



Elementární fyzika pevných látek

Ivo Kraus | Jaroslav Fiala

Elementární fyzika pevných látek

Ivo Kraus | Jaroslav Fiala

Praha 2016
České vysoké učení technické v Praze

Pochopení souvislostí fyzikálních vlastností látek s elektronovou a atomární strukturou je předpokladem efektivního využívání jak materiálů známých, tak nově vyvíjených. Znalost základů fyziky pevných látek se proto v současné době stává zcela samozřejmou součástí všeobecného vzdělání techniků i přírodovědců.

Vysokoškolská učebnice *Elementární fyzika pevných látek* má posloužit především těm budoucím inženýrům, kteří se s úspěchy fyziky pevných látek budou ve své práci sice každodenně setkávat, speciální výuku v této oblasti však do učebního plánu zařazenou nemají. Výklad je zjednodušen natolik, aby k porozumění postačovaly kromě vztahů a zákonitostí klasické fyziky jen běžně známé závěry kvantové teorie a statistické fyziky. První části kapitol jsou určeny začínajícím studentům v bakalářském studijním programu, pro pokročilejší posluchače je základní text rozšířen o *Dodatky*.

Recenze: prof. Ing. Zdeněk Janout, CSc.

© Ivo Kraus, Jaroslav Fiala, 2011, 2016
ISBN 978-80-01-05942-5

Obsah

Předmluva	9
1 Vazby v pevných látkách	11
1.1 Vznik kondenzované fáze	11
1.2 Iontová (heteropolární) vazba	14
1.3 Kovalentní (homeopolární) vazba	17
1.4 Kovová vazba	18
1.5 Vazba van der Waalsova	20
1.6 Vazba vodíkovými můstky	21
1.7 Smíšené vazby	22
2 Struktura a vlastnosti krystalů	25
2.1 Makroskopická souměrnost krystalů	27
2.2 Krystalová mřížka	35
2.3 Reciproká mřížka	44
2.4 Souměrnost krystalových struktur	45
2.5 Základní pojmy z fyziky a chemie krystalů	46
2.6 Kapalné krystaly	60
2.7 Kvazikrystaly, parakrystaly	63
2.8 Obsah pojmů nanokrystal, nanostruktura, kvantová tečka a nanotechnologie	64
2.A Metody určování krystalové struktury	67
2.B Vznik a růst krystalů	78
2.C Příklady využití rentgenové difrakce	86
2.D Rentgenová tomografie	89
2.E Elektronová a neutronová difrakce	92
3 Poruchy krystalové struktury	95
3.1 Příčiny vzniku	95
3.2 Klasifikace	98
3.A Parakrystaly	104
3.B Makromolekulární látky	105
3.C Vliv teploty	107
3.D Povrchy a rozhraní	109
3.E Vznik defektů	110
3.F Defekty jako nositelé energie	110
3.G Jak strukturální poruchy ovlivňují mechanické vlastnosti	112

4	Difuze v pevných látkách	117
4.1	Definice	117
4.2	Mechanismy difuze	118
4.A	Geometrie difuze	121
4.B	Mechanika difuze	128
5	Mechanické vlastnosti pevných látek	135
5.1	Základní pojmy	135
5.2	Úloha dislokací	139
5.3	Mechanická pevnost	146
5.A	Lomová mechanika	151
5.B	Plastická deformace a lom	154
5.C	Únava	155
5.D	Tváření a rekystalizace	159
5.E	Anelasticita	161
5.F	Hnací síla trhliny	162
6	Tuhé roztoky a tepelné zpracování	165
6.1	Homogenní a heterogenní slitiny	165
6.2	Precipitace	171
6.A	Termodynamika	177
6.B	Kinetika	184
6.C	Termodynamické potenciály a fázové diagramy	188
7	Elektrony v pevných látkách	195
7.1	Drudeho (klasický) model volných elektronů v kovech (1900)	195
7.2	Sommerfeldův (kvantový) model volných elektronů v kovech (1928)	197
7.3	Pásový model elektronové struktury pevných látek	203
7.4	Hallův jev	210
7.5	Barva kovů	211
7.6	Elektrické vlastnosti kovů	212
7.A	Supravodivost	214
8	Tepelné vlastnosti pevných látek	219
8.1	Tepelná kapacita	219
8.2	Klasický (Dulongův–Petitův) model tepelné kapacity	219
8.3	Kvantové teorie tepelné kapacity	220
8.4	Tepelná roztažnost	224
8.5	Tepelná vodivost kovů	226
9	Magnetické vlastnosti pevných látek	229
9.1	Základní pojmy	229
9.2	Mikroskopický výklad magnetických vlastností látek	232
10	Dielektrika	239
10.1	Izolant a dielektrikum	239
10.2	Vodič a dielektrikum v elektrickém poli	239
10.3	Speciální dielektrika	243
10.A	Lasery	245

