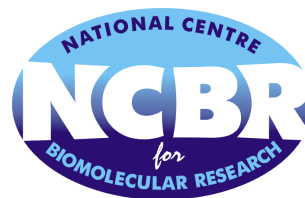




Masarykova univerzita
Přírodovědecká fakulta
Ústav chemie a NCBR



Zadání 1. série

2. ročník (2011/2012)

Úvodník

Milí čtenáři,

pohodlně se usad'te do svých křesel, právě začínáme! Vítejte u druhého ročníku Vzdělávacího ikurzu pro budoucí chemiky! Připravili jsme pro vás opět spoustu zajímavých a poučných úloh, u kterých se nejen zdokonalíte v oblasti chemie, ale také se dozvíte něco nového z jiných oborů a bude vás to bavit!

Než si povíme podrobněji, co vás ve druhém ročníku čeká, poohlédneme se krátce za uplynulým ročníkem ViBuChu. Ten byl jak pro vás, řešitele, tak pro nás, organizátory, velkým krokem do neznáma. Byli jsme na vázkách, co od kurzu čekat a jak vlastně bude probíhat. Velmi nás potěšil váš zájem o řešení úloh a nutno říct, že i přes pár komplikací při běhu korespondenčního kurzu se první ročník vydařil a utužil nás v chuti pokračovat s kurzem v dalších letech. Takže pozor, jdeme na to!

Ve druhém ročníku ViBuChu se opět podíváme na čtyři vybraná témata, která vychází ze současného výzkumu. Témata pro letošní ročník jsou: výpočetní chemie, sol-gel syntézy, nukleární magnetická rezonance (NMR) a organická syntéza. Také jsme pro vás připravili do každé série jednu doplňkovou úlohu z různých oblastí chemie. A hlavně – ti nejlepší z vás budou pozváni na praktické soustředění, které rozhodně stojí za to! A pokud vám to ještě nestačí, tak se těšte na velmi zapeklitou hru, kterou pro vás připravujeme!

A nyní pár informací k průběhu kurzu:

- Vše potřebné naleznete na webových stránkách.
- Kurz probíhá korespondenčně přes internet a je rozdělen do čtyř sérií vycházejících během školního roku.
- Pro přihlášení do kurzu je nutno se registrovat, přihlášením na stránky kurzu se aktivují některé funkce (např. nahrávání řešení).
- Doporučujeme sledovat studijní materiály k úlohám.
- Pište prosím svá řešení v libovolném textovém editoru na počítači, velmi nám tak usnadníte opravy! Hotová řešení vkládejte do sekce „Odevzdávárna“.
- V případě jakýchkoli dotazů či nesrovnalostí se neváhejte obrátit buď na organizátory, nebo na autory konkrétní úlohy.

Nelekněte se prosím dlouhého zadání úlohy C1. Tato úloha totiž obsahuje i doprovodný studijní text zakomponovaný přímo mezi úkoly. Teď už nezbývá než vám popřát hodně štěstí a elánu do nového ročníku a pevnou vůli při řešení těžších úkolů. Nezapomínejte, že začátky jsou nejtěžší a jakmile je zvládnete, tak už to půjde líp!

Přejeme vám intenzivní vědátorský zážitek!

Za všechny členy týmu,

Miroslav Brumovský

A1 Studium enzymatické reakce metodami výpočetní chemie

Autoři: Petr Kulháněk, Zora Střelcová (email: kulhanek@chemi.muni.cz)

10 bodů

Cílem předkládaného ikurzu je seznámit zájemce s metodami výpočetní chemie, kterými lze studovat chemické reakce probíhající v živých organismech. Konkrétně se pak zaměříme na studium jedné z mnoha reakcí vedoucích k biosyntéze aromatických aminokyselin (anglicky aromatic aminoacids).

Aromatické aminokyseliny jsou spolu s ostatními aminokyselinami důležitými stavebními bloky celé řady biomolekul, z nichž významnou roli zastávají enzymy. Enzymy jsou katalyzátory celé řady chemických procesů odehrávajících se v buňkách živých organismů. Cílem naší studie bude pochopit, jakým způsobem funguje enzym chorismátmutasa (anglicky chorismate mutase). Tento enzym katalyzuje přeměnu chorismátu na prefenát. Tato přeměna je jednou z klíčových kroků při syntéze již zmíněných aromatických aminokyselin. Protože se jedná o proces energeticky náročný, některé organismy si v průběhu času našly jiný způsob obstarávání aromatických aminokyselin. Např. člověk zcela ztratil schopnost vlastní biosyntézy aromatických aminokyselin a je zcela odkázan na jejich příjem v potravě. Proto se aromatické aminokyseliny u člověka řadí mezi takzvané esenciální aminokyseliny.

Úkol 1: Vyjmenujte, které aminokyseliny jsou pro člověka esenciální. Zvlášť vyjmenujte aromatické aminokyseliny.

Schopnost syntézy aromatických aminokyselin si zachovali pouze bakterie, houby a vyšší rostliny. Pro tyto organismy je chorismátmutasa zcela unikátní enzym, který zajišťuje jejich plnou soběstačnost. Z tohoto důvodu se u nich nevyvinuly žádné alternativní mechanismy pro příjem aromatických aminokyselin z jejich okolí. Enzym urychluje přeměnu chorismátu na prefenát, která za standardních podmínek probíhá velmi pomalu. K urychlení dochází jen za optimálních podmínek, mezi které patří určitá teplota, pH v buňce, a celá řada dalších faktorů. Funkce enzymu může být dále ovlivněna přítomností látek, které mohou s enzymem interagovat a zablokovat tak jeho funkci. Tyto látky se nazývají inhibitory. Inhibitory mohou být buňce vlastní a v tomto případě jsou využívány k regulaci různých metabolických drah. Např. metabolická dráha vedoucí k syntéze aminokyselin může být inhibována (zpomalena) v případě, že buňka má již dostatek aromatických aminokyselin. Některé inhibitory však mohou být buňkám zcela cizí a jejich působení na organismus bývá většinou fatální. Organismus většinou strádá, špatně se vyvíjí či zcela hyne.

Úkol 2: Navrhněte potenciální použití inhibitoru enzymu chorismátmutasy (inspiraci hledejte u penicilinu, který je inhibitorem jiného typu enzymů). V odpovědi se zaměřte zejména na typ organismu, na jehož chorismátmutasu bude inhibitor cílený. Jaké vlastnosti musí mít inhibitor, aby měl praktické farmaceutické využití?

Po zodpovězení výše uvedené úlohy by nám mělo být jasné, proč je dobré hledat inhibitor chorismátmutasy. Hledání vhodného inhibitoru je velmi složitý problém. Jednou z možností je náhodně testovat různé látky a doufat, že se tak nalezne nějaká, která bude mít všechny požadované vlastnosti. Tento způsob je však velmi finančně náročný a ve většině případů velmi neefektivní. Pro zvýšení šance na úspěch je vhodnější nejdříve dobře pochopit, jakým způsobem enzym reakci katalyzuje. Ze znalosti reakčního mechanismu je pak možné zúžit výběr sloučenin pro samotné testování a celý vývoj vhodného inhibitoru tak značně urychlit a zlevnit. V naší práci se pokusíme pomocí metod výpočetní chemie pochopit jakým způsobem chorismátmutasa urychluje přeměnu chorismátu na prefenát. Než se však pustíme do samotných výpočtů, pokusíme se zjistit o studovaném problému co nejvíce informací. V první řadě je dobré si ujasnit, jak probíhá samotná reakce bez působení enzymu.

Úkol 3: Napište schéma přeměny chorismátu na prefenát. Z reakčního hlediska se jedná o sigmatropní přesmyk. O jaký typ sigmatropního přesmyku se jedná? Zkuste do schématu znázornit, jakým způsobem dochází k reorganizaci vazeb.

Druhou neméně důležitou věcí je analýza struktury enzymu. Klíčovým zdrojem dat jsou struktury určené pomocí experimentálních metod. Nejčastěji se používají metody rentgenostrukturní analýzy nebo nukleární magnetické rezonance. Experimentálně určené struktury biomakromolekul jsou pak ukládány do volně přístupné internetové databáze PDB (Protein Data Bank, www.pdb.org). Databáze poskytuje pro každou uloženou biomolekulu celou řadu důležitých informací, např. odkazy na primární literaturu,

informace o sekvenci, sekvenční podobnosti aminokyselinových zbytků a pro naši výpočetní studii velmi důležitou informaci o prostorovém uspořádání jednotlivých atomů.

Úkol 4: Nalezněte strukturální informace o chorismátmutase v databázi PDB.

- a) Najděte struktury enzymu chorismátmutasy z organismu *Mycobacterium tuberculosis*, kolik jich je? Napište jejich identifikační kódy (PDB ID).
- b) Kdy byla struktura poprvé vyřešena, jakou metodou a kdo je jejím autorem?
- c) Co je to rozlišení struktury? Jaké je rozlišení těchto struktur? Která ze struktur je nejpřesněji vyřešena?
- d) Kolik mají jednotlivé struktury aminokyselin? Zvlášť vypište všechny aromatické aminokyseliny a jejich počet.
- e) Napište, jaký strukturální motiv převládá v molekule chorismátmutasy. Kolik procent aminokyselin je součástí tohoto strukturálního motivu?

Úspěšné zodpovězení položených otázek by nám mělo ukázat, jak vypadá enzym chorismátmutasa z jednoho velmi nebezpečného mikroorganismu, měli bychom pochopit, jakou reakci tento enzym katalyzuje a v neposlední řadě, bychom měli mít rámcovou představu, proč je důležité se pokusit nalézt vhodný inhibitor tohoto enzymu.

V další sérii ikurzu se podíváme, jak lze hledat reakční cesty chemických reakcí pomocí výpočetních metod. Řešení tohoto problému experimentálními technikami je velmi omezené, někdy zcela nemožné. Oproti tomu výpočetní metody jsou schopny simulovat průběh chemických reakcí krok za krokem. Jejich obrovskou výhodou je, že probíhající změny uvidíme na úrovni jednotlivých atomů. Prakticky si vyzkoušíte hledání reakční cesty studovaného přesmyku pomocí semiempirických kvantově chemických metod. V prvním přiblížení se pokusíme namodelovat reakci bez přítomnosti enzymu. Tento úkol budeme moci řešit na svých domácích počítačích, nebo ve škole. Získané informace pak použijeme v další fázi, kdy se zaměříme na vlastní simulaci přesmyku katalyzovaného samotným enzymem. Jelikož je tento typ výpočtu až o několik řádů náročnější na výpočetní kapacitu, prakticky si jej vyzkouší pouze ti z vás, kteří se úspěšně dostanou do letního praktického soustředění. K výpočtům pak budeme využívat superpočítače výzkumného centra CEITEC.

B1 Sol-gelové procesy

Autor: Zdeněk Moravec (email: hugo@chemi.muni.cz)

10 bodů

Sol-gelové metody jsou tradičně používány pro přípravu anorganických oxidických materiálů. V poslední době se silně rozvíjí sol-gelová syntéza organickoanorganických hybridních materiálů, které lze jinými metodami získat velmi obtížně. Tyto metody jsou založeny na kondenzačních reakcích, které vedou k tvorbě koloidní suspenze (solu) z homogenního roztoku výchozích látek. Sol je následně převeden na viskózní gel, při zachování homogenity systému a nakonec na pevný materiál – xerogel.

Úkoly:

1. Jaké jsou jiné metody přípravy anorganických materiálů a jaké mají výhody a nevýhody oproti sol-gelovým syntézám?
2. Prvním krokem sol-gelových procesů je tvorba *solu*. Stabilitu vzniklého solu ve vodném prostředí ovlivňují převážně dva děje – solvatace a tvorba elektrické dvojvrstvy.
 - (a) Co je to sol?
 - (b) Co je to elektrická dvojvrstva?
 - (c) Jak její vznik a vlastnosti ovlivňuje hodnota pH systému? Lze ovlivnit vlastnosti elektrické dvojvrstvy i jiným způsobem než pomocí pH?
3. V dalším kroku dochází k transformaci solu na *gel*.
 - (a) Co je to gel?
 - (b) Jakým způsobem může být tato transformace provedena?
 - (c) Podle typu vazeb rozlišujeme gely na fyzikální a chemické. Jaké typy vazeb se uplatňují těchto gelech? Jaký je rozdíl mezi těmito gely?
4. Získaný gel lze zpracovávat mnoha způsoby. V úvodní lekci se zaměříme na nejjednodušší – sušení.
 - (a) Sušením lze úpravou podmínek získat *xerogel* nebo *aerogel*. Vysvětlete tyto dva pojmy.
 - (b) Proč je potřeba pro výrobu aerogelu provádět sušení za *superkritických podmínek*.
 - (c) Aerogely jsou materiály, se kterými se můžeme setkat i v oblasti výzkumu vesmíru. Díky jakým vlastnostem zaujaly tyto materiály konstruktéry vesmírných zařízení?

C1 Spinová alchymie

Autor: Lukáš Žídek (email: lzidek@chemi.muni.cz)

10 bodů

Z reklamního letáčku:

Každý atom se skládá z podivuhodných věcíček, zvaných *nukleony*. Fyzici popisují nukleon pomocí dvou čísel, jednomu říkájí *složka spinu* a druhému *složka isospinu*. O těchto záhadných složkách nám teď stačí vědět, že každá z nich má jen dvě možné hodnoty, kladnou a zápornou. Nukleon tedy může existovat hned ve čtyřech různých stavech, podle toho, jakou má právě kombinaci složek spinu a isospinu. Navíc může nukleon svou identitu změnit, k změně složky spinu stačí běžné elektromagnetické síly (například obyčejné radiové vlny), k změně složky isospinu potřebujeme takzvané slabé jaderné interakce (jinými slovy, jde o radioaktivní rozpad). Změna složky isospinu má dramatické důsledky, například ze rtuti se stane zlato¹, toužili po ní tedy (aniž to tušili), středověcí alchymisté. Změnu složky spinu naproti tomu sotva postřehneme, zachytíme ji jen pomocí velmi silného magnetu. Přesto je velmi užitečná, je na ní založeno třeba vyšetření magnetickou rezonancí v nemocnici. V této části ViBuChu se nebudeme zabývat alchymii využívající změny isospinu, i když by to jistě bylo téma atraktivní. Zato se důkladně podíváme na změny spinu, dá se tedy říci, že se ponoříme do *spinové alchymie*. Cílem je vychovat z Vibušníků zdatné spinové alchymisty, kteří budou příští léto schopni sami provádět transmutace spinových stavů, jakých se využívá třeba při určování struktury bílkovin.

