

Cvičení ÚDKM 17. 2. 2022 (1. cvičení)

Témata:

- opakování lineární algebry (viz úvodní kvíz): násobení matic a vektorů, vlastní čísla, vlastní vektory
- Diracův formalismus: bra-ket notace, skalární součin, pravděpodobnost
- výpočet pravděpodobnosti: Hückelova metoda, β -rozpad tritia

Diracův formalismus

V kvantové mechanice říkáme, že se systém nachází v nějakém stavu. Prostor všech možných stavů systému nazýváme Hilbertovým prostorem $\mathcal{H}$ a každý stav je popsán vektorem z tohoto Hilbertova prostoru, $\psi \in \mathcal{H}$.

Jak tento stav = vektor ψ vyjádříme?

V kvantové mechanice se hojně používá Diracův abstraktní zápis vektorů, tzv. **bra-ket značení** (z anglického "bracket", závorka). Stav $\psi \in \mathcal{H}$ zapíšeme takto abstraktně jako *ket*-vektor

$$|\psi\rangle \quad (1)$$

Skalární součin dvou stavů ϕ a ψ zapíšeme (odtud název bra-ket)

$$\langle\phi|\psi\rangle, \quad (2)$$

přičemž $\langle\phi|$ je *bra*-vektor, tj. vektor hermitovsky sdružený ke ket-vektoru $|\phi\rangle$.

Jaký je význam skalárního součinu $\langle\phi|\psi\rangle$, rce (2)?

Uvažujme, že náš systém se nachází ve stavu $|\psi\rangle$. Skalární součin $\langle\phi|\psi\rangle$ pak odpovídá **amplitudě pravděpodobnosti** (druhá mocnina absolutní hodnoty odpovídá pravděpodobnosti), že systém nalezneme ve stavu $|\phi\rangle$.

Uvažujme například dvouhladinový systém, tj. systém se dvěma možnými stavy: $|1\rangle$ a $|2\rangle$. Tyto dva stavy jsou navzájem kolmé, $\langle 1|2\rangle = \langle 2|1\rangle = 0$, a každý z nich je normalizovaný na jedničku, $\langle 1|1\rangle = \langle 2|2\rangle = 1$. Obecný stav tohoto systému vyjádříme jako superpozici (tj. lineární kombinaci) těchto dvou (bázových) stavů

$$|\psi\rangle = c_1 |1\rangle + c_2 |2\rangle. \quad (3)$$

Pravděpodobnost, že systém najdeme ve stavu $|1\rangle$ je

$$P_1 = |\langle 1|\psi\rangle|^2 = \langle 1|\psi\rangle \langle\psi|1\rangle = c_1 \langle 1|1\rangle \cdot c_1^* \langle 1|1\rangle = |c_1|^2. \quad (4)$$

(I) Jaká je pravděpodobnost, že systém najdeme ve stavu $|2\rangle$?

Jak ovšem pracujeme s těmito abstraktními vektory v praxi?

Při praktických výpočtech používáme musíme tyto vektory nějak vhodně vyjádřit, tj. musíme použít nějakou tzv. *reprezentaci*. Jelikož na přednášce toto téma teprve přijde, zmíníme jen to potřebné pro dnešní (a nejbližší) cvičení.

Možností máme vícero. Asi (zdánlivě) nejbližší vám bude tzv. ***x*-reprezentace**, kdy stavy $|\psi\rangle$ vyjádříme jako funkce souřadnice x

$$|\psi\rangle = \psi(x) \quad (5)$$

(správně bychom měli psát $\langle x|\psi\rangle = \psi(x)$, ale jelikož toto je první cvičení z kvantové mechaniky, můžeme si jistě dovolit poněkud nepřesný zápis výše) a skalární součin je integrál přes celý prostor

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \phi(x) \psi(x) dx \quad (6)$$

(zde to je napsané pro jeden rozměr, samozřejmě lze uvažovat celý 3D prostor).

Avšak místo počítání (často dost ošklivých) integrálů můžeme alternativně pracovat jen s maticemi a vektory. Tj. použijeme tzv. **maticovou reprezentaci**. Stav rozvineme do nějaké vhodné zvolené báze a pak pracujeme jen s rozvojovými koeficienty. Ukažme si to na příkladu výše zmíněného dvouhladinového systému. Systém má (právě) dvě možné hladiny, tedy jako vhodné bázové stavy je dobré vzít tyto dvě hladiny, tj. báze je $\{|1\rangle, |2\rangle\}$ (pozor na pořadí bázových vektorů, musíme ho stále uvažovat stejné). Stav $|1\rangle$ v této bázi zapíšeme jako

$$|1\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (7)$$

a stav $|2\rangle$ jako

$$|1\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (8)$$

Obecný stav systému $|\psi\rangle$ pak vyjádříme jako

$$|\psi\rangle = c_1 |1\rangle + c_2 |2\rangle = c_1 \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + c_2 \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} \quad (9)$$

(II) Napište, jak vyjádříme hermitovsky sdružené vektory, tj. bra-vektory. Připomeňme si, že hermitovské sdružení znamená "transpozice + komplexní sdružení".