Literatura doporučená k dalšímu studiu	255
Přírodovědci, kteří se zasloužili o rozvoj fyziky pevných látek	257
1 Pierre Louis Dulong	257
2 Alexis Thérèse Petit	258
3 August Bravais	259
4 Rudolf Julius Emanuel Clausius	260
5 Johannes Diderik van der Waals	261
6 Josiah Willard Gibbs	263
7 Ludwig Eduard Boltzmann	265
8 Hendrik Antoon Lorentz	267
9 Heike Kamerlingh Onnes	269
10 Edwin Herbert Hall	271
11 Friedrich Reinitzer	272
12 Pierre Curie	273
13 William Henry a William Lawrence Braggové	274
14 Paul Karl Ludwig Drude	277
15 Arnold Johannes Wilhelm Sommerfeld	278
16 Max Theodor Felix von Laue	279
17 Heinrich Georg Barkhausen	282
18 Peter Joseph William Debye	284
19 Niels Henrik David Bohr	286
20 Walter Hans Schottky	289
21 Paul Peter Ewald	291
22 Louis de Broglie	293
23 Wolfgang Ernst Pauli	294
24 Enrico Fermi	297
25 Paul Adrien Maurice Dirac	300
26 Lev Davidovič Landau	302
27 William Bradford Shockley	305
28 Walter Houser Brattain	306
29 John Bardeen	307
30 Charles Hard Townes	308
31 Alexandr Michajlovič Prochorov a Nikolaj Gennadijevič Basov	309
32 Jack St. Clair Kilby	311
33 Andrej Konstantinovič Geim	312
34 Konstantin Sergejevič Novoselov	313
Rejstřík	315

Předmluva

Felix, qui potuit rerum cognoscere causas (Vergilius)

Šťastný je ten, kdo mohl poznat příčiny věcí

Fyzika pevných látek je část fyziky kondenzovaného stavu popisující makroskopické fyzikální a mechanické vlastnosti pevných těles z hlediska jejich mikroskopické stavby. V současné době se tento obor člení na velký počet specializací: podle pásové struktury objektů na fyziku kovů, polovodičů a izolantů, podle uspořádanosti stavebních částic na fyziku krystalů nebo amorfních látek, podle studovaných charakteristik na oblast vlastností mechanických, elektrických, optických, magnetických aj.

Počátkem jednadvacátého století má fyzika pevných látek mezi všemi ostatními fyzikálními obory dominantní postavení v počtu pracovníků (cca 50 %), kteří si ji zvolili za své povolání, i institucí, kde se s látkami tuhého skupenství experimentuje, pro pozorované zákonitosti jejich chování hledá teoretické vysvětlení a o nových vlastnostech vytvářejí hypotézy. Bez konkurence jsou pevné látky také ve spektru časopisů, kam se o nich dá psát, v počtu publikací i možnostech praktického uplatnění.

Vzpomeneme-li na objevy dvacátého století, které změnily náš život doslova od samých základů (štěpení uranu, polovodiče a lasery), jsou dva z nich připisány fyzikům pevných látek. První se podařil koncem čtyřicátých let trojici amerických fyziků William Shockley-John Bardeen-Walter Brattain, kteří v roce 1956 převzali Nobelovu cenu za *studium polovodičů a objev tranzistorového jevu*. Druhým z největších úspěchů, který v nedávné minulosti vzešel z pracoven fyziků, je *laser*; Nobelovou cenou za něj byli v roce 1964 vyznamenáni Američan Ch. H. Townes a Rusové N. G. Basov s A. M. Prochorovem.

Pochopení souvislostí fyzikálních vlastností látek s elektronovou a atomární strukturou je předpokladem efektivního využívání jak materiálů známých, tak nově vyvíjených. Znalost základů fyziky pevných látek se proto v současné době stává zcela samozřejmou součástí všeobecného vzdělání techniků i přírodovědců.

