

Úloha II.S . . . počítáme kvanta

10 bodů; (chybí statistiky)

1. Najděte si molekulu betakarotenu a zkuste spočítat, jakou by měla mít barvu, respektive na jaké vlnové délce absorbuje. Použijte jednoduchý model nekonečné potenciálové jámy, ve které jsou „uvězněny“ π elektrony z dvojných vazeb, tedy za každou dvojnou vazbu dva elektrony. Absorpce pak odpovídá takovému přechodu, že elektron přeskočí z nejvyšší obsazené hladiny na první neobsazenou. Srovnajte s experimentální hodnotou. Proč hodnota z našeho modelu nevychází tak, jak bychom chtěli? (5b)
2. Zkusme zlepšit náš model. Při studiu některých látek, především kovů či polovodičů, zavádíme efektivní hmotnost elektronu. Místo toho, abychom složitě popisovali prostředí, ve kterém se elektrony pohybují, se tváříme, že elektrony jsou lehčí nebo těžší než ve skutečnosti. Jakou by musely mít hmotnost, aby nám vyšla správná experimentální hodnota? Uveďte ji v násobcích hmotnosti elektronu. (2b)
3. Pokud vyrobíme mikroskopické kuličky (nanočástice) selenidu kademnatého (CdSe) o velikosti 2,34 nm. Rozzáří se po ozáření UV světlem jasně zelenou barvou na vlnové délce 536 nm. Když je zvětšíme na velikost 2,52 nm, posune se vlnová délka vyzařovaného světla do žluté oblasti s vlnovou délkou 570 nm. Jakou velikost kuliček bychom potřebovali, aby vyzařovaly oranžově na vlnové délce 590 nm? (3b)

Nápověda CdSe je polovodič, má tedy plně obsazený elektronový pás, pak (úzký!) zakázaný pás a nakonec prázdný vodivostní pás. Tedy musíme uvažovat, že vyzařovaný foton odpovídá přeskoku z vodivostního pásu, kde jsou zase stavy známé z nekonečné potenciálové jámy, do obsazeného pásu. Všechny energie vyzařovaných fotonů tedy budou posunuty o neznámou konstantní hodnotu odpovídající šířce zakázaného pásu.

Bonus Nakonec pro ty, které by mrzelo, kdyby si nezaintegrovali – 1s orbital atomu kvůli má sféricky symetrickou vlnovou funkci s radiálním průběhem $\psi(r) = \frac{e^{-r/a_0}}{\sqrt{\pi a_0^3}}$, kde $a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{me^2}$ je

Bohrův poloměr. Protože orbitaly jakožto funkce tří prostorových proměnných by se nám špatně vykreslovaly, raději zobrazujeme oblast, ve které se bude elektron s velkou pravděpodobností vyskytovat. Jaký je poloměr sféry centrované na jádře, ve které se elektron bude vyskytovat s pravděpodobností 95 %? (+2b) *Předčasná Mikulášská nadílka.*

Pokud se podíváme na vzorec pro energii hladin v nekonečné potenciálové jámě, jediné parametry, které nejsou fundamentální konstanty, jsou hmotnost částice a šířka jámy. Protože pracujeme s elektrony, máme hmotnost částice danou a stačí určit velikost jámy. Vzhledem k tomu, že v uhlovodících nejsou vazby v jedné linii, ale „cikcak“, nabízí se otázka, jak máme vzdálenost vlastně počítat a jestli i elektrony běhají rovně nebo cikcak. Protože ale máme už tak hrubou aproximaci, nemusíme si tolik lámat hlavu s přesností. (Napadla mě formulace „přesnost na milimetry“, ale ta v tomto kontextu není ideální.) Proto jako první nástřel vezmeme průměrnou délku vazby v betakarotenu, tedy 140 pm, a vynásobíme jí počtem vazeb. Těch je 21, 11 dvojných a 10 jednoduchých mezi nimi. (Kvůli konjugaci ale takto rozdělit úplně nejdou, což tu právě počítáme!) Tím nám vyjde délka jámy 2,94 nm. Pokud tedy dosadíme tyto hodnoty do vzorce pro energii hladin, dostaneme $E_n = n^2 \cdot (6,97 \cdot 10^{-20} \text{ J})$. Máme 11 dvojných vazeb, což odpovídá 22 elektronům. Tím pádem v základním stavu budou hladiny až po $n = 11$ obsazené 2 elektrony. Nejnižší excitovaný stav dostaneme, když excitujeme jeden elektron z hladiny $n = 11$ na hladinu $n = 12$. Absorbovaná energie pak je $\Delta E = (12^2 - 11^2) \cdot (6,97 \cdot 10^{-21} \text{ J}) = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$, což je energie fotonu o vlnové délce přibližně 1 240 nm. Tato vlnová délka leží v blízké infračervené oblasti a je na hony vzdálená skutečné vlnové délce okolo 450 nm. (To je hodnota maxima absorpce, ale jinak betakaroten absorbuje na celém intervalu od cca.

