

# Fyzika pro chemiky II

## Fyzika mikrosvěta

### Petr Mikulík

Ústav fyziky kondenzovaných látek  
Přírodovědecká fakulta  
Masarykova univerzita, Brno

Na základě přednášek Fyzika pro chemiky II – Václav Holý

1

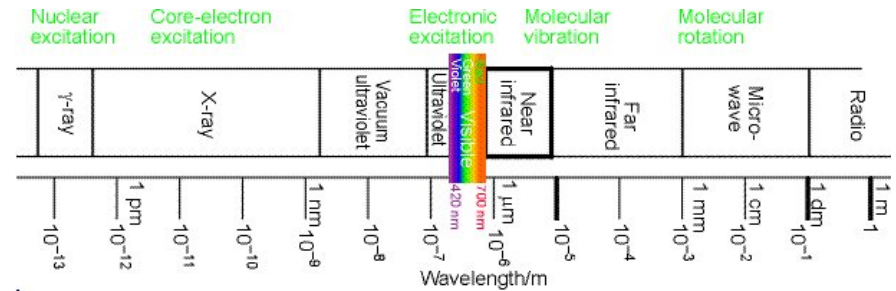
## II. ELEMENTY KVANTOVÉ FYZIKY

### II.1. Kvantový popis světla

#### Historie

Teorie elektromagnetismu (**James Clerk Maxwell** 1831–1873) – světlo je elektromagnetické vlnění a zároveň elektromagnetické vlnění má vlastnosti analogické světlu (odraz elektromagnetického vlnění, lom na rozhraní atd.) – předpověděl teoreticky 1865.

Experimentální ověření existence elektromagnetických vln, jejich odrazu a lomu – 1886 – **Heinrich Hertz** (1857–1894).



3

### Záření černého tělesa

Každý objekt zahřátý na dostatečně vysokou teplotu emituje světlo. Jaké je spektrální složení tohoto světla?

**Josef Stefan** (1879) ukázal experimentálně, že **celkový výkon emitovaný jednotkovou plochou horkého tělesa** na všech frekvencích dohromady je úměrný 4. mocnině jeho absolutní teploty:

$$e_{\text{total}} = a \sigma T^4 \quad (\text{II.1})$$

kde

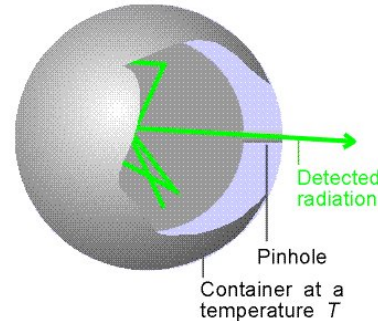
$$\sigma = 5.67 \cdot 10^{-8} \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \text{ K}^{-4}$$

je **Stefanova–Boltzmannova konstanta**, a konstanta  $a$  závisí na „barvě“ tělesa,  $a = 1$  je pro ideálně černé těleso.

Zavedme **spektrální hustotu záření** – energie v jednotkovém objemu dutiny v horkém tělese v jednotkovém intervalu vlnových délek  $u(\lambda, T)$ , takže

$$e(T) = \int_0^{\infty} u(\lambda, T) d\lambda$$

Hledal se univerzální tvar této funkce.



4

**Wienův posunovací zákon** (1893 – empiricky) – vlnová délka **maxima spektrální hustoty** záření závisí na teplotě vztahem:

$$\lambda_{\text{max}} \approx \frac{hc}{4.965 k_B T} = \frac{\text{konst}}{T}$$

Čím teplejší těleso, tím ... srovnání: Slunce, žárovka, elektrická plotýnka, oheň, ...

Wilhelm Wien (1896) na základě experimentů předpokládal tvar (**Wienův exponenciální zákon**)

$$u(\lambda, T) = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \exp\left(-\frac{hc}{\lambda k_B T}\right) \quad (\text{II.2})$$

Boltzmannova konstanta  $k_B = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$

Ukázalo se však experimentálně, že pro **dlouhé vlnové délky vztah neplatí**.