Elementární fyzika pevných látek má posloužit především těm budoucím inženýrům, kteří se s úspěchy fyziky pevných látek budou ve své práci sice každodenně setkávat, speciální výuku v této oblasti však do učebního plánu zařazenou nemají. Výklad je zjednodušen natolik, aby k jeho porozumění postačovaly kromě zákonitostí klasické fyziky jen běžně známé závěry kvantové teorie a statistické fyziky. První části kapitol jsou určeny začínajícím studentům v bakalářském studijním programu, pro pokročilejší posluchače je základní text rozšířen o *Dodatky* označené A, B, C, ...

Autoři

1 Vazby v pevných látkách

1.1 Vznik kondenzované fáze

V přírodě existují všechny látky v jednom ze třech skupenství: plynném, kapalném nebo tuhém. Tato základní charakteristika stavu látky související se stupněm uspořádanosti částic (atomů, iontů, molekul) je určena vztahem mezi kinetickou energií částic (energií tepelného pohybu) a energií jejich interakce.

- V plynném skupenství látky je kinetická energie částic větší než energie jejich vzájemného působení.
- S klesající teplotou se kinetická energie snižuje. Když dosáhne hodnot srovnatelných s energií vazebnou, přejde látka z plynného skupenství v kapalném.
- Při dalším ochlazení, bude-li kinetická energie částic nižší než energie jejich vzájemného působení, vzniknou stabilní vazby.

Společným rysem kapalin a pevných látek je mnohonásobně větší hustota než u plynů; bývají proto společně zahrnovány do tzv. kondenzovaného stavu látky. Při standardních (také *normálních*) podmínkách, tj. při teplotě 273,15 K (0 °C) a tlaku 100 kPa (dříve 101,325 kPa), má plynný kyslík hustotu 1,429 kg m⁻³, destilovaná voda 999,941 kg m⁻³, germanium 5323 kg m⁻³. Tomu odpovídají odlišné vzdálenosti mezi částicemi. U plynů to jsou jednotky nanometrů, u kapalných a pevných fází hodnoty desetkrát menší ($\approx 10^{-1}$ nm).

Seskupení stavebních částic (atomů, iontů, molekul) pevné fáze může být buď náhodné, nebo uspořádané. První případ odpovídá amorfnímu stavu, strukturně shodnému se stavem kapalným; uspořádanost je rysem látek krystalických.

Příkladem amorfních materiálů jsou skla, některé organické pryskyřice nebo velmi rychle ($\approx 10^5$ K s⁻¹) ochlazená kovová tavenina (kovová skla). Neuspořádanost atomů v těchto sklech je např. příčinou jejich vysoké pevnosti; protože jsou amorfní, neobsahují dislokace, a nemůže v nich proto nastat deformace skluzem. Amorfní stav některých kovů lze vytvořit rovněž jejich extrémně silným tvářením.

Mezi typické vlastnosti amorfních látek patří především izotropie fyzikálních, mechanických a chemických vlastností a nejednoznačná teplota tání. Zatímco krystalická pevná látka přechází do kapalného skupenství v rozmezí zlomku stupně, a to nezávisle na tom, zda krystal vznikl z roztoku, z taveniny apod., amorfní látky zpočátku měknou a pak se mění v hustou kapalinu; nemají žádný ostrý bod tání. Toto chování můžeme z mikroskopického hlediska interpretovat odkazem na skutečnost, že v amorfních pevných látkách není uspořádání na dlouhou vzdálenost, a proto je síla vazeb mezi jejich molekulami různá. Při zahřívání se nejslabší vazby poruší při nižších teplotách než vazby silnější,

takže látka měkne pozvolna. Teplotní interval přechodu z pevné do kapalné fáze je navíc funkcí způsobu výroby a předchozího zpracování. V krystalické pevné látce přechod z uspořádání na dlouhou vzdálenost do uspořádání krátkodosahového (nebo žádného) představuje zhroucení vazeb, jejichž síly jsou více méně stejné a tání nastává při zcela určité teplotě.

Kromě krystalických a amorfních látek mohou v kondenzovaném stavu existovat také látky uspořádané jen částečně. K těmto tzv. mezomorfním fázím patří především polymery; jejich molekuly jsou vytvořeny ze stabilních atomových seskupení – monomerních článků spojených pevnými kovalentními vazbami v řetězce. Jsou-li všechny články identické, je molekula v jednom směru přísně periodická. Při nerovnocennosti článků bude jednorozměrná periodicitá pouze přibližná. Molekuly v polymerech mají tendenci se ukládat navzájem rovnoběžně. Zatímco ve středu řetězce je jednorozměrná uspořádanost na dlouhou vzdálenost, rozložení monomerů sousedních řetězců má jen jistý stupeň uspořádanosti na krátkou vzdálenost.

