

# F2090 Fyzika pro chemiky II

## Doprovodný text k části o kvantovce

### jarní semestr 2021

doc. RNDr. Petr Mikulík, Ph.D., jaro 2021

Tento text je k dispozici v ISu mezi Studijními materiály

Verze 1. dubna 2021

## Úvod do kvantové fyziky a fyziky mikrosvěta

Níže uvedený text stručně shrnuje (některé) důležité body z úvodu do kvantové mechaniky (neboli fyziky mikrosvěta), a doplňuje tím tak pdfkovou přednáškovou prezentaci. Má sloužit pro studenty jako vodítko, co je jak a proč důležité (to se může hodit pro pochopení principů, historických souvislostí a též při čtení další literatury).

Text byl původně sepsán jak textová pomůcka k prezentaci pro první pandemický jarní semestr 2020.

### 1. Něco jako motivace

Pro chemiky jsou důležité **elektrony** – jsou zodpovědné za chemické vazby. Jako „lehké“ částice (elektron je elementární částicí) jsou pod vlivem kvantových jevů, které umožňují popsat a tedy i pochopit chování, které klasickou fyzikou (klasickou mechanikou a elektřinou) pochopit nebylo možné.

Chování elektronů v (nejen) pevných látkách určuje jejich **optické, elektrické a magnetické vlastnosti**: látky vyzařují světlo (tj. svítí, září), pohlcují (absorbují) světlo či mění směr jeho šíření, a to nejen ve viditelné, ale i v infračervené či rentgenové oblasti (spektroskopie, metody rozptylu), z polovodičů se dělají (opto)elektronické součástky, atd. A lze to brát i **naopak**: podle toho, jak látka pohlcuje či mění směr dopadajícího světla, lze určit její **strukturu a chemické vazby**.

A jestli chceme něco spočítat, tak k tomu kvantovou fyziku potřebujeme. V tomto předmětu máme jenom úvod, od prvotních experimentů až k atomu vodíku. V budoucnu, v kvantové chemii, rozšíříte své znalosti i na složitější atomy a molekuly (aneb vše je složitější než kulově symetrický vodík).

### 2. Experimenty vedoucí k vybudování kvantové fyziky

**Historická vsuvka – situace na konci 19. století:** v bytě nebyly elektrické zásuvky, nemohli jste zajít do obchodu si koupit zdroj, měřák či detektor na cokoliv si vzpomenete – tohle vše je možné jen díky elektřině! Vážme si stability naší rozvodné soustavy!

Ve fyzice bylo třeba vyřešit několik „drobných ale zásadních“ problémů, které však řešení klasickou fyzikou vyřešit nešlo (představte si, že neznáte elektron ani žádné další elementární částice a nevíte, jak vypadá atom, molekula a vazba).

**Jazyková vsuvka:** některé konstanty či zákony se jmenují po dvou lidech, a zatímco v angličtině to z vysloveného názvu nepoznáte, v češtině ano – autory musíte vyskloňovat! V psaném textu navíc musíte použít pomlčku „-“, nikoliv spojovník „-“. Takže správně se píše „Stefanova–Boltzmannova konstanta“ (a nikoliv Stefan–Boltzmannova konstanta ani Stefanova-Boltzmannova konstanta a ani Stefan-Boltzmannova konstanta), nebo „Rayleighův–Jeansův zákon“ (a ne Rayleigh-Jeansův zákon

ani Rayleigh–Jeansův zákon ani Rayleighův–Jeansův zákon), zatímco v angličtině je „Stefan–Boltzmann constant“ a „Rayleigh–Jeans law“. (V termodynamice je správně „Gay-Lussacův zákon“, protože to byl jeden člověk, zatímco v „Boyleově–Mariottově zákoně“ to byli dva.) Doporučená literatura: Pravidla českého pravopisu.

## 2.1. Elektřina a magnetismus

Aneb všemožné experimenty a teorie elektromagnetismu – to se ve druhé polovině 19. století znalo perfektně. (Jen ten problém se zdroji a detektory, které jste si museli vyrobit, neboť je nešlo koupit, a to ani v eshopu :-)).

Přišlo se na to, že viditelné světlo je elektromagnetické vlnění, neboť se obojí chová stejně (odraz, lom, šíření). A tak jde obojí kompletně popsat Maxwellovými rovnicemi – viz optika v první části semestru.

