Cvičení 14. 2. 2023

Téma: Relevance kvantové mechaniky a lineární algebry

∞ **Vlnová délka hmoty (deBroglie)** (LS: 21.1.:1)

Jedním z důležitých poznatků na počátku 20. století byl Einsteinův vztah mezi energií a frekvencí elektromagnetického vlnění s konstantou úměrnosti h, kterou nyní nazýváme Planckova:

$$E = h\nu\,. \tag{1}$$

Vztah je možné upravit tak, aby se v něm vyskytovala úhlová frekvence $\omega = 2\pi\nu$, přebývajícími 2π podělíme Planckovu konstantu h čímž získáme tzv. redukovanou Planckovu konstantu $\hbar = \frac{h}{2\pi}$:

$$E = h\nu = \frac{h2\pi\nu}{2\pi} = \frac{h}{2\pi}\omega = \hbar\omega\,. \tag{2}$$

Změny děláme hlavně kvůli tomu, že ve Schrödingerově rovnici vystupuje $\hbar$, jak brzy uvidíme. Také výpočty často provádíme v tzv. atomových jednotkách, kde $\hbar = 1$.

Einstein také odvodil vztah $p = \hbar k = \frac{h}{\lambda}$. K tomu je možné dojít uvážením energie bezhmotné relativistické částice $E = pc$ a vztahu mezi frekvencí ν, vlnovou délkou λ a rychlostí šíření záření (uvažujeme rychlost světla c pro fotony) $\lambda\nu = c$.

DeBroglie použil vztah $p = \frac{h}{\lambda}$ i pro částice, uvažoval tedy, že i částice mají vlnovou délku. Vlnová délka částice je potom

$$\lambda = \frac{h}{p}\,. \tag{3}$$

Případně uvážením vztahu mezi hybností a kinetickou energií $E = \frac{p^2}{2m}$ dostaneme

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2mE}}\,. \tag{4}$$

Pro pochopení významu a důsledků tohoto vztahu uvažujme částici. Pokud volně letí prostorem s energií E, bude jí příslušet vlnová délka λ. To bude relevantní v jevech využívajících interferenci vlnění: průchod štěrbinou nebo mřížkou (výsledek podobný jako u světla) nebo difrakce na krystalu (elektronové mikroskopy). Také pokud je vlnová délka porovnatelná nebo větší než rozměr částice, je její popis jako bodové částice nepřesný a je vhodné ji popsat kvantově, tedy jako nějakou funkci vyvíjející se podle Hamiltoniánu systému. Důležitým případem toho je, když částice není volná, ale interaguje s nějakým potenciálem. Například se může jednat o atom adsorbovaný na povrchu nějakého materiálu.

Uvažujme nyní několik systémů, pro které vlnovou délku vypočteme.

$\triangleright$ Jaká je vlnová délka cvičícího s hmotností 80 kg padajícího z kola rychlostí 10 m/s? Mohl na asfaltu difrakovat?

Pro výpočet budeme potřebovat hodnotu $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ m^2 kg/s.

Nyní přejdeme k opravu kvantovým systémům, nejprve k elektronům. Přejdeme také k atomovým jednotkám, ve kterých je $\hbar = 1$, hmotnost elektronu $m_\mathrm{e} = 1$ a náboj elektronu $q_\mathrm{e} = 1$. Jednotkou energie je pak Hartree, což je dvojnásobek vazebné energie elektronu v atomu vodíku. Jednotkou vzdálenosti je Bohr, což je vzdálenost, ve které by byli elektron a proton v atomu vodíku, pokud by byly klasické částice.

▷ V kvantové mechanice často pracujeme s energií. Upravte deBrogliho vztah, aby obsahoval energii E místo hybnosti p, uvažujme klasický vztah $E = \frac{p^2}{2m}$.

▷ Uvažujme elektron s energií 1 eV$= \frac{1}{27.2114}$ Ha. Jaká je jeho vlnová délka? (Výpočet proveďte v atomových jednotkách.)

Výsledná vlnová délka je v Bohrech. Měli bychom vidět, že vlnová délka elektronu je větší než 1 Bohr. Pro převod do srozumitelnějších jednotek uvažujme, že 1 Bohr $= 0,529$ Å(ngström), 1 Ångström$= 10^{-10}$ m.

▷ Co se stane s vlnovou délkou, když energii elektronu zvýšíme nebo snížíme?

▷ Jaká je vlnová délka elektronu s energií $\frac{1}{2}$ Ha?

V dalším budeme uvažovat částice o teplotě T, které přísluší střední energie $E = \frac{3}{2}k_\mathrm{B}T$. Hodnota Boltzmanovy konstanty je $k_\mathrm{B} = 1,3806 \cdot 10^{-23}$ J/K $= 3,1685 \cdot 10^{-6}$ Ha/K.

▷ Nyní chceme získat vztah pro vlnovou délku částice jako funkci teploty a její hmotnosti, ideálně v atomových jednotkách. Dostaneme jej využitím $E = \frac{3}{2}k_\mathrm{B}T$ ve vztahu pro hybnost a dosazením tohoto do deBrogliho rovnice. Měli bychom získat $\lambda = \frac{2038}{\sqrt{\mu T}}$, kde μ je hmotnost v atomových jednotkách, tedy vztažená ke hmotnosti elektronu.

U elektronů nás kvantové chování (vlnová délka podobná velikosti atomů) nepřekvapí, podíváme se nyní na protony.

▷ Jaká je vlnová délka protonu při teplotě 20 K? Hmotnost protonu uvažujme $m_\mathrm{p} = 1836m_\mathrm{e}$.

Ve výsledku je to docela dost. Na druhou stranu neutrony, které mají podobnou hmotnost jako protony, se využívají také ke zjišťování struktury látek pomocí difrakce. Tedy vlnové délky nutné pro difrakci (cca. 1 Å) musejí být dostupné.

V našem těle probíhá řada reakcí při kterých dochází k přenosu vodíku (protonu) mezi molekulami. Nyní zjistíme, jestli může být vlnové chování protonu důležité pro průběh těchto reakcí.

▷ Uvažujme proton s energií odpovídající teplotě 300 K. Jaká je jeho vlnová délka podle deBrogliho vztahu? Jaká je vlnová délka deuteronu o hmotnosti $m_\mathrm{p} = 3670m_\mathrm{e}$?

Pozn. k předchozímu, naše tělo obsahuje přibližně jeden až dva gramy deuteria.

∞ Funkce, operátory a lineární algebra, 1. díl

Funkce a operátory jsou v kvantové mechanice podstatné. Operátory jsou přiřazení

$$\hat{A}f = g\,, \tag{5}$$

kde f a g jsou prvky (různých) prostorů, například funkce. Příkladem operátoru je derivace, komplexní sdružení, vynásobení konstantou atd. Tedy věci, které známe, jen jsme jim operátory neříkali.

V kvantové mechanice potkáváme operátory, které jsou tzv. lineární, platí pro ně $\hat{A}(f+g) = \hat{A}(f) + \hat{A}(g)$ a $\hat{A}(cf) = c\hat{A}(f)$.

Proč lineární algebra? Protože lineární operátory můžeme, s použitím báze funkcí, převést na matice a funkce na vektory.

▷ Ověřte, že derivace je linární operátor a operátor $\hat{A}u = 1/u$ lineární není.

Častými operátory se kterými se budeme setkávat jsou operátor $\hat{x}$ a $\hat{\frac{d}{dx}}$. Na prvním toho není moc zvláštního, potkáme ho například v potenciální energii (oscilátor $\frac{1}{2}m\omega\hat{x}^2$). Druhý potkáme v kinetické energii, neboť operátor hybnosti můžeme psát ve tvaru $\hat{p} = -i\hbar\frac{d}{dx}$. Na jejich akci také není nic moc překvapivého, první funkci $f(x)$ vynásobí x, druhý ji zderivuje.

Bude nás zajímat, co se stane, když na funkci postupně působí více operátorů. To se stává často a mimojiné se naučíme pár triků.

▷ Uvažujme $\hat{A} = \hat{x}$ a $\hat{B} = \frac{\hat{d}}{dx}$. Vypočtěte, čemu je rovno $\hat{A}\hat{B}f(x)$ a $\hat{B}\hat{A}f(x)$, kde $f(x)$ je obecná, tzv. testovací, funkce. Výsledek vyjádřete jako $\hat{C}f(x)$.

V kvantové mechanice jsou extrémně důležité tzv. komutátory, které jsou definované jako $[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$. Tyto komutátory nám vlastně ukazují, zda je možné operátory $\hat{A}$ a $\hat{B}$ prohodit.

▷ Vypočtěte komutátor $[\hat{A}, \hat{B}]$ použitím předešlého výsledku pro obecnou testovací funkci $f(x)$.

Je vidět, že komutátor je nenulový. To je v pořádku.

▷ Použijte testovací funkce $f(x) = x$ a $g(x) = x^2$ pro ověření předešlého výsledku. *Pro rychlíky:* Použijte $h(x) = \sin x$.

Výhoda komutátoru spočívá v tom, že nám umožňuje zjednodušit operátor bez použití testovací funkce. V první řadě nám umožňuje přesunout problémové derivace více doprava, blíže k testovací funkci.

▷ Zjednodušte $(\hat{x} + \frac{\hat{d}}{dx})^2$ pomocí akce na testovací funkci.

▷ Z komutátoru operátorů $\hat{A} = \hat{x}$ a $\hat{B} = \frac{\hat{d}}{dx}$ vyjádřete $\frac{\hat{d}}{dx}\hat{x}$. Výraz použijte ke zjednodušení operátoru $(\hat{x} + \frac{\hat{d}}{dx})^2$ bez pomoci testovací funkce.

Výsledky by se měly shodovat.

▷ Zjednodušte operátor $\frac{\hat{d}}{dx}\hat{x}^2$ oběma způsoby.

Pro rychlíky: ▷ Zjednodušte operátor $\frac{\hat{d}^2}{dx^2}\hat{x}^2$ oběma způsoby.

V dalším příkladu je možné použít trik.

▷ Uvažujme obecné operátory $\hat{A}$ a $\hat{B}$, pro které platí $[A, B] = 1$. Čemu je roven výraz $[A, B^2]$?

Často také narazíme na součet operátorů v komutátoru, jako v následujícím případě.

▷ Uvažujme operátory $\hat{A}$, $\hat{B}$ a $\hat{C}$, čemu je rovno $[\hat{A} + \hat{B}, \hat{C}]$?

Nyní uvažujme $\hat{A} = \hat{x}$, $\hat{B} = \frac{\hat{d}}{dx}$ a $\hat{C} = \hat{x}^2$.

▷ Ve výrazu $[\hat{A} + \hat{B}, \hat{C}]$ dosaďte za operátory a proveďte akci na testovací funkci $f(x) = x$.

▷ Komutátor upravte bez použití na testovací funkci pomocí znalosti komutátoru $[\hat{x}, \frac{\hat{d}}{dx}]$.