K mezomorfním fázím počítáme také kapalné krystaly. Jsou sice tekuté jako obyčejná kapalina, pohyb jejich molekul není však izotropní; molekuly se vůči sobě pohybují snadno buď v určitém směru, nebo v určité rovině. Mají omezený interval existence; nad ním *tají* na izotropní kapalinu a pod ním krystalují.

Ze zkušenosti víme, že pevné látky jsou charakterizovány stálostí svého objemu a tvaru a k jejich znatelnému stlačení je třeba vynaložit velké tlaky. Mezi stavebními částicemi pevných látek musí proto působit jak síly přitažlivé (atraktivní, soudržnostní – kohézní), tak odpudivé (repulzní nebo repulzivní).

Všechny typy vazeb v pevných látkách mají elektrický původ. Magnetické síly jsou nepatrné, gravitační působení lze zcela zanedbat. Např. elektrická přitažlivá síla působící mezi elektronem a protonem je přibližně 10^{39} krát větší než velikost gravitační síly, kterou se tyto částice přitahují. Jaderné síly (spojující v jádře protony a neutrony) nepřicházejí v úvahu vzhledem ke svému krátkému dosahu.

Odpudivé síly mají původ hlavně ve vzájemném elektrostatickém odpuzování elektronových obalů vnějších elektronů interagujících atomů, podstatu přitažlivých sil objasňují teorie vazby mezi atomy, ionty a molekulami.

Uvažujme nyní dva atomy, které se navzájem přibližují a vytvářejí kondenzovaný systém (obr. 1.1). Stabilní konfigurace vznikne, jestliže systém atomů nabude při určité hodnotě meziatomové vzdálenosti (r_0) minima E_0 potenciální energie; výsledná síla F_N působící mezi atomy je pak nulová.

Předpokládejme, že závislost potenciální energie E vzájemného působení na r lze vyjádřit ve tvaru

$$E(r) = -\frac{\alpha}{r^n} + \frac{\beta}{r^m} = E_A + E_R, \quad (1.1)$$

kde α , β , m , n jsou parametry vazby daného typu atomů. Člen se záporným znaménkem odpovídá energii přitahování, člen s kladným znaménkem energii odpuzování.

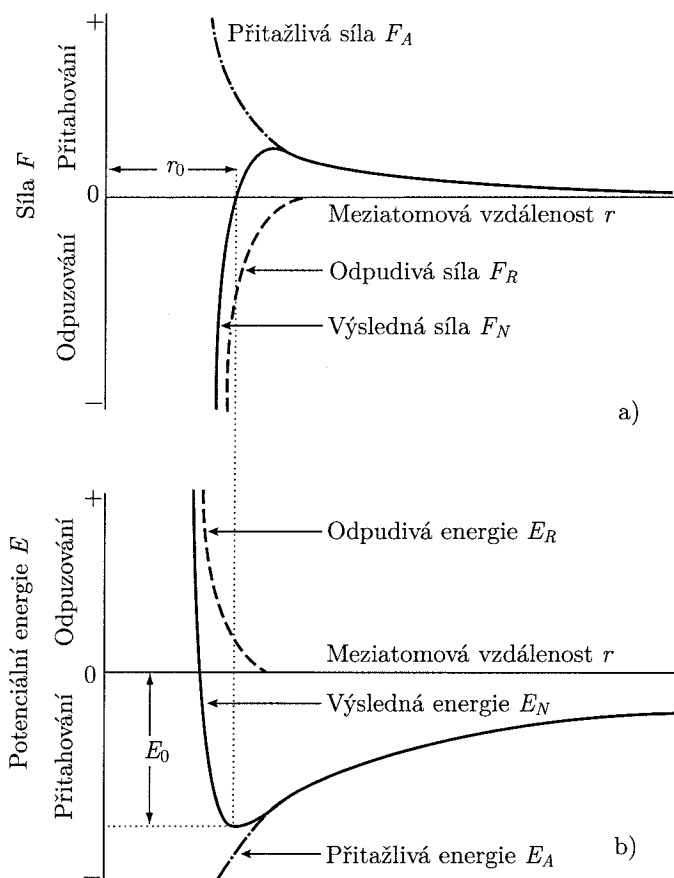
Podmínkou pro minimum funkce $E(r)$ při $r = r_0$ je

$$\left(\frac{dE}{dr}\right)_{r_0} = 0, \quad \left(\frac{d^2E}{dr^2}\right)_{r_0} > 0. \quad (1.2)$$

Provedeme-li naznačené derivace, dospějeme k nerovnosti

$$m > n. \quad (1.3)$$

Dosah odpudivých sil $F_R = -\frac{dE_R}{dr}$ je tedy kratší než dosah přitažlivých sil $F_A = -\frac{dE_A}{dr}$.