## 3. Vyzařování těles

Teplé těleso hřeje, sálá teplo, to ví každý – stejně jako to, že i „studené“ těleso je teplé, liší se jen teplotou, ta termodynamická je stále kladná (třetí termodynamický zákon sice říká, že nulovou teplotu experimentálně nedosáhneme, pro výpočty v teoretické fyzice to však nevádí), a naše subjektivní pocity „co je to chlad“ to těleso nezajímají.

**Stefanův–Boltzmannův zákon** říká, kolik energie se vyzáří celkem (z nějakého idealizovaného objektu, tzv. černého tělesa). A vyzáří se světlo, teplo – a tedy se vyzařuje celé elektromagnetické spektrum! Použití – zamyslete se a srovnajte, kolik toho (relativně) vyzáří:

1. horká plotýnka,
2. pec tavící čistý křemík,
3. povrch Slunce.

A následně pak každého zajímá: kolik energie z toho celku se vyzáří na té které vlnové délce (pro těleso dané teploty)? Aneb znám integrál z nějaké funkce, ale potřebuji dostat tu funkci samotnou! (Celková energie vyzářená v celém spektru  $e_{\text{total}}(T)$  (tu znám) versus spektrální hustota záření  $u(\lambda, T)$  (tu hledám).)

**Wienův posunovací zákon:** ta hledaná funkce  $u(\lambda, T)$  má (pro danou teplotu  $T$ ) právě jedno maximum  $u(\lambda_{\text{max}}, T)$ . Použití – spočítejte si:

1. Na jaké vlnové délce září nejvíce Slunce (tj. povrch)? Není to dost podobné vlnové délce, na kterou je nejcitlivější vaše oko?
2. Na jaké vlnové délce září nejvíce stěny jeskyně Moravského krasu, když průvodkyně zhasne?

**Očekávání fyziků:** ta funkce  $u(\lambda, T)$  bude „slušná“ (matematik by mluvil o spojitosti funkce i jejich derivací, konvergenci a tak). Proto budeme čekat, že pro  $\lambda$  jdoucí k nule půjde  $u$  taky k nule, a stejně tak i pro velká rostoucí  $\lambda$  půjde  $u$  taky k nule, protože jinak by integrál (tedy  $e(T)$ ) divergoval (nešel by spočítat či vyjádřit).

**Wienův exponenciální zákon:** je to vztah pro  $u(\lambda, T)$ , který platí pro malé (krátké) vlnové délky  $\lambda$ . Je to slušná exponenciální funkce, protože pro  $\lambda \rightarrow 0$  jde  $(1/\lambda) \rightarrow \infty$ ,  $(-1/\lambda) \rightarrow -\infty$  a tak  $e^{-a/\lambda} \rightarrow 0$ . (Ať si procvičíte matiku – zkuste si tu limitu spočítat sami.)

**Rayleighův–Jeansův zákon:**  $u(\lambda, T) = \text{konst} \cdot T/\lambda^4$ , takže to bude asi „slušná“ funkce pro velké (dlouhé) vlnové délky, protože pro  $\lambda \rightarrow \infty$  jde  $1/\lambda^n \rightarrow 0$ . (Ať si procvičíte matiku – zkuste si tu limitu spočítat sami.)

Jak dostat univerzální tvar funkce  $u(\lambda, T)$ ? Zkombinovat ty výše uvedené tři vztahy do jednoho. To je matematické řešení. (Fenomenologické řešení: najděte všechny funkce, které tomuto vyhovují, a za správnou prohlášte tu, která není v rozporu s žádným fyzikálním experimentem.) Fyzikální způsob je ale odvodit to z nějakého principu.

**Planckův zákon:** odvodil  $u$ , ale musel zavést **Planckovu konstantu**  $h$  a energii jedné částice vlnění  $E = hf$  – což byl tehdy problém a nečekaná převratná myšlenka, pač se čekalo vlnění, a ne nějaká částice s jednoznačnou (minimální, přesně danou) energií!