V kvantové mechanice se kromě stavů systému setkáváme s operátory, které na stavy působí. V abstraktním Diracově zápisu operátory značíme stříškou, tj. např. $\hat{S}$. Stejně jako stavy systému, i operátory můžeme vyjádřit v nějaké reprezentaci. V maticové reprezentaci nabývají tvaru matice, tj. např. $\hat{S}$ v bázi stavů $\{|1\rangle, |2\rangle\}$ zapíšeme

$$\hat{S} = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{pmatrix}. \quad (10)$$

Toto vyjádření získáme tak, že operátor $\hat{S}$ postupně zprojektujeme na jednotlivé bázové funkce $S_{ij} = \langle i | \hat{S} | j \rangle$, tj.

$$\begin{aligned} S_{11} &= \langle 1 | \hat{S} | 1 \rangle, & S_{12} &= \langle 1 | \hat{S} | 2 \rangle \\ S_{21} &= \langle 2 | \hat{S} | 1 \rangle, & S_{22} &= \langle 2 | \hat{S} | 2 \rangle. \end{aligned} \quad (11)$$

Působení operátorů na vektory se nám takto převede na jednoduchý úkol z lineární algebry: násobení matic a vektorů. (III) Uvažujme trojhladinový systém. Jak můžeme co nejjednodušeji zvolit bázové vektory a jak obecně v této bázi bude vypadat nějaký operátor $\hat{S}$?

Hückelova metoda: Ethen

Jednou z obrovských oblastí použití kvantové teorie je kvantová chemie, jejímž cílem je počítat elektronovou strukturu atomů a molekul (a dalších struktur) a s ní spjaté veličiny jako např. v první řadě (ionizační) energie. Kvantově-chemických metod je poměrně mnoho. My si zde ukážeme tu (skoro) nejjednodušší, která nám umožňuje výpočet elektronové struktury molekul s π -elektrony. V praxi se sice v dnešní počítačové době nepoužívá snad vůbec, ale lze ji použít jako dobrý ilustrační příklad.

Uvažujme ethen $\text{H}_2\text{C} = \text{CH}_2$ – nejjednodušší molekulu obsahující násobnou vazbu, a tedy π -elektrony. Vazby mezi čtyřmi vodíky a dvěma uhlíky zprostředkovává celkem 12 valenčních elektronů (z každého H jeden a z každého C šest). 10 z těchto elektronů vytvářejí jednoduché σ -vazby. Zbýlé dva elektrony v $2p_z$ orbitalech na uhlících vytvářejí jednu násobnou π -vazbu. σ a π vazby jsou díky rozdílné symetrii navzájem ortogonální. Tudíž náš hamiltonián (v maticovém vyjádření) sestává z dvou bloků; křížové maticové elementy jsou nulové. Navíc se ukazuje, že σ -vazby "jen" tvoří skelet molekuly a že nehrají roli při optických či UV přechodech. Za elektronové přechody v této spektrální oblasti jsou zodpovědné π -elektrony. Postačí nám tedy diagonalizovat pouze π -elektronový blok.

Tento přibližný π -elektronový blok se v Hückelově metodě zkonstruuje takto. Bezčasovou Schrödingerovu rovnici (o ní teprve uslyšíte)

$$\hat{H} |\psi\rangle = E |\psi\rangle, \quad (12)$$

budeme řešit v maticovém zápisu (řád je dán počtem p_z orbitalů, tj. π -elektronů)

$$\sum_j (H_{ij} - E\delta_{ij}) c_j = 0. \quad (13)$$

(IV) Jak toto vyjádření dostaneme?

Hamiltonián je v Hückelově metodě definován následujícími pravidly

$$H_{ii} = \alpha, \quad (14)$$

$$H_{ij} = \beta \quad \text{uhlíky spojeny } \pi\text{-vazbou}, \quad (15)$$

$$H_{ij} = 0 \quad \text{uhlíky nespojeny } \pi\text{-vazbou}, \quad (16)$$

konstanty α a β jsou záporné.

