

Delec v škatli

dr. Janez Strnad

Pojasnilo k članku¹

V zapuščini pokojnega profesorja Janeza Strnada smo našli članek »Delec v škatli«. Napisan je bil kot prvi del dveh med seboj povezanih člankov, v katerih je avtor želel bralcu predstaviti delček »sodobne fizike, ki vstopa v vsakdanje življenje«. V njem na zanimiv način opiše ne le preprost primer obnašanja kvantnomehanskega »delca v škatli«, marveč tudi praktično aplikacijo dobljenih rezultatov na realnih fizikalnih sistemih – molekulah butadiena in nekaterih barvil. Zato menimo, da bo privlačen tudi za tiste bralce, ki jim je sam problem »delca v neskončni potencialni jami« že znan.

Za prvi članek, ki je objavljen v tej številki revije Fizika v šoli, je avtor zapisal: »Ta zapis je prvi korak, ki mu bo sledil drugi.« V drugem članku, ki se je našel čisto pred kratkim in ki narahlo odstira svet nanotehnologij, avtor obravnava fizikalne »sisteme z manj dimenzijami« – kvantne plasti, kvantne žice in predvsem kvantne pike. Ta del nameravamo objaviti v naslednji številki revije.

Sodobna fizika vstopa v vsakdanje življenje. Ne moremo si ga predstavljati brez televizijskih in računalniških zaslonov. Na začetku so bili to zasloni katodnih cevi, ki so jih skoraj že popolnoma opustili. Potem so prišli zasloni s tekočimi kristali, kakršna je večina sedanjih zaslonov. Boljši in nekoliko dražji zasloni uporabljajo tekoče kristale z dodatkom organskih svetlečih diod. Zadnji krik so najdražji zasloni te vrste, ki namesto organskih svetečih diod uporabljajo kvantne pike in se odlikujejo po jasni sliki. Ne glede na to, kako se bo obrnil razvoj, je vredno poskusiti, ali je mogoče preprosto pojasniti osnovo delovanja zaslonov s kvantnimi pikami. Ta zapis je prvi korak, ki mu bo sledil drugi.

Kvantne pike so iz sveta molekul, atomov in delcev, v katerem velja *kvantna mehanika*. Ta se razlikuje od klasične mehanike, v kateri smo si v svetu velikih teles nabrali izkušnje. Sodobna fizika vstopa v vsakdanje življenje hitreje kot v srednješolske učne načrte za fiziko in kemijo. Poskus sega nekoliko čez oba učna načrta. Vseeno se ga lotimo v upanju, da ga bosta učna načrta dohitela.

