Látka jako soubor kvantových soustav

Opakování pojmů

- foton
- kvantování energie
- kvantová soustava – systém vázaných částic (atom, molekula, iont), jehož energie je kvantována
- základní stav kvantové soustavy – minimální (klidová) energie
- excitovaný stav kvantové soustavy – vyšší energetické hladiny
- energetické přechody
- absorpce a emise (energie je po kvantovém přechodu menší než předním, pak kvantová soustava energii uvolňuje)
- zářivé a nezářivé přechody
- model látkového prostředí – soubor kvantových soustav, hustota *N*
- populace n-té energetické hladiny N_i = počet kvantových soustav v daném stavu s E_i

Součet populací všech hladin $\sum_{i=1}^{\infty} N_i = N$

- termodynamická rovnováha - stav makroskopické soustavy, ve které neprobíhají žádné makroskopické změny. Její základní charakteristikou je teplota.
- Boltzmanovo rozdělení = populace hladin souboru kvantových soustav při termodynamické rovnováze – pravděpodobnost, že se kvantová soustava nachází ve stavu s energií E_i

$$p(i) = \frac{1}{Z}\exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right), \text{ kde } Z = \sum_{i=0}^{\infty}\exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right), \quad \frac{N_2}{N_1} = \exp\left(-\frac{E_2 - E_1}{kT}\right) < 1$$

- inverze populace hladin $N_2 > N_1$ pro $E_1 < E_2$ (nerovnovážný stav), záporná teplota (nemá fyzikální smysl)

Šířka energetické hladiny

- **izolovaná kvantová soustava** má **přesně určené energie** stacionárního stavu, ve kterém může setrvat **nekonečně dlouhou dobu**
- **reálná kvantová soustava** interaguje s okolím, její **doba života na hladině je konečná**, v důsledku Heisenbergových relací neurčitosti nelze hodnotu energie kvantového stavu systému určit přesně. **Míra neurčitosti energie** (šířka "energetického pásu") je dána vztahem:

$$\Delta E_k \approx \frac{h}{\tau_k}$$

- **přirozená šířka čáry přechodu** je dána neurčitostí energie přechodu $E_2 \leftrightarrow E_1$, tedy:

$$\Delta \nu_{12} \approx \frac{\Delta E_1 + \Delta E_2}{h} \approx \frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_2}$$

Příklady

Příklad 3.1. Předpokládejme, že jeden foton s vlnovou délkou λ = 500 nm je absorbován kvantovou soustavou, která tímto přejde na svou vyšší energetickou hladinu. Jaký je energetický rozdíl původní (základní) a takto excitované energetické hladiny uvažované kvantové soustavy?

Řešení 3.1

Nejprve vypočítáme frekvenci daného fotonu: $\nu = \frac{c_0}{\lambda} = \frac{3\times10^8}{500\times10^{-9}} = 6\times10^{14}\,Hz$

Energetický rozdíl původní (základní) a excitované energetické hladiny uvažované kvantové soustavy odpovídá v ideálním případě přesně energii absorbovaného fotonu:

$\boxed{E_2 - E_1 = h\nu} = 6.626\times10^{-34}.6\times10^{14} \sim 3.9756\times10^{-19}\,J$

Příklad 3.2. Určete poměr N_2/N_1 populace hladin E_2 a E_1 pro následující případy:

a) optický přechod λ = 500 nm při pokojové teplotě 300K,
b) mikrovlnný přechod f = 3 GHz při pokojové teplotě,
c) 10 GHz přechod při teplotě kapalného helia 4.2K,
d) jaká teplota je požadována pro optický přechod při λ = 500 nm, aby platilo N_2/N_1 = 0.1?

Řešení 3.2

v termodynamické teplotě platí: $\boxed{\frac{N_2}{N_1} = \exp\left(-\frac{E_2 - E_1}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{hc_0}{\lambda kT}\right)}$

$k = 1.381\times10^{-23}$ J.K-1,
$h = 6.626\times10^{-34}$ J.s,

a) optický přechod λ = 500 nm při pokojové teplotě 300K,

$N_2 / N_1 = 2.25\times10^{-42}$

b) mikrovlnný přechod f = 3 GHz při pokojové teplotě,

$N_2 / N_1 = 0.9995$

c) 10 GHz přechod při teplotě kapalného helia 4.2K,

$N_2 / N_1 = 0.89$

d) jaká teplota je požadována pro optický přechod při λ = 500 nm, aby platilo N_2/N_1 = 0.1?

$$\ln\left(\frac{N_2}{N_1}\right) = -\frac{hc_0}{\lambda kT} \Rightarrow T = -\frac{hc_0}{\lambda k \ln\left(\frac{N_2}{N_1}\right)}$$

$T \sim 12500K$

Příklad 3.3. Je známo, že pro kvantový přechod ve středu viditelného spektra a pro látku, u které jsou všechny atomy stejné, vzájemně neinteragující, je doba života na hladině 10 ns. Jaká je šířka spektrální čáry takového přechodu v této látce?

