponieważ

$$\begin{aligned} \frac{\hbar}{2\pi} A^*(j,m) &= \langle j, m+1 | \hat{J}_+ | j, m \rangle^* = \\ &= \langle j, m | \hat{J}_+^* | j, m+1 \rangle = \langle j, m | \hat{J}_- | j, m+1 \rangle , \end{aligned} \quad (3.32)$$

to wzór (3.30) możemy zapisać w postaci

$$2m = |A(j, m-1)|^2 - |A(j, m)|^2 , \quad (3.33)$$

czyli

$$|A(j, m-1)|^2 = |A(j, m)|^2 + 2m . \quad (3.34)$$

Z równości (3.34) wynika, że

$$\begin{aligned} |A(j, m)|^2 &= |A(j, m+1)|^2 + 2(m+1) , \\ |A(j, m+1)|^2 &= |A(j, m+2)|^2 + 2(m+2) , \\ &\dots \\ |A(j, m+k-1)|^2 &= |A(j, m+k)|^2 + 2(m+k) . \end{aligned} \quad (3.35)$$

Zgodnie z (3.19) i (3.29), jeśli  $m = j$  , to

$$A(j, j) = 0 , \quad (3.36)$$

a zatem w (3.35)  $k$  powinien spełniać warunek

$$m+k \leq j , \quad \text{czyli} \quad k \leq j-m . \quad (3.37)$$

Uwzględniając (3.35) i (3.37), ze wzoru (3.34) mamy

$$\begin{aligned} |A(j, m-1)|^2 &= 2m + 2(m+1) + \dots + 2j = \\ &= 2 \sum_{k=0}^{j-m} (m+k) = (j+m)(j-m+1) . \end{aligned} \quad (3.38)$$

A więc z dokładnością do czynnika fazowego o module 1 znajdujemy, że różne od zera elementy macierzowe operatora  $\hat{J}_+$  są równe

$$\langle j, m | \hat{J}_+ | j, m-1 \rangle = \frac{\hbar}{2\pi} \sqrt{j(j+1) - m(m-1)} . \quad (3.39)$$

Biorąc pod uwagę (3.32) dla operatora  $\hat{J}_-$  znajdujemy

$$\begin{aligned} \langle j, m | \hat{J}_- | j, m+1 \rangle &= \langle j, m+1 | \hat{J}_+ | j, m \rangle = \\ &= \frac{\hbar}{2\pi} \sqrt{j(j+1) - m(m+1)} \end{aligned} \quad (3.40)$$

Znając różne od zera elementy macierzowe (3.39) i (3.40), możemy bez trudu obliczyć także elementy macierzowe operatorów  $\hat{J}_x$  i  $\hat{J}_y$ . Korzystając z równości

$$\hat{J}_x = \frac{1}{2}(\hat{J}_+ + \hat{J}_-) \quad (3.41)$$

$$\hat{J}_y = \frac{i}{2}(\hat{J}_- - \hat{J}_+) \quad (3.42)$$

znajdujemy

$$\langle j, m | \hat{J}_x | j, m \pm 1 \rangle = \frac{1}{2} \left( \frac{\hbar}{2\pi} \right) \sqrt{j(j+1) - m(m \pm 1)} \quad (3.43)$$

$$\langle j, m | \hat{J}_y | j, m \pm 1 \rangle = \pm \frac{i}{2} \left( \frac{\hbar}{2\pi} \right) \sqrt{j(j+1) - m(m \pm 1)} \quad (3.44)$$

Obliczyliśmy elementy macierzowe operatorów  $\hat{J}_x$  i  $\hat{J}_y$  z dokładnością do czynnika fazowego o module 1. Na nieokreśloność nie ma wpływu na wyniki fizyczne ponieważ z zasad mechaniki kwantowej wynika, że przekształcenie faz funkcji i operatorów nie zmieniają wniosków fizycznych teorii kwantów [3.1].

