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 8. 4. 2021

Úvod do kvantové fyziky a fyziky mikrosvěta

Část 2 – Vlnové klubko a Schrödingerova rovnice v jednorozměrném prostoru

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 je napsán mírně subjektivním ne-knižním stylem, protože je zamýšlen částečně jako „titulky k přednášce“, rozmýšlení a subjektivní interpretaci problematiky (jedna z mnoha možných interpretací). Doufám, že text bude přijat s covidovým pochopením :-) a pobavení nad textem přispěje k vašemu alternativnímu rozjímání nad více či méně suchými vzorečky na stránkách prezentace a další studijní literatury.

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

1. Něco jako motivace

Studujeme chování **elektronů** – chceme popsat jevy v mikrosvětě, např. strukturu hmoty tvořené malými částicemi nebo spektroskopické jevy (kterými sledujeme možné energiové hladiny mikročástic, na kterých se částice nacházejí, a když částice mezi nimi přeskočí, tak vyzáří světlo o energii rovné rozdílu energetických hladin).

V kvantovce považujeme částici i za vlnu, resp. použijeme vlny k popisu jevů i pro částice – **vlnově-částicový dualismus**, a tento přístup nám usnadní teoretický popis kvantových jevů.

2. Vlnové klubko

A co tedy ty vlny znamenají v případě částice? Vlna musí nějak reprezentovat přesunování energie či informace spjaté s tou částicí – teď je ta částice tady, o kousek vedle už není, a za chvíli už je ta částice o kus dál. Problém s jednou rovinnou monochromatickou vlnou je ovšem ten, že zatímco její vlnová délka či vlnočet je přesně daný, tak její vlnoplocha je nekonečně veliká – a tedy nevíme, kde by se nějaká částice s ní spjatá měla přesně nacházet. Pokud bychom chtěli pomocí rovinných vln přenést informaci, musíme

1. vypínat a zapínat signál – např. posíláme morseovku, nebo

2. měnit tvar přenášeného signálu – např. jak je tomu u digitální elektroniky, kterou se šíří pulsy např. 0 V a 3 V, v ideálním případě obdélníkové (ve skutečnosti s pomalejším či rychlejším postupným náběhem a seběhem).

Jde tedy o přenos signálů, což je věc známá z elektrotechniky (kdo má elektroprůmyslovku, tak se s generováním a skládáním signálů setkal již na střední škole, ostatní tehdy, pokud se o zajímali o elektroniku, elektrické obvody či radiotechniku). Jeden přesně definovaný signál jde rozložit do série (tj. součtu) signálů o různých frekvencích a amplitudách (matematicky se to jmenuje Fourierova transformace), čím víc těch signálů v sérii je, tím přesněji daný profil signálu dokážeme aproximovat, ovšem o to hůře známe jeho frekvenci, protože tu jsme poskládali z frekvencí mnoha jiných signálů. A snadno tedy chápeme i tu neurčitost v kvantovce – buď známe přesně vlnovou délku, ale nevíme, kde ta částice je, nebo ji lokalizujeme pomocí dalších vln, ale zase ztrácíme pojem o její přesné rychlosti (hybnosti).

Problém při skládání vln je ten, že se jednotlivé vlny v tom součtu (ve **vlnovém klubku**) pohybují každá jinou rychlostí, a tudíž čím déle se na ten součet (klubko, hranatý puls informace, apod.) díváme, tím více se ten puls rozšiřuje (rozplizává), protože rychlé vlny předbíhají a pomalé vlny zůstávají pozadu oproti středu signálu. Při přenosu signálu na dálku tedy musíte zachovávat určitý rozestup mezi posíláním jednotlivých signálů, a to tím delší, čím delší je vedení, po kterém ten signál posíláte od zdroje k detektoru.

Z toho tedy plyne, jak můžeme chápat **Heisenbergův princip neurčitosti** v kvantovém světě, který nám říká, jak přesně můžeme současně znát polohu a hybnost částice.

