13 Struktura látek

Atomová hypotéza, skupenství, typy vazeb, Brownův pohyb.

13.1 Atomová hypotéza

Myšlenka, že hmota má v mikroskopickém měřítku strukturu, pochází už z antického období (Demokritos). Podklad pro skutečnou existenci **atomů** byl získán až v období 17. - 19. století při rozvoji chemie, krystalografie a kinetické teorie. Konzistentní teorie byla vyvinuta až ve 20. století.

Po objevu elektronu (ukázalo se, že elektrony obsahují všechny atomy) vyslovil **Thompson** domněnku, že atom je homogenní kladně nabitá koule, v níž jsou ponořeny elektrony.

Tato teorie byla vyvrácena Rutherfordovým pokusem – ostřelováním tenké zlaté fólie částicemi alfa. Zjistilo se, že některé částice se rozptylují o velký úhel. Naměřený účinný průřez odpovídal rozptylu lehkých částic alfa na těžké, a tedy v podstatě nehybné bodové částici; vzájemná interakce je coulombická:

$$\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega} = \frac{k^2}{4}\frac{1}{\sin^4\frac{\vartheta}{2}}, \quad k = \frac{Ze'^2}{E_k} \tag{1}$$

(E_k je kinetická energie nalétávající částice v asymptotické vzdálenosti). Musí tedy existovat těžká kladně nabitá část atomu – **jádro**.

Klasickou fyzikou tento výsledek nešel vysvětlit; kdyby se elektron pohyboval po zakřivené dráze kolem jádra, musel by vyzařovat, ztrácet energii, přibližovat se k jádru a spadnout do něj.

Tuto nesrovnalost dovedl částečně vysvětlit až **Bohrův model atomu** na základě atomových spekter. Jeho nevýhodou ovšem bylo, že dovedl vysvětlit pouze nejjednodušší atom vodíku. Bohr vycházel z předpokladu, že atom má diskrétní stacionární stavy o energiích E_n, $n = 1, 2, \ldots$ a při přechodu mezi nimi vysílá záření

$$\hbar\omega = E_n - E_m. \tag{2}$$

Navíc přidal podmínku kvantování momentu hybnosti obíhajícího elektronu

$$L = n\hbar. \tag{3}$$

Za těchto předpokladů odvodil Ritzův kombinační princip, který vysvětloval vodíkové spektrum.

Současná kvantová teorie je schopná vysvětlit i složitější atomy. Bohrův postup samozřejmě není kvantově mechanický, vede však ke stejnému výsledku. Jeho hlavním přínosem bylo postulování kvantování fyzikálních veličin.

13.2 Skupenství

Látky se můžou nacházet ve čtyřech skupenstvích, jako **pevné látky**, **kapaliny**, **plyn** nebo **plazma**. Pro kapaliny a pevné látky existuje společný název **tekutiny**, rozdíl mezi nimi při teplotách nad kritickým bodem mizí.

Prototypem pevné látky je krystal s ideální periodickou strukturou **krystalickou mřížkou**. Stabilitu krystalu můžeme vysvětlit pouze na základě kvantové mechaniky. V každé mřížce můžeme najít základní **elementární buňku** – skupinu atomů, iontů nebo molekul, jejíž periodickou translací můžeme získat celý krystal. Rozměry buňky – **mřížkové konstanty** pak charakterizují krystaly. Typická velikost mřížkové konstanty je 10^{-10} m. Pro běžné trojrozměrné krystaly existuje 14 typů **Bravaisových mřížek**, ve kterých se může krystal vyskytovat:

- *kubická* (krychlová) – všechny krystalové osy jsou navzájem kolmé, všechny tři mřížkové konstanty stejné; existují konfigurace
  - *prostá*
  - *prostorově centrovaná*
  - *plošně centrovaná*
- *tetragonální* (čtverečná)– všechny krystalové osy jsou navzájem kolmé, dvě mřížkové konstanty se rovnají, jedna je jiná; existují konfigurace
  - *prostá*
  - *prostorově centrovaná*
- *rombická* (kosočtverečná) – všechny krystalové osy jsou navzájem kolmé, všechny tři mřížkové konstanty různé; existují konfigurace
  - *prostá*
  - *prostorově centrovaná*
  - *plošně centrovaná*
  - *bazálně centrovaná*
- *monoklinická* (jednoklonná) – dvě krystalové osy nesvírají pravý úhel, třetí je k nim kolmá; mřížkové konstanty podél všech tří os jsou stejné; existují konfigurace
  - *prostá*
  - *bazálně centrovaná*
- *triklinická* (trojklonná) – žádné ze tří os navzájem nesvírají pravý úhel, všechny tři mřížkové konstanty jsou různé; existuje pouze konfigurace
  - *prostá*
- *trigonální* (klencová) – úhly mezi každými dvěma krystalovými osami jsou stejné, ale nerovnají se pravému úhlu; mřížková konstanta je stejná podél všech tří os; existuje pouze konfigurace
  - *prostá*
- *hexagolání* (šesterečná) – dvě krystalové osy svírají úhel 60°, třetí je k nim kolmá; mřížkové konstanty jsou stejné podél os svírajících úhel 60°, ale různé na třetí ose; existuje pouze konfigurace
  - *prostá*

Známá je i diamantová struktura, která se ve skutečnosti skládá ze dvou prostupujících se kubických plošně centrovaných mřížek. Kromě elementární se zavádějí i jiné buňky, které zachovávají určitou původní symetrii krystalu.

Reálné krystaly nejsou ideální, vyskytují se v nich poruchy. Nejjednodušší jsou **bodové poruchy**: **vakance** (chybějící atom), **intersticiál** (atomy v poloze mimo pravidelný bod mřížky) (pravděpodobnost výskytu těchto dvou se zvyšuje se zvyšující se teplotou) a **nečistoty**. Vznikají i čárové poruchy – **dislokace**.

Některé pevné látky (jako sklo, asfalt nebo vosk) nemají krystalovou strukturu, jsou to tzv. **amorfní látky**.

Kapalina nemá pravidelnou vnitřní strukturu. Mezi jejími atomy nebo molekulami existují mírné přitažlivé síly, jednotlivé atomy nebo molekuly se neustále neuspořádaně pohybují,

a proto je kapalina (podobně jako pevná látka)(téměř) nestlačitelná, ale na rozdíl od pevné látky nemá vlastní tvar (tj. tvar, který zaujímá, závisí na nádobě).

Plyn nemá stejně jako pevná látka vlastní objem, ale je stlačitelný. Jeho molekuly nebo atomy mají mnohem větší typické vzdálenosti a působí tedy na sebe pouze slabě.

Za čtvrté skupenství látky je považována **plazma**, zcela ionizovaný plyn.

13.3 Typy vazeb

Atomy jsou do molekul vázány **chemickými vazbami**. Můžou nastat dva případy:

- *kovalentní vazba* – jedna nebo více dvojic elektronů patří společně dvěma atomům, elektrony stráví mezi atomy v průměru více času, což vede k přitažlivé síle; příkladem je molekula H_2
- *iontová vazba* – jeden nebo více elektronů přejde od jednoho atomu ke druhému, výsledné ionty se pak přitahují; příkladem je vazba mezi Na^+ a Cl^-

V reálných molekulách se vyskytují vazby, které jsou tvořeny kovalentní a iontovou částí, jeden z atomů přitahuje elektrony více než druhý a elektron tráví více času u jednoho z jader. Relativní snaha přitahovat sdílené elektrony, jsou-li součástí molekuly, se nazývá **elektronegativita**.

Nejdůležitější vazby v krystalech jsou:

- *kovalentní* – vznikají v důsledku přítomnosti elektronů v prostoru mezi sousedními atomy; příkladem je diamant
- *itontové* – jsou podobné iontovým vazbám v molekulách, příkladem je sůl kamenná $NaCl$
- *van der Waalsovy* – tyto krátkodosahové síly ($\sim \frac{1}{r^7}$), které jsou důsledkem okamžitých dipólových momentů, vykazují všechny atomy a molekuly, jsou mnohem slabší než iontové nebo kovalentní, díky nim se tvoří molekulární krystaly a jsou příčinou kondenzace plynů na kapaliny, tuhnutí kapalin na plyny, tření, viskozity, apod., tvoří tuhý argon, vodík nebo metan.
- *vodíková* – se vyskytuje u silně elektronegativních atomů, vodíkový atom pak věnuje většinu svého záporného náboje mateřskému atomu, je silnější než van der Waalsova, ale slabší než kovalentní a iontová; příkladem je H_2O - v kapalném stavu jsou vodíkové vazby lámány v důsledku tepelného pohybu, led je vázán vodíkovými vazbami
- *kovová* – valenční elektrony jsou sdíleny všemi atomy jako celkem, tvoří plyn volných elektronů