**Lord Rayleigh a James Jeans** předpokládali, že elektromagnetické vlnění v dutině je v termodynamické rovnováze s okolními stěnami. Stojatou elektromagnetickou vlnu uvažovali jako harmonický oscilátor a předpokládali jeho střední energii ve tvaru  $k_B T$ . Vlnění v dutině je superpozicí velkého počtu stojatých vln (harmonických oscilátorů). Nakonec jim vyšlo

$$u(\lambda, T) = \frac{8\pi}{\lambda^4} k_B T \quad (\text{II.3})$$

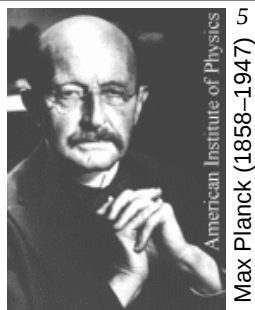
Tento **Rayleighův–Jeansův zákon** dobře vyhovoval pro dlouhé vlny, selhával ale pro krátké vlny („UV katastrofa“), kde lépe platil Wienův zákon.

**Max Planck** vyřešil rozpor předpokladem, že energie elementárního harmonického oscilátoru, tj. stojaté elektromagnetické vlny v dutině černého tělesa, je celistvým násobkem  $hf$ , kde  $h$  je **Planckova konstanta**

$$h \approx 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$$

Poté odvodil **Planckův zákon** pro spektrální hustotu záření

$$u(\lambda, T) = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{1}{\exp\left(\frac{hc}{\lambda k_B T}\right) - 1} \quad (\text{II.4})$$



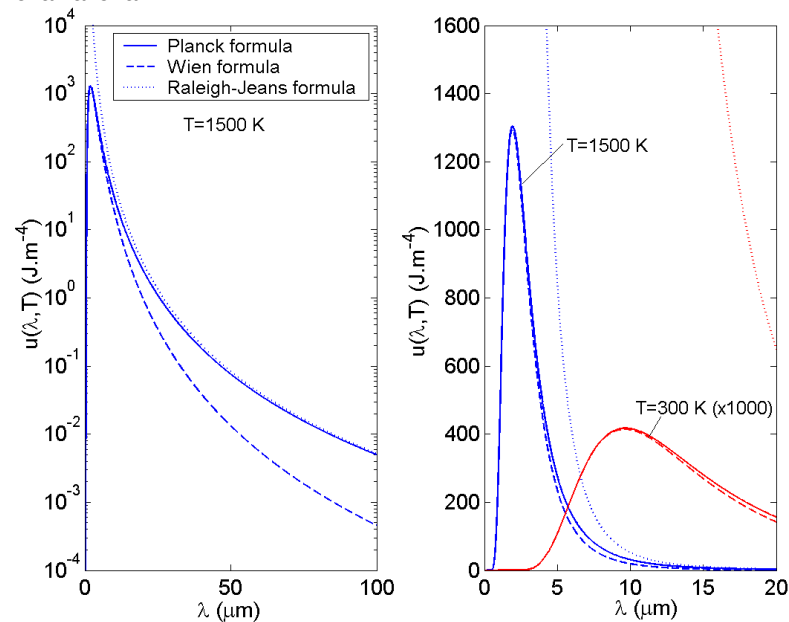
**Limity Planckova zákona:**  $\frac{hc}{\lambda k_B T} \gg 1$  vyjde **Wienův vzorec**

$\frac{hc}{\lambda k_B T} \ll 1$  vyjde **Rayleighův-Jeansův zákon**

Elektromagnetické vlnění existuje v nespojitých energetických kvantech o energii

$$E = hf = \hbar\omega, \quad \hbar = \frac{h}{2\pi} \approx 1.054 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s} \approx 6.582 \cdot 10^{-16} \text{ eV}\cdot\text{s} \quad (\text{II.5})$$

**Srovnání spektrálních hustot** podle Wienova zákona, Rayleighova-Jeansova zákona a Planckova zákona:



**Vnější fotoelektrický jev**

Poprvé pozorován H. Hertzem v roce 1887: čisté kovové povrchy emitují nabitě částice, jsou-li ozářeny UV světlem. (Vnější = *elektrony opouští materiál*; vnitřní: *fotovodivost*.)

W. Hallwachs (1888): tyto náboje jsou záporné.

J.J. Thomson (1899): kovové povrchy emitují **elektrony**.