Vsuvka – vtip:
Zastaví policista Heisenberga v (kvantovém) autě a ptá se: „Pane řidiči, víte, jakou jste jel rychlostí?“
Heisenberg: „Ne.“
Policista: „70 km za hodinu.“
Heisenberg: „Hm, to jste mi neměl říkat, teď nevím, kde jsem.“

Ve vlnovém světě plném světla (neboli optice) tyto jevy spojené s rozpliznutím můžeme chápat či pozorovat pomocí difrakce světla na stínítku: čím víc uzavřeme štěrbiny v Youngově pokusu (procházející vlnoplochu omezíte prostorově), tím rozplizlejší obrázek na stínítku dostaneme (a tím tedy hůře zjistíme, kterým směrem se to světlo po průchodu otvory šířilo).

Literární vsuvka: *George Gamow (vlastním jménem Георгий Антонович Гамов) napsal knihu „Pan Tompkins v říši divů“. V ní se hlavní hrdina dostává do světů, ve kterých je některá fyzikální konstanta řádově jiná než v našem světě. Například v reálně-relativistickém světě, kde je rychlost světla cca 10 km/h – v kolik hodin dojdete na poštu? Anebo reálně-kvantový svět s velkou Planckovou konstantou – komára nezabijete, protože je lehký, rychlý a tudíž delokalizovaný (a už vůbec ho nemůžete zabít plácačkou s mřížkou, protože by skrze ni prodifraktoval), zatímco u slonů je pouze kůže mírně rozmazaná. Anebo svět s Maxwellovým démonem, který dělá zajímavé věci ve skleničce s whisky.*

3. Schrödingerova rovnice

Diferenciální rovnice nám ve fyzice slouží k popisu statického uspořádání či k popisu časového vývoje systému na základě pravidel pro každý jednotlivý bod prostoru a času a jeho okolí. V klasické fyzice jde například o druhý Newtonův zákon – známe-li stav systému v nějakém čase (tj. víme-li, kde částice je a jakou má aktuální rychlost), tak díky němu můžeme spočítat, co se bude dít dále – neboli kde s jistotou, tedy 100% pravděpodobností, budeme vědět, že se částice bude nacházet (tudíž jinde se bude nacházet s nulovou pravděpodobností).

Je daná rovnice fyzikální zákon nebo postulát? Když je to zákon, dáváme najevo, že si myslíme, že se příroda podle tohoto zákona řídí. Když to nazveme postulátem, tak tím míníme, že příroda se nějak chová, a daný postulát to dokáže správně popsat, a to do té doby, než někdo prokáže opak. Kdo ale zjistí, zdali na počátku vesmíru stál zákon nebo chování?

Schrödingerova rovnice je postulát. Je to diferenciální rovnice, jehož tvar někdo vydedukoval, ale z žádného přímého pozorování či vlastní zkušenosti se na to přijít nedá (podobně vznikly i rovnice popisující chování ostatních elementárních částic). Vše, co se z této rovnice dá spočítat, odpovídá experimentům (pokud by tomu tak nebylo, bylo by potřeba rovnici upravit), a díky této rovnici tak můžeme popisované jevy pochopit a spočítat i další, pro něž experimenty (zatím) nemáme.

3.1. Potenciál versus síla

V klasické fyzice a Newtonových rovnicích se používá vektorová síla $\vec{F}$, protože se sílou máme zkušenosti z našeho vlastního života a víme, co to je. V zákonu zachování energie se používá potenciální energie (potenciál) a kinetická energie a jejich rozdíly – tyto veličiny jsou skalární a dobře se s nimi pracuje. Teoretická mechanika místo zákonů, ve kterých vystupují vektorové síly, pracuje se skalárními rovnicemi, kde se objevují tzv. lagrangiány a hamiltoniány, což jsou energie.
Srovnejte: Termodynamika má taky ráda všelijaké energie.