Obr. 1.1: a) Závislost přitažlivé (atraktivní) síly F_A , odpudivé (repulzní) síly F_R a výsledné síly F_N na vzdálenosti r dvou izolovaných atomů, b) závislost přitažlivé (atraktivní) potenciální energie E_A , odpudivé (repulzní) potenciální energie E_R a výsledné potenciální energie E_N na vzdálenosti r dvou izolovaných atomů; r_0 je rovnovážná vzdálenost, kdy $F_N = 0$ a výsledná potenciální energie E_N nabývá minima E_0 (hodnoty vazbové energie).

- Ve velké vzdálenosti r je přitažlivá síla F_A zanedbatelná; to znamená, že na každý atom budou působit jen atomy z nejbližšího okolí.
- Odpudivá síla F_R se začne projevovat ve vzdálenosti r , při níž dojde k dotyku elektronových obalů obou atomů.
- Po překonání rovnovážné vzdálenosti r_0 bude odpudivá síla F_R mít nad přitažlivou F_A převahu; důsledkem je malá stlačitelnost pevných látek. Odpudivá síla zabraňuje splnutí jader atomů a vytvoření hypotetického *sjednoceného atomu* při $r \rightarrow 0$.
- Při odtahování atomů z rovnovážné polohy r_0 síla F_N roste až do určitého maxima odpovídajícího pevnosti vazby; za ním klesá k nule.
- Potenciální energii rovnovážného stavu $E_N(r_0) = E_0$, tzv. *energie vazby* (energie vazebnou, vazbovou, kohezní), definujeme jako energii uvolněnou při vzniku sou-

stavy částic, které jsou na počátku od sebe nekonečně vzdáleny. Je udávána v eV (na jednu vazbu) nebo v kJ mol^{-1} (*molární vazebná energie* uvolněná při vzniku 1 molu daných vazeb). Čím je vazebná energie větší, tím pevněji jsou částice k sobě vázány.

Energie potřebná na rozštěpení dané vazby se nazývá *disociační*. Aby bylo možné vazbové energie u různých soustav částic srovnávat, musí být uvedeny při standardních hodnotách teploty a tlaku. Druh vazby a její síla se projevuje na chemických a fyzikálních vlastnostech látky. Např. čím pevnější je vazba, tím vyšší bude tvrdost a bod tání, ale menší součinitel teplotní roztažnosti. Interakce, které jsou spojeny s přestavbou elektronových obalů zúčastněných atomů, bývají nazývány *chemická vazba*. Patří sem vazba iontová, kovalentní, kovová a vazba vodíkovým můstkem. Jiným typem interakce jsou mezimolekulové síly (van der Waalsova vazba). Tato klasifikace vazeb v pevných látkách vychází z *Krystalochemických zákonů* publikovaných roku 1926 norským chemikem Victorem Goldschmidtem (1888–1947). Vazby vznikají i štěpí se při chemických reakcích. Těsným přiblížením slučujících se atomů dochází ke změnám elektronové hustoty a v důsledku toho ke stálejšímu uspořádání atomových jader a elektronů, tj. konfiguraci s nižší energií než u izolovaných atomů.

Mechanismus, který udržuje nukleony v atomovém jádře

Vazbové síly nukleonů v jádře (jaderné síly) musí mít jinou povahu než elektrickou (elektromagnetickou). Dva protony se elektricky odpuzují, mezi protonem a neutronem elektromagnetické síly nepůsobí. Kromě toho tyto síly ubývají se vzdáleností jen pozvolna, zatímco jaderné síly mají dosah řádově 10^{-15} m; vně této oblasti jsou prakticky nulové, uvnitř dosahu naopak tak mohutné, že mnohonásobně převyšují i značnou elektrostatickou repulzi protonů. Přitažlivé gravitační síly lze zcela zanedbat.

Fyzika interpretuje vzájemné působení částic pomocí polí, která jsou částicemi vytvořena. Představíme-li si elektromagnetické pole jako systém kvant (fotonů) pohybujících se rychlostí světla, je podstatou elektromagnetické interakce neustálá výměna fotonů emitovaných jednotlivými náboji.

