Úloha I.S ... hledáme kvanta

10 bodů; (chybí statistiky)

Najděte si hodnotu Rydbergovy konstanty a určete, které spektrální čáry vodíku náleží do viditelného spektra. Tyto čáry jsou jediné, které mohl Rydberg k objevení svého vztahu použít, protože UV ani IR spektra ještě nebylo možné měřit. Jakou mají barvu a kterým přechodům v Bohrově modelu odpovídají? (3 b)

Spočítejte si svoji de Broglieho vlnovou délku. Jaká je tato hodnota ve srovnání s velikostí atomu, případně atomového jádra? (3 b)

Máme kyvetu s 10 ml *roztoku fluoresceinu ve vodě, do které svítíme argonovým laserem o vlnové délce* 488 nm *a výkonu* 10 W*. Zároveň molekula fluoresceinu fluorescenčně vyzařuje na vlnové délce* 521 nm *s kvantovým výtěžkem (podíl absorbovaných fotonů, které se vyzáří zpět)* 95 %*. Pokud je počáteční teplota kyvety* 20 °C*, za jak dlouho se její obsah začne vařit? Předpokládejte, že kyveta je dokonale tepelně izolovaná, že paprsek se v ní plně absorbuje a že množství fluoresceinu je zanedbatelné z hlediska tepelné kapacity.* (4 b) *Dárek od Mikuláše.*

Pokud nahlédneme do vhodných tabulek (nebo do hlubin internetu, na tom nesejde), najdeme minimálně dvě různé „Rydbergovy“ konstanty. Jedna, značená nejčastěji R_∞, je skutečně fundamentální konstanta o hodnotě $10\,973731\mathrm{m}^{-1}$. Tato hodnota by ale platila jen v případě, kdy bychom měli skutečně nehybné jádro neovlivňované pohybem elektronu. V reálném atomu vodíku jej samozřejmě trochu ovlivňuje, podobně jako Měsíc a Země obíhají kolem společného těžiště. To ale lze analyticky zahrnout (podobně jako u pohybu vesmírných těles zavedeme redukovanou hmotnost) a získáme Rydbergovu konstantu pro vodík R_H. Její hodnota je ale velmi podobná, $1{,}09678 \cdot 10^7\,\mathrm{m}^{-1}$. Například pro deuterium už by ale byla jiná. Vzhledem k tomu, že se hodnoty liší na čtvrté platné číslici, je v našem příkladu jedno, kterou použijeme.

Začneme tím, že se podíváme na přechody ze základního stavu, tedy pro $n_1 = 1$ v Rydbergově vzorci. Pokud zvolíme $n_2 = 2$, pak dosazením získáme hodnotu vlnové délky asi 122 nm, což už je tvrdé ultrafialové záření (nazývané také vakuové UV, protože ve vzduchu je silně absorbováno, takže pro práci s ním potřebujeme vakuovou aparaturu). Přechody na vyšší hladiny budou mít ještě větší energii, takže jejich vlnové délky nemá smysl počítat, protože budou od viditelného světla ještě vzdálenější.

Pokud budeme přecházet z prvního excitovaného stavu vodíku do toho nejbližšího vyššího ($n_1 = 2, n_2 = 3$), dostaneme vlnovou délku 656 nm, tedy už ve viditelné části spektra. Konkrétně je v červené oblasti, blízko přechodu do oranžové. Zkusme ještě ostatní možné hodnoty n_2. Pro $n_2 = 4$ máme vlnovou délku asi 486 nm a odpovídající čára má barvu, kterou lze asi nejlépe označit jako azurovou. Přechod na $n_2 = 5$ odpovídá vlnové délce 434 nm (všimněte si, jak se nám spektrální čáry zahušťují!) a čára má modrou barvu. Další s $n_2 = 6$ má 410 nm a je fialová. Následující čára má vlnovou délku 397 nm, což spadá již mimo oblast tradičně vnímanou jako viditelné světlo, která sahá přibližně do 400 nm. Ve skutečnosti je toto rozdělení na viditelné a UV světlo neostré, často se udává jako hraniční hodnota i 390 nm či 380 nm, což by nám přidalo další 1 až 3 čáry, ale faktem zůstává, že v reálném světě se zkombinuje klesající citlivost oka na vlnové délky blízké UV s tím, že intenzita vyzařování těchto vyšších excitací klesá aťv praxi je již čára na 410 nm téměř neznatelná.