Milí Vibušníci,

jak jsme slibovali v reklamním letáčku, stojíte u vrat opravdové alchymistické dílny. Naše škola spinové alchymie se bude trochu podobat autoškole, kde se v první části probírají dopravní předpisy, ve druhé učí instruktor žáky na cvičišti ovládat vozidlo a ve třetí části vyrážejí adepti do ulic. Proto vás prosím o trochu trpělivosti v první třídě, kdy se budete seznamovat se základními pravidly. Ke skutečné alchymii se dostanete až od druhé třídy, kde nakouknete do virtuální laboratoře. Vrcholem by pak měly být pokusy ve skutečné laboratoři, které na vás budou čekat příští léto.

Podivný svět kolem nás aneb seznámení se spinem

Možná jste někdy při četbě sci-fi zatoužili navštívit nějaký exotický vesmír, kde se dějí věci neuvěřitelné, a na vlastní kůži – pokud možno v bezpečí – si je vyzkoušet. Pro adepty spinové alchymie mám dobrou zprávu: netřeba nikam létat, i náš svět je tajemný a plný záhad. Podivné věci se například dějí, když se pohybujeme rychle. Pokud se srazí v mlze dvě auta jedoucí proti sobě rychlostí $30 \text{ km} \cdot \text{h}^{-1}$, bude rychlost srážky $60 \text{ km} \cdot \text{h}^{-1}$. Pokud se ale srazí dvě částice pohybující se proti sobě rychlostí světla ve vakuu ($c = 2,998 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$), bude rychlost srážky jen $2,998 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. Rychlost světla nelze překonat. Při velkých rychlostech čas plyne pomaleji a vzdálenosti se zkracují.

Jiné podivnosti uvidíme, když se podíváme na svět kolem nás zblízka. Uvidíme částice, ze kterých se skládají atomy: elektrony a ještě podivnější obyvatele atomových jader, *kvarky* a *gluony*, které sice nikdo nikdy neviděl, bez kterých by si ale dnes fyzici atom neuměli představit. Jednou z tajemných vlastností těchto částic je právě *spin*, který se chceme naučit ovládat. Slovo spin označuje v angličtině piruetu, otáčení kolem vlastní osy, které fyzika popisuje veličinou zvanou vlastní moment hybnosti. Na první pohled na tom není nic zvláštního, zeměkoule se točí kolem vlastní osy, má tedy vlastní moment hybnosti, který umíme spočítat. Podobně mají vlastní moment hybnosti i částice v atomech, očekávali bychom tedy, že se budou otáčet kolem své osy. Již na druhý pohled narazíme ale na něco nepříjemného. Zkusme se podívat na elektron, kterému rozumíme ještě nejlépe.

Fyzikům se podařilo elektron zvážit a změřit. Získali hmotnost $m = 9,109 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$ a poloměr $r = 2,818 \cdot 10^{-15} \text{ m}$. Analýzou spekter atomů zjistili, že vlastní moment hybnosti (spin) elektronu je $I = 9,133 \cdot 10^{-35} \text{ J} \cdot \text{s}$. Velikost vlastního momentu hybnosti koule můžeme spočítat podle vzorečku

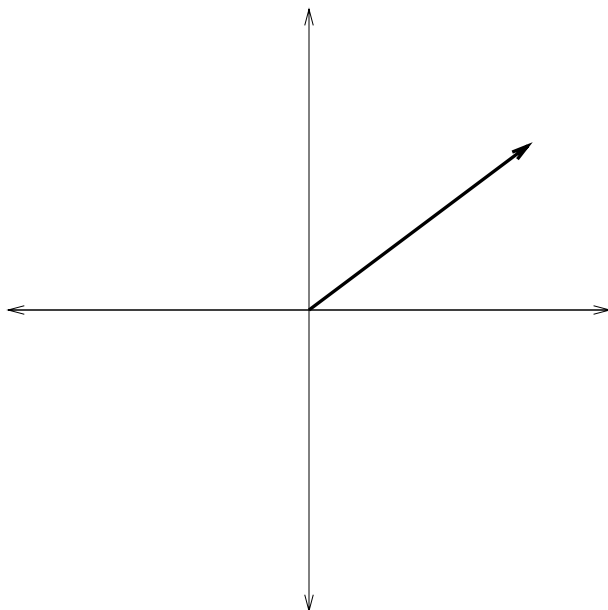
$$I = \frac{2}{5} m r^2 \omega_s, \quad (1)$$

kde ω_s je úhlová rychlost otáčení. Když do rovnice 1 dosadíme $v = r\omega_s$, můžeme spočítat, jakou rychlostí v se točí povrch elektronu.

Úkol 1: Spočítejte rychlost v na povrchu elektronu a porovnejte ji s rychlostí světla ve vakuu.

Pokud jste počítali dobře, dospěli jste k závěru, že se povrch elektronu se točí rychleji než se šíří světlo ve vakuu. Pokud věříme výsledkům fyzikálních experimentů (tedy číslům, která jste ve výpočtu použili),

¹Příkladem může být jaderná reakce zvaná elektronový záchyt, při které z nestabilního isotopu $^{197}_{80}\text{Hg}$ (který můžeme připravit tak, že ze stabilního isotopu rtuti $^{198}_{80}\text{Hg}$ vyrazíme jeden neutron ozařováním fotonu s dostatečnou energií) vzniká běžný isotope zlata $^{197}_{79}\text{Au}$.



Obrázek 1: Rovina komplexních čísel s šipkou znázorňující funkci $|\psi\rangle$ v určitém čase a místě v prostoru. Pozor, nepleťte si směry os v tomto grafu (odlišují jen reálnou a imaginární složku komplexního čísla) s osami x, y souřadné soustavy popisující prostorové uspořádání!

musíme přestat věřit fyzikálním zákonům. Stará dobrá fyzika je tedy spinovému alchymistovi na kočku, protože si se spinem neporadí. Musíme se tedy porozhlédnout po nějaké nové fyzice.

Kvantová kuchařka aneb kniha kouzel spinového alchymisty

Fyzikální teorie, která si umí poradit se záłudnostmi číhajícími na nás při velkých rychlostech a na krátké vzdálenosti, se jmenuje *kvantová elektrodynamika*. Matematicky není o nic obtížnější, než fyzika klasická. Je ale hodně nezvyklá a mnohé z ní si lze těžko představit. Tváří se tajemně, dává nám matematické předpisy, ale odmítá k nim připojit obrázek pochopitelný selským rozumem. Dodnes budí filosofické debaty o tom, co je vlastně skutečnost a co jenom matematický obraz. Ale funguje, přesně a správně předpovídá výsledky pozorování a měření. Proto ji v našem kurzu spinové alchymie budeme používat trochu nefilosoficky jako sbírku zaručených receptů.

Magické šipky aneb stav systému

Říkejme tomu, co zkoumáme *system* (může to být jediný elektron v prázdném vesmíru stejně dobře jako všechna jádra stejného druhu ve zkumavce, kterou držíš v ruce) a všemu, co se o systému můžeme dozvědět, *stav systému*. První nezbytnou ingrediencí spinové alchymie je matematická funkce, která popisuje stav systému, tedy podává informaci o všem, co se o zkoumaném můžeme dozvědět. V alchymistických knihách je zvykem tuto funkci označovat symbolem $|\psi\rangle$ a používá se pro ní zvláštní geometrické zobrazení. Jestli si myslíte, že nakreslit něco, co obsáhne znalost všeho, co se můžeme o systému dozvědět, bude vyžadovat šíleně složité schema, tak se pěkně pletete. Je to až trapné, ale ke znázornění $|\psi\rangle$ nám stačí obyčejná šipka². Hodnotu funkce $|\psi\rangle$ v určitém místě a čase můžeme totiž zobrazit jako šipku v rovině komplexních čísel (Obrázek 1). Takto na začátku našeho snažení tuto funkci samozřejmě neznáme, nevíme v jakém stavu se náš systém nachází, jakou šipku nakreslit. Naše kniha kouzel nám ale nabízí několik receptů nezbytných k tomu, abychom potřebnou informaci z této funkce získali. První recept nám prozradí, že tuto šipku $|\psi\rangle$ lze namíchat z jiných šipek popisujících stavy, ve kterých se systém *může nacházet*. To nám na první pohled moc nepomůže, protože neznáme ani šipky možných stavů, ale nezoufejte, dále v knize nalezneme rady, jaké možné stavy v danou chvíli použít.

²Z velké části vděčíme za jednoduchost popisu tomu, že spinový alchymista pracuje s takovými magnetickými poli, pro která nezáleží na umístění šipky v prostoru.

Recept 1: Pokud se systém může nacházet ve stavech popsaných funkcemi $|1\rangle, |2\rangle, |3\rangle$, a tak dále až do $|N\rangle$, funkci $|\psi\rangle$, popisující skutečný stav systému, spočítáme

$$|\psi\rangle = |1\rangle|1\rangle + |2\rangle|2\rangle + |3\rangle|3\rangle + \dots + |N\rangle|N\rangle. \quad (2)$$

Když se nad tím zamyslíte, návod je celkem jasný, stačí smíchat potřebné přísady $|1\rangle, |2\rangle, |3\rangle, \dots |N\rangle$ ve správném poměru, jediná záležitost je, že místo poměrů jsou v rovnici 2 záhadné symboly $|1\rangle, |2\rangle, |3\rangle, \dots |N\rangle$. Tyto symboly nejsou nic jiného, než *další šipky* v rovině komplexních čísel. Šipky si můžeme zapsat i pomocí čísel, například $|1\rangle$ odpovídá komplexnímu číslu $a_1(\cos \varphi_1 + i \sin \varphi_1)$ a podobně. Číselný zápis není možná tak přehledný jako obrázek s šipkou, počítání s čísly je ale rychlejší než rýsování, takže se mu nebudeme vyhýbat³. Srovnání obou přístupů shrnuje Obrázek 2. Šipky $|1\rangle, |2\rangle, |3\rangle, \dots |N\rangle$ neudávají přímo poměry, v jakých přispívají stavy popsané funkcemi $|1\rangle, |2\rangle, |3\rangle, \dots |N\rangle$ k výslednému stavu, ale s těmito poměry souvisí. Hodnoty $a_1, a_2, a_3, \dots a_N$ nám říkají, jak jsou jednotlivé šipky dlouhé (největší povolená délka je 1), úhly $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \dots \varphi_N$ udávají směry šipek. Poměry, jakými se stavy $|1\rangle, |2\rangle, |3\rangle, \dots |N\rangle$ podílí na stavu $|\psi\rangle$, jsou rovny *druhým mocninám délek* jednotlivých šipek. Celkový součet těchto druhých mocnin musí být roven jedné, aby nám jednotlivé ingredience naší alchymistické směsi daly dohromady 100 %.

Pokud se jednou dohodneme na určité volbě sady možných stavových funkcí $|1\rangle, |2\rangle, |3\rangle, \dots |N\rangle$, pak k určení konkrétního stavu stačí určit pouze šipky $|1\rangle, |2\rangle, |3\rangle, \dots |N\rangle$. Slůvko *pokud* v předchozí větě nám připomíná jednu důležitou skutečnost, která nemusí být na první pohled zřetelná. K tomu, abychom získali jednu konkrétní funkci $|\psi\rangle$ můžeme použít *jakoukoli* sadu možných stavových funkcí $|1\rangle, |2\rangle, |3\rangle, \dots |N\rangle$, jedinou podmínkou je, aby funkce byly nezávislé (jedna nebyla násobkem jiné). Pro každou volbu $|1\rangle, |2\rangle, |3\rangle, \dots |N\rangle$ musíme ovšem vzít jiné šipky $|1\rangle, |2\rangle, |3\rangle, \dots |N\rangle$, abychom dostali $|\psi\rangle$.

Magické čtverce aneb kvantové operátory

Funkce $|\psi\rangle$ sice obsahuje vše, co se o systému můžeme dozvědět, zatím však nevíme, *jak* z ní potřebnou informaci vydestilovat. Prostředku, který z alchymistického tyglíku funkce $|\psi\rangle$ vyloví informaci o jedné konkrétní vlastnosti systému (výsledku konkrétního měření, hodnotě určité veličiny), se ve spinové alchymii říká *operátor*. Každá vlastnost, každá fyzikální veličina má svůj operátor. Jak takový operátor vypadá? Staří alchymisté se snažili popsat vlastnosti prvků magickými čtverci, čtvercovými tabulkami s čísly, které znáte z luštění sudoku:

$$\begin{array}{|c|c|c|} \hline 4 & 9 & 2 \\ \hline 3 & 5 & 7 \\ \hline 8 & 1 & 6 \\ \hline \end{array} \quad (3)$$

Je pozoruhodné, že moderní spinový alchymista dělá úplně to samé. Operátory, které popisují vlastnosti systému, znázorňuje také pomocí magických čtverců, v matematice nazývaných *matice*, jenom pravidla, podle kterých se doplňují čísla kvantového sudoku, se liší⁴.

Recept 2: Operátor \hat{A} popisující fyzikální veličinu A můžeme pro systém, který se může nacházet v N stavech, znázornit jako *matici* obsahující N sloupců a N řádků.

Stejně jako staří alchymisté musíme ovládnout umění počítání s magickými čtverci. Jaká jsou tedy pravidla kvantového sudoku?

