

Úvodem

Milé řešitelky, milí řešitelé,

představujeme vám zadání druhé série letošního ročníku FYKOSu. V jejích úlohách pomůžete malému Výfukáři se zaseklým míčem, budete zkoumat sondy roztáčené světlem či měřit rychlost pomocí Dopplerova jevu.

Koncem září proběhlo v Lázních Libverda podzimní soustředění. Jen co na něj pozvaní účastníci přijeli, zjistili, že byli (legendově) povýšeni do role organizátorů výročního 20. ročníku Fyziklání. Protože měli s přípravami zpoždění, zbýval jim poslední týden, ve kterém měli čas celou soutěž zorganizovat. To obnášelo vyřešení spousty byrokracie, navržení a zkoordinování velkého množství úloh či e-mailovou komunikaci s účastníky, jejichž záměry nebyly vždy zřejmé. A samozřejmě nesměli zapomínat na péči o partnery, bez jejichž podpory by soutěž nemohla proběhnout. Nakonec však všechny přípravy vyvrcholily úspěchem a účastníci soutěž uspořádali (včetně mnoha jejich originálních vylepšení, jako byla stáda ovcí či tuny písku v soutěžní hale). No a na závěr jubilejní ročník patřičně oslavili.

Kromě korespondenčního semináře nás v brzké době čeká několik dalších akcí. Vše vypukne Fyzikálním Nábojem, který se letos koná 7. listopadu, a to hned ve dvou městech, v Praze a v Ostravě. Na něj naváže 10. listopadu Den s experimentální fyzikou – akce, jež vás zavede do špičkových laboratoří nejen na Matematicko-fyzikální fakultě, a umožní vám nahlédnout do života vědce. Předvánoční FYKOSí akce pak vyvrcholí 26. listopadu Fyzikláním Online, největší online týmovou soutěží ve fyzice na světě. Kromě soutěžních kategorií pro vás, středoškoláky, je možné účastnit se i v kategorii Open, přístupné komukoliv. Poměřit síly tak můžete nejen s vrstevníky, ale třeba i s učiteli nebo rodiči. Neváhejte se do výše zmíněných akcí zaregistrovat a prožít tak s námi ještě v tomto roce trochu fyziky!

Organizátoři



Zadání II. série

Termín odeslání: 16. 11. 2025 23.59

Úloha II.1 ... hlavně neztrácet čas

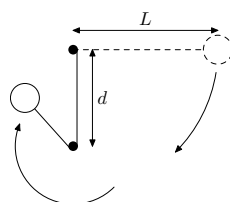
3 body

Jarda je vzdálený 110 m od semaforu, na kterém svítí červená, a blíží se k němu rychlostí 50 km/h. Chce přitom zpomalovat se zrychlením nejvýše $3,0 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$. Jakou nejvyšší rychlostí může semafor projet v době, kdy bude svítit zelená, pokud nechce ani na chvíli sešlápnout plyn? Předpokládejte, že pokud Jarďa záměrně nebrzdí, jede auto stálou rychlostí. Do bliknutí zelené zbývá 21 s.

Úloha II.2 ... tyčka a provázek

3 body

K tenké vodorovné tyči připojíme hmotný bod pomocí provázku o délce L . Hmotný bod umístíme tak, aby provázek byl ve vodorovné poloze a kolmý k tyči. Napneme jej a pustíme hmotný bod. Pod touto tyčí se rovnoběžně s ní nachází ještě jedna stejná tyč ve vzdálenosti $d < L$. Hmotný bod se tak začne omotávat okolo ní. Jaká minimálně musí být vzdálenost d , aby spodní tyčku hmotný bod obkroužil a provázek byl přitom vždy napnutý? Uvažujte, že provázek je ohebný, nepružný a nehmotný.



Úloha II.3 ... fyzik a míč

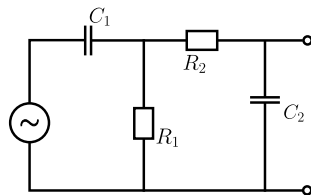
5 bodů

Malému fotbalistovi se stalo, že se mu po nepodařené střele zasekl fotbalový míč mezi dvěma rovnoběžnými svislými deskami, které jsou od sebe vzdáleny 21 cm. Klučina však dokáže působit pouze silou 450 N, zatímco koeficient tření mezi míčem a stěnami je 0,6. Protože to byl ale řešitel Výfuku, věděl toho hodně o fyzice, a tak začal balón kropit studenou vodou o teplotě 10°C . Podaří se mu poté míč vytáhnout? Balón má poloměr 11 cm, plochy dotyku se stěnami jsou kruhy. Uvažujte, že objem balónu se nemění, a to ani při deformaci při průniku mezi stěny ani při ochlazování. Balón byl před střelou natlakovaný na 120 kPa a jeho teplota byla 44°C .

Úloha II.4 ... frekvenční filtr

8 bodů

Mějme zapojení jako na obrázku. Určete interval frekvencí zdroje střídavého napětí, při kterém je efektivní napětí na kondenzátoru C_2 alespoň poloviční oproti maximální dosažitelné hodnotě.

**Úloha II.5 ... indukovaná interakce**

10 bodů

Mějme nehybnou homogenní nenabitou vodivou sféru o poloměru R . Z nekonečna v záměrné vzdálenosti b k ní byla rychlostí v vystřelena částice s nábojem q . Určete, za jakých podmínek nedojde ke srážce částice s vodivou sférou. Přítomnost indukovaného magnetického pole zanedbejte. Záměrnou vzdáleností rozumíme vzdálenost středu sféry od přímky, po které se částice asymptoticky pohybuje z nekonečna, v angličtině najdeme termín *impact parameter*.

Úloha II.P ... sondu rozrotujeme světlem a vystřelíme

10 bodů

Jsou plány vytvořit sondu, která by se skládala ze dvou stejných hmotných částí s přístroji a vlákna mezi těmito shodně hmotnými částmi. Části s přístroji by měly být z jedné strany černé a z druhé co nejlépe odrazivé, aby se mohla tato sonda roztočit na co nejvyšší úhlovou rychlost díky slunečnímu záření. V okamžiku maximální rychlosti by se vlákno rozpojilo a části sondy s přístroji – či alespoň jedna její část – by se dostaly mimo Sluneční soustavu. Jakou maximální rychlost by mohla dosáhnout část sondy s použitím současných nejpevnějších materiálů? Uvažujte, že každá přístrojová část má hmotnost $M = 1,0\text{ kg}$, zatímco hmotnost vlákna je rovna $m = 0,50\text{ kg}$. Jakou maximální rychlostí by pak mohla část sondy opustit Sluneční soustavu, pokud uvažujeme, že před rozpojením by obíhala Slunce po elipse s periheliem $a_{\text{pe}} = 0,50\text{ au}$ a afeliem $a_{\text{af}} = 1,0\text{ AU}$?

Bonus: Jak dlouho by urychlování sondy na danou rychlost trvalo? Za jak dlouho bychom mohli uvažovat, že sonda opustila Sluneční soustavu?

Úloha II.E ... Doppler v praxi

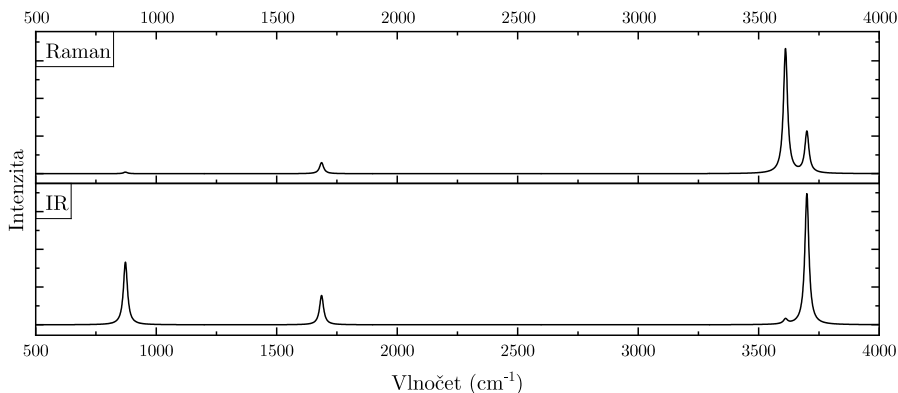
11 bodů

Libovolnou metodou změřte rychlost pomocí Dopplerova jevu. Měření zopakujte několikrát pro různé rychlosti, použijte k tomu vhodný software na generaci a analýzu frekvencí. Získané hodnoty diskutujte a porovnejte s odhadovanými či jinak určenými. Posuďte také, jak kvalitní bylo měření vámi zvolenou metodou pro různé rychlosti.

Úloha II.S ... optická spektroskopie molekul

10 bodů

1. Pokuste se interpretovat jednoduché spektrum hydroxonionu, neboli oxoniového kationtu H_3O^+ . Na základě poznatků ze seriálového textu přiřadte čtyři konkrétní píky v infračerveném a Ramanově spektru molekulovým vibracím, které jsme nechali určit v programu pro kvantově-chemické výpočty.



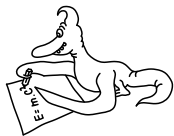
Obrázek 1: Simulované infračervené a Ramanovo spektrum oxoniového kationtu.

Vlnočty ve spektru mají maxima intenzit odhadovaná na 872 cm^{-1} , 1686 cm^{-1} , 3611 cm^{-1} a 3700 cm^{-1} . Druhý a čtvrtý mód v tomto pořadí jsou ve skutečnosti zdvojené díky symetrii kationtu, což nicméně neovlivňuje tuto úlohu. Přiřadte tedy znázorněné módy vibrací z obrázku 9 v textu seriálu k jednotlivým vlnočtům. Odpověď se pokuste co nejlépe zdůvodnit z hlediska symetrie vibrací, posunu náboje, resp. změn vektoru dipólového momentu a molekulových orbitalů. – 5 bodů

Nápověda: Můžete se inspirovat spektrem vody, která má shodný počet elektronů jako hydroxonium a i s interpretací jej najdete na mnoha stránkách online.

2. Využijte úkol 1 a určete tuhost myšlené „pružiny“ odpovídající vibraci oxoniového kationtu na vlnočtu 3611 cm^{-1} . Klidová délka O–H vazby v kationtu je 98 pm. Složitější efekty, jako je možná změna efektivní hmotnosti v průběhu vibrace, zanedbejte. – 3 body.
3. Odvoďte, kam se posune maximum zmíněné v předešlé úloze při nahrazení lehkých atomů vodíku (^1H) deuteriem (^2H). Je tento odhad rozumný, pokud budeme mít v kyselém deuterovaném roztoku přítomné molekuly běžné vody? Diskutujte, co bychom skutečně pozorovali ve vodných roztocích. – 2 body.

Nápověda: Uvažujte, že v roztoku dochází k solvataci, tj. obklopení látky solventem (rozpouštědlem). To je často předmětem modelování v kvantové chemii. Celý děj je dynamický, dochází při něm ke shlukování do klastrů tvorbou vodíkových vazeb a (de)protonacím klastrů vody.



Řešení I. série

Úloha I.1 ... vodnická

3 body

Na dně Mrtvého moře žije vodník, jenž v hrnečcích vězní dušičky lidí, kteří se zde utopili. Protože se ale lidská dušička do hrnečku nevejde, musí její objem nejprve izotermicky pětkrát zmenšit. Jednoho dne už ho takhle lokalita začala nudit, a tak si řekl, že se přestěhuje do vodní nádrže Orlík. Pokud si chce nechat své hrnečky i s obsahem, v jaké minimální hloubce musí žít, aby dušičky neodklopily hmotná víčka hrnečků a neutekly mu?