500 nm (zelená) až po fialovou oblast. Proto nám „nechá“ jen žluté a červené světlo, čímž pádem se nám betakaroten zdá oranžový.) Pokud bychom uvažovali variantu, že elektrony běhají „rovně“, můžeme ji aproximovat využitím toho, že úhel mezi sousedními vazbami je 120° , pak délku karotenu vynásobíme $\sqrt{3}/2$, což je poměr délky dvou stran šestiúhelníku a odpovídající „tětivy“. Vyjde nám, že vlnová délka je $3/4$ té původní, tedy přibližně 930 nm, což je sice o něco lepší, ale stále to není ani ve viditelném spektru.

Proč tomu tak je? Přeci jen je naše aproximace dosti hrubá. Jednak elektrony v betakarotenu nejsou úplně volné, ale působí na ně elektrostatický potenciál jader, byť je stíněn ostatními elektrony v nižších slupkách. Jednak pak úplně ignorujeme elektrostatické odpuzování mezi jednotlivými elektrony, které má podobný, ne-li větší vliv na konečný výsledek. Důkazem toho je, že stav, který odpovídá absorpci na 450 nm, je až druhý excitovaný, protože přechod na první excitovaný stav je takzvaně zakázaný a téměř neprobíhá. (Mluvíme také o temném stavu.) Podíváme-li se pak na charakter vlnové funkce těchto stavů, zjišťujeme, že stav, který odpovídá absorpci, opravdu vypadá tak, že jeden elektron se excituje o jednu hladinu (orbital) výš, ale zároveň má zmíněn temný stav komplikovanou elektronickou strukturu s vlnovou funkcí, jež je součtem mnoha různých excitovaných stavů. V realitě tedy sice je absorpce fotonu spojená s excitací až do druhého excitovaného stavu, ovšem charakter této excitace odpovídá tomu, co jsme počítali – tedy nejnižší excitaci v našem modelu potenciálové jámy. Ukazuje nám to, že reálné molekuly jsou často mnohem komplikovanější než naše modely.

Pokud tedy chceme vylepšit svůj model, musíme „sáhnout“ na hmotnost elektronu. Pohledem na vzorec pro energii nekonečné potenciálové jámy zjistíme, že energie přechodu je nepřímo úměrná hmotnosti, díky čemuž platí přímá úměra mezi vlnovou délkou přechodu a hmotností částice. Jednoduchou trojčlenkou tedy můžeme najít vztah pro efektivní hmotnost m^* elektronu

$$\frac{m^*}{m_e} = \frac{\lambda_{\text{Experiment}}}{\lambda_{\text{Výpočet}}}.$$

Dosazením zjistíme, že hledaná efektivní hmotnost m^* je rovna asi $0,5m_e$. Může se zdát absurdní, že by elektron interakcemi „ztratil“ přes půlku svojí hmotnosti, ale v pevných látkách (kovech a polovodičích) se efektivní hmotnosti vodivostních elektronů skutečně pohybují od zlomku až po několiknásobek původní hmotnosti.