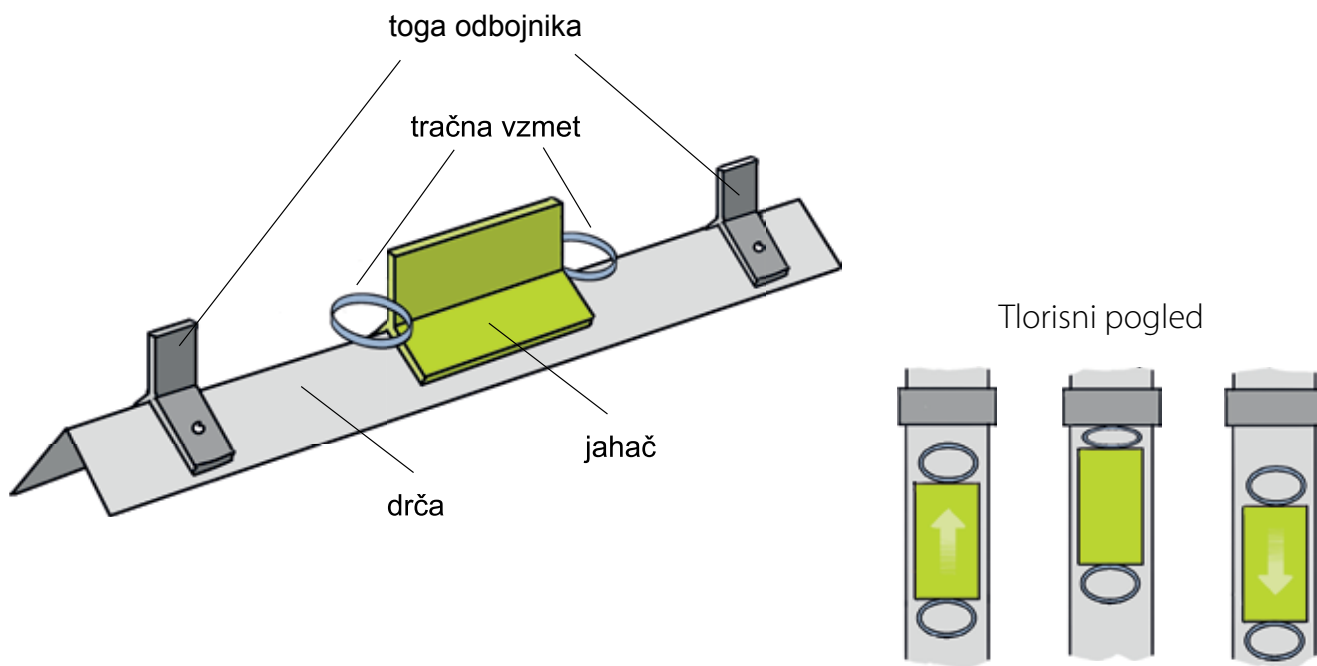
Zamislimo si preprost klasični sistem. Togo telo se giblje med togima stenama v smeri pravokotno na steni. Z določeno hitrostjo v zadene steno, se po prožnem trku na njej odbije z enako veliko hitrostjo v nasprotni smeri, se odbije na drugi steni in tako naprej. Telo z maso m ima samo kinetično energijo $W = W_k = \frac{1}{2}mv^2$, ki je sorazmerna s kvadratom hitrosti in ki po odbojih ostane nespremenjena. V tem pogledu si ne moremo misliti preprostejšega sistema. V smer gibanja telesa postavimo os x , da se telo giblje med koordinatama $x = 0$ in $x = x_0$. Področji zunaj teh koordinat sta za telo nedosegljivi. Vzemimo, da je na področjih $x < 0$ in $x > x_0$ potencialna energija zelo velika. Ker se polna energija, to je vsota potencialne in kinetične energije, ohrani, s tem dosežemo, da sta ti področji za telo nedosegljivi. Tako nastane *neskončna ravna potencialna jama*, v kateri se telo giblje med koordinatama $x = 0$ in $x = x_0$.

Zamislite se približamo z jahačem s tračnima vzmetema na obeh straneh na vodoravni zračni drči med togima odbojnikoma (Slika 1). Kljub skrbno zasnovanemu poskusu trki niso popolnoma prožni in gibanje jahača ovira zračni upor. Zato se počasi zmanjšujejo velikost hitrosti jahača ter njegova hitrost in kinetična energija.

V svetu atomov ustreza opisanemu sistemu *delec v neskončni ravni potencialni jami* ali *delec v škatli*. V tem svetu so trki prožni in ni upora, tako da ostane kinetična energija nespremenjena. Za opis zadostuje ena razsežnost, zato je jama ravna. Učbeniki sodobne fizike, začetne kvantne mehanike in fizikalne kemije zaradi preprostosti radi obravnavajo delec v škatli.

Kvantne pike so iz sveta molekul, atomov in delcev, v katerem velja kvantna mehanika. Ta se razlikuje od klasične mehanike, v kateri smo si v svetu velikih teles nabrali izkušnje. Sodobna fizika vstopa v vsakdanje življenje hitreje kot v srednješolske učne načrte za fiziko in kemijo.

¹ Pojasnilo je zapisal dr. Tomaž Kranjc.



Slika 1: Jahač, ki se giblje med odbojnikoma na vodoravni zračni drči, je klasična prispodoba delca v škatli.

Z elektroni so naredili interferenčne poskuse, kakršni so značilni za valovanje. Taki poskusi pričajo, da je elektronom treba prirediti lastnosti valovanja. Na drugi strani imajo elektroni dano maso in dani naboj ter jim priredimo gibalno količino $G = mv$ in energijo – kot delcem. Ta dvojnost je značilna za kvantno mehaniko.