Pokud uvažujeme přechody z $n_1 = 3$ na vyšší hladiny, tak pro nejbližší vyšší hladinu $n_2 = 4$ máme vlnovou délku 1875 nm, což je již v infračervené oblasti. I když budeme uvažovat libovolně vysoké hladiny, tak v limitě pro $n_2 \to \infty$ jsme na vlnové délce 821 nm, která je stále v infračervené oblasti. A i pro excitace z vyšších hodnot n_1 se z infračervené oblasti nedostaneme.

Tedy pro přehlednost ještě shrneme výsledky do tabulky, spolu se značením těchto čar používaným v astronomii.

Čára	Přechod	Vlnová délka	Barva
H_α	$2 \to 3$	656 nm	Červená
H_β	$2 \to 4$	486 nm	Azurová
H_γ	$2 \to 5$	434 nm	Modrá
H_δ	$2 \to 6$	410 nm	Fialová

Jistě jste si všimli, že spektrální čáry pro excitaci z konkrétní hladiny n_1 spadají do nějaké jedné oblasti elektromagnetického spektra. Mluvíme o takzvaných sériích spektrálních čar, které jsou většinou pojmenované po člověku, který je objevil. Výjimkou je právě série pro $n_1 = 2$, jejíž začátek je ve viditelném spektru, která se nazývá Balmerova. Toho jsme ostatně zmiňovali i v seriálu.

Pro $n_1 = 1$ mluvíme o sérii Lymanově, která je celá v ultrafialové oblasti spektra. Pro čáry s excitacemi z $n_1 = 3$ mluvíme o Paschenově sérii, která je naopak v infračervené oblasti. Tyto dvě série byly pozorovány mezi roky 1906 a 1914, takže to docela zapadá do historické linky popsané v seriálu. Další 2 série (Brackettova, Pfundova) byly pozorovány v letech 1922 a 1924. Další série byla experimentálně pozorovaná až v roce 1953, tedy asi o třicet let později. Vědce také dlouho mátly spektrální čáry He^+ ve spektrech hvězd. Ty vychází tak, že polovina čar ve viditelném spektru se překrývá s těmi vodíkovými, zatímco druhá polovina vychází přesně mezi ně. Dlouho byly považované za „poločíselné“ čáry vodíky, než je Niels Bohr správně přiřadil iontu He^+.

Zároveň je vhodné zmínit, že každá ze sérií obsahuje nekonečně mnoho čar, které zahrnují excitace na všechny vyšší elektronové hladiny až do limity pro $n_2 = \infty$, která odpovídá úplnému odtržení elektronu od atomu. Takže vlastně máme štěstí, že nám spektrální čáry Balmerovy série utečou do UV oblasti, jinak by toto vzorové řešení mělo nekonečnou délku.

Před hledáním své de Broglieho vlnové délky si musíme uvědomit, že úloha je (naschvál) zadaná neúplně, de Broglieho vlnová délka je totiž závislá na naší hybnosti. My si tedy zvolíme rychlost chůze, tedy 5 km/h, a hmotnost 60 kg. To nám dá hybnost ze vzorce $p = mv$ asi 80 kg·m/s (nebojme se hodně zaokrouhlovat, stejně nám jde spíše o řádový odhad). Nyní musíme dosadit do vzorce ze seriálu $\lambda = h/p$. Hodnota Planckovy konstanty je přibližně $6{,}6 \cdot 10^{-34}\,\mathrm{kg{\cdot}m^2/s}$, což dává de Broglieho vlnovou délku okolo $8 \cdot 10^{-36}$ m. To je úplně zanedbatelná hodnota oproti velikosti atomu $\sim 10^{-10}$ m i velikosti atomového jádra $\sim 10^{-15}$ m. Dokonce je to méně než Planckova vzdálenost $1{,}6 \cdot 10^{-35}$ m, což je v moderní teoretické fyzice považováno za nejmenší vzdálenost, která má smysl z hlediska fyzikálních zákonů.

Co to ale znamená? Když se podíváme na klasickou optiku, tak vlnové vlastnosti světla se projevují (jako difrakce nebo interference) na škálách srovnatelných s vlnovou délkou (velikost mřížky, tloušťka filmu). Takže pokud se pohybujeme na našich makroskopických škálách, vlnové charaktery se „desynchronizují“ a žádnou interferenci nepozorujeme. To se odborně nazývá dekoherence. Kvůli tomu se v každodenním životě kvantové jevy neprojeví, podobně jako světlo žárovky na jemném sítku neinterferuje. Tímto způsobem Planckova konstanta h určuje škálu, na které se projeví kvantové efekty. Pokud by byla její hodnota řádově $1\,\mathrm{J{\cdot}s}$, náš život by byl kvantový.