#### 3.1.4. Funkcje, operatory w różnych układach odniesienia i moment pędu

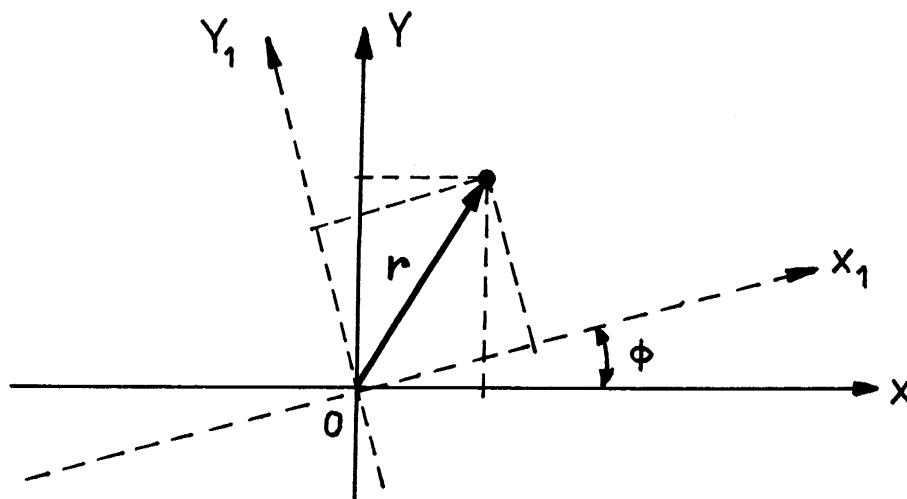
W wielu zastosowaniach trzeba przekształcać funkcje falowe albo operatory dane w jednym układzie odniesienia  $XYZ$  do nowego układu  $X_1Y_1Z_1$ , który otrzymujemy ze starego układu przez dowolny obrót dookoła początku układu współrzędnych. Niech  $f(x, y, z)$  jest pewną funkcją w układzie współrzędnych  $XYZ$ . Po obrocie układu odniesienia otrzymujemy nową funkcję  $f(x_1, y_1, z_1)$  zależną od nowych współrzędnych  $x_1, y_1, z_1$ . Symbolicznie przekształcenie funkcji  $f(\vec{r})$  przy obrocie układu odniesienia możemy zapisać w postaci

$$\hat{R}f(x, y, z) = f(x_1, y_1, z_1) \quad (3.45)$$

gdzie  $\hat{R}$  jest pewnym liniowym operatorem (operatorem obrotu).

Przypuśćmy, że obrót układu współrzędnych  $XYZ$  odbywa się dookoła osi  $Z$ . Jak widać z rys.3.1 między składowymi wektora  $\vec{r}$  w układach odniesienia  $XYZ$  i  $X_1Y_1Z_1$  istnieją związki

$$\begin{aligned}x_1 &= x \cos \varphi + y \sin \varphi, \\y_1 &= -x \sin \varphi + y \cos \varphi.\end{aligned}\tag{3.46}$$



Rys.3.1. Obrót układu odniesienia dookoła osi  $Z$

Dla nieskończenie małych wartości kąta  $\varphi$  możemy przyjąć, że  $\cos \varphi \approx 1$ ,  $\sin \varphi \approx \varphi$ , a zatem z równań (3.46) mamy

$$\begin{aligned}x_1 &= x + \varphi y, \\y_1 &= -\varphi x + y, \\z_1 &= z.\end{aligned}\tag{3.47}$$

Zastępując po prawej stronie (3.45)  $x_1, y_1, z_1$  przez  $x, y, z$  znajdujemy

$$\hat{R}_z f(x, y, z) = f(x + \varphi y, -\varphi x + y, z).\tag{3.48}$$

Dla nieskończenie małych wartości kąta  $\varphi$  prawą stronę (3.48) możemy zamienić tylko dwoma wyrazami szeregu Taylora

$$\begin{aligned}\hat{R}_z f(x, y, z) &= f(x + \varphi y, -\varphi x + y, z) = \\&= f(x, y, z) + \varphi \left( y \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial y} \right) f(x, y, z).\end{aligned}\tag{3.49}$$



Z porównania (3.49) i (3.3) widzimy, że wzór (3.49) możemy zapisać w postaci

$$\hat{R}_z f(x, y, z) = \left[ 1 - i \frac{2\pi}{h} \varphi \hat{J}_z \right] f(x, y, z) . \quad (3.50)$$

Przy obrocie o skończony kąt  $\delta$  możemy podzielić  $\delta$  na  $N$  ( $N \rightarrow \infty$ ) i dla każdego obrotu o nieskończenie mały kąt  $\varphi = \delta/N$  zastosować (3.50). Wtedy w granicy  $N \rightarrow \infty$  otrzymujemy

$$\begin{aligned} \hat{R}_z f(x, y, z) &= \left[ 1 - i \frac{2\pi}{h} \varphi \hat{J}_z \right]^N f(x, y, z) = \\ &= \exp\left( - i \frac{2\pi}{h} \delta \hat{J}_z \right) f(x, y, z) \end{aligned} . \quad (3.51)$$

W podobny sposób możemy wykazać, że obrotowi osi współrzędnych wokół osi  $X$  o kąt  $\alpha$  odpowiada operator obrotu

$$\hat{R}_x(\alpha) = \exp\left( - i\alpha \frac{2\pi}{h} \hat{J}_x \right) , \quad (3.52)$$

a obrotowi wokół osi  $Y$  o kąt  $\beta$  - operator

$$\hat{R}_y(\beta) = \exp\left( - i\beta \frac{2\pi}{h} \hat{J}_y \right) . \quad (3.53)$$

Ponieważ operatory składowych momentu pędu  $\hat{J}_x, \hat{J}_y, \hat{J}_z$  są operatorami hermitowskimi, to zgodnie z (2.50) operatory obrotu  $\hat{R}_x, \hat{R}_y, \hat{R}_z$  są operatorami unitarnymi.