Opremo se na enačbo iz klasične fizike $G = W/c$, ki povezuje gibalno količino svetlobe G in preneseno energijo W . Upoštevamo še enačbo kvantne fizike $W = h\nu$, s katero je Max Planck elektromagnetnemu valovanju s frekvenco ν priredil obroke energije, *kvante* ali *fotone*. Skupaj dasta enačbi za gibalno količino fotona $G = h\nu/c = h/\lambda$. Uporabimo jo za počasne elektrone z gibalno količino $G = mv$. Elektronom z dano hitrostjo priredimo valovanje z valovno dolžino:

$$\lambda = \frac{h}{G} = \frac{h}{mv}. \quad (1)$$

Spoznanje povežemo z ugotovitvijo, da se delec v škatli po osi x giblje na intervalu koordinat $0 < x < x_0$. To je tako kot pri struni s krajiščema pri $x = 0$ in $x = x_0$. Vpeti krajišči mirujeta in sta tam vozla, deli strune med vozlopa pa se gibljejo. Razdalja med vozlopa je enaka celemu večkratniku polovične valovne dolžine $x_0 = n\lambda/2$ s celim številom $n = 1, 2, 3 \dots$ (Slika 2). Struna niha z *lastno frekvenco* $\nu_n = c/\lambda = nc/(2x_0)$. Frekvenca je najmanjša pri $n = 1$, to je *osnovna lastna frekvenca* $\nu_1 = c/(2x_0)$. Večje so *višje harmonične frekvence* $\nu_2 = 2\nu_1, \nu_3 = 3\nu_1 \dots$

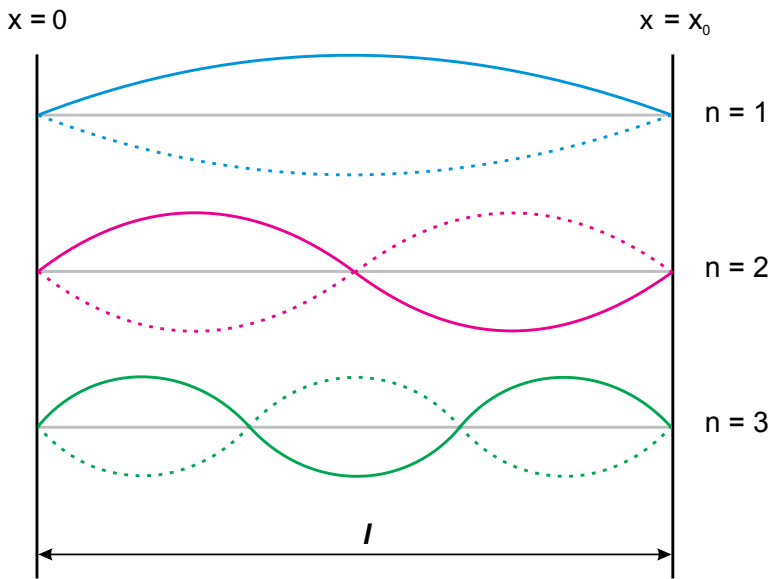
Ugotovitve za struno prilagodimo delcu v škatli. Vlogo frekvence prevzame energija, ki je povezana z gibalno količino $mv = \sqrt{2W_k m}$. Za energijo dobimo:

$$W_n = \frac{n^2 h^2}{8mx_0^2}. \quad (2)$$

Najmanjšo energijo $W_1 = h^2/(8mx_0^2)$ ima delec v *osnovnem stanju*. Večje so energije *vzbujenih stanj* za $n = 2, 3 \dots$ to je $W_2, W_3 \dots$ (Slika 3). Za vezane sisteme v kvantni mehaniki je značilno, da imajo lastna stanja z določeno energijo in da ni stanj pri vmesnih energijah. To je drugače kot v klasični mehaniki, v kateri se energija telesa lahko spreminja zvezno.