Původně žil vodník v hloubce 33 m tak, že i při nejmenším nazdvihnutí hrnečků by došlo k jejich otevření. Dušičky považujte za ideální plyn o teplotě okolní vody, v okamžiku utonutí člověka (před jejich stlačením) mají atmosférický tlak. Teplota Mrtvého moře je 23°C , teplota nádrže Orlík 6°C , hustota Mrtvého moře je $1,24\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, zatímco hustota vody v nádrži Orlík je $0,99\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Uvažujte konstantní vlastnosti vody v celém objemu pro obě vodní plochy. Během stěhování byly hrnečky po celou dobu uzavřeny.

Terka by chtěla jet k moři na dovolenou, ze které se vrátí živá.

Na začátku vodník stlačá dušičky do hrnečkov izotermicky, a teda celý proces prebieha pri teplote Mrtvého mora $T_1 = 23^\circ\text{C}$. Dušičky, modelované ideálním plynem o normálnom atmosférickom tlaku $p_0 = 101\,325\text{ Pa}$; potrebuje zmenšit *päťnásobne*, aby sa vošli do hrnečkov, a aby objem každej dušičky zodpovedal objemu hrnečka V . Pre stavy dušičky pred a po stlačení môžeme zapísať Boylov-Mariottov zákon pre izotermický dej v tvare

$$5Vp_0 = Vp_1,$$

odkiaľ určíme tlak dušičky v hrnečku p_1 ako

$$p_1 = 5p_0 \doteq 0,51\text{ MPa}.$$

Keďže aj pri najmenšom nadvihnutí hrnečkov z hĺbky $h_1 = 33\text{ m}$ v Mŕtvom mori by sa ich viečka odklopili, môžeme predpokladať, že vo výške h_1 je výslednica síl pôsobiacich na viečko nulová. Plocha prierezu viečka S je z oboch strán zrejme rovnaká, z definičného vzťahu pre tlak potom nutne plynie, že tlak na obe strany viečka je rovnako veľký.

Zvnútra na viečko pôsobí dušička vlastným tlakom p_1 , vonkajší tlak vyplýva z gravitačného pôsobenia Zeme. Prvou zložkou vonkajšieho tlaku je tlak samotného viečka p_v , ktorý vzniká v dôsledku jeho vlastnej hmotnosti m . Na viečko taktiež pôsobí okolitá voda hydrostatickým tlakom p_{h1} a v konečnom dôsledku aj atmosférický tlak p_0 . Celkovo dostávame pre Mŕtve more rovnicu

$$p_1 = p_v + p_{h1} + p_0.$$

Na viečko pôsobí tiažová sila F_G , ktorá mu udeľuje štandardné tiažové zrýchlenie $g \doteq 9,81\text{ m}\cdot\text{s}^{-2}$. Potom sila F_G pôsobí na viečko tlakom

$$p_v = \frac{F_G}{S} = \frac{mg}{S}.$$

Pre hydrostatický tlak p_{h1} kvapaliny v hĺbke h_1 platí

$$p_{h1} = \rho_1 g h_1, \quad (4)$$

kde $\rho_1 = 1,24 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ je hustota kvapaliny; v tomto prípade hustota vody v Mŕtvom mori. Dosadením z rovníc (1), (3) a (4) za príslušné tlaky do rovnice (2) získavame rovnicu tvaru

$$5p_0 = \frac{mg}{S} + \rho_1 g h_1 + p_0. \quad (5)$$

Po presune do nádrže Orlík hľadáme pre vodníka *minimálnu* hĺbku, v ktorej sa mu hrnčeky neotvorí. To však zodpovedá situácii z Mŕtveho mora, kde rovnako žil v minimálnej možnej hĺbke. Opäť preto uvažujeme nulovú výslednicu síl pôsobiacich na viečko a pre stav v Orlíku by sme mohli napísať rovnicu analogickú rovnosti tlakov (2)

$$p_2 = p_v + p_{h2} + p_0, \quad (6)$$

kde p_2 je tlak dušičky v hrnčeku v Orlíku a p_{h2} je hydrostatický tlak v hľadanej hĺbke h_2 v tejto nádrži. Atmosférický tlak p_0 a „vlastný tlak“ viečka p_v sa pri presune nezmenia. V Orlíku je však chladnejšia voda, o teplote len $T_2 = 6^\circ\text{C}$. Objem hrnčeka V sa nezmení, dôjde teda k izochorickému ochladeniu, v dôsledku čoho sa zmení tlak na hodnotu p_2 . Tú určíme z Charlesovho zákona pre izochorický dej ako

$$\frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2} \Rightarrow p_2 = p_1 \frac{T_2}{T_1} = 5p_0 \frac{T_2}{T_1}.$$

Nakoniec určíme hydrostatický tlak p_{h2} v hĺbke h_2 v Orlíku analogicky ako v rovnici (4)

$$p_{h2} = \rho_2 g h_2$$

pre hustotu vody v nádrži $\rho_2 = 0,99 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Spätným dosadením odvodených výrazov do druhej rovnosti tlakov (6) získame rovnicu

$$5p_0 \frac{T_2}{T_1} = \frac{mg}{S} + \rho_2 g h_2 + p_0. \quad (7)$$

Ostáva vyriešiť sústavu rovníc (5) a (7). Na prvý pohľad však obsahuje 3 neznáme: hmotnosť viečka m , plochu jeho prierezu S a hľadanú minimálnu hĺbku h_2 pre nádrž Orlík. Keďže potrebujeme určiť len poslednú z nich, môžeme k celému výrazu $p_v = mg/S$ pristupovať ako k jednej neznámej, čím už dostávame sústavu dvoch rovníc o dvoch neznámych, ktorá bude mať práve jedno riešenie. Vyjadríme teda zlomok mg/S z rovnice (5) ako

$$\frac{mg}{S} = 4p_0 - \rho_1 g h_1$$

a získaný výraz dosadíme do rovnice (7), vďaka čomu ostáva vyriešiť rovnicu

$$5p_0 \frac{T_2}{T_1} = 4p_0 - \rho_1 g h_1 + \rho_2 g h_2 + p_0.$$

Na záver už len vyjadríme a vyčíslime hĺbku h_2 , v ktorej sa má vodník usadiť, ako

$$h_2 = \frac{1}{\rho_2 g} \left(5p_0 \left(\frac{T_2}{T_1} - 1 \right) + \rho_1 g h_1 \right) \doteq 38 \text{ m}.$$

Ešte dodáme, že pri vyčíslení je dôležité nezabudnúť použiť absolútnu (termodynamickú) teplotu namiesto tej v stupňoch Celsia. Pre zjednodušenie boli pre obe lokality uvažované rovnaké hodnoty tiažového zrýchlenia g a atmosférického tlaku p_0 .

Erratum – komentár k chybe v pôvodnom zadaní

Na webe sa zadanie prvýkrát objavilo s hodnotou hĺbky vodníkových hrnčekov v Mŕtvom mori $h_1 = 50$ m. Napriek tomu, že rovnakým postupom sa dalo dospieť k výsledku (približne 60 m), nebolo takéto zadanie fyzikálne správne. Pozorní riešitelia si po spätnom dosadení hodnôt mohli všimnúť, že zlomok mg/S vychádzal záporný.

Za chybu a prípadné zmätenie sa ospravedľňujeme. Zmena parametra v zadaní je zohľadnená pri opravovaní riešení. Zároveň by sme radi poďakovali pozorným riešiteľom, ktorí si túto chybu všimli a upozornili nás na ňu.

Patrik Stercz

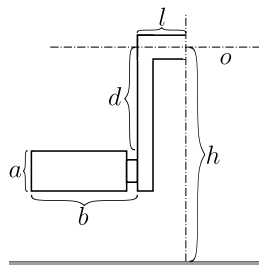
patrik.stercz@fykos.cz

Úloha I.2 ... turbocyklista

3 body

Jakou maximálnu rýchlosť môže cyklista projet levotočivou zatáčku o polomere $r = 7,5$ m, aby sa kvádrovým pedálom nedotkl zem? Cyklista a kolo váži dohromady $m = 80$ kg, jejich spoločné ťžišče leží v rovine symetrie kola. Klika ľavého pedálu je po celú dobu jazdy v dolnej poloze; samotný pedál není pootočen ani dopredu, ani dozadu, jeho poloha vŕči kliče tedy setrává ve stejné pozici jako na přiloženém obrázku. Pedál je vysoký $a = 2,0$ cm a široký $b = 10$ cm, rozměry kliky jsou $d = 15$ cm a $l = 6,5$ cm, vizte obrázek. Když je kolo ve svislé poloze, vodorovná osa otáčení kliky kolem rámu o je ve výšce $h = 30$ cm nad zemí. Svislá čerchovaná čára naznačuje svislou symetrii kola, v níž se nachází ťžišče, délku l tedy měříme od prostředku středového složení. Tření považujte za dostatečné, aby kolo nepodklouzlo.

Terka přemýšlela, jestli se (zase) skoro zabije na kole.



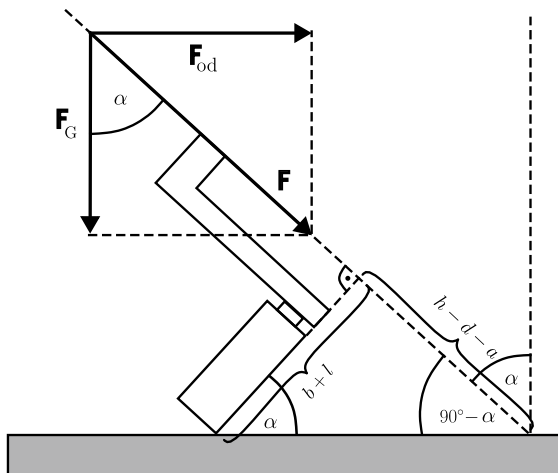
Základom riešenia úlohy je správny náčrt. Označme α maximálny uhol, o ktorý sa môže cyklista vychýliť zo zvislej polohy tak, aby ešte pedálom neškrtal o cestu. Stav pedálu v tejto situácii je zobrazený na obrázku 2.

Je zrejmé, že ak dôjde ku kontaktu so zemou, tak práve na krajnej spodnej hrane pedálu (na obrázku v zadaní je to ľavý dolný roh pedálu). Ako však vyplýva z náčrtu, maximálny uhol náklonu α možno určiť práve z polohy tejto hrany. Môžeme si všimnúť pravouhlý trojuholník, ktorého prepona splýva s povrchom cesty, a ktorého odvesny sú dané rovinou súmernosti bicykla (na obrázku v zadaní v podobe zvislej osi) a rovinou, ktorá je daná spodnou plochou pedálu (pomyselné predĺženie dlhšej spodnej hrany pedálu).

Dĺžku prvej odvesny určíme z obrázku zo zadania jednoducho ako „výšku spodnej hrany pedálu nad zemou“, z čoho jednoduchým odčítaním dĺžok dostávame hodnotu $h - d - a$. Druhá odvesna na obrázku v zadaní predstavuje vodorovnú vzdialenosť okraja pedálu od roviny súmernosti, a opäť len sčítaním dostávame dĺžku $b + l$. Pre tangens uhla α potom z definície platí

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{h - d - a}{b + l}. \quad (8)$$

Pri prejazde zákrutou na cyklistu na bicykli pôsobia dve sily: tiažová $\mathbf{F}_G$ a odstredivá $\mathbf{F}_{\text{od}}$ (uvažujeme sústavu spojenú s cestou), ktorých výslednicu označíme $\mathbf{F} = \mathbf{F}_G + \mathbf{F}_{\text{od}}$. Tiažová



Obrázek 2: Náčrt pozície pedála a síl pôsobiacich na cyklistu s bicyklom v kritickej situácii.

sila $\mathbf{F}_G$ bude počas celého prejazdu pôsobiť nadol a jej veľkosť je daná ako

$$|\mathbf{F}_G| = F_G = mg, \quad (9)$$

kde $m = 80 \text{ kg}$ je hmotnosť cyklistu s bicyklom a $g \doteq 9,81 \text{ m}\cdot\text{s}^{-2}$ štandardné tiažové zrýchlenie. Ak uvažujeme zákrutu na rovinke, odstredivá sila $\mathbf{F}_{od}$ pôsobiaca na cyklistu bude celý čas smerovať kolmo na tiažovú silu, a zároveň kolmo na smer pohybu. Veľkosť tejto sily je definovaná ako

$$|\mathbf{F}_{od}| = F_{od} = \frac{mv^2}{r} \quad (10)$$

pre rýchlosť cyklistu v a polomer trajektórie $r = 7,5 \text{ m}$ daný polomerom zákruty.