Rozpatrzmy teraz, jak przekształcają się operatory przy przejściu od układu odniesienia  $XYZ$  do układu  $X_1Y_1Z_1$ . Zgodnie ze wzorem (2.8) wartość średnia ciągu obserwacji wielkości fizycznej  $A$ , której odpowiada operator  $\hat{A}$ , jest równa

$$\langle A \rangle_f = \langle f(x, y, z) | \hat{A}(x, y, z) | f(x, y, z) \rangle , \quad (3.54)$$

gdzie  $f(x, y, z)$  i  $\hat{A}(x, y, z)$  - funkcja stanu (falowa funkcja) i operator wielkości fizycznej  $A$  w układzie współrzędnych  $XYZ$ .

Wielkość  $\langle A \rangle_f$  powinna być niezależna od układu odniesienia, a zatem

$$\langle A \rangle_f = \langle f(x_1, y_1, z_1) | \hat{A}(x_1, y_1, z_1) | f(x_1, y_1, z_1) \rangle , \quad (3.55)$$

gdzie  $f(x_1, y_1, z_1)$  i  $\hat{A}(x_1, y_1, z_1)$  - funkcja stanu (falowa funkcja) i operator wielkości fizycznej  $A$  w układzie współrzędnych  $X_1Y_1Z_1$ .

Biorąc pod uwagę, że zgodnie z (3.45)

$$|f(x_1, y_1, z_1)\rangle = \hat{R}|f(x, y, z)\rangle$$

i

$$\langle f(x_1, y_1, z_1)| = \langle f(x, y, z)|\hat{R}^+,$$

gdzie  $\hat{R}^+$  - sprzężony hermitowski operator, otrzymujemy

$$\langle A \rangle_f = \langle f(x, y, z)|\hat{R}^+ \hat{A}(x_1, y_1, z_1) \hat{R}|f(x, y, z)\rangle. \quad (3.56)$$

Z porównania (3.54) i (3.56) mamy

$$\hat{A}(x, y, z) = \hat{R}^+ \hat{A}(x_1, y_1, z_1) \hat{R}. \quad (3.57)$$

Uwzględniając, że dla unitarnego operatora  $\hat{R}^+ = \hat{R}^{-1}$  (2.44), znajdujemy

$$\hat{A}(x_1, y_1, z_1) = \hat{R} \hat{A}(x, y, z) \hat{R}^{-1}. \quad (3.58)$$

## 3.2. Spin

### 3.2.1. Operatory spinowe

Niezależnie od orbitalnego momentu pędu, elementarne cząstki materii (elektrony, protony, neutrony) mają również pewien własny, wewnętrzny moment pędu, nazywany spinowym momentem pędu. O istnieniu spinowego momentu pędu świadczą liczne doświadczenia i zjawiska (również z dziedziny magnetycznego rezonansu jądrowego). Istnienie spinu wynika w sposób bezpośredni z równania Diraca, będącego relatywistycznym uogólnieniem równania Schrödingera [3.1].

Spinowy moment pędu jest wektorem  $\vec{I}h/2\pi$  o trzech składowych  $I_x, I_y, I_z$ . (Tu stałą Plancka wprowadziliśmy jedynie dla dalszej wygody.) W mechanice kwantowej spinowemu momentowi pędu odpowiada wektorowy operator  $\hat{I}h/2\pi$ , przy czym między składowymi spinowego momentu pędu  $\hat{I}_x h/2\pi, \hat{I}_y h/2\pi$  i  $\hat{I}_z h/2\pi$  istnieją związki komutacyjne takie same, jak dla składowych operatora orbitalnego momentu pędu [3.1]

$$\begin{aligned}
[\hat{I}_x, \hat{I}_y] &= i\hat{I}_z, \\
[\hat{I}_y, \hat{I}_z] &= i\hat{I}_x, \\
[\hat{I}_z, \hat{I}_x] &= i\hat{I}_y.
\end{aligned}
\tag{3.59}$$

Operatory spinowego momentu pędu mają więc wiele cech wspólnych z operatorami orbitalnego momentu pędu. Jednak, w odróżnieniu od operatorów orbitalnego momentu pędu, dla operatorów spinowego momentu pędu w równaniach

$$\hat{I}^2|I, m\rangle = I(I+1)|I, m\rangle, \tag{3.60}$$

$$\hat{I}_z|I, m\rangle = m|I, m\rangle, \tag{3.61}$$

liczby kwantowe  $I$  i  $m$  mogą być połówkowymi.