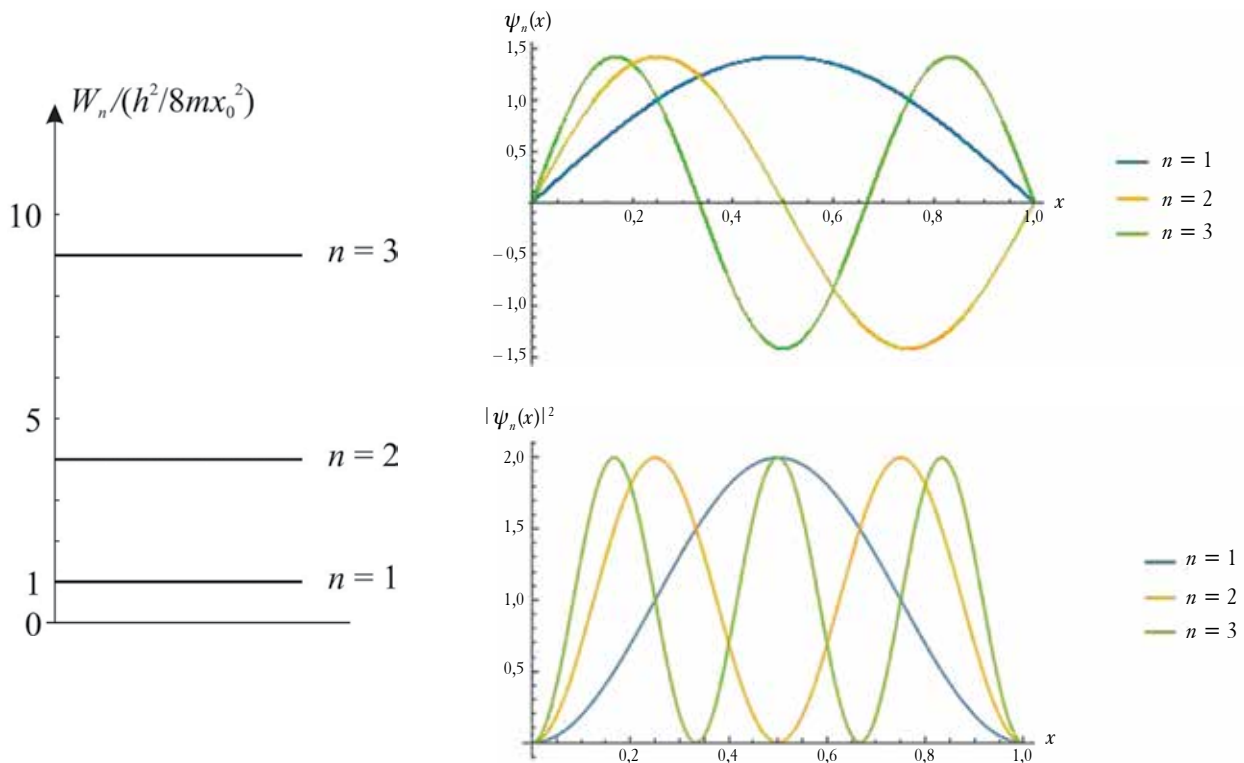
Energija delca v osnovnem stanju ni enaka 0. Tudi to je drugače kot v klasični mehaniki, ko lahko jahač na zračni drči ustavimo, da miruje in ima energijo 0. Za kvantno mehaniko je

Za vezane sisteme v kvantni mehaniki je značilno, da imajo lastna stanja z določeno energijo in da ni stanj pri vmesnih energijah. To je drugače kot v klasični mehaniki, v kateri se energija telesa lahko spreminja zvezno.



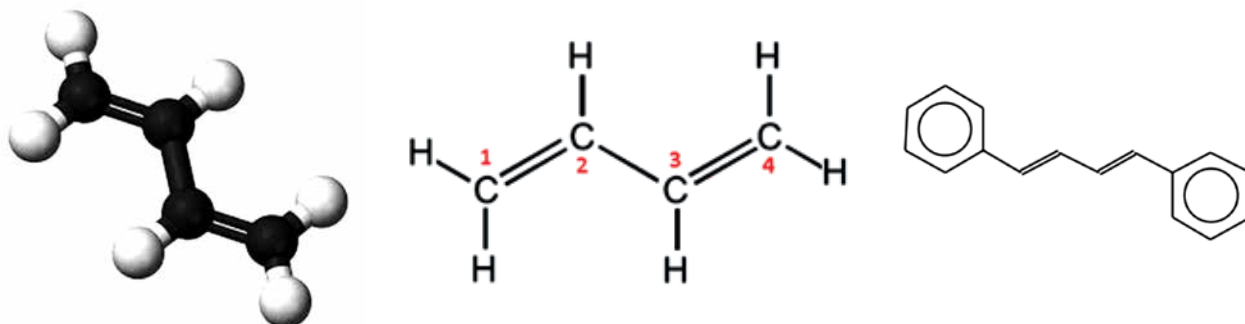
Slika 2: Trenutna slika strune med vpetima krajiščema pri osnovni frekvenci ter prvi in drugi višji harmonični frekvenci. Odmiku dela strune od ravnovesne lege pri delcu v škatli ustreza *valovna funkcija*, ki je ne moremo neposredno opazovati. Neposredno pa lahko opazujemo kvadrat njene absolutne vrednosti. Kot rezultat bi ga dobili pri velikem številu poskusov, pri katerih bi merili lego elektrona. Preračunano na en elektron bi to dalo verjetnostno gostoto.