Predstavme si ďalej naklonenie cyklistu v zákrute ako jeho pootočenie okolo osi, ktorá prechádza bodmi kontaktu bicykla s cestou (a teda je rovnobežná so smerom pohybu). Ak uvažujeme, že vyššie zmienené sily budú pôsobiť v ťažisku sústavy cyklistu a bicykla, ktoré na tejto osi neleží; môže na sústavu voči osi pôsobiť nenulový moment sily.

Ak by výsledný moment sily cyklistu vychyľoval v protismere hodinových ručičiek (doľava), tak by sa nielen dotkol cesty pedálom, ale v istom momente by kolesá bicykla stratili kontakt s vozovkou a došlo by k pádu. Naopak, ak by výsledný moment vychyľoval v smere hodinových ručičiek (doprava), tak by cyklista musel začať spomaľovať, inak by po istom čase „vyletel“ zo zákruty. Z toho vyplýva, že ak má cyklista prejsť zákrutu konštantnou rýchlosťou, musí byť celkový moment sily voči osi prechádzajúcej bodmi dotyku kolies s cestou nulový. Pre veľkosť momentu sily M platí

$$M = FR \sin \varphi,$$

kde F je veľkosť pôsobiacej sily, R vzdialenosť osi rotácie od pôsobiska sily (rameno sily) a φ uhol medzi vektorom pôsobiacej sily a jej ramenom. Výsledná sila vzhľadom na rôzne smery $\mathbf{F}_G$ a $\mathbf{F}_{od}$ nulová nebude, rovnako ani veľkosť ramena R , keďže pôsobisko síl leží mimo uvažovanej osi. Ostáva preto zabezpečiť nulový uhol φ , inak povedané; priamka, na ktorej leží

vektor výslednice síl $\mathbf{F}$, musí procházet osou rotace. V našem případě to prakticky znamená, že $\mathbf{F}$ musí ležet v rovině symetrie bicyklu tak, ako je to vyobrazené na náčrte 2.

Výslednica $\mathbf{F}$ vznikne superpozíciou síl $\mathbf{F}_G$ a $\mathbf{F}_{od}$, ktoré sú navyše na seba kolmé. Táto trojica vektorov vytvára pravouhlý trojuholník, pričom z geometrických pomerov na obrázku je zřejmé, že zvyšné uhly v trojuholníku budú α a $90^\circ - \alpha$. Pre tangens uhla α podľa obrázku 2 a rovníc (9) a (10) platí

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{F_{od}}{F_G} = \frac{v^2}{rg}.$$

Dosadením tohto výrazu do rovnice (8) získame

$$\frac{v^2}{rg} = \frac{h - d - a}{b + l},$$

odkiaľ vyjadríme a vyčíslíme hľadanú maximálnu rýchlosť v (kladnú). Pre hodnoty parametrov $a = 2,0$ cm, $b = 10$ cm, $d = 15$ cm, $l = 6,5$ cm a $h = 30$ cm dostávame výsledok

$$v = \sqrt{rg \left(\frac{h - d - a}{b + l} \right)} \doteq 7,6 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} \approx 27 \text{ km} \cdot \text{h}^{-1}.$$

Patrik Stercz

patrik.stercz@fykos.cz

Úloha I.3 ... odpor k pavučinám

6 bodů

Řešení této úlohy naleznete již brzy na našem webu: <https://fykos.cz/>.

Úloha I.4 ... dortíková

8 bodů

Jardovi se při jezení dortík na jeho talíři často převrhne na stranu. Jaká je práce potřebná k takovému neštěstí? Uvažujte polárně (nebo polárkově) symetrický dort o hmotnosti M a poloměru R , jehož těžiště se nachází ve výšce h ; řešte obecně pro jeho rozkrojení na n stejných kousků.

Bonus: *Upečte svůj vlastní dort a pošlete fotku i recept. Nejlepší zveřejníme do vzorového řešení!*

Jardu potkáte spíš ve Světozoru než ve škole.

Uvažujme, že dort má poloměr R , hmotnost M a jeho těžiště se nachází ve výšce h . Pak hmotnost jednoho kousku je M/n a je to útvar s podstavou kruhové výseče a nějakou výškou, která je na ni kolmá. Pro výpočet práce, která je potřeba na překlacení dortíku na stranu je nutné spočítat, o kolik se musí zvednout těžiště, aby se dortík mohl sám překlomit. Samovolné překlacení nastane v okamžiku, kdy je těžiště kousku dortu nad jeho hranou, podél které otáčíme. Pokud je těžiště ještě kousek směrem nad stabilní polohu, tak se dortík otočí zpátky na svoji podstavu, pokud je ale překročen zmíněný mezní bod, pak dortík přepadne, protože moment tíhové síly, která působí v těžišti, už překoná reakci talíře, která působí na hraně v místě dotyku.

Z výše zmíněného je zřejmé, že není potřeba znát výšku dortu, důležitá je pouze poloha jeho těžiště. Ta je pro každý kousek dortu stále ve výšce h . Je ale také potřeba znát všechny ostatní souřadnice těžiště. Ze symetrie je zřejmé, že se těžiště nachází na ose symetrie kousku. Jak je

ale daleko od jeho rohu, který byl před rozkrojením středem celého dortu? Označme středový úhel jako 2α , přičemž platí

$$2\alpha = \frac{2\pi}{n} \quad \Rightarrow \quad \alpha = \frac{\pi}{n}.$$

Radiální souřadnici těžiště takového útvaru můžeme najít pomocí vzorců uvedených na internetu, pro celistvost tohoto řešení ji zde ale odvodíme. Pokud hledáme polohu těžiště objektu, který si myšlenkově můžeme rozdělit na i kousků, pak v kartézském souřadnicovém systému platí pro polohu těžiště celého objektu

$$\mathbf{r}_T = \frac{\sum_i m_i \mathbf{r}_{Ti}}{\sum m_i} = \frac{\sum_i m_i \mathbf{r}_{Ti}}{m},$$

kde m_i je hmotnost i -tého kousku, který má těžiště v místě $\mathbf{r}_{Ti}$ a m je celková hmotnost vyšetřovaného tělesa.

Tohoto využijeme při našem výpočtu. Náš kousek dortu si myšlenkově rozdělíme na velmi tenké kruhové výseče s vrcholovým úhlem $d\beta$. Tyto útvary už budou na svém konci tak málo zakulacené, že jejich podstavu můžeme považovat za rovnoramenný trojúhelník s rameny o délce R . Jeho těžiště leží na jeho ose ve vzdálenosti $2/3$ délky těžnice směrem od vrcholového úhlu $d\beta$. Protože tento trojúhelník je velmi úzký, tak můžeme tvrdit, že délka této těžnice je také rovna R , takže těžiště tohoto trojúhelníku je ve vzdálenosti $2R/3$ od jeho vrcholu.

Abychom určili radiální souřadnici těžiště R_T , z obrovského počtu těchto trojúhelníků poskládáme zpátky náš kus dortu. Protože máme velmi tenké kousky, místo sumy použijeme integrál ve tvaru

$$R_T = \frac{\int_{-\alpha}^{\alpha} \frac{2}{3} R \cos \beta \rho \frac{R^2}{2} d\beta}{\int_{-\alpha}^{\alpha} \rho \frac{R^2}{2} d\beta} = \frac{[\cos \beta]_{-\alpha}^{\alpha} \frac{R^3}{3}}{\alpha R^2} = \frac{2R \sin \alpha}{3\alpha},$$

kde kosinus vystihuje vzdálenost těžiště každého kousku od kolmice k ose symetrie našeho dortíku, ρ je (plošná) hustota dortíku, podstava kousků je $R d\beta$, a jejich obsah je tak $R^2 d\beta/2$.

Odvodili jsme tak polohu těžiště pro homogenní kruhovou výseč. Těžiště kousku dortu, které bude nad hranou, okolo které se kousek otáčí, bude v tomto okamžiku ve výšce H . Ta je daná vzdáleností těžiště kousku dortu od této hrany. Je zřejmé, že vertikální vzdálenost je h , horizontální je pak $R_T \sin \alpha$, což je kolmá vzdálenost polohy těžiště výseče k jedné z jejích hran. Nyní již můžeme zapsat výšku H jako

$$H = \sqrt{h^2 + \left(\frac{2R \sin^2 \alpha}{3\alpha} \right)^2},$$

a změnu potenciální energie, na kterou se spotřebuje naše vykonaná práce W , jako

$$\begin{aligned} \Delta E_p = W = mg(H - h) &= \frac{M}{n} g \left(\sqrt{h^2 + \left(\frac{2R \sin^2 \alpha}{3\alpha} \right)^2} - h \right) = \\ &= \frac{M}{n} g \left(\sqrt{h^2 + \left(\frac{2Rn \sin^2 \frac{\pi}{n}}{3\pi} \right)^2} - h \right). \end{aligned}$$

Tento vztah platí pro všechna $n > 1$. Pro $n = 1$, tedy celý dort, známe polohu těžiště rovnou (je uprostřed ve výšce h), takže je potřebná práce

$$W_1 = Mg \left(\sqrt{R^2 + h^2} - h \right).$$

Za zmínku zde stojí, že nyní již dort neotáčíme kolem rovných hran na stranu, jak požaduje zadání, ale kolem kulatého okraje. Mohli bychom se zabývat i tím, kolik práce je potřeba k přetočení dortu na jeho kulatý okraj. Pro některá n by nám vyšlo, že tato práce je menší než při překlopení na hranu; na tuto možnost se ovšem zadání neptalo.

Jaroslav Herman

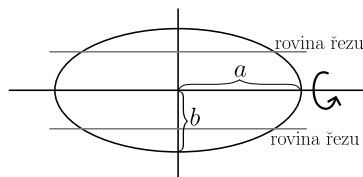
jardah@fykos.cz

Úloha I.5 ... eliptická čočka

9 bodů

Mějme protáhlý rotační elipsoid z průhledného materiálu o indexu lomu $n = 1,5$. Uvažujme rovinu, která je rovnoběžná s rotační osou a protíná elipsoid blízko vedlejšího vrcholu. Touto rovinou provedeme řez a analogický řez provedeme i na druhé straně. Oba odříznuté kousky k sobě slepíme plochou stranou tak, že dostaneme tenkou čočku.

Jak se zobrazí světelný bod od středu čočky vzdálený $d = 4$ m, jenž leží na optické ose? Průmět původního tělesa je elipsa na přiloženém nákrese s hlavní poloosou $a = 3$ m a vedlejší $b = 2$ m.



Jardu inspirovaly tablety nurofenu.

V dané oblasti má elipsoid v různých řezech jiné poloměry křivosti. To je podstatný rozdíl oproti situaci kulového rozhraní, kde můžeme využít sférické symetrie a úlohu řešit jen v rovině. Zde naopak budeme řešit zobrazení každým řezem čočky zvlášť.

Nejprve si vyjádříme všechny poloměry křivosti jednoho rozhraní čočka–vzduch v závislosti na nějakém parametru. Zavedeme kartézskou souřadnou soustavu a povrch elipsoidu v ní vyjádříme jako

$$\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} + \frac{z^2}{b^2} = 1,$$

kde elipsoid je rotačně symetrický kolem osy x , v jejímž směru je nejdelší. Elipsoid nyní budeme prokládat rovinou

$$x \sin \varphi - y \cos \varphi = 0,$$

která prochází počátkem souřadnic a je kolmá k rovině $z = 0$. Parametrem jejího natočení kolem osy z je úhel φ , který svírá její průsečnice s rovinou $z = 0$ s osou x . Průnik této roviny a elipsoidu je elipsa. Její vedlejší vrchol je pak i vrcholem naší tenké čočky.