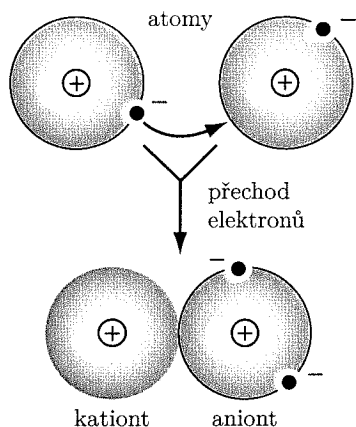
Obdobně je možné interpretovat interakci dvou nukleonů – neutronu s protonem. Každý z nich vytvoří ve svém okolí jisté pole – systém částic, které jsou mezi oběma nukleony navzájem vyměňovány.

V roce 1935 navrhl japonský fyzik Hideki Yukawa (1907–1981) teorii jaderných sil, v níž prostředníkem silné interakce mezi nukleony byla částice hrající analogickou roli jako foton v kvantové elektrodynamice [4]. Její hmotnost měla být výrazně (cca 200krát) větší než hmotnost elektronu, zároveň však asi o řád menší, než má proton. Proto ji Yukawa nazval *mezon* (z řeckého mesos = střední). Po roce 1948, kdy byla částice C. F. Powellem (1903–1969) a G. P. Occhialinim (1907–1993) objevena v kosmickém záření, dostala jméno *pion* (pí-mezon) a označení π ; symbol π má svůj původ ve slově *primární*.

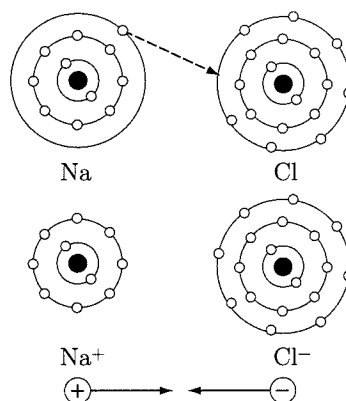
Ve své mezonové teorii Yukawa zavedl pro popis vzájemného působení jaderných částic potenciál, který je známý jako Yukawův. Zjistil také, že mezony mohou mít kladný i záporný náboj a že se mohou měnit na elektrony a elektricky neutrální neutrina.

1.2 Iontová (heteropolární) vazba

Podle stupnice navržené v roce 1932 americkým chemikem a dvojnásobným laureátem Nobelovy ceny (za chemii 1954, za mír 1962) Linusem Paulingem (1901–1994)



Obr. 1.2: Princip iontové vazby



Obr. 1.3: Vznik molekuly NaCl

je schopnost atomů přitahovat vazebné elektrony charakterizována bezrozměrnou veličinou z intervalu od 0 do 4, tzv. *elektronegativitou*. Její nejvyšší hodnotu mají prvky (tzv. *elektronegativní*), které vznikem aniontu dosáhnou elektronové konfigurace následujícího vzácného plynu. Opakem elektronegativity je *elektropozitivita* – schopnost atomu uvolňovat valenční elektrony. Ty prvky, které vznikem kationtu dosáhnou elektronové konfigurace předcházejícího vzácného plynu, jsou nazývány *elektropozitivní*.

Nejvyšší elektronegativitu má fluor (3,98), nejmenší elektronegativitou (0,7) se vyznačuje francium. Atomy s nepříliš rozdílnou elektronegativitou

Ti ... 1,54, O ... 3,44, Si ... 1,90, C ... 2,55

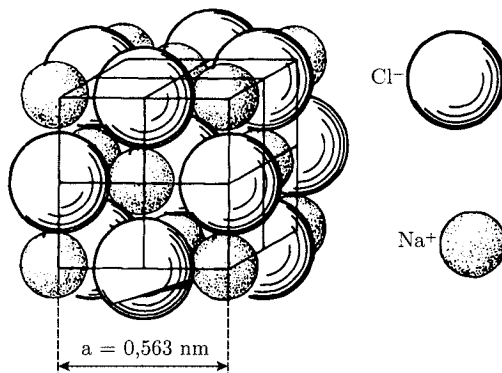
vytvářejí kovalentní vazbu (TiO₂, SiC), v případě velmi rozdílných elektronegativit

Cs ... 0,79, K ... 0,82, Na ... 0,93, Li ... 0,98, Ca ... 1,00, Mg ... 1,31,
Cl ... 3,16, F ... 3,98 aj.

se vytvoří iontová vazba (CsCl, NaCl, CaF₂, LiF, MgO).