V kvantovém světě platí Heisenbergův princip neurčitosti a tak můžeme dost těžko působit silou na konkrétní místo (těžiště) částice, když vlastně nevíme, jestli tam ta částice je. Tak je lepší použít něco ekvivalentního, ale skalárního, co se rozprostírá všude v prostoru, tedy potenciální energii (potenciál, potenciálové pole) – výhodou tohoto přístupu je tedy pouze jediná skalární rovnice (a to nezávisle na dimenzi prostoru).

Skalární rovnice pro popis systému tedy bude elegantní, ale stejně asi dojde k tomu, že třeba ve 3D prostoru se nám řešení rozpadne na několik diferenciálních rovnic pro každou dimenzi zvlášť.

Fyzikálně-literární vsuvka: *Richard Feynman ve svých slavných přednáškách z fyziky píše, že veškeré fyzikální zákony jdou přepsat do jediné elegantní rovnice $U = 0$, kde univerzální funkce U vznikne součtem kvadrátů absolutních hodnot levých stran všech fyzikálních rovnic (když je napíšeme tak, aby pravá strana byla nula, např. $\vec{F} - m\vec{a} = 0$). Je to elegantní zápis, ale pro použitelný výpočet to stejně potřebujeme rozhodit na ty jednotlivé zákony…*

Proto je ve vektorových Newtonových rovnicích lokálně působící síla $\vec{F}(\vec{r})$ a ve skalární Schrödingerově rovnici lokální hodnota potenciální energie $U(\vec{r})$, a mezi nimi je vztah, který čteme „síla je záporně vzatým gradientem potenciální energie“, což se matematicky zapíše obecně a v prostorech s různou dimenzí takto:

$$\vec{F}(\vec{r}) = -\mathrm{grad}\, U(\vec{r}) \quad \ldots \text{ obecně} \tag{1a}$$

$$F(x) = -dU(x)/dx = -\frac{dU(x)}{dx} \quad \ldots \text{ v 1D} \tag{1b}$$

$$\vec{F}(x,y) = -\left(\frac{\partial U(x,y)}{\partial x}, \frac{\partial U(x,y)}{\partial y}\right) \quad \ldots \text{ ve 2D} \tag{1c}$$

$$\vec{F}(x,y,z) = -\left(\frac{\partial U(x,y,z)}{\partial x}, \frac{\partial U(x,y,z)}{\partial y}, \frac{\partial U(x,y,z)}{\partial z}\right) \quad \ldots \text{ ve 3D} \tag{1d}$$

3.2. Řešení diferenciálních rovnic a jejich fyzikální interpretace

V matematice řešíte diferenciální rovnice a víte, že se řeší s nějakými počátečními podmínkami (řešíte časový vývoj něčeho) nebo okrajovými podmínkami (řešíte rozložení něčeho v prostoru). Dostanete, že danému problému vyhovují částečná (partikulární) řešení, která jdou očíslovat přirozenými čísly. Ke každé funkci, která vypadne jako řešení, je přidružena nějaká veličina, která nabývá určité hodnoty, se kterou je ta kombinace difereciální rovnice a okrajové podmínky řešitelná (např. řešením mohou být funkce sinus a kosinus a hodnotami veličiny jenom nějaké konkrétní frekvence v argumentu těchto goniometrických funkcí). Když to částečné (partikulární) řešení dosadíte zpět do původní diferenciální rovnice a poderivujete, tak tam většinou vznikne nějaký součin veličin s tou určitou, takže zase jiná určitá hodnota jiné veličiny.

Dále z matematiky víte, že obecné řešení problému je libovolná lineární kombinace partikulárních řešení (protože derivace součtu je součet derivací), a váhy této kombinace byste určili jenom tehdy, když byste znali nějaký konkrétní (např. počáteční) stav systému.
Srovnejte: svůj pohled na probíraná témata v matematice při řešení diferenciálních rovnic, a pohled na ně očima fyzika či chemika (za rovnicemi a čísly chci vidět konkrétní jevy a fyzikální veličiny).