Delší poloosa této elipsy má délku

$$c = \sqrt{\frac{a^2 b^2}{b^2 + a^2 \tan^2 \varphi} + \frac{a^2 b^2 \tan^2 \varphi}{b^2 + a^2 \tan^2 \varphi}} = \frac{ab}{\sqrt{b^2 \cos^2 \varphi + a^2 \sin^2 \varphi}},$$

kterou jsme určili z Pythagorovy věty. Je to vzdálenost bodu, který je průsečíkem vertikální roviny s elipsoidem v rovině $z = 0$, od počátku.

Délka poloosy c se tedy mění v závislosti na úhlu φ podle toho, v jakém směru elipsoid řežeme. Protože máme tenkou čočku a pracujeme v aproximaci geometrické optiky, budeme ve vedlejší vrcholu elipsu aproximovat (hyperoskulační) kružnicí. Její poloměr je

$$R = \frac{c^2}{b} = \frac{a^2 b}{b^2 \cos^2 \varphi + a^2 \sin^2 \varphi}.$$

Čočka tak má spojitě mnoho poloměrů křivosti. V rámci jednoho řezu čočkou můžeme najít ohniskovou vzdálenost podle obecného vztahu, který platí pro tenkou čočku

$$f = \frac{n_1 R_1 R_2}{(n_2 - n_1)(R_2 - R_1)},$$

kde n_1 je index lomu okolního prostředí, n_2 je index lomu čočky a R_1 a R_2 jsou poloměry křivosti první a druhého rozhraní. V našem případě můžeme uvažovat $n_1 = 1$ pro čočku ve vzduchu, $n_2 = n$ a $R_2 = -R_1 = -R$, neboť obě poloviny čočky jsou stejné a dodržujeme znaménkovou konvenci, ve které uvažujeme vzdálenost předmětu před čočkou jako kladnou, vzdálenost obrazu za čočkou jako kladnou, poloměr křivosti jako kladný, pokud je rozhraní vypouklé směrem k předmětu, a ohniskovou vzdálenost spojky jako kladnou. Ohnisková vzdálenost čočky v závislosti na směru řezu je

$$f = \frac{R}{2(n-1)} = \frac{a^2 b}{2(n-1)(b^2 \cos^2 \varphi + a^2 \sin^2 \varphi)}. \quad (11)$$

Čočka má tedy celý interval ohniskových vzdáleností, od b až do a^2/b ve výrazu (11).

Pro nalezení polohy obrazu daného předmětu použijeme zobrazovací rovnici ve tvaru

$$d' = \frac{df}{d-f},$$

kde d je vzdálenost předmětu před čočkou a d' je vzdálenost obrazu za čočkou. Dosazením za naše ohniska dostáváme

$$d' = \frac{d}{\frac{2d(n-1)}{a^2 b} (b^2 \cos^2 \varphi + a^2 \sin^2 \varphi) - 1}.$$

Nyní musíme výsledek analyzovat pro konkrétní hodnoty ze zadání, což po úpravách je

$$d' = \frac{36}{18 \cos^2 \varphi + 8 \sin^2 \varphi - 9} \text{ m} = -\frac{36}{5 \cos 2\varphi - 4} \text{ m}.$$

Tato funkce má obor hodnot $(-\infty, -36 \text{ m})$ a $(4 \text{ m}, \infty)$. Zdroj se tedy pro zadané hodnoty zobrazí na dvě polopřímky – jednu za čočkou, kde vzniká reálný obraz, a jednu před čočkou, kde vzniká zdánlivý obraz.

Pokud by zadaná vzdálenost d neležela v intervalu $\langle b, a^2/b \rangle$, vzniknul by obraz zdroje na nějakém uzavřeném intervalu buď jako reálný, nebo zdánlivý.

Jaroslav Herman
jardah@fykos.cz

Úloha I.P ... jedeme na kole

10 bodů

Řešení této úlohy naleznete již brzy na našem webu: <https://fykos.cz/>.

Úloha I.E ... ztracený předmět

11 bodů

Řešení této úlohy naleznete již brzy na našem webu: <https://fykos.cz/>.

Úloha I.S ... rentgenové metody

10 bodů

1. Na monokrystal ruthenia Ru byla naprašována vrstva iridia Ir po dobu 240 min. Po naprašování jsme v XPS ($Al\ K\alpha$, $h\nu = 1486,71\text{ eV}$) změřili útlum podkladového signálu Ru, přičemž výsledné spektrum je na obrázku 3 v textu seriálu. Určete tloušťku nadeponované vrstvy Ir. Uvažujte emisi kolmou k povrchu a efektivní střední volnou dráhu fotoelektronů v Ir $\lambda_{Ir} = 1,6\text{ nm}$. – 3 body
 2. Uvažujte, že máme vzorek iridia, který je na povrchu pokrytý 2 nm vrstvou oxidu IrO_2 . Naším cílem je zkoumat pouze aktivní IrO_2 . Toho by šlo dosáhnout měřením na synchrotronu, kde bychom nastavili primární energii fotonů na $\approx 150\text{ eV}$, abychom se s energií fotoelektronů pohybovali v minimu křivky na obrázku 2 seriálového textu. Jak bychom tento problém mohli alternativně řešit, pokud nemáme synchrotron? Zkuste najít konkrétní podmínky, které by to umožnily i s laboratorní rentgentkou o energii $1486,71\text{ eV}$, při které je střední volná dráha fotoelektronů $\lambda_{IrO_2} = 3,2\text{ nm}$. Má tento postup nějaké nevýhody? – 3 body
- Nápověda: Využijte rovnici 1 v textu seriálu.
3. Na obrázku 9 v textu seriálu vidíme naměřený difraktogram pro polykrystalický oxid ceričitý při energii fotonů 77 keV . Jakým mezirovinným vzdálenostem odpovídají první tři maxima? Jak tyto roviny vypadají v krystalické mřížce? A na jakém úhlu 2θ bychom je naměřili, kdybychom použili rentgen o energii 90 keV ? – 4 body

Jarda s Tomášem si vás prosvítí hned v první sérii.

Upozornění

V zadání bylo původně uvedeno, že první podúloha je za 4 body, druhá za 2 a třetí opět za 4. Po revizi obtížnosti jednotlivých částí jsme ovšem přešli při hodnocení došlých řešení na následující bodování: 3 body za první podúlohu, 3 za druhou a 4 za třetí. Věříme, že toto rozdělení lépe odráží obtížnost úloh a omlouváme se za změnu.

Úloha 1 Protože jsme na ruthenium nadeponovali vrstvu iridia, tak fotoelektrony emitované v rutheniu musí ještě přejít přes tuto vrstvu, kde se část z nich rozptýlí, a nedostane se tak do vakua a ani do detektoru. Počet detekovaných fotoelektronů (neboli intenzita) se tedy sníží. Protože rentgenové záření, které způsobuje fotoemisi, má v našem případě mnohem větší střední volnou dráhu než generované fotoelektrony, tak přítomnost nadeponované vrstvy iridia nebude mít na intenzitu rentgenového záření interagujícího s ruthenium prakticky žádný vliv. Vrstva iridia také neovlivňuje samotný proces fotoemise uvnitř ruthenia, takže počet fotoelektronů jdoucích z ruthenia kolmo k povrchu je stejný před i po depozici iridia. Označme tento tok fotoelektronů jako j_0 . Detektorem pak detekujeme intenzitu (počet elektronů s danou energií) I_0 , její hodnota je přímo úměrná toku elektronů (některé elektrony třeba nemíří do detektoru nebo z nějakých důvodů neprojdou analyzátozem, to by ale nemělo záviset na jejich počtu).

Po depozici iridia se ale část z j_0 elektronů rozptýlí v deponované vrstvě, a to podle vztahu ze seriálu

$$j = j_0 \exp\left(-\frac{d}{\lambda_{\text{Ir}} \cos \theta}\right) \Rightarrow I = I_0 \exp\left(-\frac{d}{\lambda_{\text{Ir}} \cos \theta}\right).$$

Podle zadání máme uvažovat normálovou emisi, tedy kolmo k povrchu, což znamená $\theta = 0^\circ$, odkud $\cos \theta = 1$, takže ho pro další výpočty nemusíme uvažovat. Pokud tedy najdeme poměr intenzit rutheniového signálu před a po depozici, dokážeme určit tloušťku vrstvy d jako

$$d = \lambda_{\text{Ir}} \ln\left(\frac{I_0}{I}\right).$$

Zbývá nám teď tedy určit z grafu intenzity I a I_0 . Mohli bychom odečíst hodnoty intenzity v maximu a ty porovnat. Kvůli pozadí nebo případnému šumu, či dokonce fyzikálním rozdílům ve spektrech, by tento postup nemusel být nejpřesnější. Celkovou intenzitu od daného prvku tak najdeme jako plochu pod křivkou v celé oblasti dvou rutheniových maxim.

Pro větší přesnost ještě odečteme pozadí. Existuje několik teorií, jak by mělo pozadí vypadat, my si ale vystačíme s lineární aproximací. Určíme tedy úsečku, která jde z oblasti 288 eV k 278 eV, a plochu ke křivce budeme počítat od ní. To uděláme pro každou křivku zvlášť. Protože nás zajímá pouze poměr intenzit, můžeme použít libovolné jednotky plochy, jen musí být pro oba grafy stejné. Určení plochy můžeme udělat např. v programu *Geogebra*, kde uděláme mnohoúhelník kopírující křivku a odečtené pozadí a najdeme jeho obsah. Pro křivku před depozicí určíme $I_0 \doteq 13,3 \text{ a.u.}$, pro druhý případ pak $I \doteq 8,0 \text{ a.u.}$. Dosazením do vztahu pro d dostáváme tloušťku vrstvy jako

$$d = \lambda_{\text{Ir}} \ln\left(\frac{I_0}{I}\right) \doteq 0,8 \text{ nm}.$$

Energii záření jsme nakonec nepotřebovali, protože jsme měli v zadání přímo střední volnou dráhu pro danou situaci. Jinak bychom si ji ale pro energii fotoelektronů museli najít na univerzální křivce.

Úloha 2 V první části jsme připomněli seriálový vztah

$$I = I_0 \exp\left(-\frac{d}{\lambda_{\text{Ir}} \cos \theta}\right).$$

Vidíme, že intenzita závisí na úhlu θ , pod kterým se fotoelektrony pohybují v materiálu a vystupují ze vzorku směrem k detektoru. Pokud totiž elektrony prochází přes tenkou vrstvu pod úhlem, a ne kolmo, tak elektrony prochází větším množstvím materiálu, a tedy se jich i více rozptýlí.

Podle zadání máme najít takové podmínky, při kterých dokážeme studovat vrstvu tlustou 2 nm pomocí laboratorního vybavení. Jinak řečeno nás zajímá, jak moc musíme natočit vzorek tak, abychom dostávali minimum signálu z hlubších vrstev než 2 nm. Zde si musíme určit nějakou hranici se kterou budeme spokojeni – kvůli exponenciálnímu charakteru útlumu intenzit fotoelektronů neexistuje (v rámci našeho modelu!) konečná hloubka, ze které bychom nedostali elektrony. Musíme se tedy rozhodnout, jak malé množství elektronů z vrstev hlubších než 2 nm budeme tolerovat: řekněme třeba, že $I_{\text{lim}} = 5\%$ z celkové intenzity I_0 , což už je velmi nízká hodnota, takže se tyto elektrony projeví spíše jako šum. Jiné hodnoty I_{lim} by ovšem byly

také v pořádku, záleží na konkrétním experimentu. Pro tuto podmínku musíme najít střední volnou dráhu fotoelektronů v experimentu na synchrotronu λ_s z rovnice

$$I_{\text{lim}} = I_0 \exp\left(-\frac{d}{\lambda_s}\right) \Rightarrow \lambda_s = d \left(\ln\left(\frac{I_0}{I_{\text{lim}}}\right) \right)^{-1},$$

kde d je tloušťka povrchová vrstva oxidu iridia. Takovou střední volnou dráhu kolmo k povrchu bychom chtěli dosáhnout také v naší laboratorní aparatuře. Naklopením vzorku tedy můžeme udělat projekci reálné střední volné dráhy směrem kolmo k povrchu a tyto dvě hodnoty porovnat

$$\lambda_s = \lambda_{\text{IrOx}} \cos \theta,$$

odkud nakonec dostáváme hodnotu hledaného úhlu

$$\theta = \arccos\left(\frac{d}{\lambda_{\text{IrOx}}} \left(\ln \frac{I_0}{I_{\text{lim}}}\right)^{-1}\right) \doteq 78^\circ,$$

a to směrem od kolmice.