Nakonec je nutné zmínit, že podobně jako hybnost, tak i de Broglieho vlnová délka závisí na volbě vztažného systému. To ale nebrání tomu formulovat kvantovou teorii tak, aby byla na volbě vztažného systému nezávislá.

K řešení úlohy s fluoresceinem je vhodné si nejdříve uvědomit, co se vlastně v kyvetě děje. Světlo laseru je absorbováno a každý foton záření excituje jednu molekulu fluoresceinu do nějakého vyššího excitovaného stavu. Excitované stavy molekuly si můžeme představit pomocí jednoduchého modelu. Elektrony se v atomech molekuly nemohou pohybovat libovolně, ale mají své povolené dráhy podobné jako orbity Bohrova modelu. Tyto dráhy nejsou okolo jádra jediného atomu, místo toho elektrony obíhají celou molekulu. Excitovaný stav pak je, když nějaký elektron vyskočí do nějaké vyšší orbity (později si ukážeme, že to vlastně není až tak hloupá představa). Odtud se pak postupně „propadá“ do druhého nejnižšího stavu. Přebytečnou energii v tomto případě nevyzáří jako foton, ale předává ji během vzájemných srážek okolním molekulám vody ve formě kinetické energie (my makroskopičtí tuto kinetickou energii nazýváme teplem). Samozřejmě by tato molekula mohla vyzářit i foton, ale předávání energie okolním molekulám v tomto případě probíhá mnohem rychleji, takže z praktického hlediska můžeme vyzáření fotonu zanedbat. Z druhého nejnižšího stavu pak již molekula přechází do nejnižšího (základního) stavu. To v zásadě může udělat dvěma způsoby: buď do základního stavu seskočí a vyzáří přitom jeden foton o vlnové délce $521\,\mathrm{nm}$, což nastane v $95\,\%$ případů. V těch ostatních pokračuje v předávání energie okolním molekulám vody, takže se nevyzáří nic (mluvíme o nezářivém přechodu).

Když už jsme si vyjasnili fyziku problému (i když zjednodušeně, nerozlišujeme stavy molekuly způsobené vibrací jader od těch způsobených pohybem elektronů), můžeme si spočítat, jak velká část výkonu laseru se skutečně použije. Je jasné, že v těch $5\,\%$ případů, kdy se foton absorbuje a nevyzáří žádný zpět, se veškerá energie laseru spotřebuje na ohřev roztoku. V druhém případě si podíl energie, která způsobuje ohřev, musíme spočítat. „Účinnost“ fluorescenčního ohřevu bude daná jako

$$\eta_{\mathrm{Fl}} = \frac{E_{\mathrm{La}} - E_{\mathrm{Fl}}}{E_{\mathrm{La}}}\,,$$

kde jsme energii fotonu přicházejícího z laseru označili E_{La} a fotonu vyzářeného fluorescencí jako E_{Fl}. Dosadíme-li energii fotonu $h\nu = hc/\lambda$ a provedeme-li pár úprav, konstanty se pokrátí a získáme vztah

$$\eta_{\mathrm{Fl}} = 1 - \frac{\lambda_{\mathrm{La}}}{\lambda_{\mathrm{Fl}}}\,.$$

Z toho pak získáme celkovou účinnost

$$\eta = 0{,}05 + 0{,}95\,\eta_{\mathrm{Fl}}\,.$$

Dosazením pak zjistíme, že tato účinnost je asi $11\,\%$.

Nyní, když známe účinnost, již můžeme snadno spočítat dobu ohřívání

$$t = \frac{mc_{\mathrm{H2O}}\Delta T}{\eta P}\,.$$

Dosazením do předchozího vztahu získáme výsledek něco málo přes 3000 s, tedy asi 50 min.

Mikuláš Matoušek
`mikulas@fykos.cz`

Fyzikální korespondenční seminář je organizován studenty MFF UK. Je zastřešen Oddělením propagace a mediální komunikace MFF UK a podporován Ústavem teoretické fyziky MFF UK, jeho zaměstnanci a Jednotou českých matematiků a fyziků. Realizace projektu byla podpořena Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy.