Otáčení molekuly - řešení

Vojtěch Votruba

3. července 2025

Úkol 1

Výpočet střední hodnoty $\langle \boldsymbol{d} \rangle$ při zadaném stavu $|\psi\rangle$ efektivně znamená spočtení skalárního součinu $\langle \psi | \boldsymbol{d} | \psi \rangle$. K tomu si stav $|\psi\rangle$ přepíšeme do souřadnicové reprezentace jako

$$\langle \boldsymbol{r} | \psi \rangle = \psi(\boldsymbol{r}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \mathrm{e}^{-r} + \frac{1}{8\sqrt{\pi}} r \mathrm{e}^{-r/2} \cos\theta.$$

A pak realizujeme skalární součin ve formě integrálu

$$\langle \psi | \boldsymbol{d} | \psi \rangle = e \langle \psi | \boldsymbol{r} | \psi \rangle = e \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \psi^*(\boldsymbol{r}) \begin{pmatrix} r\sin\theta\cos\varphi \\ r\sin\theta\sin\varphi \\ r\cos\theta \end{pmatrix} \psi(\boldsymbol{r}) r^2 \sin\theta \mathrm{d}\varphi \mathrm{d}\theta \mathrm{d}r.$$

Integrál si tedy po složkách rozdělíme a budeme počítat každý zvlášť. Okamžitě však vidíme, že jediná nenulová složka našeho vektoru bude složka z, neboť druhé dvě složky obsahují integrování přes periodu z $\cos\varphi$ a $\sin\varphi$, což je nula. Máme tedy

$$\langle \boldsymbol{d} \rangle = \boldsymbol{e}_z 2\pi e \int_0^\infty \int_0^\pi \left(\frac{\mathrm{e}^{-2r}}{2\pi} + \frac{r\mathrm{e}^{-1{,}5r}\cos\theta}{4\sqrt{2}\pi} + \frac{r^2\mathrm{e}^{-r}\cos^2(\theta)}{16\pi} \right) r^3 \sin\theta\cos\theta \mathrm{d}\theta \mathrm{d}r,$$

zaprvé si všimneme, že první člen pod integrálem nám znovu vymizí. To proto, že skrytě obsahuje výraz $\sin(2\theta)$, který se přes půlperiodu $(0,\pi)$ vyintegruje na 0. Podobně nám vymizí ale i třetí, poslední, člen. Provedeme-li totiž substituci $u = \cos\theta$, dostaneme z něj výraz $-u^3$, který integrujeme přes interval $(1,-1)$, tzn. integrujeme lichou funkci přes symetrický interval, což je vždy 0. Zbývá tedy spočíst prostřední výraz, přes stejnou substituci jako výše dostáváme

$$\langle \boldsymbol{d} \rangle = \boldsymbol{e}_z \frac{2\pi e}{4\sqrt{2}\pi} \int_0^\infty r^4 \mathrm{e}^{-1{,}5r} \mathrm{d}r \int_{-1}^1 u^2 \mathrm{d}u = \boldsymbol{e}_z \frac{e}{3\sqrt{2}} \int_0^\infty r^4 \mathrm{e}^{-1{,}5r} \mathrm{d}r.$$

Posledního integrálu se pak zbavíme pomocí substituce a gama funkce, čímž získáváme finální výsledek

$$\langle \boldsymbol{d} \rangle = \boldsymbol{e}_z \frac{e}{3\sqrt{2}} \frac{2^5}{3^5} \int_0^\infty t^4 \mathrm{e}^{-t} \mathrm{d}r = \boldsymbol{e}_z \frac{e}{3\sqrt{2}} \frac{2^5}{3^5} (1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 4) = \boldsymbol{e}_z \frac{e}{\sqrt{2}} \frac{2^8}{3^5} = \boldsymbol{e}_z \frac{256}{243} \frac{e}{\sqrt{2}}.$$

Úkol 2

Pro zapsání otočeného stavu $|\psi(R)\rangle$ jednoduše zapůsobíme operátorem rotace $\mathscr{R}_R$ na zadaný stav $|\psi\rangle$. Víme, že tento operátor se dá zapsat jako

$$\mathscr{R}_R = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} J_z \alpha\right) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} J_y \beta\right) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} J_z \gamma\right),$$

neboli při působení na stav $|j,m\rangle$:

$$\mathscr{R}_R |j,m\rangle = \mathrm{e}^{-im\gamma} \sum_{m'=-j}^{j} d^{(j)}_{m',m}(\beta) \mathrm{e}^{-im'\alpha} |j,m'\rangle.$$