- *Násobení matice číslem.* Matici vynásobíme číslem tak, že daným číslem vynásobíme každé políčko (každý *prvek*) matice. Například

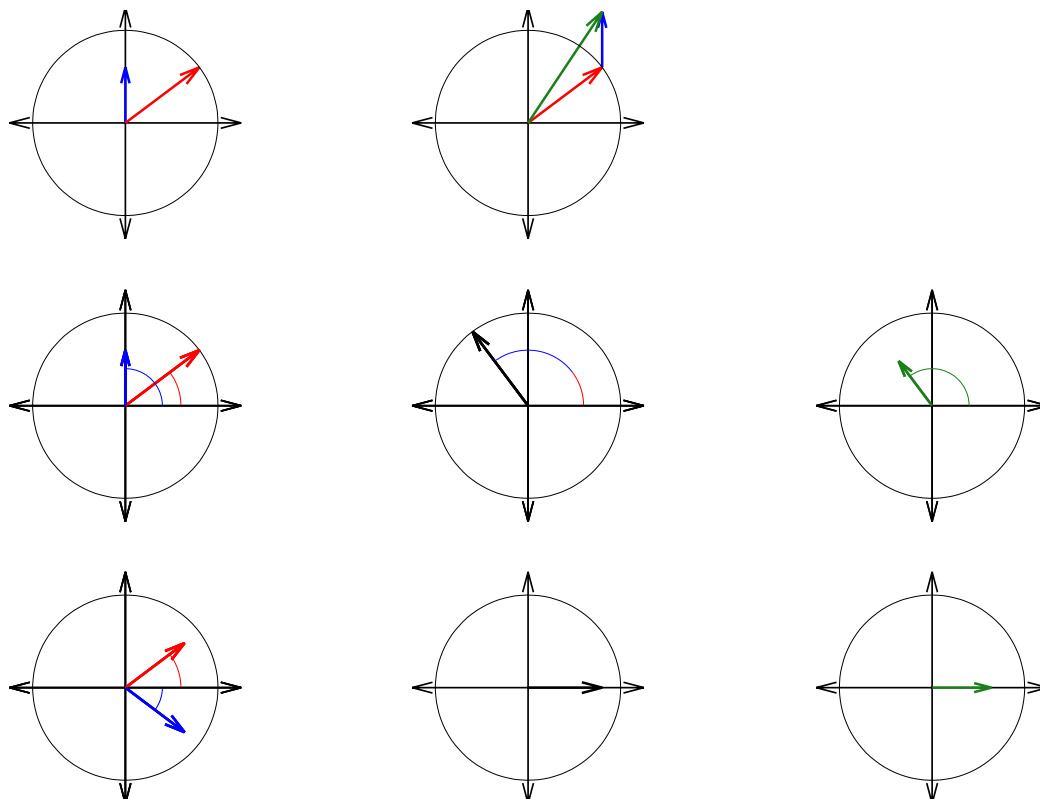
$$3 \cdot \begin{array}{|c|c|c|} \hline 4 & 9 & 2 \\ \hline 3 & 5 & 7 \\ \hline 8 & 1 & 6 \\ \hline \end{array} = \begin{array}{|c|c|c|} \hline 3.4 & 3.9 & 3.2 \\ \hline 3.3 & 3.5 & 3.7 \\ \hline 3.8 & 3.1 & 3.6 \\ \hline \end{array} = \begin{array}{|c|c|c|} \hline 12 & 27 & 6 \\ \hline 9 & 15 & 21 \\ \hline 24 & 3 & 18 \\ \hline \end{array}. \quad (4)$$

- *Sčítání matic.* Dvě matice sečteme tak, že sečteme vždy čísla ve stejných políčkách matic. Například

$$\begin{array}{|c|c|c|} \hline 1 & 2 & 3 \\ \hline 4 & 5 & 6 \\ \hline 7 & 8 & 9 \\ \hline \end{array} + \begin{array}{|c|c|c|} \hline 4 & 9 & 2 \\ \hline 3 & 5 & 7 \\ \hline 8 & 1 & 6 \\ \hline \end{array} = \begin{array}{|c|c|c|} \hline 1+4 & 2+9 & 3+2 \\ \hline 4+3 & 5+5 & 6+7 \\ \hline 7+8 & 8+1 & 9+6 \\ \hline \end{array} = \begin{array}{|c|c|c|} \hline 5 & 11 & 5 \\ \hline 7 & 10 & 13 \\ \hline 15 & 9 & 15 \\ \hline \end{array}. \quad (5)$$

³Upřímně řečeno, ve spinové alchymii bychom si vystačili s číselným zápisem. Kreslení šipek ale může pomoci například při úvahách o počítání průměrných hodnot pro velké počty částic, ke kterým se dostaneme později.

⁴Operátory a matice budeme označovat stříškou nad příslušným symbolem (například \hat{A}).



Obrázek 2: Vztah mezi grafickým a číselným zobrazením šipek v rovině komplexních čísel. První řádek ukazuje, jak graficky spočítáme součet dvou šipek: začátek druhé šipky položíme do konce první šipky. Výsledná šipka začíná v začátku první a končí v konci druhé. Číselně to odpovídá $a_1(\cos \varphi_1 + i \sin \varphi_1) + a_2(\cos \varphi_2 + i \sin \varphi_2) = a_1 \cos \varphi_1 + a_2 \cos \varphi_2 + i(a_1 \sin \varphi_1 + a_2 \sin \varphi_2)$. Druhý řádek znázorňuje výpočet součinu dvou šipek: úhly popisující směry šipek sečteme (mezivýsledek je ukázán uprosřed řádku) a délky šipek vynásobíme (obrázek vpravo). Číselně $a_1(\cos \varphi_1 + i \sin \varphi_1) \cdot a_2(\cos \varphi_2 + i \sin \varphi_2) = (a_1 a_2 (\cos(\varphi_1 + \varphi_2) + i \sin(\varphi_1 + \varphi_2)))$. Poslední řádek ukazuje, že násobením dvou šipek, které mají stejnou reálnou složku a opačnou imaginární složku, vždycky získáme reálnou šipku, jejíž délka odpovídá druhé mocnině délky původních šipek. Ve všech grafech je vyznačena jednotková kružnice.

- *Násobení dvou matic.* Tento výpočet je nejtěžší. Zkusme se podívat, jak bychom například vypočítali políčko v prvním řádku (v následující rovnici obarven červeně) a druhém sloupci (v následující rovnici obarven modře):

$$\begin{array}{|c|c|c|} \hline 4 & 9 & 2 \\ \hline 3 & 5 & 7 \\ \hline 8 & 1 & 6 \\ \hline \end{array} \cdot \begin{array}{|c|c|c|} \hline 1 & 2 & 3 \\ \hline 4 & 5 & 6 \\ \hline 7 & 8 & 9 \\ \hline \end{array} = \begin{array}{|c|c|c|} \hline 4 \cdot 2 + 9 \cdot 5 + 2 \cdot 8 & & \\ \hline & & \\ \hline & & \\ \hline \end{array} = \begin{array}{|c|c|c|} \hline 8 + 45 + 16 & & \\ \hline & & \\ \hline & & \\ \hline \end{array} = \begin{array}{|c|c|c|} \hline 69 & & \\ \hline & & \\ \hline & & \\ \hline \end{array}. \quad (6)$$

Budeme postupovat tak, že vynásobíme první políčko příslušného (červeného) řádku první matice prvním políčkem příslušného (modrého) sloupce druhé matice, druhé políčko příslušného (červeného) řádku první matice druhým políčkem příslušného (modrého) sloupce druhé matice, a tak dále, a všechny tyto součiny sečteme. Výsledek zapíšeme do políčka, kde se nám červený řádek a modrý sloupec potkají, což je samozřejmě naše políčko v prvním řádku a druhém sloupci. Zní to složitě a zdlouhavě a složitě a zdlouhavě to je, ale adept spinové alchymie to musí vydržet.

Úkol 2: Dopočítejte součin matic

$$\begin{array}{|c|c|c|} \hline 4 & 9 & 2 \\ \hline 3 & 5 & 7 \\ \hline 8 & 1 & 6 \\ \hline \end{array} \cdot \begin{array}{|c|c|c|} \hline 1 & 2 & 3 \\ \hline 4 & 5 & 6 \\ \hline 7 & 8 & 9 \\ \hline \end{array}.$$

Operátor v akci aneb předpověď výsledku měření

První dva recepty spinové alchymie byly hodně obecné, vlastně popisovaly jen, jaké suroviny do alchymistického kotlíku vhodit. Třetí recept nám konečně popíše konkrétní postup, jakým předpovíme očekávanou hodnotu fyzikální veličiny. Zatímco první recept se zabýval šípkami popisujícími stav a druhý čtverci popisujícími vlastnosti (operátory), ve třetím receptu uvidíme, co získáme spojením magických čtverců a šípek. Třetí recept můžeme napsat několika způsoby. Já jsem pro vás vybral ten, kde i ze šípek vybudujeme čtverce a v dalším postupu budeme už zacházet jenom se čtvercovými maticemi.

Recept 3:

1. Z šípek $|1\rangle, |2\rangle, |3\rangle, \dots, |N\rangle$ sestav matici $\hat{\rho}$ tak, aby v m -tém sloupci n -tého řádku byl součin $a_m a_n (\cos \varphi_m - i \sin \varphi_m) (\cos \varphi_n + i \sin \varphi_n) = a_m a_n (\cos(\varphi_n - \varphi_m) + i \sin(\varphi_n - \varphi_m))$:

$$\hat{\rho} = \begin{array}{|c|c|c|} \hline a_1^2 & a_1 a_2 (\cos(\varphi_2 - \varphi_1) + i \sin(\varphi_2 - \varphi_1)) & \cdots \\ \hline a_2 a_1 (\cos(\varphi_1 - \varphi_2) + i \sin(\varphi_1 - \varphi_2)) & a_2^2 & \cdots \\ \hline \vdots & \vdots & \ddots \\ \hline \end{array}. \quad (7)$$

2. Vezmi matici znázorňující operátor \hat{A} a vynásob ji zleva maticí šípek $\hat{\rho}$ (tedy $\hat{\rho} \hat{A}$).
3. Sečti všechny hodnoty v hlavní diagonále získané matice (od levého horního rohu k pravému dolnímu rohu). Tomuto součtu se říká *stopa matice* a rovná se očekávané hodnotě veličiny A .

Všimněte si, že Recept 3 neříká, jak danou hodnotu veličiny přesně *vypočítat*, ale jen, jak ji *předpovědět*. Ve spinové alchymii totiž nikdy nemůžeme přesně říci, co bude výsledkem měření, i když máme přesně popsán systém před měřením! To je další obrovský rozdíl od klasické fyziky. V kvantové elektrodynamice můžeme zjistit pouze pravděpodobnost, s jakou naměříme určitou hodnotu.

Při diskusi Receptu 1 jsme si ukázali, že ve volbě možných stavových funkcí $|1\rangle, |2\rangle, |3\rangle, \dots, |N\rangle$ máme volnost. Teď té volnosti využijeme a zvolíme takové stavové funkce, abychom si použití Receptu 3 co nejvíc zjednodušili. Učebnice algebry nám říkají, že vždycky můžeme najít takovou volbu možných stavových funkcí $|1\rangle, |2\rangle, |3\rangle, \dots, |N\rangle$, aby matice operátoru \hat{A} měla mimo hlavní diagonálu samé nuly, například

$$\begin{array}{|c|c|c|} \hline A_{11} & 0 & 0 \\ \hline 0 & A_{22} & 0 \\ \hline 0 & 0 & A_{33} \\ \hline \end{array}. \quad (8)$$

Hodnotám v políčkách podél hlavní diagonály (A_{11}, A_{22}, A_{33}) takovéto matice se říká *vlastní hodnoty* operátoru \hat{A} .

Zkusme si teď spočítat, čemu se budou rovnat diagonální prvky součinu nějaké matice $\hat{\rho}$ s naší diagonální maticí operátoru \hat{A} (prvky mimo diagonálu nás nezajímají, protože očekávaná hodnota veličiny A se podle Receptu 3 počítá pouze z diagonály součinu):

a_1^2	$a_1 a_2$ $\cdot (\cos(\varphi_2 - \varphi_1))$ $+ i \sin(\varphi_2 - \varphi_1)$	$a_1 a_3$ $\cdot (\cos(\varphi_3 - \varphi_1))$ $+ i \sin(\varphi_3 - \varphi_1)$
$a_2 a_1$ $\cdot (\cos(\varphi_1 - \varphi_2))$ $+ i \sin(\varphi_1 - \varphi_2)$	a_2^2	$a_2 a_3$ $\cdot (\cos(\varphi_3 - \varphi_2))$ $+ i \sin(\varphi_3 - \varphi_2)$
$a_3 a_1$ $\cdot (\cos(\varphi_1 - \varphi_3))$ $+ i \sin(\varphi_1 - \varphi_3)$	$a_3 a_2$ $\cdot (\cos(\varphi_2 - \varphi_3))$ $+ i \sin(\varphi_2 - \varphi_3)$	a_3^2

 \cdot

A_{11}	0	0
0	A_{22}	0
0	0	A_{33}

 $=$

$A_{11} a_1^2$		
	$A_{22} a_2^2$	
		$A_{33} a_3^2$

(9)

Výpočet nebyl tak hrozný, protože jsme násobili nulami všechny prvky matice $\hat{\rho}$, které neleží na diagonále. Z celé matice $\hat{\rho}$ tedy přežijí pouze druhé mocniny $a_1^2, a_2^2, a_3^2, \dots, a_N^2$, které udávají, jak moc která funkce $|1\rangle, |2\rangle, |3\rangle, \dots, |N\rangle$ přispívá ke stavu $|\psi\rangle$. Všimněte si, že jsme se před výpočtem rozhodli použít takovou volbu funkcí $|1\rangle, |2\rangle, |3\rangle, \dots, |N\rangle$, aby byla matice operátoru \hat{A} diagonální⁵ (což má vliv na konkrétní hodnoty délek a směrů šipek $|1\rangle, |2\rangle, |3\rangle, \dots$), ale k výpočtu vůbec nepotřebujeme znát *konkrétní tvar* funkcí $|1\rangle, |2\rangle, |3\rangle, \dots, |N\rangle$. Očekávaná hodnota A je podle Receptu 3 rovna stopě matice 9

$$\langle A \rangle = a_1^2 A_{11} + a_2^2 A_{22} + a_3^2 A_{33}. \quad (10)$$

Představme si, že měření opakujeme znovu a znovu. Očekávaná hodnota veličiny A je podle rovnice 10 vlastně průměr mnohokrát opakovaného měření (proto jsme ji v rovnici 10 označili symbolem průměrování $\langle \rangle$). Kvantová elektrodynamika říká, že můžeme naměřit buď A_{11} , nebo A_{22} , nebo A_{33} , nic jiného. Neřekne nám ale, kterou z těchto hodnot naměříme příště. Říká jen, že pravděpodobnost, že z mnoha měření získáme právě hodnotu A_{11} je rovna druhé mocnině délky šipky $|1\rangle$, tedy a_1^2 . Totéž platí pro ostatní vlastní hodnoty operátoru \hat{A} . Ve výpočtu se nám tak úplně ztratila informace o směrech šipek. Jaký význam tedy má směr šipky? K jeho pochopení se musíme dozvědět o čtvercích šipek a operátorů trochu více.

Od matematiky k fyzice aneb Diracova rovnice

Zatím jsme si popsali postup předpovídání výsledků měření nasucho, bez vysvětlení, jak vyplnit do magických čtverců správná čísla, abychom spočítali, co právě potřebujeme. Abychom mohli hodnoty jednotlivých veličin počítat, potřebujeme získat konkrétní matice \hat{A} a $\hat{\rho}$. Tyto matice musíme sestavit tak, abychom dodrželi několik pravidel naší knihy spinové alchymie:

- Kvantová elektrodynamika musí dávat stejné výsledky jako klasická fyzika tam, kde klasická fyzika funguje (při pomalých rychlostech, pro dlouhé vzdálenosti).
- Fyzika je všude stejná, fyzikální zákony se nemění, když se pouze přesuneme na jiné místo v prostoru.
- Nemůžeme pozorovat pohyb rychlejší než světlo ve vakuu.
- Nemůžeme zároveň určit přesně polohu a hybnost v jednom směru, součin nejistot v určení těchto veličin je vždy rovný nebo větší než $5,273 \cdot 10^{-35}$ J·s.
- Změny systému v čase popisuje operátor energie, kterému se říká Hamiltonián a označuje se \hat{H} .