Z doświadczeń wynika, że dla elektronu, protonu, neutronu spinowa liczba  $I$  jest równa  $1/2$ . Wektorowy operator  $\hat{I}$  będziemy nazywali krótko *spinem*.

### 3.2.2. Spin jądra

Jądra atomowe składają się z neutronów i protonów (nukleonów). Neutrony nie mają ładunku elektrycznego, natomiast ładunek protonu ma znak przeciwny do ładunku elektronu i taką samą wartość. Oprócz spinowego momentu pędu nukleony mogą posiadać orbitalne momenty pędu, wskutek orbitalnego ruchu nukleonów w jądrze. Wypadkowy moment pędu jądra tworzą więc spinowe i orbitalne momenty pędu nukleonów. Jądra atomów mają średnice  $\sim 10^{-14}m$  i w wielu praktycznych zagadnieniach możemy rozpatrywać jądro atomowe jako „punktową” cząsteczkę o wypadkowym momencie pędu  $\hbar/2\pi$ . Ten wypadkowy moment pędu będziemy nazywali spinowym momentem pędu jądra, a odpowiedni operator  $\hat{I}$  - spinem jądra.

### 3.2.3. Funkcje własne spinu

Spinowy moment pędu punktowej cząsteczki nie jest związany w sensie mechaniki klasycznej z ruchem orbitalnym, a zatem nie możemy zapisać dla odpowiedniego mu operatora wyrażenia (3.3). W tym przypadku funkcje własne spinu  $|I, m\rangle$  ((3.60), (3.61)) nie są funkcjami współrzędnych przestrzennych  $r, \theta, \varphi$  (3.17) i opisują tylko stany, w których składowe spinowego momentu pędu są równe  $mh/2\pi$  ( $m = -I, \dots, I$ ). Na przykład jeżeli spin

cząsteczki jest równy  $1/2$  ( $I = 1/2$ ), to istnieją dwa własne stany tej cząsteczki:  $|+ 1/2\rangle$  i  $|- 1/2\rangle$ . Zgodnie z (3.61) w stanie  $|+ 1/2\rangle$  rzut wektora spinowego momentu na oś  $Z$  jest równy  $+ 1/2(h/2\pi)$  („spin do góry”), natomiast w stanie  $|- 1/2\rangle$  rzut wektora spinowego momentu na oś  $Z$  jest równy  $- 1/2(h/2\pi)$  („spin do dół”).

Dla operatorów spinowych słusznych jest wiele wyników otrzymanych dla operatora orbitalnego momentu pędu, a mianowicie:

$$\hat{I}^2|m\rangle = I(I+1)|m\rangle, \quad (3.62)$$

$$\hat{I}_z|m\rangle = m|m\rangle, \quad (3.63)$$

$$\langle m|\hat{I}_x|m\pm 1\rangle = \frac{1}{2}\sqrt{I(I+1)-m(m\pm 1)}, \quad (3.64)$$

$$\langle m|\hat{I}_y|j,m\pm 1\rangle = \pm \frac{i}{2}\sqrt{I(I+1)-m(m\pm 1)}, \quad (3.65)$$

$$\langle m|\hat{I}_+|m-1\rangle = \sqrt{I(I+1)-m(m-1)}, \quad (3.66)$$

$$\langle m|\hat{I}_-|m+1\rangle = \sqrt{I(I+1)-m(m+1)}. \quad (3.67)$$

Słuszność wzorów (3.62) – (3.67) dla operatorów spinowego momentu pędu jest wynikiem identyczności reguł komutacyjnych składowych operatora spinu  $\hat{I}_x, \hat{I}_y, \hat{I}_z$  (3.59) z regułami komutacyjnymi dla składowych orbitalnego momentu pędu  $\hat{J}_x, \hat{J}_y, \hat{J}_z$  (3.4). Z teorii grup wynika, że właśnie związki komutacyjne określają rodzaj symetrii, z jakim wiążą się dane operatory [3.4]. W rozdziale 3.1.4 widzieliśmy, że operator momentu pędu jest ściśle związany z obrotem układu współrzędnych. W związku z tym okazuje się, że orbitalny moment pędu wiąże się z symetrią sferyczną. Operator spinowy również wiąże się z symetrią sferyczną względem obrotów osi układu odniesienia w spinowej przestrzeni Hilberta [3.4].