Z předchozího výpočtu vidíme, že zkoušet z jednoduchého modelu počítat přesné hodnoty spektrálních čar je trochu pošetilé, ale zde pro kvantové tečky můžeme využít toho, že máme zadané hodnoty pro 2 různé velikosti. Když se znovu podíváme na vzorec pro energie hladin, vidíme, že energie je nepřímo úměrná druhé mocnině délky jámy. Toto škálování s velikostí se nám přeneso i do 3D jámy, přestože řešení vypadá trochu jinak. Když budeme předpokládat, že délka jámy odpovídá průměru nanočástice, můžeme rovnou napsat závislost energie přechodu na průměru d nanočástice

$$E = \frac{hc}{\lambda} = a + \frac{b}{d^2}, \quad (1)$$

kde jsme si zavedli dva neznámé parametry a a b . Tento tvar má fyzikální smysl. Parametr a odpovídá velikosti zakázaného pásu, který je dán materiálem nanočástice, a do b jsme schovali všechny parametry svého modelu nekonečné potenciálové jámy (kromě závislosti na velikosti nanočástice).

Pokud nyní do této rovnice dosadíme průměry a vlnové délky obou zadaných nanočástic, dostaneme soustavu dvou rovnic pro neznámé koeficienty a a b

$$\begin{aligned}\frac{hc}{\lambda_1} &= a + \frac{b}{d_1^2} \\ \frac{hc}{\lambda_2} &= a + \frac{b}{d_2^2}.\end{aligned}$$

Odečtením těchto rovnic od sebe, můžeme vyjádřit b

$$b = \frac{\frac{hc}{\lambda_1} - \frac{hc}{\lambda_2}}{\frac{1}{d_1^2} - \frac{1}{d_2^2}}.$$

To pak můžeme dosadit do první rovnice a získat a

$$a = \frac{hc}{\lambda_1} - \frac{\frac{hc}{\lambda_1} - \frac{hc}{\lambda_2}}{1 - \frac{d_1^2}{d_2^2}} = \frac{\frac{hc}{\lambda_2} - \frac{d_1^2}{d_2^2} \frac{hc}{\lambda_1}}{1 - \frac{d_1^2}{d_2^2}}.$$

Dosazením hodnot ze zadání získáme hodnoty parametrů $a = 1,31 \text{ eV}$, $b = 5,48 \text{ eV/nm}^2$. Pokud nyní vyjádříme průměr kuličky ze svého původního vztahu (1)

$$d_3 = \sqrt{\frac{b}{\frac{hc}{\lambda_3}} - a},$$

dosazením najdeme hledaný průměr $d_3 = 2,63 \text{ nm}$. Za povšimnutí také stojí, že hodnota a skutečně zhruba odpovídá velikosti zakázaného pásu CdSe, která je $1,74 \text{ eV}$.

Bonus

Řešení bonusu je vlastně velice přímočaré, ačkoliv vyžaduje velmi pokročilou matematiku. Budeme integrovat hustotu pravděpodobnosti přes poloměr koule ve sférických souřadnicích. Protože máme sférickou symetrii, stačí nám integrovat přes radiální souřadnici, pokud přidáme faktor odpovídající povrchu koule o daném poloměru. Pravděpodobnost výskytu elektronu v kouli o poloměru R bude tedy

$$\begin{aligned}P &= \int_0^R \rho(r) 4\pi r^2 dr = \int_0^R |\psi(r)|^2 4\pi r^2 dr = \\ &= \int_0^R \frac{4}{a_0^3} r^2 e^{-2r/a_0} dr = \\ &= 1 - \left(\frac{2R^2}{a_0^2} + \frac{2R}{a_0} + 1 \right) e^{-2R/a_0},\end{aligned}$$

kde jsme k vyčíslení integrálu využili dvakrát integraci per partes. Pokud nyní tuto pravděpodobnost postavíme rovnou 0,95, jak vyžaduje zadání, dostaneme rovnici pro neznámý poloměr $x = R/a_0$

$$1 - (2x^2 + 2x + 1)e^{-2x} = 0,95.$$

Tuto rovnici musíme řešit numericky a zjistíme, že hledaný poloměr je přibližně $3,15a_0$, tedy 167 pm. To je o něco větší vzdálenost, než je běžná délka kovalentních vazeb, ve kterých figurují atomy vodíku, ale menší, než je délka vodíkových můstků, což je docela očekávatelné (kovalentní vazby jsou založené na překryvu orbitalů, kdežto vodíkové můstky ne).

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.

Toto dílo je šířeno pod licencí Creative Commons Attribution-Share Alike 3.0 Unported.
Pro zobrazení kopie této licence navštivte <https://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>.