Uvedená pravidla splňuje takzvaná Diracova rovnice, která nám dává vyčerpávající popis elektronu. Ačkoli tato rovnice na papíře nevypadá nijak složitě, vysvětlení významu jednotlivých operátorů, které obsahuje, by nám zabralo spoustu času. Abychom pokročili v naší škole kupředu rychleji, podíváme se v další lekci hned na výsledek řešení Diracovy rovnice. I když spinové alchymisty zajímá především spin jádra atomů, je užitečné se seznámit nejdříve s elektronem. Podle všeho, co o něm víme, je elektron jednoduchá částice, z něhož se neskládá a jeho chování nám poslouží jako vzor a základ pro studování složitějších částic, jako jsou jádra atomů, skutečný objekt zájmu spinové alchymie.

⁵Tato volba není nutná pro správný výpočet očekávané hodnoty A podle Receptu 3, jenom dělá postup přehlednějším, protože je na první pohled vidět, čemu se rovnají vlastní hodnoty operátoru \hat{A} .

Elektron

Z Diracovy rovnice vyplývá nečekaná skutečnost – elektron se vyskytuje ve čtyřech stavech, jinými slovy, nemáme jeden elektron, ale hned čtyři! Tyto čtyři stavy elektronu se liší tím, že mohou mít různá znaménka dvou fyzikálních veličin, elektrického náboje a spinu! Stavy elektronu s kladným nábojem nás teď zajímat nebudou. Zabývat se budeme jen dvěma stavy záporného elektronu, které mají opačný spin. Z Diracovy rovnice tak plyne další užitečný recept:

Recept 4: Osamělý (záporný) elektron se vyskytuje ve dvou stavech. Proto operátory popisující všechny fyzikální vlastnosti osamělého elektronu můžeme znázornit pomocí matic o dvou řádcích a dvou sloupcích.

Funkci $|\psi\rangle$ tedy dokážeme složit ze dvou možných stavových funkcí. Něco podobného platí i pro matice \hat{A} a $\hat{\rho}$. Všechny tyto dvojsloupcové a dvojrádkové matice obsahují jen čtyři prvky. Proto jakoukoli matici dokážeme poskládat jako kombinaci čtyř nezávislých matic.

Základní kameny aneb operátory spinu

Diracova rovnice nám dává přímo tvary matic operátorů velikosti a jednotlivých složek spinu \vec{I} :

Recept 5: Pokud zvolíme směr osy z souřadné soustavy tak, aby pro dvojici možných stavů osamělého (záporného) elektronu popsanych funkcemi $|1\rangle, |2\rangle$ byla matice operátoru složky z spinu diagonální, mají matice operátorů velikosti a jednotlivých složek následující tvar:

$$\begin{aligned}
 \text{Operátor složky } z \text{ spinu } \hat{I}_z &= \begin{bmatrix} \frac{h}{4\pi} & 0 \\ 0 & -\frac{h}{4\pi} \end{bmatrix} = \frac{h}{4\pi} \begin{bmatrix} +1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} = 5,273 \cdot 10^{-35} \begin{bmatrix} +1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \text{ J.s.} \\
 \text{Operátor složky } x \text{ spinu } \hat{I}_x &= \begin{bmatrix} 0 & \frac{h}{4\pi} \\ \frac{h}{4\pi} & 0 \end{bmatrix} = \frac{h}{4\pi} \begin{bmatrix} 0 & +1 \\ +1 & 0 \end{bmatrix} = 5,273 \cdot 10^{-35} \begin{bmatrix} 0 & +1 \\ +1 & 0 \end{bmatrix} \text{ J.s.} \\
 \text{Operátor složky } y \text{ spinu } \hat{I}_y &= \begin{bmatrix} 0 & -i\frac{h}{4\pi} \\ i\frac{h}{4\pi} & 0 \end{bmatrix} = i\frac{h}{4\pi} \begin{bmatrix} 0 & -1 \\ +1 & 0 \end{bmatrix} = 5,273 \cdot 10^{-35} \begin{bmatrix} 0 & -i \\ +i & 0 \end{bmatrix} \text{ J.s.} \\
 \text{Operátor velikosti spinu } \hat{I} &= \begin{bmatrix} \frac{\sqrt{3}}{4\pi}h & 0 \\ 0 & \frac{\sqrt{3}}{4\pi}h \end{bmatrix} = \frac{\sqrt{3}h}{4\pi} \begin{bmatrix} +1 & 0 \\ 0 & +1 \end{bmatrix} = 9,133 \cdot 10^{-35} \begin{bmatrix} +1 & 0 \\ 0 & +1 \end{bmatrix} \text{ J.s.}
 \end{aligned} \tag{11}$$

Hodnota h je Planckova konstanta ($6,626 \cdot 10^{-34}$ J.s)⁶.

Složitá první věta Receptu 5 nám připomíná, že to, čemu říkáme složka x a čemu složka z samozřejmě závisí na tom, jak si směry os souřadné soustavy zvolíme. V Receptu 5 jsme do směru, ve kterém se nám nejlépe bude počítat složka spinu, položili osu z .

Vybrojení znalostí operátorů můžeme vypočítat očekávané hodnoty velikosti a jednotlivých složek spinu pro určité stavy elektronu. Ukažme si nejdřív, jak spočítat očekávanou hodnotu velikosti spinu pro elektron ve stavu $|\psi\rangle = |1\rangle$.

Začneme výpočtem matice $\hat{\rho}$ pro elektron ve stavu $|\psi\rangle = |1\rangle$. Stav $|\psi\rangle = |1\rangle$ znamená, že pravděpodobnost výskytu elektronu ve stavu $|1\rangle$ je rovna jedné, $a_1^2 = 1$, a pravděpodobnost výskytu elektronu ve stavu $|2\rangle$ je nulová, $a_2^2 = 0$. Když dosadíme pravděpodobnosti $a_1^2 = 1$ a $a_2^2 = 0$ do obecného tvaru matice $\hat{\rho}$ pro dva stavy

$$\begin{bmatrix} a_1^2 & a_1 a_2 (\cos(\varphi_2 - \varphi_1) - i \sin(\varphi_2 - \varphi_1)) \\ a_2 a_1 (\cos(\varphi_1 - \varphi_2) + i \sin(\varphi_1 - \varphi_2)) & a_2^2 \end{bmatrix}, \tag{12}$$

⁶Odkud se takové ošklivé číslo vzalo? Je důsledkem toho, že používáme jednotky SI. Na těchto jednotkách se před léty fyzici dohodli, aniž by brali ohled na přírodní zákony. Stejně dobře bychom si ale mohli zvolit jednotky tak, aby číselná hodnota základních fyzikálních konstant (Planckovy konstanty, rychlosti světla ve vakuu, Boltzmannovy konstanty, gravitační konstanty a konstanty v Coulombově zákoně) byla rovna jedné.

získáme matici

$$\begin{array}{|c|c|} \hline 1^2 & 1.0.(\cos(\varphi_2 - \varphi_1) - i \sin(\varphi_2 - \varphi_1)) \\ \hline 0.1.(\cos(\varphi_1 - \varphi_2) - i \sin(\varphi_1 - \varphi_2)) & 0^2 \\ \hline \end{array} = \begin{array}{|c|c|} \hline 1 & 0 \\ \hline 0 & 0 \\ \hline \end{array}. \quad (13)$$

Když tuto matici vynásobíme zprava maticí operátoru velikosti spinu \hat{I} ,

$$\begin{array}{|c|c|} \hline 1 & 0 \\ \hline 0 & 0 \\ \hline \end{array} \cdot \begin{array}{|c|c|} \hline \frac{\sqrt{3}}{4\pi}h & 0 \\ \hline 0 & \frac{\sqrt{3}}{4\pi}h \\ \hline \end{array}, \quad (14)$$

získáme matici

$$\begin{array}{|c|c|} \hline \frac{\sqrt{3}}{4\pi}h & 0 \\ \hline 0 & 0 \\ \hline \end{array}. \quad (15)$$

Stopa této matice je $\frac{\sqrt{3}}{4\pi}h + 0 = 9,133 \cdot 10^{-35}$ J·s, což je očekávaná hodnota velikosti spinu $\langle I \rangle$.

Teď si zkusme ještě spočítat očekávanou hodnotu složky y spinu pro elektron ve stejném stavu. Matici $\hat{\rho}$ budeme tentokrát násobit zprava maticí operátoru složky y spinu \hat{I}_y

$$\begin{array}{|c|c|} \hline 1 & 0 \\ \hline 0 & 0 \\ \hline \end{array} \cdot \begin{array}{|c|c|} \hline 0 & -i\frac{h}{4\pi} \\ \hline i\frac{h}{4\pi} & 0 \\ \hline \end{array} = \begin{array}{|c|c|} \hline 0 & -i\frac{h}{4\pi} \\ \hline 0 & 0 \\ \hline \end{array}. \quad (16)$$

Stopa výsledné matice je nulová a tedy i očekávaná hodnota $\langle I_y \rangle = 0$.

Úkol 3: Spočítejte očekávanou hodnotu složek I_x a I_z spinu osamělého elektronu ve stavu $|\psi\rangle = |1\rangle$.

Návod na získání operátoru spinu z Receptu 5 je prvním krokem na cestě k operátorům všech veličin, které spinového alchymistu zajímají. Všimněte si nejdříve, že všechny operátory se skládají z bezrozměrné matice, vynásobené konstantou, která má fyzikální rozměr příslušné veličiny (v našem případě J·s). Čtyři bezrozměrné matice z Receptu 5

$$\begin{array}{|c|c|} \hline +1 & 0 \\ \hline 0 & +1 \\ \hline \end{array}, \begin{array}{|c|c|} \hline 0 & +1 \\ \hline +1 & 0 \\ \hline \end{array}, \begin{array}{|c|c|} \hline 0 & -i \\ \hline +i & 0 \\ \hline \end{array}, \begin{array}{|c|c|} \hline +1 & 0 \\ \hline 0 & -1 \\ \hline \end{array} \quad (17)$$

jsou nezávislé (jednu nemůžeme získat pouhým vynásobením jiné konstantou) a můžeme je proto použít pro zobrazení operátorů *všech* fyzikálních vlastností osamělého (záporného) elektronu, jednotlivé operátory se budou lišit jen konstantou⁷. Stejně tak můžeme pomocí naší čtveřice bezrozměrných matic vyjádřit i jakýkoli tvar matice $\hat{\rho}$. Další recept nám prozradí, jak zjistit ty správné konstanty, kterými musíme vynásobit bezrozměrné matice, abychom dostali operátory dalších veličin.

Recept 6: Operátor další fyzikální veličiny získáme tak, že vezmeme vzoreček, podle kterého se příslušná veličina počítá v klasické fyzice, a veličiny v něm nahradíme operátory těchto veličin (které už známe).

Fotony ve hře aneb operátory magnetického momentu

Informace o spinu získáváme díky pozorování vlivu magnetického pole na chování elektronů. Druhá veličina, která nás zajímá hned po spinu je tedy *magnetický moment* $\vec{\mu}$. Tato veličina popisuje reakci elektronu na okolní elektromagnetické pole, kterou kvantová elektrodynamika popisuje jako pohlcení

⁷ Jakoukoli matici $\begin{array}{|c|c|} \hline a & b \\ \hline c & d \\ \hline \end{array}$ můžeme totiž rozložit na součet našich čtyř matic:

$$\begin{array}{|c|c|} \hline a & b \\ \hline c & d \\ \hline \end{array} = \frac{a+d}{2} \cdot \begin{array}{|c|c|} \hline +1 & 0 \\ \hline 0 & +1 \\ \hline \end{array} + \frac{a-d}{2} \cdot \begin{array}{|c|c|} \hline +1 & 0 \\ \hline 0 & -1 \\ \hline \end{array} + i \cdot \frac{b-c}{2} \cdot \begin{array}{|c|c|} \hline 0 & -i \\ \hline +i & 0 \\ \hline \end{array} + \frac{b+c}{2} \cdot \begin{array}{|c|c|} \hline 0 & +1 \\ \hline +1 & 0 \\ \hline \end{array}. \quad (18)$$

Každou čtveřici matic, kterou můžeme použít k rozepsání jakékoli matice podle rovnice 18, nazývají matematici *báze* všech možných dvojsloupkových a dvojrádkových matic. Matice z Receptu 5 nejsou jedinou možnou volbou báze, stejně dobře by posloužila například čtveřice matic v následující rovnici:

$$\begin{array}{|c|c|} \hline a & b \\ \hline c & d \\ \hline \end{array} = a \cdot \begin{array}{|c|c|} \hline 1 & 0 \\ \hline 0 & 0 \\ \hline \end{array} + b \cdot \begin{array}{|c|c|} \hline 0 & 1 \\ \hline 0 & 0 \\ \hline \end{array} + c \cdot \begin{array}{|c|c|} \hline 0 & 0 \\ \hline 1 & 0 \\ \hline \end{array} + d \cdot \begin{array}{|c|c|} \hline 0 & 0 \\ \hline 0 & 1 \\ \hline \end{array}. \quad (19)$$

nebo vyzáření částice elektromagnetického záření, fotonu⁸. Podle klasické fyziky je magnetický moment $\vec{\mu}$ úměrný momentu hybnosti

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{I}. \quad (20)$$

Konstantě úměrnosti γ se říká *magnetogyrický poměr* a podle klasické fyziky se rovná jedné polovině poměru náboje a hmotnosti. V kvantové elektrodynamice je ale pro elektron tato konstanta dvojnásobná! Navíc, elektron cítí také svoje vlastní elektromagnetické pole, jinými slovy, stále vyzařuje fotony, které za okamžik zase pohltí. Magnetogyrický poměr elektronu je proto ještě o něco vyšší:

$$\gamma = 1,00116 \frac{Q}{m} = 1,761 \cdot 10^{11} \text{ rad} \cdot \text{C} \cdot \text{kg}^{-1} = 1,761 \cdot 10^{11} \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{T}^{-1} = 28,03 \text{ GHz} \cdot \text{T}^{-1}, \quad (21)$$

Q je náboj elektronu ($1,6021 \cdot 10^{-19} \text{ C}$) a hmotnost m znáte už z Úkolu 1.

Se znalostí Receptu 6 a rovnic 20 a 21 je nalezení operátoru velikosti operátoru magnetického momentu $\hat{\mu}$ hračka: vezmeme operátor velikosti spinu a vynásobíme ho vypočítanou hodnotou γ

$$\hat{\mu} = \gamma \hat{I} = \gamma \cdot \frac{\sqrt{3}}{4\pi} h \cdot \begin{array}{|c|c|} \hline +1 & 0 \\ \hline 0 & +1 \\ \hline \end{array} = \frac{\sqrt{3}}{4\pi} \cdot 1,761 \cdot 10^{11} \text{ C} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \cdot \begin{array}{|c|c|} \hline +1 & 0 \\ \hline 0 & +1 \\ \hline \end{array} = 1,608 \cdot 10^{-23} \begin{array}{|c|c|} \hline +1 & 0 \\ \hline 0 & +1 \\ \hline \end{array} \text{ J} \cdot \text{T}^{-1}. \quad (22)$$

Úkol 4: Napište operátory všech tří složek magnetického momentu osamělého elektronu.