### 3.2.4. Rotacje w spinowej przestrzeni Hilberta

Podobnie do wzorów (3.51) – (3.53) obroty układu odniesienia w przestrzeni Hilberta możemy opisać za pomocą operatorów obrotu  $\hat{R}_j$  ( $j = x, y, z$ ):

1. Obrót wokół osi  $x$

$$\hat{R}_x(\alpha) = \exp(-i\alpha\hat{I}_x), \quad (3.68)$$

2. Obrót wokół osi  $y$

$$\hat{R}_y(\alpha) = \exp(-i\beta\hat{I}_y), \quad (3.69)$$

3. Obrót wokół osi  $z$

$$\hat{R}_z(\alpha) = \exp(-i\gamma\hat{I}_z). \quad (3.70)$$

Przy obrocie dookoła osi  $i$  ( $i = x, y, z$ ) operator  $\hat{A}$ , zgodnie z (3.58), przekształca się w operator  $\hat{A}_i$  równy

$$\hat{A}_i = \hat{R}\hat{A}\hat{R}^{-1}. \quad (3.71)$$

Korzystając z (3.68) – (3.71), obliczymy przekształcenia operatorów  $\hat{I}_x, \hat{I}_y$  i  $\hat{I}_z$ .

Rozpatrzmy najpierw obrót wokół osi  $z$ . Jeżeli operator  $\hat{A}$  we wzorze (3.71) jest równy  $\hat{I}_z$ , to otrzymujemy oczekiwany wynik

$$\exp(-i\gamma\hat{I}_z)\hat{I}_z\exp(i\gamma\hat{I}_z) = \hat{I}_z. \quad (3.72)$$

Jeżeli  $\hat{A} = \hat{I}_x$ , to obrót wokół osi  $z$  przekształca operator  $\hat{I}_x$  w operator

$$\exp(-i\gamma\hat{I}_z)\hat{I}_x\exp(i\gamma\hat{I}_z). \quad (3.73)$$

Dla obliczenia (3.73) skorzystamy z twierdzenia Banwella-Primasa (wzory (2.55)-(2.58)). Uwzględniając komutacyjne związki (3.59) otrzymujemy, że we wzorach (2.55) – (2.58)

$$\zeta = \delta = \rho = 0; \quad \beta = -\gamma = -i; \quad \lambda = 1,$$

skąd

$$\begin{aligned} \exp(-i\gamma\hat{I}_z)\hat{I}_x\exp(i\gamma\hat{I}_z) &= \\ &= I_x \cos \gamma + I_y \sin \gamma \end{aligned} \quad (3.74)$$

W podobny sposób znajdujemy, że

$$\begin{aligned} \exp(-i\gamma\hat{I}_z)\hat{I}_y\exp(i\gamma\hat{I}_z) &= \\ &= -I_x \sin \gamma + I_y \cos \gamma \end{aligned} \quad (3.75)$$

i

$$\exp(-i\gamma\hat{I}_z)\hat{I}_z\exp(i\gamma\hat{I}_z) = \hat{I}_z e^{\mp i\gamma}.$$

Z porównania (3.74), (3.75) i (3.46) widzimy, że przy obrocie układu odniesienia w przestrzeni Hilberta wokół osi  $z$  o kąt  $\gamma$  składowe operatora spinowego  $\hat{J}$  przekształcają się

podobnie do przekształcania składowych wektora  $\vec{r}$  przy obrocie układu odniesienia w przestrzeni euklidesowej.

Dla obrotów dookoła osi  $x$  i  $y$  łatwo znaleźć, że

$$\exp(-ia\hat{I}_x) \begin{bmatrix} \hat{I}_x \\ \hat{I}_y \\ \hat{I}_z \end{bmatrix} \exp(ia\hat{I}_x) = \begin{bmatrix} \hat{I}_x \\ \hat{I}_y \cos \alpha + \hat{I}_z \sin \alpha \\ \hat{I}_z \cos \alpha - \hat{I}_y \sin \alpha \end{bmatrix}, \quad (3.76)$$

$$\begin{aligned} & \exp(-ia\hat{I}_x) \hat{I}_\pm \exp(ia\hat{I}_x) = \\ & = -\frac{i}{\sqrt{2}} \hat{I}_z \sin \alpha + \hat{I}_\pm \cos^2 \frac{\alpha}{2} - \hat{I}_\mp \sin^2 \frac{\alpha}{2}, \end{aligned}$$

$$\exp(-i\beta\hat{I}_y) \begin{bmatrix} \hat{I}_x \\ \hat{I}_y \\ \hat{I}_z \end{bmatrix} \exp(i\beta\hat{I}_y) = \begin{bmatrix} \hat{I}_x \cos \beta - \hat{I}_z \sin \beta \\ \hat{I}_y \\ \hat{I}_z \cos \beta + \hat{I}_x \sin \beta \end{bmatrix}, \quad (3.77)$$

$$\begin{aligned} & \exp(-i\beta\hat{I}_y) \hat{I}_\pm \exp(i\beta\hat{I}_y) = \\ & = \pm \frac{i}{\sqrt{2}} \hat{I}_z \sin \beta + \hat{I}_\pm \cos^2 \frac{\beta}{2} + \hat{I}_\mp \sin^2 \frac{\beta}{2}. \end{aligned}$$

### 3.2.5. Elementy macierze operatorów obrotu

Rozpatrzmy elementy macierze operatorów obrotu  $\hat{R}_z$  i  $\hat{R}_y$  w przypadku  $I = 1/2$ .