značilno, da delec v osnovnem stanju ne miruje. Delec ostane vezan na območje med $x = 0$ in $x = x_0$ ter nedoločenost njegove koordinate ocenimo z $\Delta x = x_0$. Iz enačbe (2) izračunamo kvadrat gibalne količine $G_n^2 = 2mW_n = n^2h^2/(2x_0)^2$. Nedoločenost gibalne količine ocenimo s korenem tega izraza: $\Delta G = nh/(2x_0)$. Za produkt obeh nedoločenosti dobimo $\Delta x \Delta G = \frac{1}{2}nh$. Tako smo se za poseben primer dokopali do *Heisenbergovega načela nedoločenosti* ali *Heisenbergove neenačbe* $\Delta x \Delta G \gtrsim h$, ki je značilna za kvantno mehaniko. Produkt nedoločenosti koordinate in ustrezne komponente gibalne količine ima spodnjo mejo. S tem načelom lahko pojasnimo posebnosti kvantne mehanike.



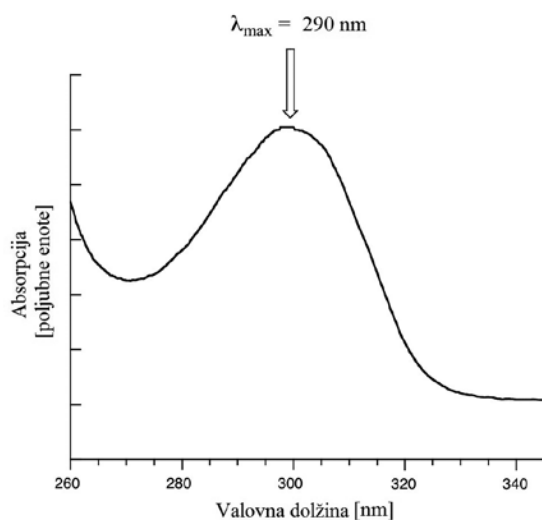
Slika 3: Lestvica stanj delca v škatli za osnovno stanje ter prvo in drugo vzbujeno stanje z ustreznimi valovnimi funkcijami in verjetnostnimi gostotami.

Enačbo (2), do katere smo prišli s trditvami, ki jih nismo posebej preizkusili, bi radi podprli z merjenji. To v kemijskih učbenikih in poučnih člankih naredijo pogosteje kot v fizikalnih [1]–[5]. Za prvi zgled vzemimo butadien, natančneje 1,3-butadien z molekulo v obliki verige C_4H_6 (Slika 4). Med prvim in drugim ter med tretjim in četrtim ogljikovim atomom je dvojna vez, med drugim in tretjim pa enojna. V verigi ogljikovih atomov z izmenjavajočimi se dvojnimi in enojnimi vezmi – *konjugiranimi vezmi* – vsak atom ogljika odda enega od obeh najšibkeje vezanih elektronov. Oddani elektroni se gibljejo po molekuli in se na krajiščih prožno odbijajo – kot delec v škatli.



Slika 4: Prikaz zgradbe molekule 1,3-butadiena s krogličnim modelom, strukturno formulo in skeletno formulo.