Kámen mudrců aneb operátor energie

Velice důležitý je operátor energie, zvaný Hamiltonián – skutečný Kámen Mudrců spinové alchymie, který popisuje, jak se mění stav systému v čase. Klasická fyzika nám říká, že energie magnetického momentu $\vec{\mu}$ v magnetickém poli o indukci \vec{B} se rovná

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -\mu_x B_x - \mu_y B_y - \mu_z B_z. \quad (23)$$

Podle Receptu 6 můžeme proto operátor energie, Hamiltonián, získat z rovnice

$$\hat{H} = -\hat{\mu}_x B_x - \hat{\mu}_y B_y - \hat{\mu}_z B_z. \quad (24)$$

Protože jsme si v Receptu 5 zvolili takovou souřadnou soustavu, ve které se dobře počítá složka z spinu (a magnetického momentu), zajímá nás především vliv magnetického pole v tomto směru. Ve spinové alchymii budeme velice často používat takzvané *homogenní magnetické pole*, tedy pole, jehož vektor magnetické indukce má všude stejnou velikost a míří všude stejným směrem. Souřadnou soustavu si potom zvolíme tak, aby vektor magnetické indukce mířil ve směru osy z , tedy $\vec{B} = (0, 0, B_z)$. Homogenní magnetické pole budeme označovat \vec{B}_0 , velikosti jeho indukce budeme říkat B_0 a jeho složky budou $0, 0, B_0$ (velikost složky z je rovna celkové velikosti magnetické indukce, protože indukce míří jen do směru z).

Ted' už víte vše, abyste dokázali Hamiltonián získat.

Úkol 5: Napište Hamiltonián \hat{H} magnetického momentu osamělého elektronu v homogenním magnetickém poli \vec{B}_0 , jehož vektor magnetické indukce míří ve směru osy z , tedy $\vec{B}_0 = (0, 0, B_0)$, a má velikost $11,75 \text{ T}$. Indukce \vec{B} není vlastnost elektronu, proto hodnota B_z bude v operátoru vystupovat pouze jako konstanta, nebudeme ji popisovat operátorem.

Vývoj v čase aneb konečně transmutace

Když už máme Hamiltonián, Kámen Mudrců, potřebujeme ještě vědět, jak funguje. S Kamenem Mudrců se totiž musí umět zacházet, protože nepůsobí vždy. Jak jste si jistě všimli v minulé kapitole, Hamiltonián určují síly, které na elektron působí, tedy tvar magnetického pole. Působení Hamiltoniánu homogenního magnetického pole \vec{B}_0 se dá popsat docela jednoduše. Souvisí to s tím, že za počátek souřadné soustavy si můžeme zvolit místo, kde elektron právě je, a že se magnetické pole a tedy ani Hamiltonián nemění v čase. Za těchto příznivých podmínek můžeme použít následující recept, který zní sice složitě, ale zato má moc měnit stav elektronu.

⁸V kvantové elektrodynamice bychom měli vlastně popisovat interakce dvou částic: elektronu a fotonu. Když ale místo částice fotonu budeme používat elektromagnetické pole, získáme jednoduché rovnice, které budeme moci použít ke skutečným alchymistickým výpočtům.

Recept 7: Šipky z Receptu 1 se v rovině komplexních čísel otáčejí s frekvencemi, které se rovnají vlastním hodnotám operátoru energie (Hamiltoniánu) vyděleným Planckovou konstantou $h = 6,62618 \cdot 10^{-34}$ J.s. Zapsáno pomocí rovnic

$$\begin{aligned} a_1(\cos \varphi_1 + i \sin \varphi_1) &\longrightarrow a_1(\cos(\varphi_1 + \frac{H_{11}}{h}t) + i \sin(\varphi_1 + \frac{H_{11}}{h}t)) \\ a_2(\cos \varphi_2 + i \sin \varphi_2) &\longrightarrow a_2(\cos(\varphi_2 + \frac{H_{22}}{h}t) + i \sin(\varphi_2 + \frac{H_{22}}{h}t)) \\ a_3(\cos \varphi_3 + i \sin \varphi_3) &\longrightarrow a_3(\cos(\varphi_3 + \frac{H_{33}}{h}t) + i \sin(\varphi_3 + \frac{H_{33}}{h}t)) \\ \vdots &\qquad \qquad \qquad \vdots \qquad \qquad \qquad \vdots \end{aligned} \quad (25)$$

Důsledkem toho jsou dvě důležitá pravidla:

- Pokud pro matici $\hat{\rho}$ a Hamiltonián \hat{H} platí, že rozdíl $\hat{\rho}\hat{H} - \hat{H}\hat{\rho}$ je nulový⁹, nemá Hamiltonián na stav systému vůbec žádný vliv.
- Jestliže rozdíl $\hat{\rho}\hat{H} - \hat{H}\hat{\rho}$ není nulový, ale rovný matici \hat{X} , pak se systém za dobu t vyvine z původního stavu, daného maticí $\hat{\rho}(0)$, do stavu nového, který popisuje matice $\hat{\rho}(t)$, kterou spočítáme jako

$$\hat{\rho}(t) = \hat{\rho}(0) \cos\left(2\pi \frac{H_{22} - H_{11}}{h} t\right) + \frac{i}{H_{22} - H_{11}} \hat{X} \sin\left(2\pi \frac{H_{22} - H_{11}}{h} t\right), \quad (26)$$

kde H_{11}, H_{22} jsou diagonální prvky diagonálního Hamiltoniánu.

Jestli vám vaše matematické zkušenosti říkají, že přece vždycky musí platit první pravidlo, protože rozdíl $\hat{\rho}\hat{H} - \hat{H}\hat{\rho}$ musí být vždycky rovný nule, a že se tedy s Kamenem Mudrců namáháme zbytečně, nezoufejte. Pro zápis $\hat{\rho}$ a \hat{H} jsme použili matice a násobení matic je zákeřné, nectí všechna pravidla, která znáte z počítání s čísly. Než se vzdáte, raději si to vyzkoušejte.

Úkol 6: Sestavte matici $\hat{\rho}$ z šipek $|1\rangle$ a $|2\rangle$, které mají velikosti $a_1 = 0,8$ a $a_2 = 0,6$ a obě míří ve směru kladných reálných čísel $\varphi_1 = \varphi_2 = 0$. Spočítejte $\hat{\rho}\hat{H} - \hat{H}\hat{\rho}$ pro tuto matici a pro Hamiltonián z Úkolu 5.

Ted' vidíte, že rozdíl $\hat{\rho}\hat{H} - \hat{H}\hat{\rho}$ může být i nenulový, Kámen Mudrců tedy má svou moc! Abychom si působení Hamiltoniánu ukázali na konkrétním případě, zkusíme si předpovědět vývoj systému v čase podle Receptu 7 pod vlivem Hamiltoniánu magnetického pole s indukcí orientovanou ve směru osy y a velkou tak, že frekvence $\frac{H_{22} - H_{11}}{h} = \frac{\gamma B_y}{2\pi}$, kterou si můžeme označit třeba f_y , je 10 kHz. Předpokládejme, že na začátku je elektron ve stavu $|\psi\rangle = |1\rangle$. Počáteční matice $\hat{\rho}(0)$ – nula v závorce znamená nulový čas od začátku působení Hamiltoniánu – je tedy

$$\hat{\rho}(0) = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix}. \quad (27)$$

Hamiltonián pole s indukcí ve směru osy y bude podle rovnice 23

$$\hat{H}_y = -\hat{\mu}_y B_y = -\gamma B_y \hat{I}_y = -i\gamma B_y \frac{h}{4\pi} \begin{bmatrix} 0 & -1 \\ +1 & 0 \end{bmatrix} = -i \frac{f_y h}{2} \begin{bmatrix} 0 & -1 \\ +1 & 0 \end{bmatrix}. \quad (28)$$

Matici \hat{X} spočítáme podle Receptu 7

$$\hat{X} = -i \frac{f_y h}{2} \left(\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} 0 & -1 \\ +1 & 0 \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} 0 & -1 \\ +1 & 0 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \right) = i(H_{22} - H_{11}) \begin{bmatrix} 0 & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & 0 \end{bmatrix}. \quad (29)$$

Když dáme vše dohromady, vyjde nám, že se systém bude vyvíjet z matice $\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix}$ do stavu

$$\hat{\rho}(t) = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \cos(2\pi f_y t) - \begin{bmatrix} 0 & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & 0 \end{bmatrix} \sin(2\pi f_y t). \quad (30)$$

Všimněte si, že Recept 7 nám konečně vysvětluje, jaký smysl má zabývat se směrem šipek $|1\rangle, |2\rangle, |3\rangle, \dots |N\rangle$ z Receptu 1. Říká nám totiž, že vzájemná rychlost otáčení těchto šipek vůči sobě v komplexní rovině je určena hodnotou $\frac{H_{22} - H_{11}}{h}$. Pro Hamiltonián magnetického pole $\vec{B}_0 = (0, 0, B_0)$, s indukcí směřující ve směru osy z , se této rychlosti otáčení říká *rezonanční frekvence* a my si ji můžeme označit f_0 .

⁹To znamená, že výsledkem je matice skládající se ze samých nul. Taková *nulová matice* hraje při počítání s maticemi stejnou roli, jako nula při počítání s čísly.

Úkol 7: Vypočítejte rezonanční frekvenci elektronu pro pole $\vec{B}_0 = (0, 0, B_0)$ s velikostí magnetické indukce $B_0 = 11,75$ T.

Jádro

Pro první krůčky v kuchyni spinové alchymie jsme si vybrali elektron jako klidného pokusného králíčka. Jádro atomů, kam se upírá náš hlavní zájem, je ve srovnání s elektronem smečka divokých šelem, které se stále mezi sebou honí a koušou. Jádra se skládají z protonů a neutronů, ale ani ty nejsou jednoduchými částicemi, skládají se dále z kvarků, které drží pohromadě působení gluonů. Všechny tyto částice mají své spiny, které se vzájemně sčítají a odčítají, takže určit výsledný spin jádra vůbec není jednoduché. Přesto můžeme z bestiáře jader vybrat taková, ve kterých se spiny poskládají právě tak, že výsledný spin je stejný jako spin elektronu. A s takovými jádry si v naší škole spinové alchymie vystačíme.

To, že jádro má stejný spin jako elektron, vůbec neznamená, že má také stejný magnetický moment. Jádra mají mnohem větší hmotnost, proto jsou jejich magnetogyrické poměry mnohem menší. V důsledku divokého vnitřního života jader je velmi obtížné magnetogyrický poměr jádra spočítat. Naštěstí máme svůj receptář, ve kterém najdeme návod, jak s jádry se stejným spinem jako elektron zacházet.

Recept 8: S jádry se stejným spinem jako elektron se počítá stejně jako s elektronem, jediné, co je třeba změnit je hodnota magnetogyrického poměru γ . Příklady jader se stejným spinem jako elektron, která se vyskytují v organických sloučeninách, a jejich magnetogyrických poměrů jsou uvedeny v následující tabulce:

Jádro	Magnetogyrický poměr
^1_1H	$267,513 \cdot 10^6 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{T}^{-1}$
$^{13}_6\text{C}$	$67,262 \cdot 10^6 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{T}^{-1}$
$^{15}_7\text{N}$	$-27,116 \cdot 10^6 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{T}^{-1}$
$^{19}_9\text{F}$	$251,662 \cdot 10^6 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{T}^{-1}$
$^{31}_{15}\text{P}$	$108,291 \cdot 10^6 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{T}^{-1}$

S pomocí tohoto receptu rázem postoupíte do další třídy školy spinové alchymie, s jádry dokážete zacházet stejně jako s elektrony. Jediné, co musíte změnit, je hodnota magnetogyrického poměru γ .

Úkol 8: Vypočítejte rezonanční frekvence pro jádro vodíku (proton) magnetickém poli $\vec{B}_0 = (0, 0, B_0)$ o indukci $B_0 = 11,75$ T.

Vzhůru do laboratoře

Pokud chceme provozovat spinovou alchymii se skutečnými látkami, nejen tužkou na papíře, nebudeme pracovat s osamělým jádrem, ale s miliardami miliard atomů, ve kterých budou jádra obklopena elektrony a budou na sebe vzájemně působit. Zapracovat toto do nauky spinové alchymie není kupodivu příliš obtížné. I pro velká množství jader (téhož typu) můžeme použít stejné magické čtverce. Jediný rozdíl je, že čísla v matici $\hat{\rho}$ budou představovat *průměrné hodnoty* pro velké počty jader. Také vliv elektronových obalů lze popsat snadno. Elektrony v obalech atomů se chovají podobně jako elektrony ve vinutí elektromotorů. V magnetickém poli se začnou pohybovat, vznikne elektrický proud, který vytvoří nové elektromagnetické pole. To je dobře známý případ indukce. Vzniklé, *indukované* magnetické pole bude podle principu akce a reakce potlačovat pole původní. Proto říkáme, že elektrony v obalech *stíní* jádra atomů. Protože se molekuly liší uspořádáním elektronů, jádra v molekulách různých chemických látkách a v různých místech téže molekuly budou cítit trošku jinou magnetickou indukci \vec{B} , i když budou v jednom magnetu. To se projeví na dalším magickém čtverci, na tom, který znázorňuje Hamiltonián \hat{H} . Ale úprava bude jen nepatrná, musíme pouze snížit hodnotu indukce vnějšího magnetického pole o část, kterou odstíní elektrony.

Úkol 9: Vypočítejte rezonanční frekvence jádra vodíku v molekule vody H_2O pro magnetické pole $\vec{B}_0 = (0, 0, B_0)$ o indukci $B_0 = 11,75$ T. Elektrony molekuly vody sníží vnější magnetické pole o 0,002917 % původní hodnoty.

Jediné, co podstatně zasáhne do tvaru magických čtverců, je vzájemné působení jader. Návod na sestavení magických čtverců pro takový případ budeme probírat ve druhé třídě školy spinové alchymie.

Uvědomte si dobře, co jste se dozvěděli o vlivu elektronového obalu. Díky elektronům v obalu má jádro vodíku v každé molekule a v každé funkční skupině téže molekuly trochu jinou rezonanční frekvenci. Pokud budeme umět tuto frekvenci nějak zjistit, získáme kouzelné brýle, které nám umožní určit, jakou látku máme ve zkumavce, aniž bychom se jí dotkli. Měření rezonančních frekvencí je nejjednodušší pokus spinové alchymie, jakých probíhají každý den v laboratořích po celém světě tisíce. Pro vás bude tento pokus závěrečnou zkouškou první třídy školy spinové alchymie. Již teď víte skoro všechno, co potřebujete na to, abyste byli schopni tento pokus pochopit a zkoušku složit. Scházejí vám pouze dvě věci – potřebujete vědět, kde začít, a co vlastně ve spinové alchymii měříme.