V našem případě ethenu tedy řešíme dvou rozměrný problém. Vlnovou funkci budeme hledat ve tvaru

$$|\psi\rangle = c_1 |1\rangle + c_2 |2\rangle, \quad (17)$$

kde $|1\rangle$ je vlnová funkce $2p_z$ orbitalu na prvním uhlíku a $|2\rangle$ je vlnová funkce $2p_z$ orbitalu na druhém uhlíku. Schrödingerova rovnice v této bázi má tvar

$$\begin{pmatrix} \alpha & \beta \\ \beta & \alpha \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} \quad (18)$$

(V) Čemu odpovídají α a β ?

(VI) Vyřešte tento vlastní problém, tj. najděte možné energie E a odpovídající vlnové funkce. Substitucí $\lambda = (\alpha - E)/\beta$ se problém převede na přehlednější tvar

$$\begin{pmatrix} \lambda & 1 \\ 1 & \lambda \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = 0. \quad (19)$$

Mělo by vyjít $\lambda = \pm 1$, a tedy

$$E_+ = \alpha + \beta, \quad c_1 = c_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \quad (20)$$

$$E_- = \alpha - \beta, \quad c_1 = -c_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}. \quad (21)$$

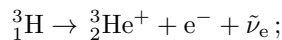
(VII) Čemu tyto dvě hladiny odpovídají?

(VIII) Jaký je význam koeficientů c_1 a c_2 ?

(IX) Čemu se rovná celková π -elektronová energie?

β -rozpad tritia

Radioaktivní izotop vodíku ${}^3\text{H}$, tzv. tritium, je nestabilní a skrze β -rozpad se přeměňuje na hélium ${}^3\text{He}^+$. Tento rozpad můžeme popsat rovnicí



dochází k emisi elektronu e^- a elektronového antineutrína $\bar{\nu}_e$.

Předpokládejme, že z pohledu obíhajícího elektronu v atomu vodíku představuje β -rozpad okamžitou změnu systému. Náboj jádra se instantně změní a vyzářený elektron (a antineutrino) okamžitě opouští atom s vysokou rychlostí (řádově keV) a s elektronem v elektronovém obalu vodíku (a posléze hélia) nikterak neinteraguje.

Předpokládejme dále, že se atom tritia nacházel na počátku v základním stavu, tj. elektron se nacházel na nejnižší hladině. S jakou pravděpodobností nalezneme tento elektron po β -rozpadu opět v základním stavu? A s jakou pravděpodobností ve stavu $2s$ a $2p$?

(X) Jak spočteme pravděpodobnost, že se systém nachází v nějakém finálním stavu $|F\rangle$, byl-li na počátku ve stavu $|I\rangle$? Jaké stavy představují stavy $|F\rangle$ a $|I\rangle$ v tomto případě?

Předpokládáme, že β -rozpad je okamžitou změnou systému, tj. že se odehraje na časové škále mnohem menší než jsou typické časy atomových procesů. To znamená, že potenciální člen v hamiltoniánu se velmi rychle změní z Coulombova potenciálu pro vodík ($Z = 1$) na Coulombův potenciál pro heliový ion ($Z = 2$) a že vlnová funkce popisující náš systém – orbitující elektron – se nestihne přizpůsobit novému potenciálu. Dále ještě předpokládáme, že vzniknuvší elektron okamžitě opouští atom s vysokou rychlostí a s orbitujícím elektronem nijak neinteraguje, tj. že vlnová funkce popisující tento elektron zůstane nepozměněná.

V atomových výpočtech vodíku a vodíku podobných systémů používáme zpravidla přesné řešení, tj. vodíkové, resp. vodíku-podobné (to znamená, že použijeme škálování přes náboj jádra Z), funkce. Jejich obecný předpis je:

$$\begin{aligned} \psi_{nlm}(r, \theta, \phi) &= R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi) = \\ &= \sqrt{\left(\frac{2Z}{na_\mu}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]}} \left(\frac{2Zr}{na_\mu}\right)^l e^{-\frac{Zr}{na_\mu}} L_{n-l-1}^{2l+1}\left(\frac{2Zr}{na_\mu}\right) Y_{lm}(\theta, \phi) \end{aligned} \quad (22)$$

kde L_{n-l-1}^{2l+1} jsou zobecněné Laguerrovy polynomy a Y_{lm} kulové funkce. Konstanta a_μ je definována

$$a_\mu = \frac{\hbar^2 4\pi\epsilon_0}{\mu e^2} \quad (23)$$

kde μ značí redukovanou hmotnost systému. Pro $\mu = m_e$ dostaneme Bohrov poloměr a_0 .