V kvantovce při řešení Schrödingerovy rovnice říkáme těm přirozeným číslům „kvantová čísla“, bude jich taková m-tice, kolik je dimenze prostoru m, ve kterém daný problém řešíme, a těm konkrétním veličinám budou odpovídat vlnové vektory a energie, a tomu všemu vlnové vlnové funkce jako jednotlivá partikulární řešení.

Konkrétně v kvantovce při řešení Schrödingerovy rovnice v jednorozměrném případě říkáme tomu jednomu přirozenému číslu „kvantové číslo n“, a těm konkrétním veličinám (což jsou reálná čísla), která vhodně zvolíme, vlnový vektor k_n a energie E_n. Jakékoliv číslo z této trojice (n, k_n, E_n), resp. to poslední můžeme zapsat i jako E_{k_n}, jednoznačně identifikuje číslo (pořadí, index) partikulárního řešení $\psi_n(x)$ (resp. to můžeme psát $\psi_{k_n}(x)$ nebo $\psi_{E_n}(x)$, ale to je poněkud nepraktické), z čehož pak plyne profil hustoty pravděpodobnosti $P_n(x) = |\psi_n(x)|^2 = |\psi_{k_n}(x)|^2 = |\psi_{E_n}(x)|^2$.

3.3. Schrödingerova rovnice a volná částice

Jde o krásné matematické cvičení na diferenciální rovnice a separaci proměnných. U prostorové části vyjde řešení s exponenciální částí – aneb $\sin(x)$, $\cos(x)$ a e^x nemění tvar, pokud jsou dvakrát zderivovány, a z nich e^x ho nemění ani když je zderivována lichý počet krát.

Vyjde nám rovinná vlna – částici považujeme za vlnu pravděpodobnosti, která se šíří prostorem.

A vidíme vztah „vlnových veličin“ k a λ s částicovými, tj. hybností p a energií E, a jak souvisí energie E a kruhová frekvence ω.

3.4. Schrödingerova rovnice a nekonečně hluboká potenciálová jáma

Z nekonečně hluboké propasti (díry, jámy) nevyskočíte na povrch a tak jste v ní uvězněni. Vy nebo částice, to je jedno, ať máte jakou chcete energii. (Asi je rozumné zavést, že nulová hodnota potenciální energie na dně jámy je nula, takže pak celková energie jako součet kinetické a potenciální energie je rovna kinetické.) V klasické fyzice můžete běhat po dně propasti jak rychle chcete, tj. můžete nabrat libovolnou kinetickou energii $E = \frac{1}{2}mv^2 = p^2/2m$, a taky si můžete sednout na bobek a v klidu čekat na Godota. V kvantovce to ale není možné – když si někde sednete, tak máte přesně danou polohu a vaše nulová rychlost je taky přesně daná – to odporuje Heisenbergově principu neurčitosti. Tudíž je třeba, abyste se aspoň trochu hýbali, tj. měli nějakou minimální energii, a tedy i rychlost, no a tím pádem se nemůžete nacházet na žádném konkrétním místě. A přesně tohle vyjde vyřešením Schrödingerovy rovnice!

A ono toho vyjde ještě více:

1. Vaše energie nemůže být zcela libovolná, ale může dosahovat jenom nějakých konkrétních hodnot, a tyto možnosti (stavy) lze očíslovat jedním přirozeným číslem (proto ho značíme n) – jedním, protože jsme v jednorozměrném prostoru. Pokud si představíte, že jste vlna, tak váš odraz od levého okraje interferuje s odrazem z pravého okraje a Vaše já přežije jen konstruktivní interferenci, ostatní bytí zaniknou.
   Srovnejte: analogie se strunou a stojatým vlněním na ní.
2. Vyjdou hodnoty veličin k_n a E_n, které mají jasný fyzikální význam, pokud jsme ten částicově-vlnový dualismus přijali.
3. Když byste běhali po jámě za předpokladů klasické fyziky, tak vaše přítomnost na libovolném místě (či intervalu) je stejná jako na jakémkoliv jiném místě (nebo na stejně velkém intervalu někde jinde). U kvantové částice vidíte, že maximální pravděpodobnost výskytu $P_n(x) = |\psi_n(x)|^2$ je buď uprostřed, a odtud v pravidelných vzdálenostech až ke kraji jámy, nebo uprostřed jámy

je pravděpodobnost výskytu nulová, a maximální se pravidelně opakuje směrem ke kraji. A tohle schéma se opakuje, v sérii lichých a v sérii sudých n tedy vypadá pravděpodobost výskytu $|\psi(x)|^2$ (tedy tvar grafů) podobně.
Srovnejte: rozložení uzlů a kmiten na struně.