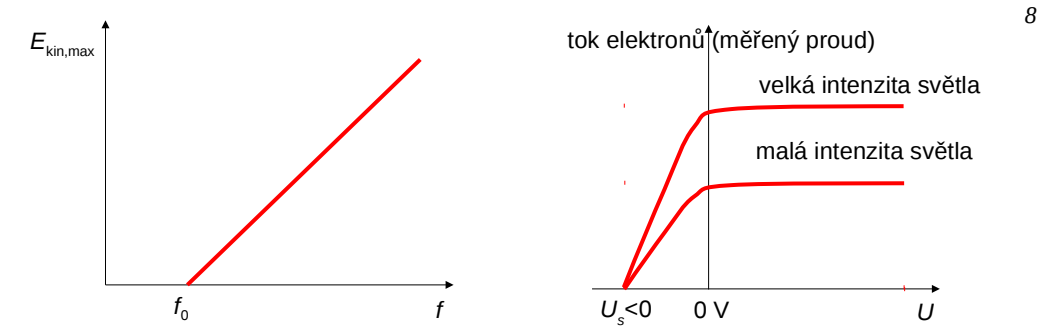
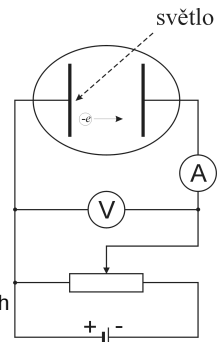
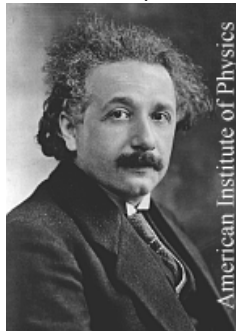
P. Lennard (1902): maximální kinetická energie emitovaných elektronů nezávisí na intenzitě světla, zvětšuje se s frekvencí světla. Tok emitovaných elektronů je úměrný intenzitě světla.

Měření maximální kinetické energie elektronů:

$$E_{\text{kin, max}} = eU_s \quad (\text{II.6})$$

Polarita napětí  $U$  proti toku emitovaných elektronů → určení prahové energie.

Albert Einstein (1877-1955)



A. Einstein – vysvětlení 1905, N.P. 1921:

$$hf = \phi + E_{\text{kin, max}}$$

$$E_{\text{kin, max}} = hf - \phi \quad (\text{II.7})$$

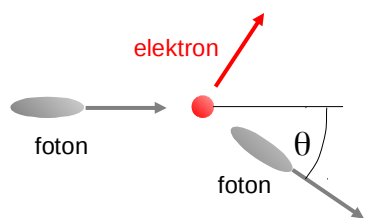
kde  $\phi$  je **výstupní práce elektronu** v kovu.

Světelné kvantum (**foton**) se absorbuje v kovu. Jeho energie se spotřebuje na výstupní práci a urychlení elektronu.

A.H. Compton (1922) – měření rtg spekter v závislosti na úhlu rozptylu záření v uhlíkové destičce  
→ ukázal, že fotony se chovají jako částice s hybností

$$p = \frac{hf}{c}$$

Fotony rtg záření se rozptylují na volných elektronech – úhel rozptylu  $\theta$ . Tento rozptyl nelze vysvětlit klasickou elektrodynamikou.



Rozptylem fotonu na elektronu se část energie fotonu přemění na kinetickou energii elektronu (zpětný ráz), celková hybnost a energie soustavy se zachovávají:

$$hf^{(1)} = hf^{(2)} + \Delta E_{\text{kin,el}} \quad (\text{II.8})$$

$$p_{\text{fot}}^{(1)} = p_{\text{fot}}^{(2)} + \Delta p_{\text{el}}$$

Odtud: 
$$\Delta\lambda(\theta) = \lambda^{(2)} - \lambda^{(1)} = \frac{h}{mc}(1 - \cos\theta) \quad (\text{II.9})$$

Comptonova vlnová délka  $\frac{h}{mc} \approx 0.00234 \text{ nm} = 2.34 \text{ pm}$

Klidová hmotnost elektronu:  
 $m = 9.1 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$

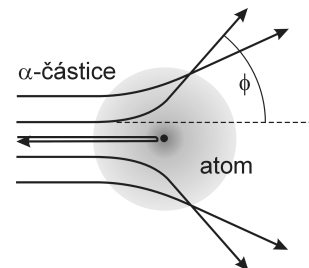
Šum v tvrdém rtg, gama spektroskopie, ...