**Fotoelektrický jev:** mladý Einstein si dovilil použít Planckovu konstantu pro elegantní a jednoduché vysvětlení fotoelektrického jevu, který klasickou fyzikou vysvětlit nešel. (V desetidílném seriálu *Genius* o životě A. Einsteina je vidět, jak tím našťoval P. Lennarda, který strávil spoustu let měřením tohoto jevu, zatímco Einstein vysvětlení i s článkem měl hotové za měsíc.) Všimněte si prosím, že **výstupní práce** je terminus technicus a není to něčí práce na výstupu odněkud. A vysvětlení je vlastně zákon zachování energie: foton se pohltí a všechna jeho energie se spotřebuje na překonání potenciální energie (vyražení elektronu z kovu) a na kinetickou energii (získání rychlosti a možnost přeletu k protější elektrodě).

Takže světlo může být částičkou s energií? Takový drzý nápad! Snad nechcete tvrdit, že by ta částička s energií  $E$  měla mít i hybnost  $p$ !

**Comptonův jev:** tenhle drzý přístup musíme použít, pokud chceme vysvětlit „srážku fotonu s elektronem“ (neboli „rozptyl fotonu na elektronu“). Při srážkách vyžadujeme platnost zákona zachování energie a zákona zachování hybnosti. V klasické elektrodynamice ale foton neexistuje, natož pak foton s energií, takže vysvětlení tohoto jevu je kvantová záležitost, že  $E = hf = pc$ . Všimněte si ve vztahu pro rozptyl, že změna vlnové délky nezávisí na vlnové délce samotné, tudíž tento jev se bude lépe pozorovat u záření s vlnovou délkou podobnou té Comptonově, tedy u rentgenového záření – tenhle rozptyl ve vzduchu způsobuje šum. Použití a triviální matika:

1. Dosadte si do vztahu pro  $\Delta\lambda(\theta)$  nějaké úhly od 0 do 180°.
2. Jak se liší záření prošlé od zpětně rozptýleného (odraženého)?
3. Ve kterém směru se bude šířit vlnění s největší a ve kterém s nejmenší vlnovou délkou, resp. energií?

## 4. Elektron

Bylo třeba nalézt částice tvořící atom. Byl objeven **elektron**, protože ho jde snadno z materiálu oddělit (později: odtrhnout z atomu) a dobře se s ním pracuje, protože je nabitý a lehký. Pro získání hodnot dvou nejdůležitějších vlastností, tedy náboje a hmotnosti, je problematické použití elektromagnetické síly, protože v pohybových rovnicích vždy vystupuje podíl  $e/m$  (tzv. specifický náboj) a nejde je z tohoto podílu separovat.

**Struktura atomu.** Jaká je (nano)topologie atomu aneb kde jsou kladné a kde záporné náboje? Pudinkový model nebo něco jiného. **Rutherfordův rozptyl** na to dal odpověď – existuje malé kladné jádro.

K zapamatování a úvahám:

1. Náboj a hmotnost elektronu.
2. Náboj a hmotnost protonu, poměr těchto čísel k hodnotám elektronu. Kdy je třeba dávat pozor na znaménko?
3. Jaké fyzikální konstanty v podobných řádech (v jednotkách soustavy SI) znáte? Jaká je menší než hmotnost elektronu?
4. Jaký je poloměr atomového jádra? Jaký je klasický elektronový poloměr? Srovnej hodnoty s Bohrovým poloměrem, viz dále.

Další vlastností elektronu je **spin** – na ten se ale přišlo až později. Ten je důležitý pro vysvětlení magnetických vlastností látek.

## 5. Bohrov modelu atomu vodíku

**Bohrův model atomu:** udává pravidla, jak skládat elektrony kolem jádra a co s nimi, aby fungovala spektroskopie a zákon zachování energie. Jde o postuláty, protože to nejde spočítat klasickou fyzikou.

Postuláty Bohrova modelu musíte znát perfektně – a to nejen teď, ale například i u státnic, neboť struktura hmoty bývá jednou ze státnicových otázek.

Jak otestovat Bohrov model, aniž byste měli zdroj elektřiny? Koukejte na hvězdy, rozložte „bílé“ světlo z nich jdoucí, uvidíte spektrální čáry (nikoliv spojité spektrum), tak je oindexujte. To udělali už dávno astronomové, jen nevěděli, co s tím dál. Prokážete tím správnost Bohrova modelu ze předpokladu, že hvězdy jsou většinou z vodíku a zářící elektrony skáčou mezi různými orbitaly. Podle cílového orbitalu se sériím spektrálních čar říká Balmerova série, Lymanova série, Paschenova série. (A podle šířek spektrálních čar mají též značky sharp, principal, diffuse, fundamental – s, p, d, f).