Pod tímto úhlem vůči normále musíme fotoelektrony detekovat, aby v povrchové vrstvě urazily ty vzniklé v iridiu dostatečně dlouhou vzdálenost a jejich intenzita se dostatečně snížila. Vidíme, že náš výsledek je závislý na tom, kolik elektronů z hlubších vrstev si „dovolíme“ detekovat: pokud více, tak nám stačí menší naklonění, ale zase budeme mít větší chybu, pokud naopak méně, dosáhneme větší přesnosti, ale za cenu výrazně většího naklonění vzorku. Problémem v tomto přístupu mohou být limity technologického uspořádání: V aparatuře musíme mít posunovadlo nebo motor, které umožňuje nastavení orientace vzorku, protože točit s analyzátozem a detektorem vzhledem k jejich velikosti a technické složitosti není možné. Při natočení vzorku a detekci pod úhlem ale navíc dochází k výraznému snížení detekovaného signálu. Elektrony totiž z materiálu vystupují s kosinovým rozdělením, tedy nejvíce jich směřuje kolmo k povrchu a s rostoucím úhlem od kolmice φ se jejich počet snižuje úměrně $\cos \varphi$ (proto kosinové rozdělení). Signál z tenké vrstvy je i při kolmé detekci kvůli nízké tloušťce vrstvy malý, při naklopení se sice vůči složce signálu z podpovrchového materiálu zvýší, celkové intenzita ale výrazně klesne, takže nakonec s výsledkem ani tak nemusíme být spokojeni. Na synchrotronu je navíc kromě volitelné energie další výhodou i výrazně větší intenzita rentgenového záření, a tedy i celkově větší intenzita signálu oproti šumu.

Úloha 3 První maximum je na úhlu $2\theta_1 = 2,96^\circ$, druhé na $2\theta_2 = 3,42^\circ$ a třetí na $2\theta_3 = 4,84^\circ$. U každého tedy najdeme úhel θ vydělením dvěma a můžeme dosadit do Braggova zákona

$$2d \sin \theta = \lambda,$$

kde také známe vlnovou délku

$$\lambda \doteq 0,0161 \text{ nm}.$$

Dostáváme mezirovinné vzdálenosti jako

$$d_1 = \frac{\lambda}{2 \sin \theta_1} \doteq 312 \text{ pm},$$

$$d_2 = \frac{\lambda}{2 \sin \theta_2} \doteq 270 \text{ pm},$$

$$d_3 = \frac{\lambda}{2 \sin \theta_3} \doteq 191 \text{ pm}.$$

Mřížková konstanta oxidu ceříčitého je dle údajů na internetu $a \doteq 541$ pm a krystalizuje v kubické plošně centrované mřížce. Můžeme si všimnout, že poměry difragujících mezirovinných vzdáleností ku hraně elementární buňky jsou

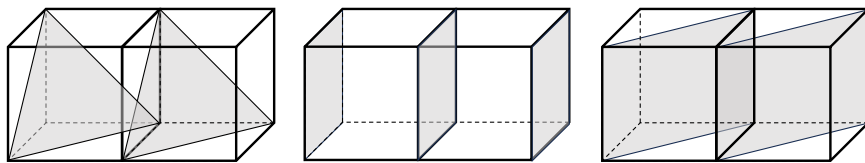
$$\frac{a}{d_1} \doteq \sqrt{3}, \quad \frac{a}{d_2} \doteq \sqrt{4}, \quad \frac{a}{d_3} \doteq \sqrt{8}.$$

První odpovídá vzdálenostem mezi rovinami, které jsou vůči krychli natočené tak, že procházejí stěnovými úhlopříčkami tří na sebe kolmých stěn. Druhý by odpovídal rovinám, které jsou rovnoběžné se stranami elementární buňky, ale krychli půlí. Takové roviny obsahující atomy však v krystalu nejsou. Reálně se tak jedná o druhý řád difrakce ($n = 2$), ale Braggův zákon jej popisuje pomocí rovin, aby se řád explicitně nemusel uvádět na druhé straně rovnice u vlnové délky. Podobně je tomu u třetího – tam se jedná o druhý řád rovin, které prochází paralelně s jednou hranou krychle, ale stranu na ni kolmou dělí v stranové úhlopříčce napůl. Nákres těchto rovin vidíme na obrázku 3, v pořadí, v jakém jsme je právě zmínili.

Když nyní použijeme Braggův zákon naopak, a dosadíme za vlnovou délku $\lambda_2 \doteq 0,0138$ nm, dostáváme pro úhly $2\Theta_1$, $2\Theta_2$, $2\Theta_3$ hodnoty

$$2\Theta_1 \doteq 2,53^\circ, \quad 2\Theta_2 \doteq 2,92^\circ, \quad 2\Theta_3 \doteq 4,13^\circ.$$

Na těchto hodnotách bychom při této energii viděli tři maxima zmíněná v zadání.



Obrázek 3: Znáznornění rovin v krystalu, na kterým vznikají zmíněná difrakční maxima.

Poznámky k došlým řešením

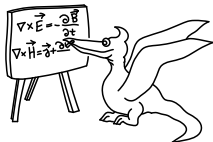
První část byla téměř bez problémů, vzhledem k nutnosti odečtení hodnot z grafu jsme netrvali na přesných hodnotách, šlo spíše o postup. Je ovšem vždy důležité v řešení napsat, z jaké energie byly hodnoty intenzity určeny.

Ve druhé části většina z vás správně uvedla změnu úhlu při měření, méně často už byly správně určeny nevýhody. Např. byla jako problém často uvedena nehomogenita vzorku, ale rentgenový svazek má průměr v řádu desetin milimetru, takže většina vzorků by s tímto problémem mít neměla.

Ve třetí části bylo poměrně obtížným úkolem určit, jak přesně vypadají dané difrakční roviny, mnoho řešitelů se do jeho řešení ani nepustilo. Toto se velmi snadno popisuje pomocí *Millerových indexů*, které jsme ale v textu seriálu nepředstavili, abychom udrželi jeho délku a obtížnost na rozumné úrovni. S tím se pojí i to, že maxima na vyšších úhlech nutně nemusí být způsobena vyšším difrakčním řádem, ale mohou vznikat na jinak orientovaných rovinách.

Bez znalosti Millerových indexů je tak lepší počítat s $n = 1$ a pak se zamyslet, jestli roviny s výsledným d v krystalu opravdu existují, nebo jestli se jedná o vyšší řád. Přesně takto jsme postupovali v tomto vzorovém řešení.

Jaroslav Herman
jardah@fykos.cz



Seriál: Optická spektroskopie molekul

Drahé čtenářstvo, dovoluji si vás přivítat u druhého dílu seriálu zaměřeného na experimentální metody ve fyzice. Dnes budeme opět nahlížet pod pokličku spektroskopických metod, avšak oproti minulému dílu se v rámci elektromagnetického spektra posuneme poněkud níže – zejména se budeme pohybovat kolem viditelné oblasti a podíváme se na metody optické spektroskopie. Dostaneme se až na hranu fyziky, a tak zavítáme i do brány chemické. Vše vyložíme s důrazem na to, aby nadšení středoškoláci (jako vy) porozuměli alespoň základním principům, jak několik běžně používaných experimentálních metod teoreticky funguje, a především poznali význam takových experimentů.

O všech zde zmíněných technikách se pak v mnohem větších detailech můžete dozvědět během vysokoškolského studia či v obrovském množství dostupných skript. Tento seriál se nesnaží být vyčerpávajícím přehledem, nýbrž vaším vodítkem rozšíření obzorů. Nedomnívám se, že by hlubšímu pochopení přispělo to, kdybychom nyní naložili na bedra nebohého čtenáře hromadu rigorózní matematiky či metod pokročilé kvantové mechaniky. Teorie bez experimentu by byla jen tělem bez duše. Pro zájemce však budou doplněny i podrobnější vysvětlivky. Pojďme na to.

Úvod do úvodu chemických vazeb

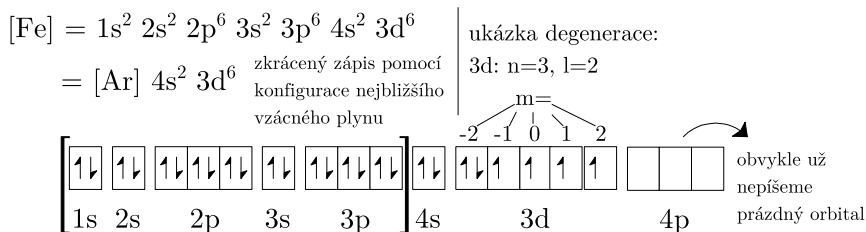
Molekulou rozumíme dva nebo více atomů vázaných chemickou vazbou, ve které je uložena určitá energie. Co ale ta chemická vazba je? Jak jste se již dočetli v minulém díle, každý atom má jádro obklopené elektronovým obalem, který se skládá z vrstev (slupek); ty číslujeme podle *hlavního kvantového čísla* n . Elektrony nejdále od jádra jsou nejvíce reaktivní se svým okolím. Poslední elektronové slupce říkáme valenční a podle počtu valenčních elektronů atom jednoznačně zařadíme do skupin periodické tabulky prvků, tak např. poznáme alkalické kovy od halogenů.

To ale není všechno. Druhou a další slupky (směrem od jádra) totiž dělíme na podslupky, kterým říkáme orbitály. Ty popisuje *vedlejší kvantové číslo* l , které má hodnotu 0 až $n - 1$. Tvar orbitalu lze přesně spočítat (možná znáte z chemie základní typy orbitalů: s ($l = 0$), p ($l = 1$), d ($l = 2$), f a hypoteticky bychom mohli pokračovat), což bylo velkým úspěchem kvantové teorie.

Kvantová mechanika nám dále říká, že intuitivní chápání elektronů jako *nabitých kuliček* nemůže z vícero důvodů fungovat. Elektron je totiž vždy trochu „rozplizlý“ do okolí. Přecházíme tak přirozeně k popisu pomocí orbitalů, tedy myšlených částí prostoru, kde s nějakou pravděpodobností můžeme elektron zachytit. V každém orbitalu se mohou nacházet maximálně dva

elektrony najednou, a to výhradně s opačným spinem, což značíme např. krabičkami se šipkami nahoru a dolů.

Vyšší orbitály jsou navíc tzv. degenerované, tedy např. orbital p je ve skutečnosti trojnásobný a pojme šest elektronů, d je pětinasobný a pojme deset elektronů a tak dále. Degenerované jsou však pouze za podmínky, že nepůsobíme magnetickým polem. Jednotlivé orbitály totiž s magnetickým polem interagují různě, takže je již dokážeme rozpoznat (říkáme, že pole „sejme“ degeneraci), a to podle tzv. *magnetického čísla* m , které nabývá hodnot $-l$ až $+l$. Zápisu všech elektronů atomu říkáme elektronová konfigurace, která například pro atom železa vypadá takto:



Obrázek 4: Schematické znázornění orbitalů a elektronová konfigurace atomu.