3.5. Schrödingerova rovnice a konečně hluboká potenciálová jáma

Pokud je Vaše kinetická energie větší než potenciální energie související s (energiovou) hloubkou jámy, tak při pohybu jámu přeskočíte, pohybuje se v klidu dál a nic neřešíte. A to platí, ať už se považujete za klasický nebo kvantový objekt, ať už jste vlna či částice.

Když máte kinetickou energii malou a do jámy spadnete (nebo se v ní prostě objevíte), tak se z jámy nedostanete. Abyste mohli vyskočit ven, tak by vaše kinetická energie musela být větší než energiová hloubka potenciální jámy (můžete to brát třeba jako vazební energie), a když byste vyskočili ven, tak byste se pohybovali rychlostí, kteréžto odpovídající kinetická energie by byla dána rozdílem těch dvou energií (viz např. fotoelektrický jev).

Jste-li tedy s malou energií uvězněni uvnitř jámy (a tedy nemůžete vyskočit ven), je to situace velmi podobná jako té v nekonečně hluboké jámě – vaše vlnové bytí interferuje se sebou a tudíž jen některé stavy jsou k životu konstruktivní, ostatní životu nepřejí. Číslování pomocí kvantového čísla n či veličin k_n nebo E_n tedy zůstává, stejně jako charakter řešení $\psi_n(x)$ a tedy i $P_n(x) = |\psi_n(x)|^2$. Ale protože se fyzikální funkce musí chovat slušně ke svým derivacím, a jeden stav je uvěznění v jámě a druhý je volný pohyb nahoře, tak pravděpodobnost výskytu v okolí stěny jámy (myšleno za stěnou) musí vzrůstat s rostoucí energií – uvězněná částice se snaží prokopat (vytunelovat) ven. Jak lvové bijem o jámu, až se vytunelujem ven. Vězni snažící se o útěk také při intenzívním kopání zvětšují svou pravděpodobnost výskytu mimo kobku, ač jsou stále uvězněni – ovšem u kvantového vězně je povoleno pouze kopání s určitými jasně danými energiemi.

Srovnejte: jáma – kobka – vazba – vazební energie – vazební věznice – vazební energie – energie vazby – chemická vazba.

3.6. Schrödingerova rovnice a tunelování

Teď si představte, že dáte dvě či více kvantových jam vedle sebe, případně že jámy jsou daleko a vy je přibližujete k sobě. Potom částice, která mírně prosákla za stěnu (energetickou bariéru) jedné jámy, může propadnout do té sousední, pokud jsou velmi blízko sobě (blízko znamená, jak moc se překrývají pravděpodobnosti prosakování).

Tedy částice, která mírně prosákla za stěnu jedné jámy, může propadnout do sousední jámy – protunelovat tam. Klasická částice by musela mít dostatek kinetické energie pro přeskočení energetické bariéry, která ty dvě jámy odděluje. Vězeň se taktéž může prokopat do sousední kobky, nebo do ní přejít přes dvoje zabezpečené dveře, jde o to, kolik na to má energie a času.

Klasicky by prosáknout nešlo. Kvantově to jde, ale i zde máme omezení na možné hodnoty energie, kterých uvězněná částice může v jámách nabývat a při jakých může tunelovat – a případně, jaká je pravděpodobnost toho, že je chvíli ve své jámě a chvíli v sousední (a někdy pak můžou vznikat zajímavé efekty, jako jsou např. různé rezonanční stavy).