## II.2. Bohrov model atomu

Základní experimenty:

- **Objev elektrolýzy** (M. Faraday – 1833) – hmotnost vyloučené látky na elektrodě je přímo úměrná přenesenému náboji a nepřímo úměrná mocnosti vylučované látky.
- **Objev elektronu** a změření jeho specifického náboje  $e/m$  (J.J. Thomson – 1897) – elektrický proud se přenáší v kvantech (studoval katodové paprsky).
- **Přesné měření elektrického náboje  $e$**  (R. Millikan – 1909).
- **Objev atomového jádra** (E. Rutherford, H. Geiger, E. Marsden – 1913) rozptylem  $\alpha$ -částic ( $\text{He}^{2+}$ ,  $Z = N = 2$ ) na tenké kovové folii.

Rutherfordův rozptyl  $\alpha$ -částic na atomových jádrech:



Ernest Rutherford  
(1871–1937)

## Rutherfordův rozptyl

11

Mezi kladně nabitou  $\alpha$ -částicí a kladně nabitým atomovým jádrem se  $Z$  protony působí odpudivá elektrostatičká síla. Při rozptylu se zachovává mechanická energie a celková hybnost soustavy.

Tok rozptýlených částic závisí na úhlu rozptylu  $\varphi$  jako

$$I(\varphi) = \text{const} \cdot Z \cdot \left( \sin \frac{\varphi}{2} \right)^{-4} \quad (\text{II.10})$$

Velikost jádra lze odhadnout z minimální vzdálenosti mezi  $\alpha$ -částicí a jádrem, kterou částice dosáhne při  $\varphi = \pi$ , vyjde řádově  $10^{-15} \text{ m}$ .

V době objevu nebylo jasné:

- co drží protony v jádře a překonává odpudivé elektrostatičké síly mezi protony,
- proč je hmotnost atomu větší než hmotnost  $Z$  protonů,
- proč se elektrony pohybují po stabilních drahách kolem jádra a nevyzařují při tomto pohybu elektromagnetické vlnění.

Problém (i) byl vyřešen mnohem později objevem silné interakce.

Problém (ii) byl vyřešen objevem neutronu (J. Chadwick – 1921).

Problém (iii) byl vyřešen v rámci Bohrova modelu atomu (N. Bohr – 1913).

## Bohrův model atomu (1913)

Niels Bohr (1885–1962)<sup>12</sup>

### Postuláty:

- elektrony se pohybují po kruhových drahách kolem jádra,
- kruhové dráhy jsou stabilní,
- přechází-li elektron z jedné kruhové dráhy na jinou, tak emituje nebo absorbuje foton s frekvencí  $f$

$$E_i - E_f = \pm hf \quad (\text{II.11})$$

- poloměry stabilních kruhových drah plynou z kvantovací podmínky

$$m v r_n = n \hbar, \quad n = 1, 2, 3, \dots, \quad \hbar = h/2\pi \quad (\text{II.12})$$

Pohybová rovnice elektronu na stabilní dráze kolem protonu (atom vodíku) – rovnováha sil:

$$\frac{m v^2}{r} = \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 r^2} \quad (\text{II.13})$$

Z (II.12) a (II.13) plyne pro **poloměry kruhových drah**:

$$r_n = 4\pi \epsilon_0 \frac{\hbar^2}{m e^2} \cdot n^2 = a_0 n^2 \quad (\text{II.14})$$

kde **Bohrův poloměr** je  $a_0 \approx 0.0529 \text{ nm} \approx 0.5 \text{ \AA}$

Energie elektronu na  $n$ -té dráze (orbitě):

$$E_n = E_{\text{kin},n} + E_{\text{pot},n} = -\frac{me^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2\hbar^2} \cdot \frac{1}{n^2} \quad (II.15)$$

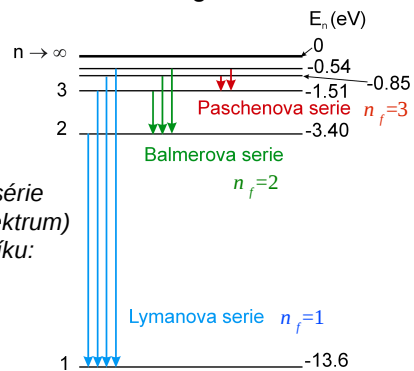
$$E_n = -R \frac{1}{n^2}, \quad R \approx 13.6 \text{ eV}$$

$R$  je **Rydbergova konstanta**,  $n$  je **kvantové číslo**,  $E_n$  jsou **ionizační energie orbitů**.