Dla operatora obrotu wokół osi  $z$  otrzymujemy oczywisty wynik

$$\langle m | \exp(-i\gamma\hat{I}_z) | m_1 \rangle = \exp(-i\gamma m) \delta_{mm_1} \quad (3.78)$$

albo w postaci macierzy

$$\langle m | \exp(-i\gamma\hat{I}_z) | m_1 \rangle = \begin{bmatrix} \exp\left(-\frac{i\gamma}{2}\right) & 0 \\ 0 & \exp\left(\frac{i\gamma}{2}\right) \end{bmatrix}.$$

Łatwo sprawdzić, że takie same elementy macierze co i operator  $\hat{R}_z(\gamma)$  ma operator

$$\hat{R}_z(\gamma) = \cos \frac{\gamma}{2} - 2i\hat{I}_z \sin \frac{\gamma}{2}. \quad (3.79)$$

Dla operatora obrotu dookoła osi  $y$  musimy obliczyć elementy macierze

$$d_{mm_1}^{\frac{1}{2}} = \langle m | \exp(-i\beta \hat{I}_y) | m_1 \rangle . \quad (3.80)$$

Z definicji eksponencjalnego operatora (2.49) wzór (3.80) możemy zapisać w postaci

$$\langle m | \exp(-i\beta \hat{I}_y) | m_1 \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-i\beta)^n}{n!} \langle m | \hat{I}_y^n | m_1 \rangle . \quad (3.81)$$

Niech  $m = m_1 = \pm 1/2$ . Korzystając z (3.65) łatwo znaleźć, że

$$\begin{aligned} \left\langle \pm \frac{1}{2} \left| \hat{I}_y^{2n} \right| \pm \frac{1}{2} \right\rangle &= \left( \left\langle \pm \frac{1}{2} \left| \hat{I}_y \right| \mp \frac{1}{2} \right\rangle \right)^{2n} = \left( \frac{1}{2} \right)^{2n}, \\ \left\langle \pm \frac{1}{2} \left| \hat{I}_y^{2n+1} \right| \pm \frac{1}{2} \right\rangle &= 0. \end{aligned} \quad (3.82)$$

Podstawiając (3.82) do (3.81) otrzymujemy

$$\left\langle \pm \frac{1}{2} \left| \exp(-i\beta \hat{I}_y) \right| \pm \frac{1}{2} \right\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(\beta/2)^{2n}}{(2n)!} = \cos \frac{\beta}{2}. \quad (3.83)$$

Niech  $m = -m_1 = \pm 1/2$ . Biorąc pod uwagę (3.65) znajdujemy

$$\begin{aligned} \left\langle \pm \frac{1}{2} \left| \hat{I}_y^{2n} \right| \pm \frac{1}{2} \right\rangle &= 0, \\ \left\langle \pm \frac{1}{2} \left| \hat{I}_y^{2n+1} \right| \mp \frac{1}{2} \right\rangle &= \mp i \left( \frac{1}{2} \right)^{2n+1}. \end{aligned} \quad (3.84)$$

Po podstawieniu (3.84) do (3.81) otrzymujemy

$$\left\langle \pm \frac{1}{2} \left| \exp(-i\beta \hat{I}_y) \right| \mp \frac{1}{2} \right\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(\beta/2)^{2n+1}}{(2n+1)!} = \mp \sin \frac{\beta}{2}. \quad (3.85)$$

Więc operator obrotu wokół osi  $y$  dla  $I = 1/2$  ma następujące elementy macierzowe