3.7. Schrödingerova rovnice a harmonický potenciál

Podobné analogie jako výše platí i pro jiné tvary věznícího potenciálu, než je „pravoúhlý“. Třeba **harmonický potenciál** (v harmonickém oscilátoru). Závaží je v klasické fyzice uvězněno pružinou a nemůže se příliš vzdálit. V kvantovce je tedy také uvězněno, ale může při kmitání nabývat pouze některých energií, a taky nemůže přestat kmitat – věděli bychom kde závaží je i jakou má rychlost (tj. i hybnost a kinetickou energii).

Budete-li chtít (klasickou) puškou sestřelit kmitající závaží (třeba u hodin), tak kam budete mířit, abyste měli největši šanci na sestřel? Doprostřed kmitu, kousek od středu či na krajní místa (místa obratu)? Odpověď je jasná a logická: „Zvegr an zvfgn boengh, gnz fgeniv pnfgvpr arwivpr pnfh“ (šifra rot13, dešifrování např. `rot13.com` – zašifrováno, abyste si hned nepřečli výsledek, ale abyste se na chvíli zamysleli).

Částice v parabolickém potenciálovém poli se chová „podobně“ jako ta částice v nekonečné jámě, co se týče kvantování energií a základního stavu a hustoty pravděpodobnosti jejího nalezení (jde o princip, matematcké výrazy ve vztazích jsou samozřejmě jiné) – a zase kvůli souhlasu výsledků se stavem s velmi vysokou energií (klasický případ) se ta maximální pravděpodobnost stěhuje ze středu ke krajům bariéry.

Kvantový oscilátor je velmi důležitý – takto se totiž chovají chemické vazby, tj. atomy svázané vazbou (pružnou vazbou, tedy něco jako kvantovou pružinou) – kmitají, a v první aproximaci harmonicky (v dalších aproximacích by to bylo anharmonicky). A pomocí spektroskopie můžeme změny diskrétní energie vazeb zkoumat díky zákonu zachování energie a pohlcení nebo vyzáření fotonu.

Konkrétní řešení Schrödingerovy rovnice v případě harmonického potenciálu pro vyjádření partikulárních řešení je náročnější, ale to je práce pro matematiky, což udělali (Hermiteovy polynomy) – a na fyziky (a chemiky) tedy čeká „pouze“ pochopení a aplikování těchto výsledků.

3.8. Online simulace a aplety

V učebnicích najdete statické obrázky pro jednotlivé případy popisované výše. Na webu najdete aplety (online aplikace), které jsou interaktivní, a táhly si můžete měnit rozměry či energie a aplet ukazuje možné kvantové stavy systému. Zkuste si nějaké najít a spustit.

Například zde: `https://phet.colorado.edu/cs/simulations/category/physics/quantum-phenomena`

4. Co určitě musíte umět ke zkoušce a jinak

Tohle jsou ty nejdůležitější věci:

1. Principy řešení, fyzikální versus matematický pohled (interpretace).
2. Jak u základních problémů kvantovky vypadá základní stav – kvantové číslo $n = 1$, jaké je k_1 a jaká je energie základního stavu E_1, jaký je profil (graf) rozložení pravděpodobností $P_1(x)$.
3. U kterých základních problémů kvantovky vychází energie uvězněné částice E_n lineární s n, a u kterých kvadraticky (n^2 či $1/n^2$)?
4. Jak souvisí kvantové číslo a energie u těch nejjednodušších případů uvězněné částice (vztahy u konečně hluboké jámy a tunelování si rozhodně pamatovat nikdo nemusí). A jaké jsou minimální energie u těchto případů, a jaké jsou energiové rozdíly mezi energiovými hladinami.
5. Dosaďte si do vzorečků nějaké rozměry v nanometrech a spočtěte energie v elektronvoltech a Joulech. Jaké rozměry jam budou typické pro energie viditelného a infračerveného světla, které při přeskoku mezi nějakými hladinami n_1 a n_2 vyzáří vázaný elektron?