Jádra v magnetu aneb tepelná rovnováha

Pro popis experimentu je třeba najít matici $\hat{\rho}$, která popisuje stav systému na začátku pokusu. Odkud ale takový popis vzít, co nám řekne, jaké jsou velikosti a směry šipek $|1\rangle, |2\rangle, |3\rangle, \dots |N\rangle$, ze kterých budeme skládat matici $\hat{\rho}$, a jak vůbec zvládneme spočítat průměrné hodnoty, které budeme dosazovat do matice $\hat{\rho}$, když šipek jsou miliardy miliard? Přímo kouzelnou pomoc nám poskytne tepelná rovnováha:

Recept 9: Matici $\hat{\rho}$ popisující systém v přítomnosti homogenního magnetického pole, za dostatečně vysoké teploty a v tepelné rovnováze, vypočítáme podle rovnice

$$\hat{\rho} = \frac{1}{N} \hat{1} - \frac{1}{Nk_B T} \hat{H}, \quad (31)$$

kde $k_B = 1,38066 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ je Boltzmannova konstanta, T je termodynamická teplota (v jednotkách Kelvin) a $\hat{1}$ je takzvaná jednotková matice, obsahující jedničky na hlavní

$$\begin{array}{|c|c|c|c|} \hline 1 & 0 & 0 & \dots \\ \hline 0 & 1 & 0 & \dots \\ \hline 0 & 0 & 1 & \dots \\ \hline \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \\ \hline \end{array} \quad (32)$$

Bez vzájemného působení jader bude tedy matice $\hat{\rho}$ popisující jádra se stejným spinem jako elektron v homogenním magnetickém poli \vec{B}_0 a v tepelné rovnováze při teplotě T rovna

$$\hat{\rho} = \begin{array}{|c|c|} \hline \frac{1}{2} + \frac{\gamma B_0 \hbar}{8\pi k_B T} & 0 \\ \hline 0 & \frac{1}{2} - \frac{\gamma B_0 \hbar}{8\pi k_B T} \\ \hline \end{array}. \quad (33)$$

E pluribus unum aneb populace a koherence

Matice popisující průměrný stav systému si zaslouží trochu podrobnější vysvětlení. Zkusme se zvlášť zamyslet nad smyslem políček podél diagonály a mimo diagonálu.

Když se pořádně podíváte na rovnici 31, určitě si všimnete, že matice $\hat{\rho}$ je v rovnováze čistě diagonální. Co to znamená? Diagonální prvky matice $\hat{\rho}$ nám říkají, kolik jader je v daném stavu. Pokud by například matice $\hat{\rho}$ měla dva sloupce a dva řádky a oba diagonální prvky byly rovné jedné polovině, znamenalo by to, že se jádro může vyskytovat jen ve dvou stavech a že v každém z těchto stavů je přesně polovina jader:

$$\hat{\rho} = \begin{array}{|c|c|} \hline \frac{1}{2} & 0 \\ \hline 0 & \frac{1}{2} \\ \hline \end{array}. \quad (34)$$

Jazykem spinové alchymie se proto diagonálním prvkům říká *populace stavů*. Připomeňme si, že k výpočtu prvků podél diagonály nám stačí znát velikosti šipek $|1\rangle, |2\rangle, |3\rangle, \dots |N\rangle$. Populace stavů v rovnováze popisuje takzvaný Boltzmannův zákon: počet jader ve stavu popsaném $|1\rangle$ je roven

$$P_1 = \frac{e^{-\frac{E_1}{k_B T}}}{e^{-\frac{E_1}{k_B T}} + e^{-\frac{E_2}{k_B T}}} P \quad (35)$$

a počet jader ve stavu popsaném $|2\rangle$ je roven

$$P_2 = \frac{e^{-\frac{E_2}{k_B T}}}{e^{-\frac{E_1}{k_B T}} + e^{-\frac{E_2}{k_B T}}} P, \quad (36)$$

kde P je celkový počet jader a E_1 a E_2 jsou energie stavů $|1\rangle$ a $|2\rangle$ (pro jednoduchost zůstaneme u dvou možných stavů). Protože hodnota energie musí být jedna z vlastních hodnot hamiltoniánu, budou podél diagonály prvky

$$\frac{e^{\frac{\gamma B_0 h}{4\pi k_B T}}}{e^{\frac{\gamma B_0 h}{4\pi k_B T}} + e^{-\frac{\gamma B_0 h}{4\pi k_B T}}}, \quad \frac{e^{-\frac{\gamma B_0 h}{4\pi k_B T}}}{e^{\frac{\gamma B_0 h}{4\pi k_B T}} + e^{-\frac{\gamma B_0 h}{4\pi k_B T}}}. \quad (37)$$

Rovnice 31 je jenom *zjednodušením*, které vychází z toho, že pro velmi malá x je hodnota e^x přibližně rovna $1 + x$. Pokud jde o populace, nachází se matice $\hat{\rho}$ mezi dvěma extrémy: pokud se indukce magnetického pole blíží nule nebo teplota nekonečnu, jsou všechny exponenciální výrazy rovné jedné a matice $\hat{\rho}$ se rovná *jednotkové matici vynásobené jednou polovinou*

$$\hat{\rho} = \begin{bmatrix} \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} \end{bmatrix}, \quad (38)$$

o které jsme mluvili před chvilkou. To odpovídá selskému rozumu – pokud není žádná síla, která by zvýhodnila jeden stav, bude v obou stavech stejný počet jader (tedy polovina).

Pokud je naopak teplota velmi nízká nebo magnetická indukce pole velmi vysoká, členy se záporným exponentem lze zanedbat a matice $\hat{\rho}$ se rovná

$$\hat{\rho} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix}. \quad (39)$$

Matice $\hat{\rho}$ teď popisuje situaci, kdy je první stav pro magnetické momenty jader natolik výhodnější, že se v něm budou nacházet *všechna* jádra. V takovém případě říkáme, že systém je *plně polarizovaný*¹⁰ a tuto matici můžeme použít jako *operátor popisující polarizaci*.

Prvky mimo diagonálu jsou trochu složitější na vysvětlení, protože k jejich určení musíme znát i směry šipek. Pokud je náš vzorek v homogenním magnetickém poli a v tepelné rovnováze, není přítomna žádná síla, která by určovala, kterým směrem mají šipky směřovat. Proto šipka každého jádra z obrovského množství, které tvoří vzorek, bude v určitou chvíli směřovat zcela náhodně kamkoli v rovině komplexních čísel. Stejně tak i součiny těchto šipek budou mířit všemi možnými směry (Obrázek 3). Když pak tyto součiny sčítáme, abychom vypočítali průměrnou šipku do matice $\hat{\rho}$, skládáme sice obrovské množství šipek, ale výsledkem je nula. Co by muselo platit, abychom získali nenulové mimodiagonální prvky? Šipky jednotlivých jader by musely v daný okamžik směřovat jedním směrem, nebo by jich aspoň určitým směrem muselo mířit víc, než jiným. O takto sladěném pohybu šipek říkáme, že je koherentní, a mimodiagonální prvky matice $\hat{\rho}$ nazývají spinoví alchymisté *koherence*.

Jakými maticemi bychom popsali *zcela koherentní* systém? Pro jednoduchost předpokládejme, že systém není vůbec polarizovaný. Potom oba členy na diagonále budou rovny $\frac{1}{2}$, délky obou šipek budou tedy $a_1 = a_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}$ (aby platilo $a_1 \cdot a_2 = \frac{1}{2}$). Když řeknu, že systém bude zcela koherentní, znamená to, že se budou šipky všech jader točit zároveň, ale neříkám tím nic o tom, jak budou navzájem vůči sobě otočené šipky $|1\rangle$ a $|2\rangle$ (červená a modrá šipka na Obrázku 3). Pokud bude $\varphi_1 = 0$ a $\varphi_2 = 0$ (obě šipky míří ve směru kladných reálných čísel), získáme matici

$$\hat{\rho} = \begin{bmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{bmatrix}. \quad (40)$$

Pokud budou šipky posunuty o 90° (například $\varphi_1 = 0$ a $\varphi_2 = \frac{\pi}{2}$), získáme matici

$$\hat{\rho} = \begin{bmatrix} \frac{1}{2} & -i\frac{1}{2} \\ +i\frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{bmatrix}. \quad (41)$$

Obě tyto matice můžeme rozložit na matici

$$\begin{bmatrix} \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} \end{bmatrix} \quad (42)$$

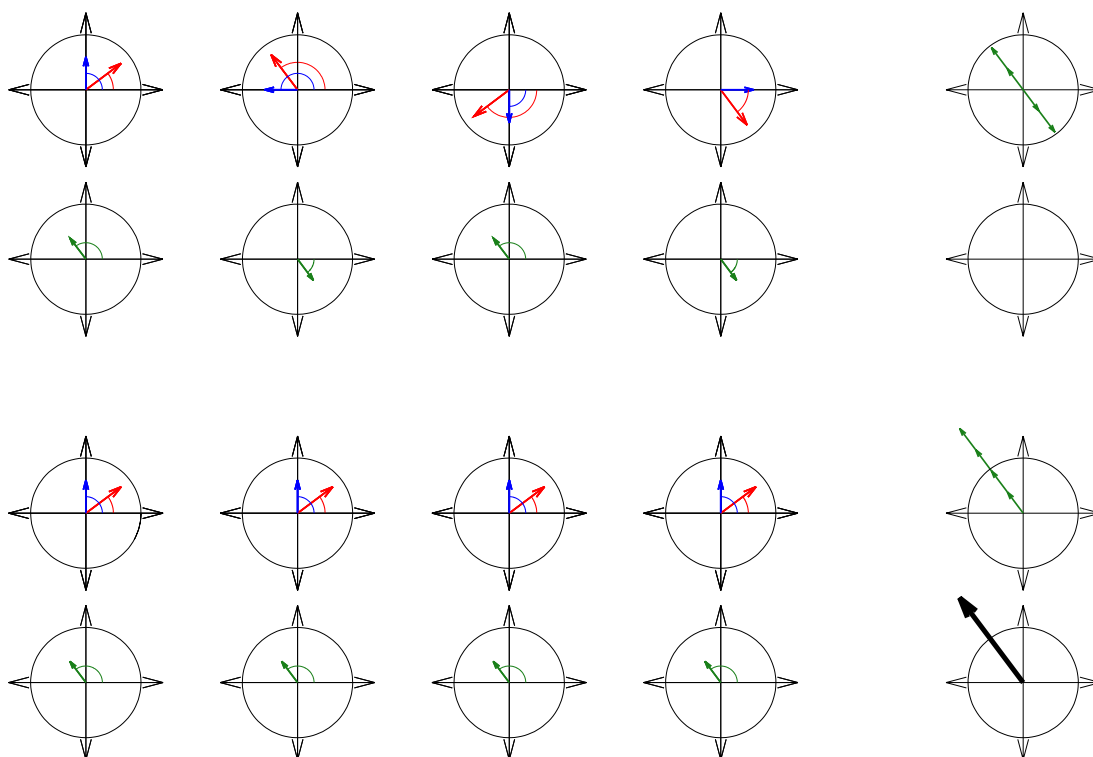
popisující, že systém nebyl polarizován, a matice

$$i \cdot \begin{bmatrix} 0 & -\frac{1}{2} \\ +\frac{1}{2} & 0 \end{bmatrix} \quad \text{a} \quad \begin{bmatrix} 0 & +\frac{1}{2} \\ +\frac{1}{2} & 0 \end{bmatrix}. \quad (43)$$

Poslední dvě matice můžeme považovat za *operátory popisující koherence* mezi stavy s vzájemně různě natočenými šípkami $|1\rangle$ a $|2\rangle$.

Uznávám, že tato rozcvička v šípkových sudoku byla vysilující, ale měla by vám pomoci chápat, co se bude dít za chvíli.

¹⁰Jádra ve stavech $|1\rangle$ a $|2\rangle$ se liší polarizací spinu a tedy i magnetického momentu. V popsaném případě mají všechna jádra stejnou polarizaci, proto plně polarizovaný systém.



Obrázek 3: Rozdíl mezi koherentními a nekoherentními stavy souboru jader. V levé části jsou pro čtyři různá jádra červeně znázorněny příspěvky $a_1(\cos \varphi_1 - i \sin \varphi_1)$, modře $a_2(\cos \varphi_2 + i \sin \varphi_2)$ a zeleně jejich součin $a_1 a_2(\cos(\varphi_2 - \varphi_1) + i \sin(\varphi_2 - \varphi_1))$. V pravém sloupečku je znázorněno sčítání součinů šipek čtyř jader, výsledný součet představuje tlustá černá šipka (její délka se pak dělí počtem jader a výsledná šipka se dosadí do matice $\hat{\rho}$). V horní části se otáčejí šipky pro různá jádra nekoherentně, proto pro uvedený okamžik míří různými směry. V dolní části je otáčení šipek koherentní, proto v každém okamžiku míří všechny stejným směrem.

Poslední kamínek mozaiky aned operátor měřeného signálu

Poslední, co potřebujeme znát, je operátor popisující vlastní měření:

Recept 10: Operátor měřené veličiny pro používanou konstrukci detektoru je roven součtu operátorů $\hat{\mu}_x + i\hat{\mu}_y$ pro každé jádro. Pokud tedy část zkumavky snímaná měřicí anténou obsahuje P jader stejného druhu, měřené magnetické chování těchto jader popisuje operátor $P(\hat{\mu}_x + i\hat{\mu}_y)$.

Pro náš případ jader popsanych dvojsloupcovou a dvojřádkovou maticí bude matice operátoru popisujícího měřenou veličinu rovna

$$P \frac{\gamma h}{2\pi} \left(\begin{array}{|c|c|} \hline ? & ? \\ \hline ? & ? \\ \hline \end{array} + \begin{array}{|c|c|} \hline ? & ? \\ \hline ? & ? \\ \hline \end{array} \right) = P \frac{\gamma h}{2\pi} \begin{array}{|c|c|} \hline ? & ? \\ \hline ? & ? \\ \hline \end{array}. \quad (44)$$

Modrá matice v rovnici 44 určuje složku x operátoru (odpovídající příspěvku k signálu, který pochází ze složek μ_x magnetických momentů jader), zatímco červená matice určuje složku y (odpovídající příspěvku k signálu, který pochází ze složek μ_y).

Úkol 10: Doplňte otazníky v rovnici 44.

První alchymistický pokus

Kolik je atomů v kapce vody?