Řešení 3.3

Předpokládáme, že kvantový přechod ve středu viditelného spektra odpovídá vlnové délce λ = 550 nm. Víme, že energii kvantového přechodu lze vypočítat podle vztahu:

$E = h\nu$, respektive $\Delta E = h.\Delta\nu$

Mezi frekvencí a vlnovou délkou platí vztah:

$$\boxed{\nu = \frac{c}{\lambda}}$$

Po derivaci tohoto vztahu získáme:

$$\boxed{\Delta\nu = c\frac{\Delta\lambda}{\lambda^2}}$$

Zajímá nás šířka spektrální čáry přechodu $\Delta\lambda$:

$$\Delta\lambda = \frac{\Delta\nu}{c}\lambda^2 = \frac{\Delta E}{h.c}\lambda^2 = \frac{1}{\tau.c}\lambda^2$$

(doba života na hladině τ je převrácenou hodnotou intervalu frekvencí $\Delta\nu$)

$$\Delta\lambda = \frac{1}{\tau.c}\lambda^2 = \frac{1}{10\times10^{-9}.3\times10^{8}}\left(550\times10^{-9}\right)^2 = 10^{-13}m$$

Příklad 3.4. Délka vlny záření v rentgenovém laseru se rovná 10 nm. Doba života na horní hladině je 0.1 ps. Odhadněte přirozenou šířku čáry v tomto laseru.

Řešení 3.4

$$\Delta\nu_{12} \approx \frac{\Delta E}{h} \approx \frac{1}{\tau_1}$$

$$\Delta\nu_{12} = \frac{1}{\tau_1} = \frac{1}{0.1\times10^{-12}} = 10^{13}Hz$$

Příklad 3.5. Spektrální čára luminiscence iontu Nd^{3+} v matrici skla (nehomogenně rozšířená čára odpovídající přechodu 1.06 mm) má pološířku $\Delta\lambda$ = 30 nm. Jaká je doba příčné relaxace?

Řešení 3.5

$$\Delta\lambda = \frac{1}{\tau.c}\lambda^2 \Rightarrow \tau = \frac{\lambda^2}{c.\Delta\lambda}$$

$$\tau = \frac{\lambda^2}{c.\Delta\lambda} = \frac{\left(1,06\times10^{-6}\right)^2}{3\times10^{8}.30\times10^{-9}} = 0.125\times10^{-12}s = 125\,fs$$

Příklad 3.6. Frekvence kvantového přechodu atomu je 5.10^{13} Hz a doba života 1 μs. Za jak dlouho poklesne nerovnovážná populace horní hladiny na 1/*e*?

Řešení 3.6

Definice doby života kvantové soustavy na kvantové hladině říká, že je to doba, za kterou pravděpodobnost výskytu kvantové soustavy na této kvantové hladině klesne na 1/*e*. Takže odpověď na otázku ze zadání je 1 μs.

Příklad 3.7. Ve dvouúrovňovém systému pro kvantový přechod mezi úrovněmi odpovídající vlnové délce λ = 694.3 nm určete poměr populace horní a dolní hladiny při pokojové teplotě *T* = 300 *K*.

Řešení 3.7

$$\frac{N_2}{N_1} = \exp\left(-\frac{E_2 - E_1}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{hc_0}{\lambda kT}\right)$$

$$\frac{N_2}{N_1} = \exp\left(-\frac{hc_0}{\lambda kT}\right) = \exp\left(-\frac{6,626\times10^{-34}.3\times10^{8}}{694,3\times10^{-9}.1,381\times10^{-23}.300}\right) = 9,8\times10^{-31}$$

Příklad 3.8. Pro CO_2 laser (λ = 10.6 μm) najděte poměrné obsazení horní hladiny vzhledem k dolní, jestliže je aktivní prostředí laseru v termodynamické rovnováze při teplotě *T* = 300 *K*.

Řešení 3.8

$$\frac{N_2}{N_1} = \exp\left(-\frac{hc_0}{\lambda kT}\right) = \exp\left(-\frac{6,626\times10^{-34}.3\times10^{8}}{10,6\times10^{-6}.1,381\times10^{-23}.300}\right) = 11\times10^{-3}$$

Příklad 3.9. Vypočítejte rovnovážný poměr populace hladin N_2/N_1 ve dvouúrovňovém systému v případě, že energetický rozdíl mezi těmito hladinami je (předpokládáme *T* = 300 *K*):

a) 10 eV = $1.60217733\text{x}10^{-18}$ J,
b) 1 eV = $1.60217733\text{x}10^{-19}$ J,
c) 0.1 eV = $1.60217733\text{x}10^{-20}$ J,
d) 0.01 eV = $1.60217733\text{x}10^{-21}$ J,
e) 0.001 eV = $1.60217733\text{x}10^{-22}$ J,

použili jsme převodní vztah: 1 eV = $1.60217733\text{x}10^{-19}$ J, energii v [J] můžeme dosadit do:

$$\frac{N_2}{N_1} = \exp\left(-\frac{E_2 - E_1}{kT}\right)$$

Určete odpovídající vlnové délky a frekvence záření.

Řešení 3.9

a) $$\frac{N_2}{N_1} = \exp\left(-\frac{1,60217733\times10^{-18}}{1,381\times10^{-23}.300}\right) = 1,12\times10^{-168},$$

odpovídající frekvenci záření vypočítáme s použitím vztahu $E = h.\nu$:

$$\nu = \frac{E}{h} = \frac{1.60217733 \times 10^{-18}}{6.626 \times 10^{-34}} = 0,24 \times 10^{16}\, Hz\,,$$

odpovídající vlnovou délku záření vypočítáme s použitím vztahu $\lambda = \frac{c}{\nu}$:

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{3 \times 10^{8}}{0,24 \times 10^{16}} = 125 \times 10^{-9}\, m = 125 nm\,.$$

Podobně v ostatních příkladech b) až e).