Pro kovalentní a iontové krystaly je typická energie vazby $3-5$ eV/atom. Např. pro krystal $NaCl$ je energie vazby $3,2$ eV/atom, pro molekulu $NaCl$ pouze $2,1$ eV/atom, samostatné molekuly chloridu sodného se tedy vyskytují pouze v jeho parách. Kovalentní vazba v diamantu má dokonce $7,4$ eV/atom. Typická energie van der Waalsovy vazby je řádu $10^{-2} - 10^{-1}$ eV/atom, pro kovovou vazbu je to $1-3$ eV/atom.

13.4 Brownův pohyb

Brownův pohyb je jedním z důkazů existence trvalého neuspořádaného tepelného pohybu molekul v kapalině nebo plynu. Studujeme-li pohyb dostatečně malých částic v kapalině, zjistíme, že kvůli nárazům molekul, které částici předávají impulz, se částice neuspořádaně pohybuje.

Uvažujeme-li nárazy molekul a odporovou sílu prostředí podle Stokesova vzorce, můžeme určit střední hodnotu čtverce posunutí (r je poloměr částice) za dobu Δt:

$$\overline{x^2} = \frac{kT}{3\pi\eta r}\Delta t \tag{4}$$

Tento vzorec sehrál důležitou roli při určování Boltzmannovy a Avogadrovy konstanty:

$$k = \frac{R}{N_A} \tag{5}$$

14 Stavba atomů, molekul a kondenzovaných látek

Stacionární stavy atomů a molekul, elektrické a magnetické momenty. Elektronové stavy v kondenzovaných látkách. Pásová struktura a elektrická vodivost pevných látek. Vodivost kapalin a plynů. Dielektrické a magnetické vlastnosti látek.

14.1 Stacionární stavy atomů

U atomů vodíku je jeho stav určen čtyřmi kvantovými čísly n, l, m a s, přičemž energii určuje pouze hlavní kvantové číslo n. V případě atomů s více elektrony je situace kvalitativně stejná. Stavy jednotlivých elektronů jsou popsány čtyřmi kvantovými čísly, energie může nabývat pouze určité diskrétní hodnoty. Vzhledem k tomu, že kromě elektrostatické interakce elektronu s jádrem (jako u vodíku) je třeba započítat i interakci mezi elektrony, závisí energie stacionárního stavu víceelektronového atomu kromě hlavního kvantového čísla n i na vedlejším kvantovém čísle l (v kvantových číslech m a s je energie stále degenerovaná). Odtud vychází také obvyklé značení elektronových stavů v atomu. Značení se skládá z hodnoty hlavního kvantového čísla n a písmena určujícího vedlejší kvantové číslo l (hodnota $l = 0, 1, 2, 3, \ldots$ odpovídají postupně symboly s, p, d, f, ...). Soubor elektronových stavů se stejnou hodnotou hlavního kvantového čísla n se nazývá **slupkou elektronového obalu**. Slupky s číslem $n = 1, 2, 3, 4, \ldots$ se značí písmeny K, L, M, N, ...

Elektronové stavy víceelektronových atomů se řídí dvěma základními pravidly:

- **Pauliho vylučovací princip** – *v daném stavu, popsaném kvantovými čísly n, l, m a s, může být pouze jeden elektron (fermion)*; tento princip je důsledkem **principu nerozlišitelnosti** v kvantové mechanice
- systém částic je stabilní, jestliže je jeho energie minimální

Ve víceelektronových atomech se tedy postupně obsazují jednotlivé hladiny tak, aby výsledná energie byla minimální (**výstavbový princip**). Navíc *kdykoliv je to možné, zůstávají elektrony v atomech nespárované*, tj. mají rovnoběžné spiny; toto tvrzení je obsahem **Hundova pravidla**.