Dříve, než se pustíme do vlastního experimentu, podívejme se na vzorek látky, kterou budeme zkoumat. Pro číselné určení operátoru měřeného signálu potřebujeme znát počet jader ve vzorku. Jak toto astronomické číslo získáme? Musíme znát objem a hustotu naší látky, z nich vypočítáme hmotnost všech molekul. Potom musíme znát hmotnost jedné molekuly naší látky, kterou spočítáme z relativní molekulové hmotnosti M_r a Avogadrova čísla, udávajícího počet molekul v jednom molu ($N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$). Podělením hmotnosti celého vzorku hmotností jedné molekuly získáme počet molekul ve vzorku a pokud známe chemický vzorec látky, víme kolik jader daného druhu připadá na jednu molekulu.

Úkol 11: Spočítejte počet jader vodíku ve vodě, jejichž signál bude snímat anténa s měřeným objemem 300 mikrolitrů. Hustota vody při 25 °C je 997 kg·m⁻³ a relativní molekulová hmotnost vody je 18,0152.

Magnet nestačí aneb signál v rovnováze

Teď víte, s kolika jádry pracujete, a můžete začít s pokusem. Vaším úkolem bude změřit rezonanční frekvenci atomu vodíku v molekule vody v magnetickém poli $\vec{B}_0 = (0, 0, B_0)$ o indukci $B_0 = 11,75$ T. Budete tedy potřebovat aparaturu skládající se z velmi silného magnetu, který poskytne homogenní pole požadované frekvence a detektoru, a nějaké antény, která bude snímat signál popsany operátorem $P(\hat{\mu}_x + i\hat{\mu}_y)$. Projděme si teď pokus krůček po krůčku.

Nejprve musíte zjistit, v jakém stavu je systém (v našem případě jádra vodíku ve zkumavce s vodou) na začátku pokusu. Pokud začínáte pokus v rovnováze, Recept 9 vám poskytne přímo počáteční matici $\hat{\rho}(0)$.

Úkol 12: Napište matici $\hat{\rho}(0)$ pro jádra vodíku ve vodě v tepelné rovnováze při 25 °C a magnetickém poli 11,75 T.

Teď zkuste cvičně spočítat, jaký signál bude snímat anténa přímo v rovnováze.

Úkol 13: Spočítejte, jaký signál bude snímat anténa s měřicím objemem 300 mikrolitrů v rovnováze. Postupujte podle Receptu 3, jako matici $\hat{\rho}$ použijte $\hat{\rho}(0)$ z Úkolu 12, jako \hat{A} použijte operátor z Receptu 10. Jako výsledek uveďte součin $\hat{\rho}(0)$ a operátoru měřené veličiny a výslednou hodnotu signálu.

K čemu potřebujeme radio aneb jak se budí koherence

Jestli jste počítali dobře, zjistili jste, že v rovnováze anténa žádný signál nesnímá. Alchymistický výpočet nám také napovídá proč. K tomu, abychom získali měřitelný signál, musí vyjít stopa součinu $\hat{\rho}(0)$ a operátoru měřené veličiny různá od nuly. Matematicky se dá dokázat, že jakákoli diagonální matice vynásobená zprava našim operátorem měřené veličiny $P(\hat{\mu}_x + i\hat{\mu}_y)$ dá vždycky součin s nulovou stopou. To znamená, že potřebujeme změnit stav systému tak, aby se v matici $\hat{\rho}$ objevily prvky mimo diagonálu. Jinými slovy, ze stavu popsaného diagonální maticí $\hat{\rho}$ chceme vytvořit stav *koherentní*. Ano, konečně jsme dospěli k opravdové alchymii, kdy měníme spinový stav – provádíme transmutace! Jak na to? Nezbývá, než zase nahlédnout do knihy spinové alchymie:

Recept 11: Matici koherence $-i \begin{bmatrix} 0 & -\frac{1}{2} \\ +\frac{1}{2} & 0 \end{bmatrix}$ připravíme z matice $\hat{\rho} = \begin{bmatrix} +\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} \end{bmatrix}$ působením magnetického pole, jehož magnetická indukce \vec{B}_1 rotuje kolem směru \vec{B}_0 (tedy osy z) s frekvencí rovnou rezonanční frekvenci f_0 a které působí po dobu

$$\tau = \frac{\pi}{2\gamma B_1}. \quad (45)$$

Rozdíl vlastních hodnot Hamiltoniánu tohoto pole je roven $f_1 h$, kde

$$f_1 = \frac{1}{4\tau} \quad (46)$$

Recept 11 budí dojem, že jeho cílem je především adepta zmást a uchovat alchymistickou nauku v tajnosti, zkusme se jím ale prokousat. Začínáme s $\hat{\rho}(0) = \frac{1}{2}\hat{1} - \frac{1}{2k_B T}\hat{H}_0$. Jednotková matice $\hat{1}$ má mezi magickými čtverci stejnou vlastnost jako jednička mezi čísly – násobíme-li jakýkoli čtverec touto maticí, se čtvercem se nic nestane. Proto z první části $\hat{\rho}(0)$ nikdy koherenci nevyrobíme a můžeme ji v dalším postupu s klidem ignorovat. Druhá část $\hat{\rho}(0)$ je úměrná Hamiltoniánu vnějšího magnetického pole, který si teď budeme značit \hat{H}_0 . Tento Hamiltonián je zase úměrný matici

$$\begin{bmatrix} +\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} \end{bmatrix},$$

takže z druhé části matice $\hat{\rho}(0)$ můžeme vyrobit koherenci podle Receptu 11.

A teď to nové magnetické pole o indukci \vec{B}_1 . Začneme malým matematickým trikem. Osu z jsme si kdysi zvolili tak, aby odpovídala směru indukce vnějšího magnetického pole. Podobně si nyní směr osy x zvolíme tak, aby odpovídal směru indukce pole \vec{B}_1 , a vůbec si nebudeme lámat hlavu tím, že se nám teď souřadná soustava točí šílenou rychlostí (protože \vec{B}_1 rotuje s rezonanční frekvencí). Když naskočíme na tento kolotoč, matematika se nám zjednoduší. Hamiltonián pole \vec{B}_1 se v této soustavě rovná

$$\hat{H}_1 = -\hat{\mu}_x \cdot B_1 = -\gamma B_1 \hat{I}_x = -\gamma B_1 \frac{h}{4\pi} \begin{bmatrix} 0 & +1 \\ +1 & 0 \end{bmatrix} = -\frac{f_1 h}{2} \begin{bmatrix} 0 & +1 \\ +1 & 0 \end{bmatrix}. \quad (47)$$

Do rovnice 26 z Receptu 7 můžeme místo $\frac{H_{22}-H_{11}}{h}$ přímo dosadit frekvenci f_1 z Receptu 11. Ušetříme si tak hledání stavových funkcí, pro které by byl Hamiltonián \hat{H}_1 diagonální.

Podle Receptu 7 se bude druhá část matice $\hat{\rho}(0)$ vyvíjet jako

$$\hat{\rho}(t) = \hat{\rho}(0) \cos(2\pi f_1 t) + \frac{i}{f_1 h} \hat{X} \sin(2\pi f_1 t). \quad (48)$$

V čase $t = \tau$ bude $2\pi f_1 \tau$ rovno 90° , kosinus bude nulový a sinus rovný jedné, takže nová matice $\hat{\rho}(\tau)$ bude úměrná matici \hat{X} . Matici \hat{X} si spočítáme podle

$$\begin{aligned} \hat{X} &= \hat{\rho}(0)\hat{H}_1 - \hat{H}_1\hat{\rho}(0) = \left(\frac{1}{2}\hat{1} - \frac{1}{2k_B T}\hat{H}_0\right)\hat{H}_1 - \hat{H}_1\left(\frac{1}{2}\hat{1} - \frac{1}{2k_B T}\hat{H}_0\right) \\ &= \frac{1}{2}(\hat{1}\hat{H}_1 - \hat{H}_1\hat{1}) - \frac{1}{2k_B T}(\hat{H}_0\hat{H}_1 - \hat{H}_1\hat{H}_0) \\ &= \frac{1}{2}\left(-\begin{bmatrix} ? & ? \\ ? & ? \end{bmatrix} \cdot f_1 h \cdot \begin{bmatrix} ? & ? \\ ? & ? \end{bmatrix} + f_1 h \cdot \begin{bmatrix} ? & ? \\ ? & ? \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} ? & ? \\ ? & ? \end{bmatrix}\right) - \\ &\quad - \frac{1}{2k_B T}\left(f_0 h \cdot \begin{bmatrix} ? & ? \\ ? & ? \end{bmatrix} \cdot f_1 h \cdot \begin{bmatrix} ? & ? \\ ? & ? \end{bmatrix} - f_1 h \cdot \begin{bmatrix} ? & ? \\ ? & ? \end{bmatrix} \cdot f_0 h \cdot \begin{bmatrix} ? & ? \\ ? & ? \end{bmatrix}\right) \\ &= -\frac{f_1 f_0 h^2}{4k_B T} \begin{bmatrix} ? & ? \\ ? & ? \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (49)$$

Po dosazení matice \hat{X} do rovnice 48 nám vyjde, že účinkem rotujícího magnetického pole \vec{B}_1 jsme vyrobili matici $\hat{\rho}(\tau) = i \frac{f_0 h}{4k_B T} \begin{bmatrix} 0 & -1 \\ +1 & 0 \end{bmatrix}$, úměrnou koherenci $i \begin{bmatrix} 0 & -\frac{1}{2} \\ +\frac{1}{2} & 0 \end{bmatrix}$,

Úkol 14: Doplňte otazníky v rovnici 49.

Zbývá nám teď už jen praktická otázka, kde vzít magnetické pole, které by se točilo tak rychle, jak jste spočítali v Úkolu 8. Naše alchymistická aparatura, která dosud obsahovala magnet o indukci 11,75 T a snímací anténu, musí být ještě doplněna o zdroj rotujícího magnetického pole. Sestrojit magnet, který se by skutečně takhle rychle točil, to by byl pěkný technický oříšek! Naštěstí je řešení mnohem jednodušší. Místo točícího se magnetu můžeme použít elektromagnetické vlny o stejné frekvenci. No a protože při magnetické indukci 11,75 T jsou rezonanční frekvence jader v oblasti velmi krátkých radiových vln, stačí doplnit aparaturu radiovým vysílačem a můžeme měřit.

Ted' už naostro

Vraťme se na začátek našeho pokusu. Začínáme v rovnováze a už víme, že v ní nic nemaměříme. Proto zapneme radiový vysílač, který bude po dobu τ vyrábět rotující magnetické pole, které převede systém z rovnovážného stavu do stavu koherence. Máte pocit, že nemáte dost údajů, abyste spočítali, jak dlouhá je doba τ ? Ten pocit máte zcela oprávněně. V laboratoři musíme tuto dobu najít zkoušením, spinový alchymista tomu říká *kalibrace radiofrekvenčního pulzu*. Další vaše otázka by mohla být, odkud známe frekvenci, se kterou se má \vec{B}_1 točit, když se správnou hodnotu rezonanční frekvence dozvíme až z výsledku měření. Opět máte pravdu, rezonanční frekvenci opravdu neznáme, dokud měření neprovedeme. Víme ale, že se nebude moc lišit od rezonanční frekvence jádra bez elektronového obalu, protože stínící vliv elektronů je poměrně malý. Proto při měření nastavíme frekvenci odhadem poblíž hodnoty, kterou očekáváme a většinou se příliš nezmýlíme. Později se navíc pustíme do experimentů s molekulami, které obsahují více druhů jader stejného isotopu, takže bychom stejně nemohli frekvenci zároveň nastavit přesně pro všechna jádra.

Když radiový vysílač vypneme, můžeme se opět podívat, co snímá měřicí anténa. Stav na začátku měření je popsán maticí $\hat{\rho}(\tau)$, kterou jsme před chvilkou vypočítali. Jinak bude vše stejné jako v Úkolu 13.

Podle Receptu 7 se bude matice $\hat{\rho}(\tau)$ během měření dále vyvíjet pod vlivem Hamiltoniánu \hat{H}_0 pole \vec{B}_0 :

$$\hat{\rho}(\tau) = i \frac{f_0 h}{4k_B T} \begin{bmatrix} 0 & -1 \\ +1 & 0 \end{bmatrix} \rightarrow \hat{\rho}(\tau + t) = i \frac{f_0 h}{4k_B T} \begin{bmatrix} ? & ? \\ ? & ? \end{bmatrix} \cos(?t) + \frac{f_0 h}{4k_B T} \begin{bmatrix} ? & ? \\ ? & ? \end{bmatrix} \sin(?t). \quad (50)$$

Abychom předpověděli průběh sledované veličiny během měření, vynásobíme podle Receptu 3 obě matice (modrou i červenou) v rovnici 50 maticí operátoru z Receptu 10

$$i \frac{P\gamma f_0 h^2}{8\pi k_B T} \begin{bmatrix} ? & ? \\ ? & ? \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} ? & ? \\ ? & ? \end{bmatrix} \cos(?t) + \frac{P\gamma f_0 h^2}{8\pi k_B T} \begin{bmatrix} ? & ? \\ ? & ? \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} ? & ? \\ ? & ? \end{bmatrix} \sin(?t). \quad (51)$$

a spočítáme stopy obou součinů. Signál, který bude snímat detektor, bude úměrný

$$i \frac{P\gamma f_0 h^2}{8\pi k_B T} ? \cos(?t) + \frac{P\gamma f_0 h^2}{8\pi k_B T} ? \sin(?t). \quad (52)$$

Rovnice 52 nám říká, že během měření signál kmitá podle funkce sinus či kosinus s rezonanční frekvencí. Vlastně jste získali signály dva, jeden jako imaginární (červené) číslo kmitající s funkcí kosinus a druhý jako reálné (modré) číslo oscilující s funkcí sinus. Abychom se v tom vyznali, zkusíme si vztah 51 rozepsat pro jednotlivé části operátoru z Receptu 10, tedy zvlášť pro modrou a zvlášť pro červenou matici z rovnice 44:

$$i \frac{P\gamma f_0 h^2}{8\pi k_B T} \begin{bmatrix} ? & ? \\ ? & ? \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} ? & ? \\ ? & ? \end{bmatrix} \cos(?t) + \frac{P\gamma f_0 h^2}{8\pi k_B T} \begin{bmatrix} ? & ? \\ ? & ? \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} ? & ? \\ ? & ? \end{bmatrix} \sin(?t), \quad (53)$$

$$i \frac{P\gamma f_0 h^2}{8\pi k_B T} \begin{bmatrix} ? & ? \\ ? & ? \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} ? & ? \\ ? & ? \end{bmatrix} \cos(?t) + \frac{P\gamma f_0 h^2}{8\pi k_B T} \begin{bmatrix} ? & ? \\ ? & ? \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} ? & ? \\ ? & ? \end{bmatrix} \sin(?t). \quad (54)$$

Úkol 15: Doplňte otazníky ve vztazích 50 až 54. Modrou matici v rovnici 50 určete na základě matice \hat{X} , kterou popisuje Recept 7 a kterou získáte obdobným postupem, jaký jsme použili v rovnici 49.