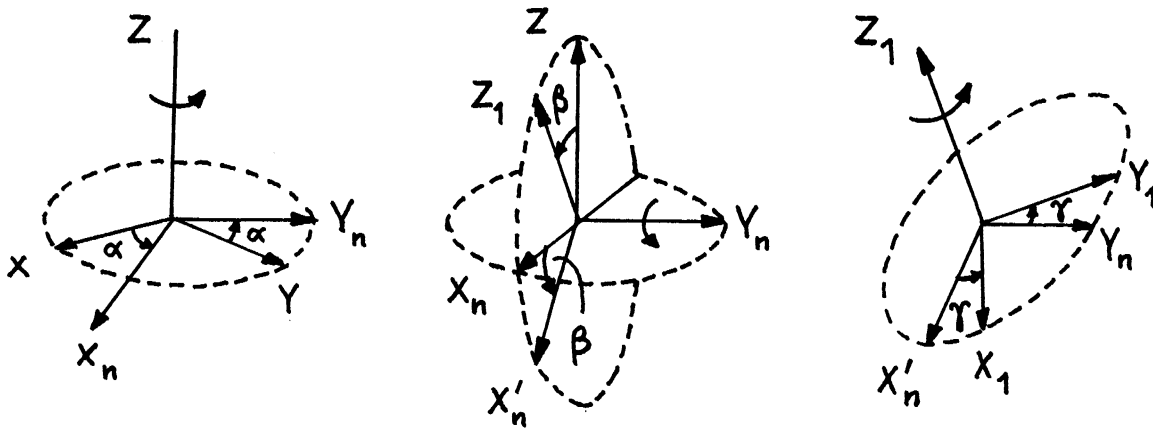
$$d_{mm_1}^{\frac{1}{2}}(\beta) = \langle m | \exp(-i\beta \hat{I}_y) | m_1 \rangle = \begin{bmatrix} \cos \frac{\beta}{2} & -\sin \frac{\beta}{2} \\ \sin \frac{\beta}{2} & \cos \frac{\beta}{2} \end{bmatrix}. \quad (3.86)$$

W podobny sposób możemy wykazać, że macierz skończonego obrotu dla  $I = 1$  ma postać

$$d_{mm_1}^1 = \begin{bmatrix} \frac{1}{2}(1 + \cos \beta) & -\frac{1}{\sqrt{2}} \sin \beta & \frac{1}{2}(1 - \cos \beta) \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \sin \beta & \cos \beta & -\frac{1}{\sqrt{2}} \sin \beta \\ \frac{1}{2}(1 - \cos \beta) & \frac{1}{\sqrt{2}} \sin \beta & \frac{1}{2}(1 + \cos \beta) \end{bmatrix}. \quad (3.87)$$

### 3.2.6. Dowolny obrót układu odniesienia. Kąty Eulera

Dowolny obrót układu odniesienia można jednoznacznie opisać za pomocą trzech kolejnych obrotów o trzy kąty Eulera  $(\alpha, \beta, \gamma)$ . Kąty Eulera określają trzy następujących po sobie obroty, za pomocą których układ osi  $XYZ$  przechodzi z położenia początkowego w położenie końcowe  $X_1Y_1Z_1$ . Tych trzech obrotów dokonujemy w następujący sposób (rys. 3.2): 1) najpierw wykonujemy obrót o kąt  $\alpha$  ( $360^\circ \geq \alpha \geq 0$ ) wokół osi  $Z$  (operacja  $\hat{R}_z(\alpha)$ ); 2) następnie dokonujemy obrotu o kąt  $\beta$  ( $180^\circ \geq \alpha \geq 0$ ) dookoła nowej osi  $Y_n$  (operacja  $\hat{R}_y(\beta)$ ); 3) wreszcie wykonujemy obrót o kąt  $\gamma$  ( $360^\circ \geq \gamma \geq 0$ ) wokół nowej osi  $Z_1$  (operacja  $\hat{R}_z(\gamma)$ ).



Rys.3.2. Kąty Eulera

Końcowe położenie układu współrzędnych pokrywa się z układem  $X_1Y_1Z_1$ . Z definicji operacji przekształcenia układów odniesienia wynika, że dowolny obrót układu odniesienia możemy opisać za pomocą wypadkowego operatora obrotu.

$$\hat{R}(\alpha, \beta, \gamma) = \hat{R}_z(\gamma) \hat{R}_y(\beta) \hat{R}_z(\alpha). \quad (3.88)$$



Dlatego więc, żeby opisać dowolny obrót układu odniesienia wystarczy znać tylko elementy macierzowe operatorów obrotu wokół osi  $Z$  i  $Y$ .

Elementy macierzowe operatora (3.88)

$$D_{mm_1}^j(\alpha, \beta, \gamma) = \langle m | \hat{R}(\alpha, \beta, \gamma) | m_1 \rangle \quad (3.89)$$

nazywane są funkcjami Wignera lub uogólnionymi funkcjami kulistymi [3.1,3.2,3.3].

Biorąc pod uwagę, że funkcje stanów  $|m\rangle$  są funkcjami własnymi operatora  $\hat{I}_z$ , ze wzorów (3.88) i (3.89) znajdujemy, że

$$D_{mm_1}^j(\alpha, \beta, \gamma) = \exp(-im\gamma) d_{mm_1}^j(\beta) \exp(-im_1\alpha) \quad (3.90)$$

gdzie

$$d_{mm_1}^j(\alpha, \beta, \gamma) = D_{mm_1}^j(0, \beta, 0) = \langle m | \exp(-i\beta\hat{I}_y) | m_1 \rangle \quad (3.91)$$

są rzeczywistymi elementami macierzowymi.