Tím pádem vidíme, že pro $|1,0,0\rangle$ okamžitě dostáváme

$$\mathscr{R}_R |1,0,0\rangle = \mathrm{e}^{-i0[\alpha+\gamma]} d^{(0)}_{0,0}(\beta) |1,0,0\rangle = |1,0,0\rangle$$

a dále pro stav $|2,1,0\rangle$

$$\begin{aligned}\mathcal{R}_R|2,1,0\rangle &= \mathrm{e}^{-i0\gamma}(\mathrm{e}^{i\alpha}d^{(1)}_{-1,0}(\beta)|2,1,-1\rangle + \mathrm{e}^{-i0\alpha}d^{(1)}_{0,0}(\beta)|2,1,0\rangle + \mathrm{e}^{-i\alpha}d^{(1)}_{1,0}(\beta)|2,1,1\rangle) \\ &= \left(\mathrm{e}^{i\alpha}\frac{\sin\beta}{\sqrt{2}}|2,1,-1\rangle + \cos(\beta)|2,1,0\rangle - \mathrm{e}^{-i\alpha}\frac{\sin\beta}{\sqrt{2}}|2,1,1\rangle\right).\end{aligned}$$

Celkem tedy

$$|\psi(R)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|1,0,0\rangle + \frac{1}{2}\left(\mathrm{e}^{i\alpha}\sin\beta|2,1,-1\rangle + \sqrt{2}\cos(\beta)|2,1,0\rangle - \mathrm{e}^{-i\alpha}\sin\beta|2,1,1\rangle\right).$$

Úkol 3

(a)

Pro $\alpha,\beta = 0,\ \gamma \neq 0$ dostáváme

$$|\psi(0,0,\gamma)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|1,0,0\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}|2,1,0\rangle,$$

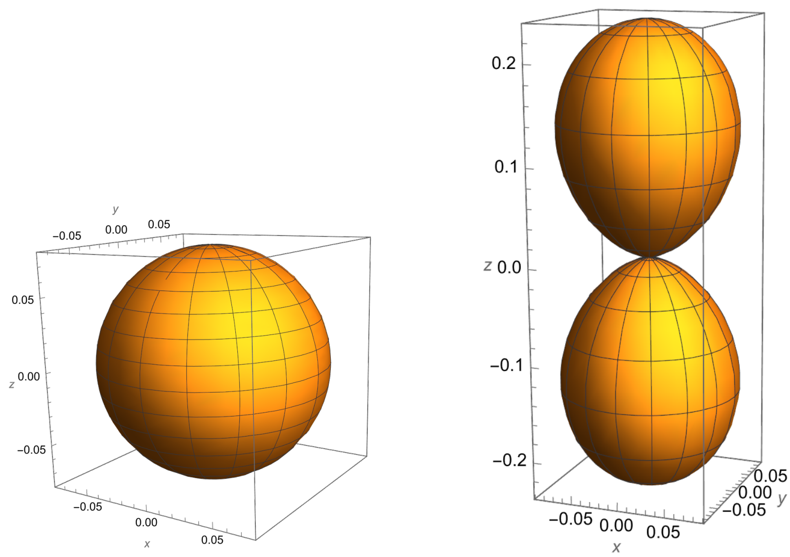
vidíme, že stav orotovaný o zadané úhly se nijak neliší od zadaného stavu. To dává smysl, protože jsme molekulu rotovali pouze v ose z a zadaný stav je okolo osy z symetrický, viz obr. 1.

(b)

Pro $\alpha,\gamma = 0,\ \beta = \pi$ dostáváme

$$|\psi(0,\pi,0)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|1,0,0\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}}|2,1,0\rangle,$$

v tomto případě jsme rotovali pouze kolem osy y o úhel π. První člen tvořící stav se nijak nezměnil, což bychom čekali, neboť je sféricky symetrický. Druhý člen změnil znaménko. To právě není poznat na obrázku rozložení hustoty pravděpodobnosti kvůli absolutní hodnotě, ale molekula se vlastně zrcadlila v rovině $z = 0$, jež ji půlí.



(a) $|(1),0,0\rangle$ (b) $|(2),1,0\rangle$

Obrázek 1: $|Y_{lm}|^2$ vykreslená jako sférický graf v `Mathematice`.