Energie emitovaných fotonů:

$$hf = R \left( \frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) \quad (II.16)$$

*Spektrální série  
(čarové spektrum)  
atomu vodíku:*



**Princip korespondence:**

Pro klasické objekty musí kvantově-mechanické výsledky souhlasit s klasickou mechanikou.

V případě atomu vodíku musí pro  $n \rightarrow \infty$  vyjít klasický výsledek.

**Moseleyho zákon**

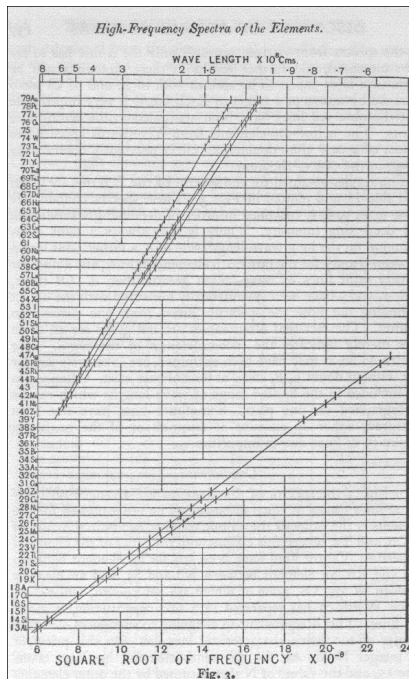
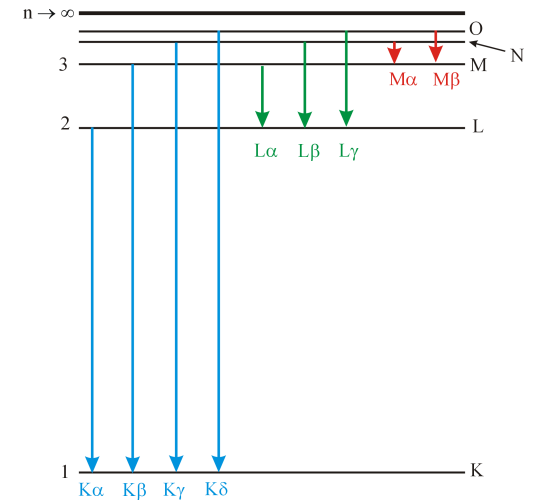
Zanedbáme-li jemnou strukturu, je ionizační energie slupky (II.15)

$$E_n = -R \frac{Z^2}{n^2}$$

Dopadem elektronu s kinetickou energií větší než je ionizační energie slupky se tato slupka ionizuje a na prázdné místo přejde elektron z vyšší slupky. Vyzáří se foton rtg záření. Energie vzniklé spektrální čáry je lineární funkcí  $Z^2$ .



H.G.J. Moseley (1887–1915)



$$\sqrt{E} \propto \sqrt{\omega} \propto Z$$

1914 – objev charakteristického rtg záření (H. G. J. Moseley, Phil. Mag., 1914, p. 703)  
– první experimentální potvrzení Bohrova modelu atomu

Wolfram:  $Z = 74$

Měď:  $Z = 29$

Skutečnost: „stínění“ ostatními elektrony; stínící konstanta  $k$  (pro K  $\alpha$  čáru je  $k=1$ ):

$$E_n = -R \frac{(Z-k)^2}{n^2}$$

**II.3. De Broglieho vlny**

Louis Victor de Broglie (1892–1987)<sup>16</sup>

Doposud jsme studovali **částicovou podstatu hmoty**.

Experimentálně se ukázalo, že některé vlastnosti částic lze popsat pomocí jejich **vlnové povahy** (difrakce elektronů – C.J. Davisson a L.H. Germer, 1927).

Bohrova atomární teorie měla řadu nedostatků:

- neumožnila předpovědět intenzitu spektrálních čar,
- selhávala u atomů s více elektrony.



Nová mechanika byla založena na myšlence **částicově-vlnového dualismu** (L.V. de Broglie – 1923). Předpokládala částicové a současně vlnové vlastnosti všech částic, podobně jako u fotonů.