Pro chemické a elektrické vlastnosti atomu je důležité rozložení náboje. Prvky tedy vykazují některé periodické vlastnosti (např. vzrůst a pokles ionizační energie). Tento fakt dobře vyjádříme, pokud je seřadíme podle protonového čísla do **periodické soustavy prvků**.

Pokud započteme jemnější vlivy, zjistíme, že tyto poruchy narušují symetrii atomů a tím snímají degeneraci energie. Např. interakce magnetického momentu vytvářeného kolektivním pohybem elektronů s magnetickým momentem jádra vede se štěpení, tzv. **hyperjemná struktura**.

14.2 Stacionární stavy molekul

Pro vyšetřování struktury molekul se využívá dvou přístupů – **přiblížení valenční vazby** (molekula se považuje za soubor jednotlivých atomů udržovaných pohromadě kovalentními vazbami) a **přiblížení molekulových orbitalů** (molekula se vyšetřuje jako celek).

Jestliže se k sobě dva atomy přibližují, jejich orbity se postupně překrývají a vzniká stav se zvýšenou hustotou pravděpodobnosti výskytu elektronu mezi atomy (**vazebný orbital**, energeticky výhodnější než samostatné atomy) a stav se sníženou hustotou pravděpodobnosti (**antivazebný orbital**, s vyšší energií než samostatné atomy). Také struktura molekul se dá popsat postupným zaplňováním vazebných a antivazebných orbitalů, které se označují σ, π, atd. Jedna z používaných metod určování molekulových orbitalů je **LCAO**, tedy jako *lineární kombinace atomových orbitalů*. Míra stability molekuly se vyjadřuje **disociační energií**, prací, která je potřeba k rozdělení molekuly na jednotlivé atomy. Pokud neexistuje energeticky výhodnější konfigurace než dva samostatné atomy, molekula se nevyskytuje (např. He).

Kromě změn elektronové struktury je pro energetický stav molekuly důležitý i její **rotační** a **vibrační stav**. Rotace odpovídá změně orientace molekuly v prostoru, vibrace změně konfigurace jednotlivých jader. Přitom řádově platí

$$E_e : E_{vibr} : E_{rot} = 1 : \sqrt{\frac{m_e}{M}} : \frac{m_e}{M} \tag{6}$$

a za předpokladu, že těžiště je v klidu

$$E = E_e + E_{vibr} + E_{rot}. \tag{7}$$

14.3 Elektrické a magnetické momenty v atomech a molekulách

Chceme-li charakterizovat elektrické a magnetické vlastnosti atomů a molekul, postačuje k tomu první nenulový člen multipólového rozvoje. U neutrální atomů a molekul je to **elektrický dipólový moment** $\vec{\mathsf{p}}$ a **magnetický dipólový moment** $\vec{\mathsf{m}}$

$$\begin{aligned} \vec{\mathsf{p}} &= \int_V \vec{r}\rho(\vec{r})\,\mathrm{d}V \\ \vec{\mathsf{m}} &= \tfrac{1}{2}\int_V \vec{r}\times\vec{j}(\vec{r})\,\mathrm{d}V \end{aligned} \tag{8}$$

Hodnota elektrického dipólového momentu volného atomu v nulovém vnějším elektrickém poli je vždy nulová (těžiště elektronového náboje leží v těžišti náboje jádra). U molekul to obecně neplatí; symetrické molekuly s nulovým dipólovým momentem se nazývají **nepolární** (např. H_2, O_2, N_2, CO_2), naopak molekuly, kde není zachována středová symetrie náboje mají nenulový dipólový moment a nazývají se **polární** (např. CO nebo H_2O).

Magnetický moment atomů a molekul souvisí s momentem hybnosti. Velikost magnetického momentu, resp. jeho průmět do osy z je dán vztahem (pomocí gyromagnetického poměru γ_m)

$$\begin{aligned} \mathsf{m} &= \gamma_m L = \tfrac{e}{2m_e}\sqrt{l(l+1)}\,\hbar = \mu_B\sqrt{l(l+1)} \\ \mathsf{m_z} &= \gamma_m L_z = \tfrac{e}{2m_e} m\hbar = \mu_B m \end{aligned} \tag{9}$$

a podobně pro spin jen se spinovým gyromagnetickým poměrem $\gamma_s = \frac{e}{m}$.