První kvantově mechanické popisy chemické vazby, které publikovali v roce 1927 *W. H. Heitler* a *F. W. London*, pracovaly pouze se sečtením (překrytím) orbitalů. Nedokázaly však vysvětlit vlastnosti molekul vzniklých z těžších atomů. Dnes již víme, že ve skutečnosti původní orbitály zaniknou a vzniknou orbitály nové, tzv. molekulové, s trochu jiným chováním a hladinami energie. K tomuto poznání ale potřebujeme hlubší znalosti skládání vlnových funkcí (to jsou, zhruba řečeno, funkce, které popisují výskyt) elektronů. Pro odlišení od atomových orbitalů ty molekulové značíme řeckými písmeny (stejně jako příslušné chemické vazby): σ , π , (δ , ...) V případě, kdy je jejich energie nižší než u atomových orbitalů, jim říkáme *vazebné*, jinak *antivazebné*. Antivazebné orbitály značíme hvězdičkou, např. σ^* .

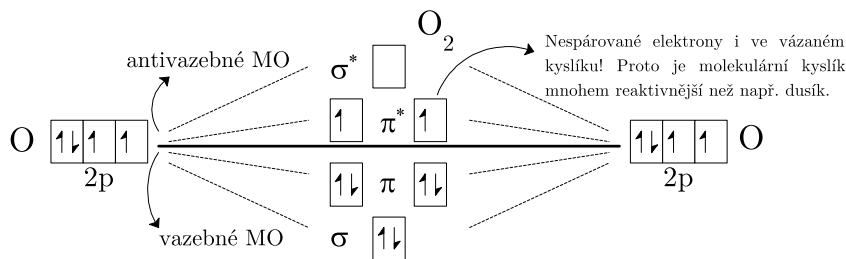
Ano, i toto pravidlo má výjimku. V případě, že atomový orbital nemá prostorově (tvarově) a energeticky vhodný protějšek, jeho tvar a energie se téměř nezmění. Takovým orbitalům říkáme *nevazebné* a značíme je obecně n nebo písmenem původního orbitalu.¹

Dalším důležitým pojmem je polarita vazby – u této vlastnosti zmíníme dva extrémní případy: nepolární vazba a v opačném případě vazba vysoce polární, tedy iontová. K tomu se ještě vrátíme.

Molekula je oscilátor... skoro

Vyložíme si vznik vazby na dvouatomové molekule. Pokud budeme přibližovat atomy k sobě, budou se elektronové obaly odpuzovat, protože mezi elektrony působí odpuzivá elektrostatická Coulombova interakce, zároveň jsou však elektrony stejnou interakcí silně přitahovány k jádrům. Průběh této potenciální energie popisuje např. Lennard-Jonesův potenciál na obrázku 6, který je ale složitý na počítání (vzniklé rovnice nejsou přesně řešitelné). Elegantním řešením složitých

¹Příkladem jsou p orbitály např. kyslíku v molekule vody, fluoru v molekule fluorovodíku (HF) a naši bychom řadu dalších. Nevazebné orbitály běžně vznikají u vazeb atomů s výrazně odlišnou elektronovou strukturou.



Obrázek 5: Tvorba molekulových orbitalů v O_2 kombinací atomových orbitalů.

rovnice je často jejich nahrazení rovnicemi podobnými, avšak jednoduššími. S oběma očima zavřenými tak budeme předstírat, že má potenciál v okolí minima zhruba parabolický tvar, tedy že je *harmonický*. Pak dostaneme mnohem krotší výraz, který připomíná rovnici harmonického oscilátoru – on to vlastně maskovaný oscilátor je. Vlastnosti molekuly můžeme popsat pomocí tuhosti pružiny k , klidové vzdálenosti r_0 a okamžité vzdálenosti r . Mezi atomy působí síla $F = -k(r - r_0)$. V základních středoškolských úlohách většinou počítáme kmitu hmotného bodu vůči nepohyblivému tělesu, na které je pružina na svém druhém konci upevněna.

V molekule se ovšem vůči těžišti při kmitání pohybují oba atomy. Tuto situaci ale můžeme převést na první případ zavedením redukované hmotnosti

$$m' = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2},$$

kde m_1 a m_2 jsou hmotnosti jednotlivých atomů. Pak pro frekvenci vibrací dané dvojice atomů pak platí

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{m'}}, \text{ nebo } \nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m'}}.$$

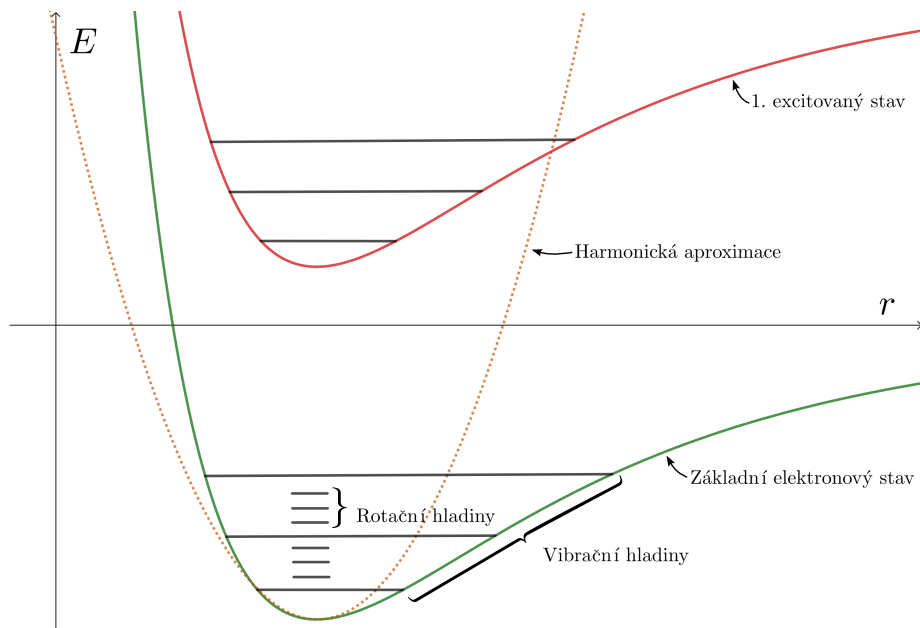
Právě jsme prohlásili, že vibrace zkracují a natahují vazby. To ale nutně předznamenává, že ani molekulové orbitály nejsou pevné. Důležitým důsledkem jsou jemné posuvy hladin energií, které jsme schopni měřit a interpretovat. Kvůli kvantové mechanice ale nejsou tyto posuny libovolné. Kmitu harmonického oscilátoru jsou kvantované a pro jejich energii platí

$$E = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu,$$

kde h je Planckova konstanta a n je hladina oscilátoru (to je jiné n než hlavní kvantové číslo, ale bohužel písmen je málo). Jelikož v kvantové mechanice platí relace neurčitosti, souřadnice a hybnost přesně nejsou známy najednou. Ani energie základního stavu oscilátoru tak nesedí v nule, jak bychom intuitivně předpokládali, ale je posunuta o konstantní člen, kterému říkáme *energie nulových kmitů*.

Nezávisle na zvolené aproximaci je výsledkem, že existuje určitá vzdálenost, kde je energie minimální možná. Atomy se stabilizují ve vzdálenosti, kde dojde „tak akorát“ k překryvu orbitalů a vzniku tzv. kovalentní vazby, kde jsou sdíleny elektrony oběma atomy. Tak může vzniknout energeticky výhodnější vázaný stav, tedy molekula.

Nejjednodušší představa dvouatomové molekuly jako mechanické struktury je činka, kde atomy jsou závaží a chemická vazba je tyč. Pokud je tato molekula samostatná, např. jako



Obrázek 6: Znázornění energetických hladin molekuly. Srovnání Lennard-Jonesova a harmonického potenciálu.

částice plynu, může se otáčet v prostoru. Má proto nějakou rotační energii danou svým momentem hybnosti a momentem setrvačnosti. Protože se vlivem vibračních vazeb a odstředivé síly mění samotné délky vazeb, nemůžeme při podrobném popisu považovat moment setrvačnosti za konstantu. Důležité ale pro nás je, že jak roste velikost molekuly, počet možností oscilace (přesněji řečeno stupňů volnosti) mezi atomy roste s počtem N atomů podle pravidla $3N - 6$, kdežto rotace jsou možné stále jen ve třech osách. Pro rozumně velkou molekulu jsou ve výsledku rotace energeticky zanedbatelné oproti vibračním a ve většině metod jsou důležitější vibrační hladiny. V kondenzovaných látkách, což jsou pevné látky, jejich roztoky a kapaliny, je volná rotace omezená a jednotlivé rotační stupně volnosti nepozorujeme.

Molekula jako kmitající dipól

Pokud vznikne kovalentní vazba mezi dvěma různými atomy, nejsou ke každému z nich elektrony přitahovány stejnou silou. Tím se na molekule rozmístí kladný a záporný parciální náboj. Vazba s rozdílem elektronegativity² přes 0,4 se obvykle nazývá polární (došlo k polarizaci molekuly). Vzniká tedy oblast vyšší a nižší hustoty elektronů – to se projeví na tvaru molekulových orbitalů. Někdy může dojít situace až do extrému, kdy se např. molekula soli ve vodě rozpadne na sodný kationt (s kladným jednotkovým nábojem) a chloridový aniont (se záporným nábojem), což je podstatou iontové (vysoce polární) vazby. Nás ale zajímají především situace, kdy molekula

²Elektronegativita je vlastnost atomu popisující jeho schopnost přitahovat elektrony.

drží pohromadě a kdy došlo pouze k přeskupení náboje. Elektrický dipól je struktura, která se z dálky jeví elektricky neutrální (nemá celkový náboj), avšak má kladně a záporně nabitě póly o náboji q , posunuté vůči sobě o polohový vektor $\mathbf{r}$. Definujeme dipólový moment jako vektorovou veličinu

$$\mathbf{p} = q\mathbf{r}.$$

Každá polární vazba tedy přispívá svým dipólovým momentem. Samotná přítomnost polárních vazeb ale neznamená, že se chová celá molekula jako dipól. Ještě je potřeba, aby byl nenulový i vektorový součet všech dipólů. Např. oxid uhličitý dipólem není, protože uhlík leží přesně mezi atomy kyslíku, takže oba dipóly mezi C–O směřují opačně a vzájemně se odečtou. Naopak voda už je dipólem sama o sobě, protože jde o nelineární molekulu s takovou geometrií, že je výslednice dipólového momentu nenulová.

Pokud dochází k vibraci vazeb, může se měnit se dipólový moment molekuly. Z elektrodynamiky vyplývá, že oscilující dipól (zde molekula) vysílá elektromagnetické záření. Naopak dopadající záření (světlo) může dipólový moment indukovat právě „štouchnutím“ do některé vazby. Tím se např. právě v oxidu uhličitým jedna vazba natáhne a druhá zkrátí. Aby tento děj proběhl, musí se u molekuly při dané vibraci měnit její dipólový moment.

Zbývá nám zodpovědět následující otázku: pokud dochází k vyzářování molekulového dipólu, musí být vyzářené světlo na stejné vlnové délce jako světlo dopadající? Odpověď je, že nikoliv, ale na vysvětlení vás ještě necháme chvíli čekat.

Na závěr této části ještě zmiňme, že molekuly mohou mít různý počet vibračních módů, tedy různých částí, které kmitají. Ve dvouatomové molekule se může měnit jenom délka vazby. Pro tříatomovou molekulu se ale mohou měnit už délky dvou vazeb a také jejich vzájemný úhel. Víceatomové molekuly pak mají ještě další a další módy kmitání. Pomocí optických metod však můžeme jednotlivé módy rozlišit, a tím určit konfiguraci atomů v molekule. Zatímco v prvním dílu jsme si povídali o experimentech, které umožňují určit strukturu krystalů a jejich meziatomové vzdálenosti, tyto metody jsou naopak vhodné např. pro molekuly rozpustěné v roztoku. Pojdme nyní odbočit k optice.