**Vlnová délka de Broglieho vln** spojených s pohybujícím se objektem je spjata s jeho hybností

$$\lambda = \frac{h}{p} \Rightarrow p = \frac{h}{\lambda} = \hbar k \quad (II.17)$$

a frekvence těchto vln je

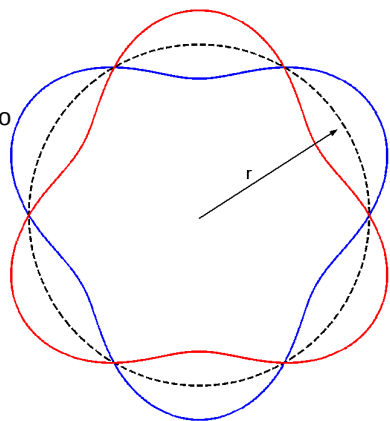
$$f = \frac{E}{h}, \quad \omega = \frac{E}{\hbar} \quad (II.18)$$

De Broglieho teorie umožnila vyložit kvantování v Bohrově modelu atomu.

Délka orbity (=obvod dráhy) je rovna celistvému násobku vlnových délek de Broglieho vlny elektronu:

$$n\lambda = 2\pi r \Rightarrow mvr = n\hbar \quad (\text{II.19})$$

Příklad de Broglieho vlny pro  $n = 3$



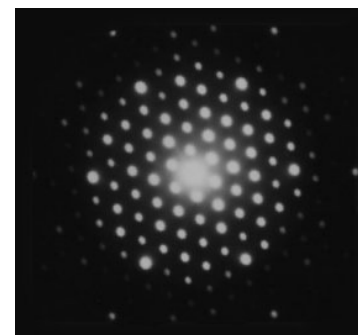
### Davissonův–Germerův experiment – difrakce elektronů na krystalové mřížce (1927)

Elektrony jsou urychleny napětím  $V$ , jejich vlnová délka je

$$\frac{1}{2}mv^2 = eV \Rightarrow \lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} = \frac{h}{\sqrt{2eVm}} \quad (\text{II.20})$$

V původním experimentu se použilo  $V = 54$  V, tedy  $\lambda = 1.67$  Å. Tyto elektrony difraktují na krystalové mřížce niklu, difrakční podmínka je:

$$2d \sin \vartheta = n\lambda \quad (\text{II.21})$$



### Vlnová klubka

Pohybující se **lokalizovaná částice** nemůže být popsána postupnou monochromatickou vlnou. Lokalizaci získáme superpozicí mnoha postupných vln s různými frekvencemi

Monochromatická postupná vlna:

$$\Psi(x, t) = A e^{-i(\omega t - kx)} \quad (\text{II.22})$$

Vlnové klubko:

$$\Psi(x, t) = \int_{-\infty}^{\infty} dk A(k) e^{-i(\omega(k)t - kx)} \quad (\text{II.23})$$

Disperze:  $\omega = \omega(k)$

Fázová rychlost:

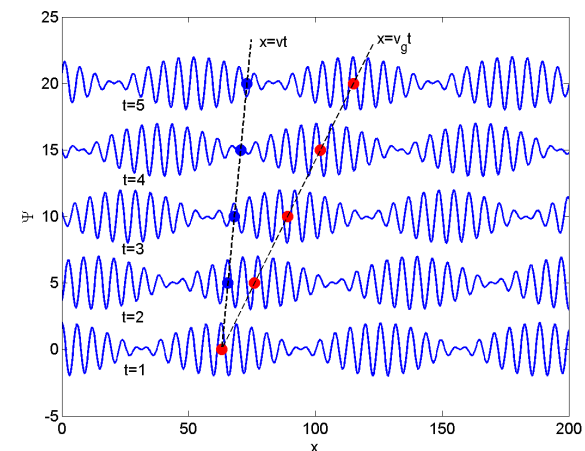
$$v(k_0) = \frac{\omega(k_0)}{k_0}$$

Grupová rychlost:

$$v_g(k_0) = \left. \frac{d\omega(k)}{dk} \right|_{k=k_0} \quad (\text{II.24})$$

Superpozice dvou monochromatických postupných vln s týmiž amplitudami, s vlnovými vektory  $k_1=1$ ,  $k_2=1.1$  a fázovými rychlostmi  $v_1=2$  a  $v_2=3$  (v libovolných jednotkách). Výsledné vlnové klubko má **fázovou a grupovou rychlost**

$$v \approx \frac{v_1 + v_2}{2} = 2.5, \quad v_g = v + k \frac{dv}{dk} \approx \frac{v_1 + v_2}{2} + \frac{k_1 + k_2}{2} \frac{v_2 - v_1}{k_2 - k_1} = 13$$



Fáze se posouvá rychlostí  $V$ , maximum amplitudy klubka se posouvá rychlostí  $V_g$ .