Řešení Úkolu 15 ukazuje, že součiny matic různých barev mají nulovou stopu, zatímco stopa součinů matic stejných barev je rovná jedné. No a protože modrá matice operátoru z Receptu 10 představovala příspěvek složek x magnetických momentů k měřenému signálu a červená matice příspěvek složek y , vidíme, že sinový (modrý) signál odpovídá tomu, co bychom naměřili s anténou umístěnou ve směru osy x , a kosinový (červený) signál odpovídá tomu, co bychom naměřili s anténou umístěnou ve směru osy y . Frekvence skrývající se za otazníky ve výrazech $(?t)$ budou podle našich rovnic odpovídat rezonančním frekvencím jader. Při magnetickém poli 11,75 T to budou velmi vysoká čísla (stovky MHz). Co kdybychom ale umístili snímací antény ve směru osy x a y souřadné soustavy točící se spolu s frekvencí pole \vec{B}_1 , tak jak jsme ji zavedli při buzení koherence (Obrázek 4)? Potom bychom pozorovali kmitání mnohem pomalejší, odpovídající rozdílu skutečné rezonanční frekvence jádra a odhadnuté frekvence, se kterou kmitalo budící záření a se kterou se teď točí naše souřadná soustava. Opět není třeba si představovat rotující antény, vystačíme s trikem, který využívá radiové vysílání na velmi krátkých vlnách. Hlas vašeho oblíbeného zpěváka kmitající v rozsahu několika kilohertzů se smíchá s radiovými vlnami o frekvenci kolem 100 MHz (takzvaná *nosná frekvence*), které se šíří prostorem až do antény radiového přijímače. Tam se zase odečte vysokofrekvenční složka signálu a co zbyde, je sladká melodie vašeho miláčka. Říká se tomu *frekvenční modulace* (odtud zkratka FM), a přesně tak to děláme i v našem alchymistickém pokuse¹¹. Roli nosné frekvence hraje nastavená frekvence, se kterou rotuje \vec{B}_1 , a my pracujeme se signálem, který kmitá s mnohem nižší frekvencí odpovídající rozdílu ν mezi rezonanční frekvencí f_0 a nastavenou nosnou frekvencí f_n . Velká výhoda tohoto postupu je, že můžeme měřit mnohem nižší frekvence, což zvyšuje přesnost měření. Malá nevýhoda je, že naměřená hodnota bude vždy záviset na použité nosné frekvenci. Proto musíme vždycky říci, jakou nosnou frekvenci jsme použili, tedy na jakou „stanici“ bylo naše radio naladěno. Nosná frekvence se neudává číslem, ale pomocí srovnání s rezonanční frekvencí jader v nějaké vhodné chemické látce. Například se řekne, že nosná frekvence protonů při magnetickém poli 11,75 T byla 5 ppm a znamená to, že byla o pět milióntin vyšší než frekvence protonů v molekule $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ (zkratka ppm znamená *parts per milion*, tedy milióntina).

Po velkém úsilí byste si teď zasloužili, abyste si mohli svůj první experiment mohli spustit sami. Bohužel to na dálku nejde, takže si musíte počkat na příští léto, kdy budeme úspěšně řešitele zvat k nám do laboratoře. Zatím jsem pokus provedl za vás. Výsledek můžete najít na adrese <http://www.ncbr.chemi.muni.cz/~lzidek/vibuch/h2o.wav>. Abyste mi věřili, že spinová alchymie používá stejnou techniku jako radiové stanice, zkuste si výsledek pokusu přehrát. Co uslyšíte, bude signál protonů vody.

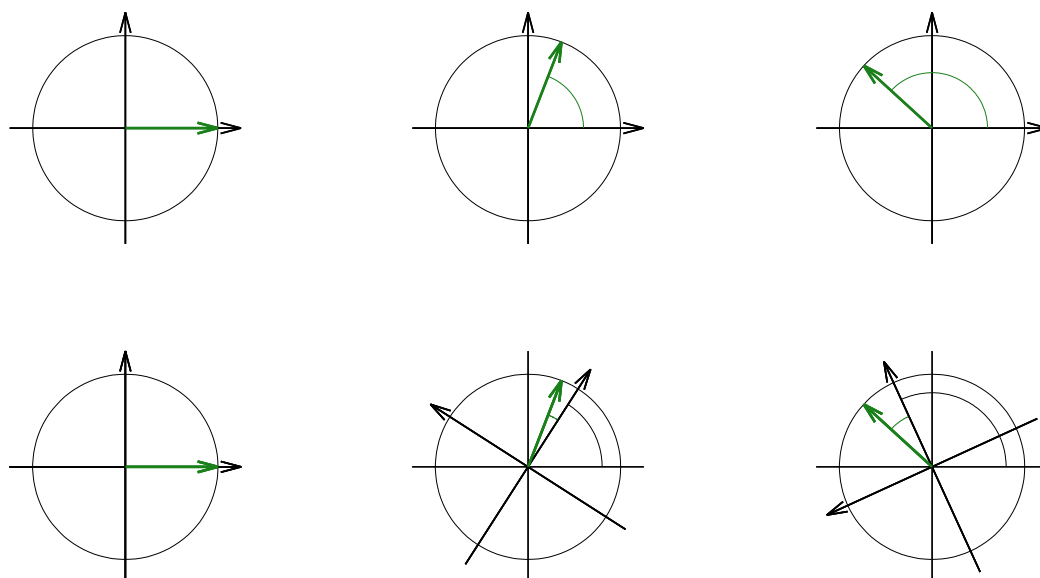
Úkol 16: Zkuste odhadnout sluchem rozdíl ν rezonanční frekvence vody od použité nosné frekvence ($\nu = f_0 - f_n$). Můžete k tomu použít například klavír nebo jiný hudební nástroj (frekvence kláves dobře naladěného klavíru najdete třeba na http://en.wikipedia.org/wiki/Piano_key_frequencies). Potom spočítejte hodnotu ν z grafického záznamu na Obrázku 5 a obě čísla porovnejte.

Gratuluji! Pokud jste došli až sem, složili jste postupovou zkoušku školy spinové alchymie a od této chvíle se můžete považovat za druháky.

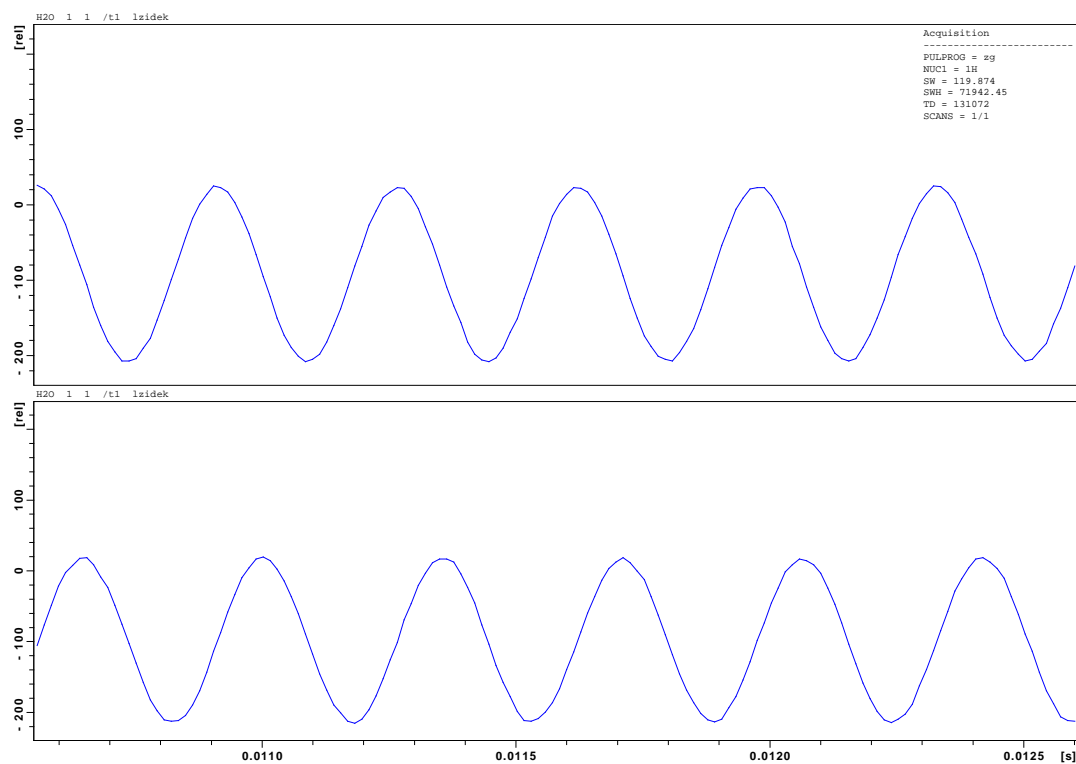
¹¹ Pokud bude rezonanční frekvence rovna f_0 a nosná frekvence f_n , smícháním signálu $\cos(2\pi f_0 t)$ s nosnou vlnou $\cos(2\pi f_n t)$ vznikne smíšená vlna $\cos(2\pi f_0 t) \cos(2\pi f_n t)$. Podle pravidel o násobení kosinů můžeme spočítat, že se tato vlna skládá z dvou vln o frekvencích $f_0 + f_n$ a $f_0 - f_n$

$$\cos(2\pi f_0 t) \cos(2\pi f_n t) = \cos(2\pi(f_0 + f_n)t) + \cos(2\pi(f_0 - f_n)t). \quad (55)$$

Pokud se f_0 a f_n liší jen málo, pak je $f_0 - f_n$ poměrně malé číslo (ne v jednotkách stovek MHz, ale stovek až tisíců Hz). Z rezistoru o odporu R a kondenzátoru o kapacitě C můžeme sestavit elektrický obvod, který propustí frekvence nižší než $\frac{1}{2\pi RC}$ a frekvence vyšší utlumí úměrně součinu $2\pi fRC$ (například obvod s 1.6Ω rezistorem a $1 \mu\text{F}$ kondenzátorem utlumí součtovou frekvenci signálu protonů vody v magnetickém poli 11,75 T asi desetitisíckrát). Pomocí takového filtru dokážeme potlačit část signálu kmitající s frekvencí $f_0 + f_n$ a získat pouze signál kmitající s nízkou frekvencí $f_0 - f_n$.



Obrázek 4: Srovnání rychlosti otáčení magnetického momentu jádra vůči souřadné soustavě v klidu (nahore) a vůči souřadné soustavě točící se s nosnou frekvencí blízkou rezonanční frekvenci jádra. Pozorovaná frekvence (přesněji úhlová rychlost) jádra je znázorněna rostoucí délkou zeleného obloučku, zatímco nosná frekvence je znázorněna rostoucí délkou černého obloučku.



Obrázek 5: Naměřený signál vody. Časový průběh je měřen v sekundách. Na obrázku je ukázán záznam dvou kanálů, snímajících reálnou (kosinovou) a imaginární (sinovou) složku signálu (která je která je pouze věcí dohody, důležité je pouze to, že jsou signály posunuty o 90°). Jednotky signálu se většinou neuvádí, protože skutečnou měřenou hodnotou je proud indukovaný v anténě detektoru, ne magnetizace popsaná operátorem $P(\hat{\mu}_x + i\hat{\mu}_y)$ (indukovaný proud nezávisí jen na magnetizaci vzorku, ale i na konstrukci detektoru).

W Doplnková úloha

Autor: Tomáš Buryška (email: bary@mail.muni.cz)

10 bodů

Milí Víbušníci,

včera večer jste porušili hned několik zákonů. Měli jste totiž taneční a v pauze jste stihli jedno rychlé pivo a jednu zelenou. Cestou zpět na parket jste stihli ještě pár tahů z cigarety. No a po tanečních jste se chtěli vytáhnout a dali si dokonce pár tahů marijánky. Druhý den se dozvídáte, že spolužák Jarda, který opakuje ročník, to roztočil mnohem víc a dal si piko. Machr, co? No možná na chvíli, ale co to udělá s vaším tělem?!

Tímto úvodem nechci nikoho v žádném případě nabádat k požívání těchto látek!

V této úloze se zběžně podíváme na proteiny a metabolické pochody. Možná si říkáte, že to zní složitě, ale nebojte se. Nebudete na to ale sami. Při řešení vám pomohou užitečné nástroje, které najdete na internetu, a jsou samozřejmě zdarma.

ExPASy

Název této databáze pochází z Expert Protein Analysis System a najdete ji na webu www.expasy.org. Spravuje ji švýcarský institut pro bioinformatiku (SIB), který patří mezi naprostou špičku v oboru. Najdete zde spoustu informací o proteinech, enzýmech, genech a jejich vlastnostech.

KEGG

Tento vynikající nástroj najdete na www.genome.jp. Zkratka pochází z Kyoto Encyclopedia of Genes and Genomes. Zde můžete najít spoustu informací o metabolických pochodech, léčivech, lidských chorobách, hierarchiích, ale také genech a genomech.

S hledáním v databázích si určitě poradíte a zjistíte, že obsahují spoustu zajímavých informací.

Úkoly:

1. Nejdříve zjistěte, co je v uvedených látkách za účinné sloučeniny. Zajímá mne vždy pouze ta hlavní. Látky správně pojmenujte a nakreslete jejich strukturu (provedení nechám na vás).
2. Pro látku z piva a zelené najdete enzym, který v lidském těle katalyzuje její odbourávání. Vypište úplné zařazení enzymu, reakční schema a produkt pojmenujte.
3. Hlavní účinná látka z cigaret je určitě každému známa, ale co se s ní v těle děje? Lidské tělo má tři enzymy, jejichž jméno, zařazení a produkt reakce chci znát. Který z enzymů využívá kofaktor? O jaký kofaktor se jedná?
4. Kuřáci marihuany byli nejvíce ovlivněni látkou, která má také léčivé účinky. Najděte dva enzymy, které metabolizují účinnou složku marihuany, a popište druh reakce, kterou provádí.
5. Pro látku, kterou užil Jarda, otevřete KEGG databázi a zjistěte její funkci. Pravděpodobně přijdete i na to, k čemu byla látka požívána dříve, než se zjistily nežádoucí účinky.

Závěrem

V této úloze jsem chtěl kromě seznámení se s databázemi KEGG a ExPASy ukázat, jak složité živé organismy jsou. Letmým pohledem do metabolických cest v KEGG databázi můžete vidět, že základní cykly a reakce (například metabolické cesty pyruvátu http://www.genome.jp/kegg-bin/show_pathway?hsa00620) jsou velmi složité a často jedna látka působí na mnoho dalších.