Úkol 4

V tomto úkolu stačí spočítat zadaný integrál, který vypadá jako

$$\langle\langle \boldsymbol{d} \rangle\rangle = \frac{1}{8\pi^2} \int \langle \psi(R) | \boldsymbol{d} | \psi(R) \rangle \mathrm{d}^3 R.$$

V něm se ale skrývá druhý integrál v podobě střední hodnoty $\langle \psi(R) | \boldsymbol{d} | \psi(R) \rangle = \langle \psi | \mathcal{R}_R^+ \boldsymbol{d} \mathcal{R}_R | \psi \rangle$. Protože počítání střední hodnoty za pomocí již orotovaných stavů by bylo pracné, zkusíme druhý přístup: Jednoduše použijeme již spočtenou střední hodnotu $\langle \boldsymbol{d} \rangle$ z předchozí úlohy a vynásobíme ji rotační maticí R odpovídající zadaným Eulerovým úhlům. Tato matice bude součinem tří rotačních matic

$$R = \begin{pmatrix} \cos\alpha & -\sin\alpha & 0 \\ \sin\alpha & \cos\alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos\beta & 0 & \sin\beta \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin\beta & 0 & \cos\beta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos\gamma & -\sin\gamma & 0 \\ \sin\gamma & \cos\gamma & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix},$$

přičemž si můžeme ušetřit zbytečné počítání tím, že víme, že $\langle \boldsymbol{d} \rangle = \langle d_z \rangle \boldsymbol{e}_z$ a bude nás tak zajímat pouze poslední sloupec matice R. Dostáváme

$$R\langle \boldsymbol{d} \rangle = \begin{pmatrix} \cdot & \cdot & \cos(\alpha)\sin(\beta) \\ \cdot & \cdot & \sin(\alpha)\sin(\beta) \\ \cdot & \cdot & -\sin(\beta) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \frac{256}{243}\frac{e}{\sqrt{2}} \end{pmatrix} = \frac{256}{243}\frac{e}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \cos(\alpha)\sin(\beta) \\ \sin(\alpha)\sin(\beta) \\ \cos(\beta) \end{pmatrix}$$

Nakonec již opravdu musíme zapsat zadaný integrál, což dává

$$\langle\langle \boldsymbol{d} \rangle\rangle = \frac{1}{8\pi^2}\frac{256}{243}\frac{e}{\sqrt{2}} \int_0^{2\pi} \mathrm{d}\alpha \int_0^{\pi} \mathrm{d}\beta \sin\beta \int_0^{2\pi} \mathrm{d}\gamma \begin{pmatrix} \cos(\alpha)\sin(\beta) \\ \sin(\alpha)\sin(\beta) \\ \cos(\beta) \end{pmatrix},$$

kde si můžeme okamžitě povšimnout, že se vynulují první dvě složky kvůli integraci $\sin\alpha$ a $\cos\alpha$ přes celou periodu. Podobně vypadne i třetí složka, protože obsahuje spolu s jacobiánem člen $\sin(2\beta)$ integrovaný přes půlperiodu. Máme tak finálně

$$\langle\langle \boldsymbol{d} \rangle\rangle = \boldsymbol{0}.$$

Úkol 5

Nakonec budeme počítat stejně jako výše zadaný integrál, pouze s váhou $\chi(\alpha, \beta, \gamma)$ namísto $(8\pi^2)^{-1}$, tedy

$$\boldsymbol{d} = \frac{1}{4\pi^2}\frac{256}{243}\frac{e}{\sqrt{2}} \int_0^{2\pi} \mathrm{d}\alpha \int_0^{\pi} \mathrm{d}\beta \sin\beta \int_0^{2\pi} \mathrm{d}\gamma \cos^2(\beta/2) \begin{pmatrix} \cos(\alpha)\sin(\beta) \\ \sin(\alpha)\sin(\beta) \\ \cos(\beta) \end{pmatrix}.$$

Naprosto identicky jako v předchozí úloze složky x a y vymizí a máme tak $\boldsymbol{d} = (0, 0, d_z)$. Poslední složku spočítáme jako

$$\langle d_z \rangle = \frac{256}{243}\frac{e}{\sqrt{2}} \int_0^{\pi} \sin(\beta)\cos(\beta)\cos^2(\beta/2)\mathrm{d}\beta = \frac{128}{243}\frac{e}{\sqrt{2}} \int_0^{\pi} \sin(\beta)\cos(\beta)(1 + \cos(\beta))\mathrm{d}\beta,$$

kde jsme využili vzorec pro cosinus polovičního úhlu. Výraz $\sin(\beta)\cos(\beta)$ už poněkolikáté v této úloze vymizí a zbývá nám po substituci $u = \cos\beta$

$$\frac{128}{243}\frac{e}{\sqrt{2}} \int_{-1}^{1} u^2 \mathrm{d}u = \frac{256}{729}\frac{e}{\sqrt{2}},$$

což odpovídá finálnímu výsledku $\boldsymbol{d} = \frac{256}{729}\frac{e}{\sqrt{2}}\boldsymbol{e}_z$.