Podstatou iontové vazby je existence přitažlivých elektrostatických sil mezi nesouhlasně nabitými ionty. Je obvyklá u atomů se značně rozdílným počtem valenčních elektronů (typickými kovy a nekovy). Vazebný model takového spojení navržený v roce 1924 německým fyzikem Waltherem Kosselem (1888–1956), vychází z představy, podle níž se atomy, které jsou svou elektronovou strukturou blízké elektronové struktuře nejbližšího vzácného plynu, stabilizují dosažením jeho elektronové konfigurace ztrátou nebo přijetím elektronu, tj. tvorbou iontů. Ilustrací může být sodík (struktura Na⁺ je stejná jako struktura Ne) a chlor (Cl⁻ má stejnou elektronovou strukturu jako Ar). Tento mechanismus je však v mnoha případech nereálný.

Obecně je třeba konstatovat, že iontové vazby vznikají při interakci atomů, které mají nízké ionizační energie, a tedy snadno uvolňují valenční elektrony, s jinými atomy, jež mají vysoké elektronové afinity (energie uvolněné při připoutání elektronu k atomu za vzniku iontu). Výsledná vazba mezi oběma ionty je čistě elektrostatická (obr. 1.2), vazbové síly jsou dány Coulombovým zákonem. V iontovém krystalu je taková rovnovážná konfigurace iontů, že přitažlivé síly mezi kladnými a zápornými ionty převládají nad odpuzivými silami iontů stejného druhu.



Obr. 1.4: Struktura NaCl

V případě soli NaCl máme v krystalové mřížce místo atomů Na (protonové číslo $Z = 11$) a Cl ($Z = 17$) kulově symetrické kationty Na^+ a anionty Cl^- (obr. 1.3). V izolovaných atomech by elektronové obaly byly přesně kulově symetrické, v krystalu NaCl se nepatrně zdeformují.

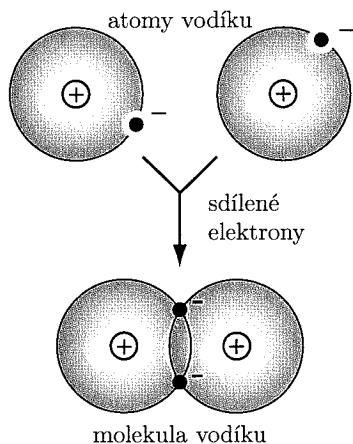
Jaké jsou vlastnosti iontových krystalů?

- V mezerách mezi ionty je hustota elektronů mizivě malá.
- Iontová vazba je nenasycená, tj. počet iontů, které se navzájem přitahují, není omezený. Každý kationt má tendenci se obklopit co největším počtem aniontů a naopak. Počet nejbližších sousedů každého iontu (koordinací číslo) je vyšší než chemické mocenství zúčastněných prvků. V případě NaCl je koordinací číslo 6 (přítom sodík je jednomocný), v mřížce CsCl je každý iont Cs obklopen osmi ionty Cl a naopak. V krystalech NaCl nabývá rovnovážná vzdálenost iontů stejného druhu hodnoty 0,563 nm (obr. 1.4).
- Protože elektronová hustota iontů má zhruba kulovou souměrnost, je iontová vazba charakterizována *nesměřovostí*.
- Iontové krystaly se rozpouštějí v polárních rozpouštědlech. (Polární molekula, např. molekula vody, působí navenek jako permanentní elektrický dipól a svými nabitými konci vytrhává ionty z krystalové mřížky.)
- Síla iontové vazby závisí na vzdálenosti středů iontů a na jejich náboji. Vazba mezi Na^+ a Cl^- je slabší než vazba mezi Mg^{2+} a O^{2-} ; to se projeví např. v hodnotě bodu tání.
- Díky velkým vazebným silám (u NaCl asi 7,9 eV na atom, tj. 765 kJ/mol), poutajícím v iontových krystalech kationty a anionty, jsou iontové krystaly většinou tvrdé, křehké, dobře štěpné, mají vysoký bod tání (MgO... 2852 °C, BaO... 1923 °C, NaCl... 801 °C, KCl... 790 °C) a malou teplotní roztažnost.
- Iontové sloučeniny patří v pevném stavu mezi izolanty (všechny elektrony jsou vázány k jednotlivým atomům), jejich roztoky a taveniny ovšem elektrický proud vedou. Elektrická vodivost způsobená usměrněným pohybem iontů (iontová vodivost) je vázána na transport hmoty.