Když elektron skočí a vyzáří (nebo naopak absorbuje) jeden foton světla – vidíte souvislost s Planckem a jeho konstantou?

K očíslování energiových stavů v sériích čar stačí jedno číslo, která udává energii stavu – **hlavní kvantové číslo**  $n$ . Pro vyzáření energie spektrálních čar potřebujete dvojici těchto čísel (energie je daná rozdílem potenciálních energií).

Elektron je v atomu uvězněn, proto jeho potenciální energie  $E_n = -R/n^2$  je záporná – abychom elektron osvobodili, je třeba dodat kladnou energii, která elektron vykopne ven (a zbyde-li nějaká energie, tak se použije na kinetickou energii uvolněného elektronu).

## 6. Moseleyho zákon

Bohrův vztah pro energii  $E_n$  platí pouze pro vodík. **Moseleyho zákon** modifikuje tento vztah tak, aby ho bylo možné použít na další, tedy těžší atomy s více elektrony a tudíž i energetičtější spektrální čáry (např. rentgenové). Modifikace vztahu  $E_n = -R(Z - k)^2/n^2$  je provedena zavedením počtu elektronů  $Z$  a fenomenologické stínící konstanty tak, aby energie spočtených spektrálních čar odpovídaly experimentu.

**Historická vsuvka:** Jak poznáte z data úmrtí (či životopisu), nadějný fyzik Moseley umřel mladý v první světové válce (konkrétně v bitvě proti Turkům u Dardanel). Traduje se, že po jeho smrti zakázala britská armáda účast vědců v přímých bojích, protože jejich přínos je vyšší v zázemí při vývoji zbraňových či lékařských technik (rentgenová fyzika byla velmi přínosná v první světové válce, protože rozvoj rtg zobrazovacích technik a jejich využití v chirurgii zachránilo velké množství životů).

## 7. De Broglieho vlny

Elektromagnetické záření – foton – tedy může být vlnou (s určitou vlnovou délkou) i částicí (má určitou energii).

Proč by něco podobného nemohlo fungovat i pro částice? Má-li částice určitou energii, jak ji přiřadit vlnovou délku? De Broglieho vztah  $\lambda = h/p$ , kde  $p$  je hybnost částice.

Jaký to má smysl – co se tím dá objasnit? Délka orbity v atomu vodíku a souvislost se zákonem zachování momenty hybnosti v klasické fyzice. A dále difrakce částic na periodické struktuře (podobně jako difrakce světla na mřížce) – například difrakce elektronů, protonů i neutronů na krystalové mřížce, čehož se využívá při studiu struktury materiálů (elektronová difrakce v transmisních elektronových mikroskopech, neutronová difrakce má jiný kontrast než rentgenová difrakce – využití například při výzkumu magnetických struktur).

## 8. Obecné poznámky k výpočtům (nejen pro cvičení a písemky)

Pro použití ve výpočtech ve fyzice i chemii musíte znát fyzikální konstanty, tedy jejich jméno, značku, číselnou hodnotu (mantisa, exponent) a jednotku. Zkuste si třeba:

- Jaké fyzikální konstanty mají v soustavě SI hodnotu mezi  $10^{-35}$  a  $10^{-30}$ ?
- Jaké fyzikální konstanty se váží k částicím tvořícím atom?
- Jaké jsou vlnové délky a energie patřící k viditelnému, infračervenému a rentgenovému světlu?

Musíte zvládat převody jednotek, např.:

- délky: m, mm,  $\mu\text{m}$ , nm
- energie: Jouly, elektronvolty (J, eV), Rydberg
- světlo: vlnová délka  $\lambda$ , vlnčet  $k$ , frekvence  $f$  nebo  $\nu$ , kruhová frekvence  $\omega$ , energie  $E$
- konstanty:  $h$  a  $\hbar$

Když něco spočítáte, tak se nad výsledkem zamyslete:

- Když vám vyjde rychlost tělesa, nevyšla náhodou větší než je rychlost světla?
- Nevyšel rozměr molekuly větší než tloušťka lidského vlasu?
- Spočítali-li jste vlnovou délku viditelného světla, patří do správného rozsahu?
- Spočítali-li jste hmotnost účinné látky, je to opravdu ještě léčivo a ne jed? Vyšla hmotnost atomu/molekuly/kryystalu smysluplná?