Optické záření

Slovo optika má původ v řeckém *οψις* – *opsis* – zrak, pohled. V užším smyslu byla optika vědou o světle, dnes bychom řekli viditelné oblasti elektromagnetického záření. Optika i pojem optického záření však nyní zahrnuje v širším smyslu, jak ho budeme chápat dále, i oblast infračerveného a ultrafialového záření. Stále se však jedná o frekvence či vlnové délky záření řádově blízké viditelnému záření, tedy pro ně používáme taktéž čočky či jiné optické prvky. Konkrétně obvykle uvažujeme oblast od 100 nm do 1 mm, tedy energie od 1 meV až po 10 eV.³ Absorpce energií ve zlomcích eV se typicky projeví pouze zahrátím vzorku. Dochází k rotacím a vibracím molekul, které se nakonec rozptýlí jako teplo. V jednotkách eV již dochází k excitaci elektronů do vyšších orbitalů a takové záření již umožňuje proběhnout některým chemickým reakcím. Pro příklad nemusíme daleko – například to, že vůbec vidíte tento text, je důsledek chemických a následně elektrických signálů ve vašich očích. V rostlinách vede ozáření chlorofylu viditelným světlem ke kaskádě chemických procesů, které souhrnně nazýváme fotosyntézou. Od 5 eV je energie tak velká, že vede typicky k vytržení valenčních elektronů (tj. těch v poslední slupce) z atomů. Takové záření nazýváme ionizující a způsobuje chemické reakce napřímo, čímž

³Přepočet mezi energií fotonů a vlnovou délkou jsme vysvětlovali v minulém dílu

může poškodit živé organismy. Patří sem část UV záření, rentgenové záření a gama záření. O významu rentgenového záření pro spektroskopii se můžete dočíst v minulém díle.

Pojďme konečně rozebrat pár základních metod optické spektroskopie, se kterými se můžete v rámci výzkumu setkat.

Elektronová spektroskopie

Na úvod zmiňme malou vysvětlivku: pojem „elektronová“ v kontextu chemické fyziky neznamená, že bychom museli elektrony vytrhávat jako v rentgenových metodách, nýbrž že pracujeme s relativně energetickými procesy, které zahrnují přeskočky elektronů mezi různými hladinami, tedy excitace v řádově až jednotkách eV. Z angličtiny se často přejímá slovo „elektronická“, které má ale v české literatuře spíš asociaci s elektronikou jako oborem.

UV/Vis absorpční spektroskopie

Jak název napovídá, tato spektroskopie využívá faktu, že každá látka část záření absorbuje, to popisuje Beer-Lambertův zákon

$$I = I_0 10^{-\epsilon c l}.$$

Absorpce (a tedy i útlum signálu) je exponenciálně úměrná délce dráhy ve vzorku l , koncentraci látky c , kterou světlo prochází, a molárnímu absorpčnímu koeficientu ϵ , který je typicky silně závislý na vlnové délce. Kdyby závislý nebyl, celý svět by byl zahalen v šedi. Tato spektroskopie využívá excitace a deexcitace elektronů mezi molekulovými orbitaly (například mezi $\sigma - \sigma^*$ nebo $\pi - \pi^*$), což jsou energetické rozdíly právě na úrovni UV/Vis spektra (vlnová délka 200 nm – 800 nm). Dobře se měří aromatické uhlovodíky (to jsou třeba ty, které obsahují ve struktuře benzenová jádra), protože silně absorbují v měkkém UV.

Ve viditelném spektru většina látek absorbuje alespoň jeho část. Schválně se podívejte, kolik předmětů kolem vás je barevných – je to většina. UV/Vis absorpční spektroskopie je tedy velmi univerzální a jednoduchá metoda.

Tato univerzálnost je ale za cenu nižší přesnosti. Z toho, jaké vlnové délky jsou absorbovány, získáme pouze informace o elektronových excitacích uvnitř molekuly, přičemž z poklesu intenzity můžeme určit z Beer-Lambertova zákona koncentraci dané látky. Nedokážeme však více určit strukturu molekul. Existují také výjimky, kterými jsou průhledné látky – třeba voda nebo nasycené uhlovodíky jsou pro UV/Vis (s výjimkou velmi tvrdého UV pod 200 nm vlnové délky) zcela průhledné. Tím jsou vhodnými rozpouštědly pro ostatní materiály, ale nejsou samy o sobě měřitelné.

Fluorescenční spektroskopie

Po absorpci záření může také nastat jeho emise. Vyzáření světlo pak bývá posunuté k delším vlnovým délkám v důsledku vnitřního uvolnění energie v látce. Zde hrají roli již zmíněné vibrace uvnitř molekuly: foton excituje elektron, který přeskočí nejen na vyšší molekulový orbital, ale i vyšší vibrační hladinu. Můžeme si pak dále představit, že vibrační energii předá zbytku molekuly vnitřní relaxací (kdy dojde k disipaci energie a tím k zahřátí) a spadne na základní hladinu vyzářením pouze energie rozdílu molekulových orbitalů. Část energie fotonu, která způsobila vibraci, se tedy efektivně ztratí a emitovaný foton má vyšší vlnovou délku než absorbovaný. Tomu říkáme Stokesův posun.

Emise může nastat buď v řádu pikosekund při fluorescenci (která právě zde nachází využití), nebo v řádu desetin sekundy až hodin při fosforescenci, kterou můžete znát z dekorací svítících ve tmě. Jejich mechanismus je ale fyzikálně podstatně odlišný. Zjednodušeně můžeme říct, že fosforescenci způsobuje zachycení energie takovým způsobem, při kterém je její zpětné uvolnění nepravděpodobné, a proto trvá mnohem déle.



Obrázek 7: Extrémně silná fluorescence roztoku disodné soli fluoresceinu při ozáření fialovým laserem. Původní paprsek lze vidět pouze v odraženém světle. V prošlém světle lze pozorovat slabou fluorescence textilu, ta je způsobena optickými zjasňovači v pracím prostředí.

Pokud zkoumaná látka vykazuje fluorescenci, doplňují fluorescenční měření často základní UV/Vis absorpci. Tato metoda dále nachází obrovské využití ve studiu buněčných membrán obsahujících lipidy a další biomolekuly. Například u proteinů závisí jejich fluorescence na aktuální konformaci (prostorovém uspořádání), proto se jedná o nepostradatelnou metodu v biofyzice živých organismů.

Vibrační spektroskopie

Následující dvě metody budou spolu mít společné to, že se používají ke studiu pohybu molekul a jejich identifikaci. Zkoumáme při nich méně energetické procesy. Společné mají také spektroskopické značení. Většinou se jejich výsledek zaznamenává jako spektrum intenzity signálu vynesené v závislosti na poněkud netypické jednotce vlnčet $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$. Vlnčet popisuje počet opakování na dané délce, je tedy podobný frekvenci, se kterou souvisí dle vztahu

$$f = c\tilde{\nu}.$$

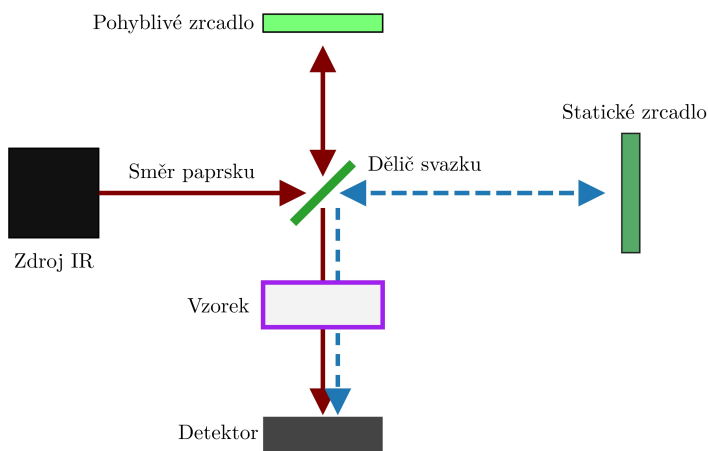
Spektrum zcela závisí na chemické struktuře látky a případném rozpouštědle. Měření vibrací probíhají v oblasti do 4000 cm^{-1} a typicky se dělí na vibrace s vlnčetem menším než 1500 cm^{-1} a větším než 1500 cm^{-1} . Oblast nižších vlnčetů je natolik důležitá, že se anglicky dokonce nazývá *fingerprint region* a je určena přímo geometrií molekuly. Energii absorbují hlavně deformační vibrace, které mění úhly mezi atomy. Oblast vyšších vlnčetů označujeme jako charakteristickou pro dané chemické funkční skupiny (např. $-\text{OH}$ skupinu na uhlovodíku) a představuje valenční vibrace, kdy se samotné vazby zkracují a natahují. Z této oblasti spektra tak dokážeme rozpoznat, které funkční skupiny daná molekula má, protože síla vazeb závisí na uspořádání atomů

ve skupinách. Přechod pochopitelně není ostrý, záleží na konkrétní molekule a typu vazeb, které se v ní vyskytují (jednoduché, dvojité, ...).

Infračervená spektroskopie

Jedná se o metodu absorpční spektroskopie, která má ale dost odlišný princip, než UV/Vis. Infračervené zařízení zdaleka nestačí na excitaci elektronů. Má ale srovnatelnou energii s vibracemi molekul. Pokud se tedy vlnová délka vhodně „trefí“ do vibrací molekuly, může se daný foton pohltit. Základní podmínkou pro tento proces ale je, že se při těchto vibracích mění dipólový moment. V IR spektru tedy vidíme takové vibrace, při kterých dochází k přeskupení kladného a záporného náboje. Pokud se to neděje, pak k žádné interakci pro danou vibraci nedochází.

Většina dnešních spektrometrů pracuje na principu FTIR (IR s Fourierovou transformací). Přístroj obsahuje žhavenou tyčinku (globar) nebo jiný zdroj spojitého IR záření. To prochází přes sestavu optických prvků v uspořádání Michelsonova interferometru, kde jedno zrcadlo je pohyblivé. Při jeho pohybu se mění optická dráha jedné poloviny paprsku, a tak díky interferenci dochází k zesílení nebo zeslabení zachyceného světla ve spektrometru. Z polohy zrcadel se pak Fourierovou transformací přepočte délka na frekvenci (vlnčet).



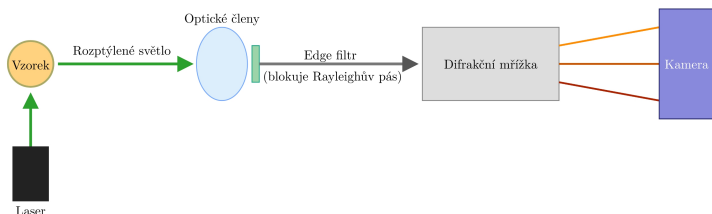
Obrázek 8: Schéma FT infračerveného spektrometru využívajícího interferenci.

Ramanova spektroskopie

Na rozdíl od dosud zmíněných metod se jedná o rozptylovou metodu, nezávisí tedy v základu na absorpci světla. Jistě jste se setkali s tím, že se světlo kolem nás rozptyluje na takřka libovolném médiu, kterým prochází. Dokonce i ve vzduchu. Klasický rozptyl, který způsobuje například modrou barvu oblohy, nazýváme Rayleighův. Světlo si při něm zachová vlnovou délku – říkáme, že jde o elastický rozptyl. Světlo se šíří do všech směrů od rozptylových center, kterými mohou být různé velké molekuly.

Poněkud jinak funguje neelastický rozptyl (tedy rozptyl bez zachování energie). Představme si, že molekula je např. v základním vibračním stavu. Pak dopadne foton, který je molekulou prakticky okamžitě rozptýlen, přesto však vybudí vibraci. Odletí tedy nový foton s jinou frekvencí, než měl původní. Dokonce tento posun na frekvenci původního fotonu vůbec nezávisí, můžeme tedy použít jakékoliv světlo a měřit pouze odchylku frekvence nebo vlnové délky! To je krásou Ramanova rozptylu, která stojí i za poněkud složitější teorií.⁴

Ramanovy spektrometry mají různé konstrukce. Uvedme např. ten pravoúhlý. Koncepce přístrojů se liší tím, zda po rozptylu sbírají odražené nebo prošlé světlo. Vzhledem k tomu, že neelastický rozptyl je o mnoho řádů slabší než elastický, je nutné v přístroji podstatně odfiltrovat běžně (Rayleighovsky) rozptýlené světlo.