Dodati moramo še *Paulijevo izključitveno načelo* ali *Paulijevo prepoved*, ki velja za elektrone: vsako stanje lahko zasede največ en elektron. V prisposobi si lahko predstavljamo, da se elektron »vrti okoli težiščne osi«. To prinese dve možni stanji, vrtenje v nasprotni smeri urnega kazalca in vrtenje v smeri urnega kazalca. Elektron ima spin $\frac{1}{2}$ in njegova komponenta kaže v določeno smer, na primer v smer magnetnega polja ali v nasprotno smer. Tako lahko zasedeta stanje z danim n največ dva elektrona. Pri butadienu sta dva od štirih elektronov v osnovnem stanju $n = 1$ in preostala dva v stanju $n = 2$. Najnižje nezasedeno stanje je $n = 3$ (Slika 5). Paulijeva prepoved utegne biti razlog, da v kemijskih knjigah in člankih raje kot v fizikalnih enačbo (2) podprejo z merskimi podatki. Fizikalni učbeniki najprej obdelajo posamične delce in šele potem skupine enakih delcev ter Paulijevo prepoved. Poleg tega je treba uporabiti podatke iz kemije.



Slika 5: Prehod med stanjema elektronov v butadienu pojasni najmočnejšo absorpcijo in fluorescenco.

Najmanjša energija, ki jo lahko sprejme molekula butadiena, je razlika energij $W_3 - W_2$. V splošnem velja:

$$\Delta W = W_{n+1} - W_n = \frac{(n+1)^2 h^2}{8m\alpha_0^2} - \frac{n^2 h^2}{8m\alpha_0^2} = \frac{h^2(2n+1)}{8m\alpha_0^2}. \quad (3)$$

V prisposobi si lahko predstavljamo, da se elektron »vrti okoli težiščne osi«. To prinese dve možni stanji, vrtenje v nasprotni smeri urnega kazalca in vrtenje v smeri urnega kazalca. Elektron ima spin $\frac{1}{2}$ in njegova komponenta kaže v določeno smer, na primer v smer magnetnega polja ali v nasprotno smer. Tako lahko zasedeta stanje z danim n največ dva elektrona.

Tej energijski razliki ustreza elektromagnetno valovanje s frekvenco $\nu = \Delta W/h$ in valovno dolžino:

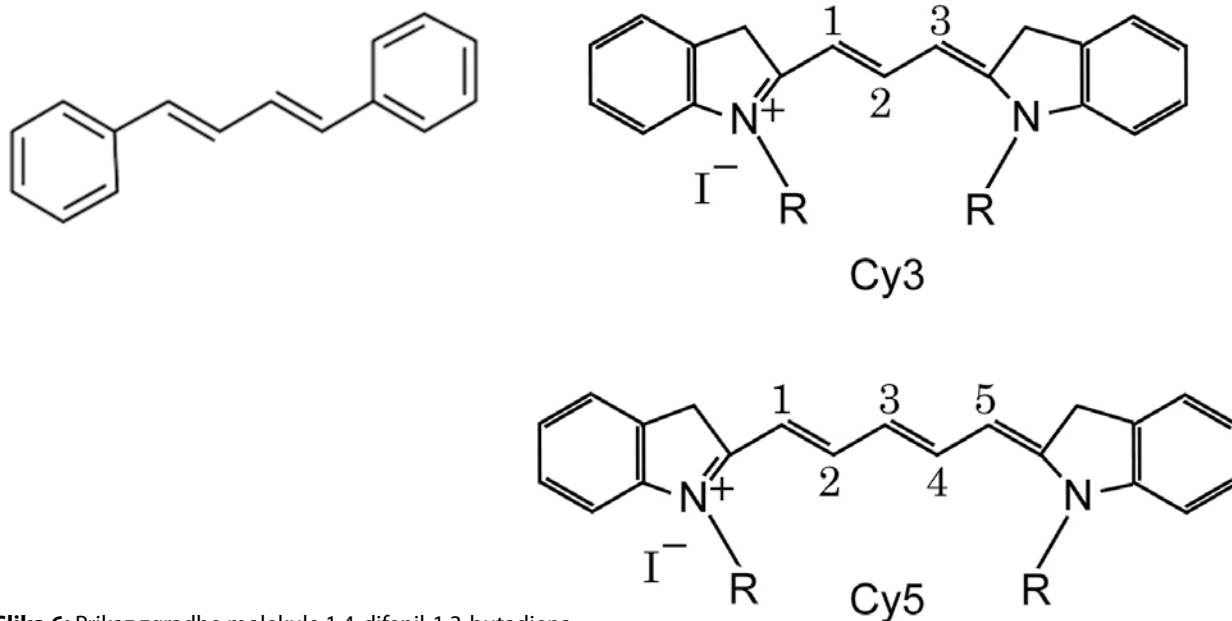
$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{8cmx_0^2}{(2n+1)h} \quad (4)$$