(XI) Jakou hodnotu má konstanta a_μ pro tritium ${}^3_1\text{H}$ a pro heliový ion ${}^3_2\text{He}^+$? Mělo by vyjít $\mu_{\text{H}} \approx m_e$ a $\mu_{\text{He}} \approx m_e$, tedy $a_\mu \approx a_0$.

My se zde spokojíme jen se třemi nejnižšími stavy. Jejich vlnové funkce jsem již viděli na minulém (a předminulém) cvičení:

$$\psi_{100}(r, \theta, \phi) = 2 \left(\frac{Z}{a_\mu} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{Zr}{a_\mu}} Y_{00}(\theta, \phi), \quad (24)$$

$$\psi_{200}(r, \theta, \phi) = 2 \left(\frac{Z}{2a_\mu} \right)^{\frac{3}{2}} \left(1 - \frac{Zr}{2a_\mu} \right) e^{-\frac{Zr}{2a_\mu}} Y_{00}(\theta, \phi), \quad (25)$$

$$\psi_{21m}(r, \theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\frac{Z}{2a_\mu} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{Zr}{a_\mu} \right) e^{-\frac{Zr}{2a_\mu}} Y_{1m}(\theta, \phi). \quad (26)$$

Potřebné kulové funkce mají tvar

$$Y_{0,0}(\theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}, \quad (27)$$

$$Y_{1,0}(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta, \quad (28)$$

$$Y_{1,\pm 1}(\theta, \phi) = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{\pm i\phi}. \quad (29)$$

Pro ${}^3_1\text{H}$ a ${}^3_2\text{He}$ se tyto funkce (24) – (26) liší pouze v náboji jádra Z a v konstantě a_μ (která je však v obou případech přibližně rovna a_0).

(XII) Jak vypadá vlnová funkce pro základní stav tritia?

(XIII) Jak vypadají vlnové funkce pro základní stav, $2s$ stav a $2p$ stav heliového kationtu?

Dosazením dostaneme pro základní stavy

$$\psi_{100}^{\text{H}}(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_\mu} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{r}{a_\mu}}, \quad (30)$$

$$\psi_{100}^{\text{He}}(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{2}{a_\mu} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{2r}{a_\mu}} \quad (31)$$

s $a_\mu = \frac{\hbar^2 4\pi\epsilon_0}{m_e e^2} \approx a_0$.

Amplituda pravděpodobnosti, že nalezneme elektron v základní stavu po β -rozpadu, vychází

$$\begin{aligned} \mathcal{A} = \langle \psi_{100}^{\text{H}} | \psi_{100}^{\text{He}} \rangle &= \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \frac{1}{\pi} \left(\frac{1}{a_\mu} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{2}{a_\mu} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{r}{a_\mu}} e^{-\frac{2r}{a_\mu}} r^2 \sin \theta \, d\phi \, d\theta \, dr = \\ &= \frac{2^{\frac{7}{2}}}{a_\mu^3} \int_0^\infty r^2 e^{-\frac{3r}{a_\mu}} dr = \\ &= \frac{2^{\frac{7}{2}}}{3^3} \int_0^\infty u^2 e^{-u} du = \\ &= \frac{2^{\frac{9}{2}}}{3^3}. \end{aligned}$$

V třetím kroku jsme použili substituci $u = 3r/a_\mu$ a pak v posledním kroku použili $\int_0^\infty x^n e^{-ax} dx = \frac{n!}{a^{n+1}}$.

Pro pravděpodobnost, že vznikne ion ${}^3_2\text{He}^+$ se nachází v základním stavu, dostaneme tedy

$$P = |\langle \psi_{100}^{\text{H}} | \psi_{100}^{\text{He}} \rangle|^2 = \left| \frac{2^{\frac{9}{2}}}{3^3} \right|^2 = \frac{512}{729},$$

což je $\approx 70\%$.

(XIV) Proveďte výpočet pravděpodobnosti, že se elektron nachází ve stavu $2s$ a $2p$. Mělo by vyjít $P_{2s} = 25\%$ a $P_{2p} = 0$.

(XV) Čemu odpovídají zbývající procenta?

Povinné úlohy na příště

- (1 b.) Úlohy (XIV) a (XV): Proveďte výpočet pravděpodobnosti, že se elektron nachází ve stavu $2s$ a $2p$. Mělo by vyjít $P_{2s} = 25\%$ a $P_{2p} = 0$. Čemu odpovídají zbývající procenta?

Bonusová úloha

Použijte Hückelovu metodu na benzen.