Obrázek 9: Schéma Ramanova spektrometru s pravoúhlým uspořádáním.

Z hlediska kvantové mechaniky v molekule kromě skutečných elektronových a vibračních energetických hladin (vzpomeňme na molekulární oscilátor) pozorujeme i další, virtuální hladiny. Existuje zde určitá dualita v relacích neurčitosti: extrémně malý čas vede na značnou nejistotu energetické hladiny. Může se tedy s malou pravděpodobností stát, že světlo způsobí přechod ze základního vibračního stavu mimo jakoukoliv definovanou hladinu. Následně může molekula energeticky spadnout na excitovanou vibrační hladinu, která je vyšší než původní – molekula si tedy z dopadajícího fotonu *sebrala* malý balíček energie.

K Ramanovu rozptylu se můžeme s trochu máváním rukama a pár aproximacemi dostat i čistě klasickou fyzikou. To, jak se mění dipólový moment $\mathbf{p}$ podle intenzity okolního elektrického pole $\mathbf{E}$, popisuje veličina *polarizovatelnost* α

$$\mathbf{p} = \alpha \mathbf{E}. \quad (12)$$

Obecně jde o tenzorovou veličinu, takže vektory $\mathbf{p}$ a $\mathbf{E}$ nemusí mít jen jinou velikost, ale mohou se lišit i ve svém směru.

Uvažujme vibraci v molekule popsanou souřadnicí Q . Ta může symbolizovat třeba měnění se délky vazby nebo také např. i oscilující velikost úhlu mezi vazbami. Tuto vibraci můžeme popsat harmonickým průběhem

$$Q = Q_0 \cos(\omega_{\text{vib}} t).$$

Dále pak předpokládejme, že α bude mít statickou část α_0 a dynamickou část, která bude záviset právě na souřadnici vibrující vazby Q .

Elektrickou složku dopadajícího elektromagnetického záření můžeme v daném směru popsat jako

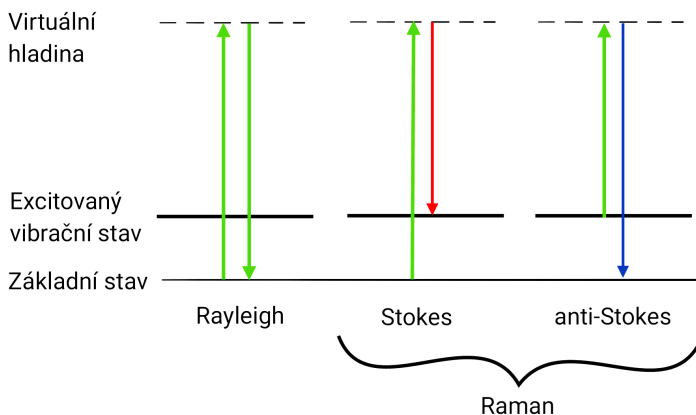
$$E = E_0 \cos(\omega t),$$

⁴Pořádné vysvětlení by vyžadovalo použití kvantové poruchové teorie, kterou nebudeme čtenáře trápit. Budoucí fyzici a chemici si ji užijí dostatečně.

odkud dosazením do (12) s využitím goniometrické identity $\cos x \cos y = (\cos(x+y) + \cos(x-y))/2$ dostaneme

$$p = \alpha_0 E_0 \cos(\omega t) + \frac{1}{2} \frac{\partial \alpha}{\partial Q} Q_0 E_0 \cos((\omega \pm \omega_{\text{vib}}) t),$$

kde první člen interpretujeme jako klasický Rayleighův rozptyl a druhý jako Ramanův rozptyl. Znaménka plus a mínus v argumentu kosinu odpovídají tomu, že foton může energii nejen ztratit jako v případě fluorescence (Stokesův posun), ale taky ji získat. Tomu říkáme anti-Stokesův posun, který představuje stav, při kterém molekula po excitaci skončí na nižší hladině než před excitací a fotonu tak předá rozdíl těchto energií. Za běžných teplot drtivě převažuje první jmenovaný. Důležitý je faktor $\frac{\partial \alpha}{\partial Q}$. Pokud se polarizovatelnost v závislosti na vibrační souřadnici nemění, je derivace nulová, a intenzita (anti-)Stokesova rozptylu je tak také nulová.

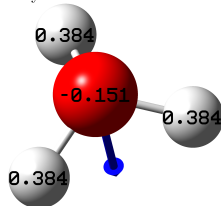


Obrázek 10: Schéma výměny energie při rozptylu fotonu na molekule.

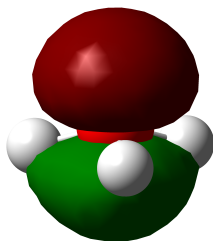
Polarizovatelnost závisí na přesném tvaru molekulových orbitalů a elektronové hustotě. Dá se říct, že pokud se nějaká část molekuly či celá molekula „nafukuje“, změní se lokálně polarizovatelnost. Zejména jsou důležité překryvy molekulových orbitalů, resp. překryv nejvyšší obsazené (HOMO – *highest occupied molecular orbital*) a nejnižší neobsazené hladiny (LUMO – *lowest unoccupied molecular orbital*): zde může snadno docházet k virtuálním excitacím. Takové vibrace jsou pak aktivní (viditelné) v Ramanově spektru. Často je vibrace viditelná v Ramanově spektru neviditelná v infračerveném a naopak, ale nemusí to být podmínkou.

Interpretace spekter složitějších molekul představuje náročný úkol pro každého výzkumníka a závisí na něm hlubší porozumění tomu, proč se molekula v daném prostředí chová nějakým způsobem, či zde chemicky reaguje apod. V jednom úkolu si na vědce zahrajete a zkusíte si přiřadit vibrace v jednoduchém spektru oxoniového kationtu (H_3O^+). Kationt má tvar trojboké pyramidy a vibruje ve čtyřech normálních módech, z nichž dva jsou zdvojené. To pro úlohu není podstatné, tvar vibrací ale ano. V zadání úlohy pak najdete spektrum s intenzivními vrcholy, ke kterým se pokusíte vibrace přiřadit.

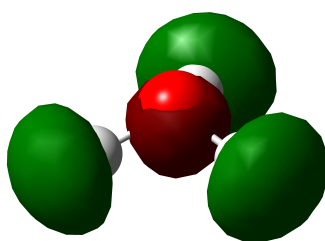
Rozložení náboje a vektor
dipólového momentu
v hydroxoniovém kationtu



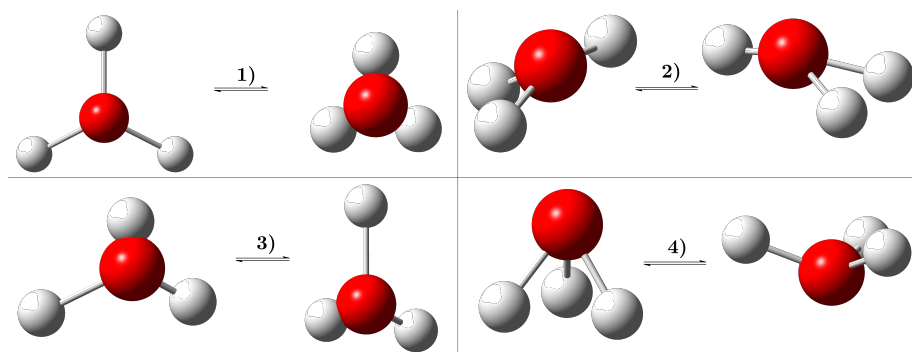
HOMO



LUMO



Obrázek 11: Znázornění rozložení náboje, dipólového momentu a molekulových orbitalů oxoniového kationtu.

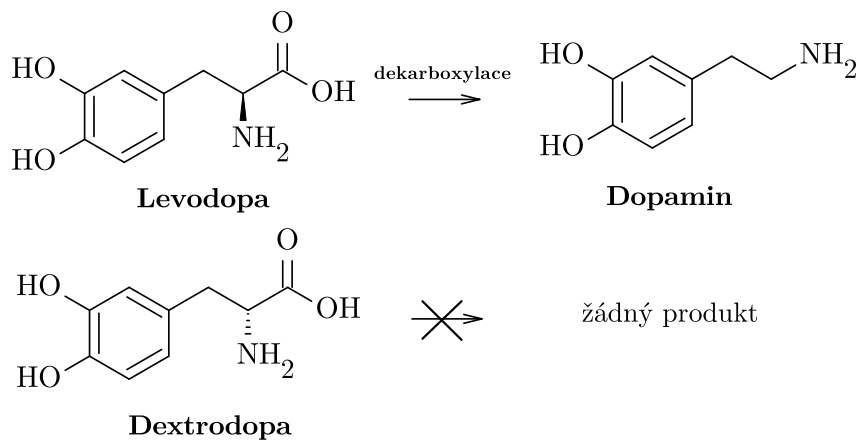


Obrázek 12: Znázornění vibračních módů oxoniového kationtu.

Dodatek: chirálně citlivá spektroskopie

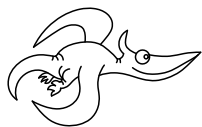
Doposud zmíněné metody nejsou primárně určené k rozlišení chiralit měřeného vzorku. Chiralita je vlastnost molekuly, kdy existují dva tzv. enantiomery, které jsou sobě zrcadlovým obrazem, podobně jako pravá a levá ruka. Chirální jsou zjednodušeně řečeno ty organické sloučeniny, které obsahují na aspoň jednom uhlíku čtyři různé substituenty. Jejich atomová a elektronová struktura je stejná, ale jejich chemická interakce stejná být nemusí. Levodopa (syntetická aminokyselina, viz obrázek 13) uvolňuje při metabolismu do těla dopamin a pomáhá tak se zvládáním symptomů Parkinsonovy nemoci, kdežto dextrodopa biologický účinek nemá, jelikož tělo nedokáže odbourat D-aminokyseliny (všechny aminokyseliny v přírodě jsou L-aminokyseliny). Předpony levo-(vlevo) a dextro-(vpravo) se používají jako rozlišení, kam látka v roztoku stáčí rovinu polarizovaného světla. V jiných případech může být jeden z enantiomerů dokonce toxický.

Mezi chirálně citlivé metody patří např. vibrační cirkulární dichroismus (VCD) odvozený od infračervené spektroskopie a Ramanova optická aktivita (ROA) odvozená od standardní Ramanovy spektroskopie. V obou případech se postupuje tak, že se vzorek ozařuje kruhově polarizovaným světlem. Záznam je pak rozdílem spekter při ozáření světlem polarizovaným kruhově doleva a doprava. Ze spekter je možné usoudit, jaké skupiny v molekule jsou opticky



Obrázek 13: Enantiomery L – a D-dopa. Pružovaná vazba značí směr pod rovinu molekuly, plná nad rovinu molekuly.

aktivní (jsou tzv. chirálními centry). Pokud jsou spektra při obou polarizacích stejná, znamená to, že je zkoumaná molekula achirální nebo měříme racemickou směs (tj. ve vzorku jsou přítomny z poloviny oba enantiomery). Izolace či příprava jednoho konkrétního enantiomeru může být obtížná a obecně vyžaduje metody stereoselektivní chemické syntézy, tedy typicky přidání chirálních činidel do reakční směsi.



Pořadí řešitelů po I. sérii



Kompletní výsledky najdete
na <https://fykos.cz>.



FYKOS

UK, Matematicko-fyzikální fakulta

Ústav teoretické fyziky

V Holešovičkách 2

180 00 Praha 8

www: <https://fykos.cz>

e-mail: fykos@fykos.cz



/FYKOS



@fykosak

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/>.