Zcela zaplněné podslupky mají nulový orbitální i spinový moment, odpovídá jim tedy i nulový magnetický moment.

14.4 Elektronové stavy v pevných látkách a jejich vodivost

Pokud se atomy k sobě přiblíží na dostatečnou vzdálenost, aby vytvořily krystal, dovolené energie se N-krát rozštěpí a vzniknou kvazispojité intervaly energie, kterou elektrony můžou nabývat – **dovolené pásy** a kterou nabývat nemohou – **zakázané pásy**. Podobně jako u atomů se postupně zaplňují jednotlivé pásy. Pásy se můžou v pevné látce překrývat.

Elektrické vlastnosti jsou určovány tím, nakolik je zaplněný nejvyšší dovolený, tzv. **valenční pás**. Látky s neúplně obsazeným nejvyšším pásem (pouze do hranice zvané **Fermiho energie**) vedou elektrický proud i při $T \approx 0$, protože jim stačí dodat malou energii a přejdou do vyššího, zatím neobsazeného **vodivostního pásu**. Jedná se o **vodiče**.

Látky, které mají zcela obsazeným valenční pás a jejichž následující zakázaný pás má malou šířku řádu několika elektronvoltů, se nazývají **polovodiče**. Při dostatečně vysoké teplotě mají elektrony ve valenčním pásu dostatečnou energii tepelného pohybu na přeskok do vodivostního pásu a můžou tedy vést proud. V praxi se využívají **příměsové polovodiče** – do látek se schválně přidávají nečistoty, které se projeví dalšími dovolenými energetickými hladinami v zakázaném pásu, čímž se zakázaný pás efektivně zmenší, protože přechod do pásu vodivostního může být uskutečněn přes novou energetickou hladinu.

Do třetí skupiny patří **izolátory** – látky, které mají zcela zaplněný valenční pás a následující zakázaný pás je širší než 2 eV.

Do vyššího energetického stavu se elektron může (kromě tepelného pohybu) dostat i např. absorpcí fotonu.

14.5 Vodivost kapalin

Většina čistých rozpouštědel (voda, alkohol) jsou velmi špatné vodiče. V některých případech ale stačí rozpustit malé množství vhodné látky a vodivost se zvýší o několik řádů. Látky, jejichž roztoky vedou elektrický proud, se nazývají **elektrolyty**. Při vedení proudu dochází k **elektrolýze** – chemickým změnám v roztoku i na elektrodách (jako rozpouštění materiálu elektrod nebo vylučování látek na elektrodách).

Pokud bychom chtěli popsat vodivost kvantitativně, můžeme použít **I. Faradayův zákon elektrolýzy** (A je elektrochemický ekvivalent):

$$m = Aq, \tag{10}$$

který nám říká, že množství látky vylučované na elektrodě je úměrné prošlému náboji.

K určení elektrochemického ekvivalentu použijeme **II. Faradayův zákon**

$$A = \frac{M_m}{Fv}, \tag{11}$$

podle kterého musíme molární hmotnost vyloučené látky vydělit Faradayovou konstantou počtem elektronů potřebných k vytvoření 1 molekuly. Slovně můžeme tento zákon formulovat: *látková množství různých látek vyloučených při elektrolýze týmž nábojem jsou navzájem chemicky ekvivalentní.*

Kromě výše popsané **iontové vodivosti** existuje u kapalin i **elektronová vodivost**.

14.6 Vodivost plynů

Vedení proudu v plynech se často nazývá **elektrickým výbojem**. Při malých napětích nastává **nesamostatný výboj**, který je charakterizován velmi nízkou hustotou proudu a při zvyšování napětí přechází v nějakou formu **samostatného výboje** (zpravidla doprovázen zářením plynu).