### 3.2.7. Ślady operatorów spinowych

W wielu zagadnieniach magnetycznego rezonansu jądrowego mamy do czynienia z obliczaniem śladów spinowych operatorów.

Obliczymy ślad operatora  $\hat{I}_z^2$ . Ponieważ, zgodnie z wynikami rozdziału 2.1.7, ślad operatora nie zależy od układu funkcji  $|n\rangle$ , dla którego oblicza się elementy macierzowe operatora, będziemy obliczali ślad operatora  $\hat{I}_z^2$  w układzie własnych funkcji operatora  $\hat{I}_z$ . Biorąc pod uwagę (3.63) znajdujemy

$$\text{Tr}\hat{I}_z^2 = \sum_{m=-I}^I \langle m | \hat{I}_z^2 | m \rangle = \sum_{m=-I}^I m^2 = \frac{1}{3}I(I+1)(2I+1).$$

Korzystając ze wzoru

$$\sum_{k=1}^n k^q = \frac{n^{q+1}}{q+1} + \frac{n^q}{2} + \frac{1}{2} \binom{q}{1} B_2 n^{q-1} + \frac{1}{4} \binom{q}{3} B_4 n^{q-3} + \dots,$$

gdzie  $B_k$  są liczbami Bernouilliego

$$B_2 = \frac{1}{6}, \quad B_4 = -\frac{1}{30}, \quad B_6 = -\frac{1}{42}, \quad B_8 = -\frac{1}{30}, \quad B_{10} = \frac{5}{66}, \quad B_{12} = -\frac{691}{2730},$$

łatwo wykazać, że

$$\begin{aligned} \text{Tr}\hat{I}_z^4 &= \frac{1}{15}I(I+1)(2I+1)[3I(I+1)-1] , \\ \text{Tr}\hat{I}_z^6 &= \frac{1}{21}I(I+1)(2I+1)[3I^2(I+1)^2 - 3I(I+1)+1] , \\ \text{Tr}\hat{I}_z^8 &= \frac{1}{45}I(I+1)(2I+1)[5I^3(I+1)^3 - 10I^2(I+1)^2 + 9I(I+1)-3] . \end{aligned}$$

Obliczymy teraz ślad operatora  $\hat{I}_x^2$ . Pokażemy, jak można łatwo znaleźć ślad operatora  $\hat{I}_x^2$ . Wykorzystujemy do tego twierdzenie o niezależności śladu operatora od unitarnych przekształceń operatora, tj.

$$\text{Tr}\hat{A} = \text{Tr}\hat{U}\hat{A}\hat{U}^{-1} , \quad (3.92)$$

gdzie  $\hat{U}$  - operator unitarny. Twierdzenie (3.92) wynika z własności cykliczności operacji śladu (2.29) i z definicji odwrotnego i unitarnego operatorów (2.43) i (2.44). Jak wiemy z rozdziału 3.2.4, obrót układu odniesienia opisują operatory unitarne obrotów (3.68) – (3.70). Niech

$$\hat{U} = \hat{R}_y(90^\circ) = \exp\left(-i\frac{\pi}{2}\hat{I}_y\right) . \quad (3.93)$$

Biorąc pod uwagę (3.77) i (3.93) otrzymujemy

$$\hat{U}\hat{I}_x^2\hat{U}^{-1} = \hat{R}_y\hat{I}_x\hat{R}_y^{-1}\hat{R}_y\hat{I}_x\hat{R}_y^{-1} = \hat{I}_z^2 ,$$

a więc

$$\text{Tr}\hat{I}_x^2 = \text{Tr}\hat{I}_z^2 .$$

Metodę obrotu układu odniesienia często stosuje się przy obliczaniu śladów operatorów spinowych. Na przykład wykazemy, że

$$\text{Tr}\hat{I}_x^2\hat{I}_y = 0 . \quad (3.94)$$

Wykonujemy obrót o kąt  $180^\circ$  wokół osi  $X$ . Zgodnie z (3.76) przy obrocie układu odniesienia iloczyn operatorów  $\hat{I}_x^2\hat{I}_y$  przekształca się w

$$\hat{R}_x(\pi)(\hat{I}_x^2\hat{I}_y)\hat{R}_x^{-1}(\pi) = -\hat{I}_x^2\hat{I}_y .$$

Uwzględniając (3.92) otrzymujemy

$$\text{Tr}(\hat{I}_x^2 \hat{I}_y) = -\text{Tr}(\hat{I}_x \hat{I}_y^2) . \quad (3.95)$$

Tożsamość (3.95) jest słuszna tylko przy spełnieniu (3.94).