V enačbi (4) za butadien je $m = 9,11 \cdot 10^{-31}$ kg masa elektrona, $h = 6,63 \cdot 10^{-34}$ Js Planckova konstanta in $n = 2$. Potrebujemo še podatek za velikost škatle x_0 . Sosednja atoma ogljika v verigi sta v razmiku 0,14 nm, tako da za razmik med skrajnima ogljikovima atomoma vzamemo 0,42 nm. Elektron prodre v skrajna ogljikova atoma na vsaki strani za 0,10 nm, tako da je smiselno za velikost škatle vzeti $x_0 = 0,62$ nm. Enačba (4) da potem $\lambda = 2,5 \cdot 10^{-7}$ m = 250 nm. Merjenje pokaže, da butadien najmočneje absorbira ultravijolično svetlobo z valovno dolžino 290 nm. To se približno ujema z dobljenim rezultatom. Pojav se pokaže kot fluorescenca. Butadien obsevamo s svetlobo s frekvenco, večjo od navedene. Molekule z absorpcijo preidejo iz osnovnega stanja v prvo vzbujeno stanje in pri prehodu v osnovno stanje na vse strani sevajo svetlobo z izmerjeno frekvenco.

Pri spojini 1,4-difenil-1,3-butadien (Slika 6), ki jo naredijo iz butadiena in ima na krajiščih fenilni skupini, ni potreben podatek o tem, koliko elektron prodre v skrajna ogljikova atoma. Računati smemo, da se elektron odbije na skrajnih ogljikovih atomih pri velikosti škatle $5 \cdot 0,14$ nm = 0,70 nm. Spojina v organskem topilu najmočneje absorbira svetlobo pri valovni dolžini $\lambda_0 = 350$ nm, medtem ko da račun za delec v škatli 320 nm. Tudi to dvojje se zadovoljivo ujema. Račune in merjenje valovne dolžine ponovijo za sorodne spojine z dvema in štirimi dodatnimi ogljikovimi atomi v molekuli. Ujemanje postaja z naraščajočim številom ogljikovih atomov in elektronov slabše.

Podobne račune naredijo tudi za druge molekule z verigami ogljikovih atomov z izmenjavajočimi se dvojnimi in enojnimi vezmi. Cianini, skupina barvil s simetričnimi molekulami, imajo na sredi in na krajiščih dušikove atome, med katerimi je na obeh straneh veriga ogljikovih atomov. Na vsaki strani molekule so lahko po trije ogljikovi atomi, pet ogljikovih atomov, sedem ogljikovih atomov in tako dalje. Naj bo v molekuli k dodatnih skupin $-C=C-$, tako da je na vsaki strani $2k + 5$ atomov, če štejemo tudi dušikova atoma, in $k + 3$ elektronskih parov. Za dolžino vsake od obeh strani vzamemo $(0,25(k + 1) + 0,57)$ nm. Dodatek 0,57 nm upošteva prispevek dušikovih atomov na krajiščih in v sredini ter dodatnega ogljikovega atoma.

Butadien obsevamo s svetlobo s frekvenco, večjo od navedene. Molekule z absorpcijo preidejo iz osnovnega stanja v prvo vzbujeno stanje in pri prehodu v osnovno stanje na vse strani sevajo svetlobo z izmerjeno frekvenco.



Slika 6: Prikaz zgradbe molekule 1,4-difenil-1,3-butadiena in prikaz zgradbe predstavnikov cianinskih barvil.