Voltampérová charakteristika výboje je nejdříve lineární, pak se postupně mění na konstantní (ion, popř. elektron projde mezi elektrodami, nasycený proud) a až při dalším zvyšování napětí se objeví nový nárůst proudu – nesamostatný výboj se mění na samostatný (elektron nebo ionizovaná molekula přítomné v plynu mají dostatečnou energii, aby při nárazu do neutrálního atomu vyrazily další elektron).

Jedním z typů samostatného výboje je **doutnavý výboj**, ke kterému dochází za sníženého tlaku za předpokladu, že napětí mezi elektrodami dosáhne určitou kritickou hodnotu zápalného napětí U_z (plyn je zředěný a tím pádem se prodlouží střední volná dráha elektronů). Je charakterizován stacionární proudovou hustotou. Používá se k osvětlovacím účelům – zářivky se naplní parami rtuti, díky které dochází k výboji v UV oblasti; stěna zářivky je pak pokryta fosforeskujícím materiálem.

Při studiu doutnavého výboje byl v „katodových paprscích“ objeven elektron – J. J. Thompson zjistil, že paprsky se dají vychylovat polem jako by nesly záporný náboj.

Obloukový výboj nastane, jestliže se elektrody k sobě přiblíží a zahřejí se Jouleovým teplem na dostatečně vysokou teplotu. Po oddálení elektrod výboj trvale „hoří“. Je charakterizován stacionární proudovou hustotou značných hodnot; se vzrůstající proudovou hustotou klesá napětí na elektrodách. Tento typ výboje se používá při svařování.

Blesk je příkladem **jiskrového výboje**, kdy se jiskrou vyrovná potenciálový rozdíl.

14.7 Dielektrické vlastnosti látek

Vlastnosti **dielektrik** – nevodivých látek – jsou určeny jejich relativní permitivitou resp. elektrickou susceptibilitou. Co se týká dielektrických vlastností máme

- *feroelektrika* – graf závislosti polarizace na intenzitě elektrického pole má tvar hysterezní smyčky; jednotlivé buňky krystalu mají nenulový elektrický dipólový moment a vnější pole ovlivňuje jeho orientaci
- *paraelektrika* – silný pokles permitivity
- *elektrety* – látky s trvalým elektrickým momentem

Do určité teploty zvané **Curieova teplota** se látka bez permanentního elektrického momentu chová jako feroelektrikum, pro vyšší teploty jako paraelektrikum. Chování permitivity v paraelektrickém stavu lze dobře popsat vztahem (ζ je feroelektrická Curieova konstanta a Θ parametr blízký Curieově teplotě)

$$\varepsilon_r = \frac{\zeta}{T - \Theta}. \tag{12}$$

Každý feroelektrický krystal, ale i některé paraelektrické látky vykazují **piezoelektrický jev**, při kterém se mění elektrická polarizace krystalu elastickou deformací. Vztah mezi deformující silou a vzniklou polarizací je lineární.

14.8 Magnetické vlastnosti látek

Magnetické vlastnosti látek jsou určovány jejich relativní permeabilitou, resp. magnetickou susceptlibilitou.

- *feromagnetika* – $\mu_r >> 1$, závislost magnetizace na intenzitě pole dána hysterezní smyčkou, např. železo, kobalt, nikl; jedná se o látky magneticky uspořádané
- *paramagnetika* – $\mu_r > 1, \mu_r \sim 1$, mírně zesiluje pole; jedná se látky magneticky neuspořádané, v magnetickém poli se magnetické momenty natočí a vzniká makroskopický magnetický moment
- *diamagnetika* – $\mu_r < 1, \mu_r \sim 1$, po vložení do magnetického pole vznikají v látce magnetické momenty, které se snaží pole zeslabovat; moment se v poli precesně pohybuje
- *ferimagnetika* – $\mu_r >> 1$, nelineární chování a hystereze

Feromagnetika po zvýšení teploty nad **Curieovu teplotu** ztratí své feromagnetické vlastnosti a změní se obyčejně v paramagnetika.

Některá paramagnetika (Pd, Pt, nekovová paramagnetika) jeví teplotní závislost susceptibility ve tvaru **Curieova zákona**

$$\chi_m = \frac{C}{T} \tag{13}$$

(C je Curieova konstanta).