Za štiri spojine, za katere je po vrsti k enak 0, 1, 2 in 3 ter n enak 3, 4, 5 in 6, se izračunane valovne dolžine 310 nm, 420 nm, 520 nm in 620 nm na dve mesti natančno ujemajo z izmerjenimi. To je bolje kot pri butadienu in sorodnih spojinah. Številni drugi računi kažejo, da je model delca v škatli uporaben za nekatere dolge molekule z verigo ogljikovih atomov, a da od njega ne smemo pričakovati natančnih rezultatov. Model je mogoče izboljšati. Z dodatki k dolžini škatle smo upoštevali, da potencialna energija na mejah škatle ni zelo velika in elektron lahko preдре mejo. To upoštevamo s potencialno jamo, ki ni neskončna. Poleg tega vzamemo, da njeno dno ni ravno.

Na koncu naredimo zanimiv račun z načelom nedoločenosti za vodikov atom. Vzemimo, da je nedoločenost oddaljenosti elektrona od jedra Δr in nedoločenost radialne komponente gibalne količine ΔG . Nedoločenost oddaljenosti je tem večja, čim večja je oddaljenost, in nedoločenost komponente gibalne količine je tem večja, čim večja je komponenta gibalne količine. Po tem postavimo zvezo:

$$rG = \hbar,$$

v kateri je $\hbar = h/(2\pi)$. V njej smo samovoljno izbrali številske faktorje. Zvezo $G = \hbar/r$ uporabimo v izrazu za vsoto kinetične in potencialne energije vodikovega atoma in jo dopolnimo do kvadrata:

$$W = \frac{G^2}{2m} - \frac{A}{r} = \frac{\hbar^2}{2mr^2} - \frac{A}{r} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{1}{r^2} - \frac{2mA}{\hbar^2 r} \right) = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{1}{r} - \frac{Am}{\hbar^2} \right)^2 - \frac{A^2 m}{2\hbar^2}$$

Vpeljali smo okrajšavo $A = e_0^2/(4\pi\epsilon_0)$, v kateri je $-e_0$ naboj elektrona in $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ As/(Vm)}$ influenčna ali električna konstanta.

Energija je najmanjša, ko je kvadratni člen enak 0 in je

$$r = r_B = \hbar^2/(Am) = 4\pi\epsilon_0\hbar^2/(e_0^2 m) = 0,0528 \text{ nm Bohrov polmer.}$$

Za energijo osnovnega stanja vodikovega atoma dobimo:

$$W_1 = -\frac{A^2 m}{2\hbar^2} = -\frac{e_0^4 m}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} = -13,6 \text{ eV.}$$

Ionizacijska energija, to je najmanjša energija, ki jo moramo dovesti vodikovemu atomu v osnovnem stanju, da odtrgamo elektron, je $W_i = 0 - W_1 = 13,6 \text{ eV}$ ($1 \text{ eV} = 1 e_0 \cdot 1 \text{ V}$). Natanko toliko izmerimo. Smo pač spretno izbirali številske faktorje.

Če bi zahtevali $rG = n\hbar$, bi dobili tudi energije vzbujenih stanj, a ne bi mogli dobro utemeljiti, zakaj vsakokrat vzamemo najmanjšo mogočo energijo.

Nedoločenost oddaljenosti je tem večja, čim večja je oddaljenost, in nedoločenost komponente gibalne količine je tem večja, čim večja je komponenta gibalne količine.

Ionizacijska energija, to je najmanjša energija, ki jo moramo dovesti vodikovemu atomu v osnovnem stanju, da odtrgamo elektron.

Literatura

- [1] R. E. Gerkin, *A molecular spectral corroboration of elementary operator quantum mechanics*, Journal of Chemical Education, **42**, (1965), 1840–1845.
- [2] R. S. Moog, *Determination of carbon-carbon bond length from the absorption spectra of cyanine dyes*, Journal of Chemical Education, **68**, (1991), 507–508.
- [3] J. J. Farrell, *The absorption spectra of a series of conjugated dyes*, Journal of Chemical Education, **62**, (1985), 351–352.
- [4] B. D. Anderson, *Alternative compounds for the particle in a box experiment*, Journal of Chemical Education, **74**, (1997), 985.
- [5] B. D. El-Issa, *The particle in a box revisited*, Journal of Chemical Education, **63**, (1998), 781–784.
- [6] J. Autschbach, *Why the particle-in-a-box model works well for cyanine dyes but not for conjugated polyenes*, Journal of Chemical Education, **84**, (2007), 1840–1845.