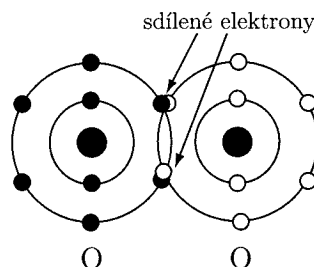
- Pro viditelné světlo jsou iontové krystaly většinou propustné.

1.3 Kovalentní (homeopolární) vazba

Při vzniku kovalentní vazby, která se uskutečňuje mezi elektricky neutrálními atomy s nízkým nebo nulovým rozdílem elektronegativit, hrají důležitou roli tzv. nepárové elektrony; nepárovým elektronem rozumíme takový elektron, k němuž neexistuje v tomtéž atomu elektron s opačným spinem. Uvažujme F s elektronovou strukturou $1s^2 2s^2 2p^5$. Protože jeden z elektronů 2p musí být nepárový, může z nepárových elektronů 2p náležejícím dvěma sousedním atomům F vzniknout vazebný elektronový pár a díky němu molekula F_2 . Jelikož atomy F mají stejnou hodnotu elektronegativity, bude pár přitahován k oběma stejnou silou.



Obr. 1.5: Vznik molekuly H_2 jedním elektronovým párem



Obr. 1.6: Vznik molekuly O_2 dvěma elektronovými páry

Kovalentní vazbou se váží atomy nekovových prvků jak samy se sebou, tak i mezi sebou. Ilustrací může být kromě již diskutované molekuly F_2 také H_2 (jeden vazebný pár, obr. 1.5), O_2 (dva páry, obr. 1.6), N_2 (tři páry), CH_4 aj.

Podstatou vazbových sil je tzv. výměnná interakce. Energie vazby má svůj původ ve *výměnných* silách, které si můžeme představit tak, jako by elektrony tvořící vazbu přecházely neustále z jednoho atomu na druhý, *vyměňovaly* si místa.

Kovalentními vazbami jsou vázány nejen atomy v jednotlivých molekulách, ale i v některých pevných krystalických látkách.

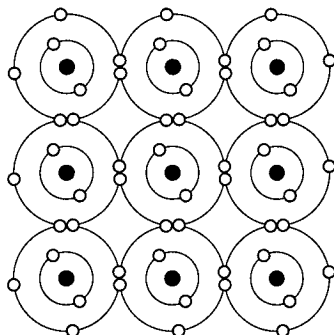
Charakteristické rysy kovalentní vazby:

- směrovost (vazba se uskutečňuje pouze pod určitými úhly, elektronová hustota je největší ve směru spojnice atomových jader),
- nasycenost (každý atom může k sobě poutat nanejvýš tolik jiných atomů, jaké má sám mocenství),
- malá koordinační čísla,

Vlastnosti kovalentních (valenčních) krystalů:

- Protože všechny vnější elektrony jsou lokalizovány, zůstávají krystaly až do vysokých teplot nevodivé. Teprve pak se část vazebních elektronů uvolní a vznikne vodivost typická pro *vlastní polovodiče*.
- Mají vysokou tvrdost, vysoký bod tání a v běžných kapalinách se nerozpouštějí.

Příkladem je diamant (obr. 1.7) s teplotou tání kolem 3550 °C, Si (teplota tání 1400 °C), germanium (teplota tání 958 °C) a průmyslové brusivo SiC (obchodní označení *karborundum*, teplota tání 2600 °C). Tetraedrické uspořádání atomů u těchto krystalů vzniká v důsledku schopnosti každého atomu (ve středu tetraedru) vytvářet kovalentní vazbu se čtyřmi jinými atomy (ve vrcholech tetraedru).



Obr. 1.7: Vazba mezi atomy uhlíku ve struktuře diamantu je uskutečněna čtyřmi vazebnými elektronovými páry.

Váže-li kovalentní vazba dva stejné atomy, budou sdílenými elektrony oba přitahovány stejně, vznikne rovnoměrné rozložení elektrických nábojů; to je případ vazby *nepolární*.

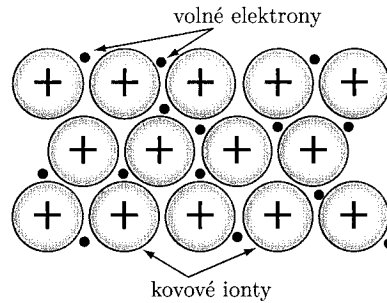
Při spojení různých atomů dojde vlivem odlišných elektronegativit k nerovnoměrnému rozložení sdílených elektronů. Vznikne *polární* vazba, molekula se bude chovat jako permanentní dipól. Polární kovalentní vazbu můžeme považovat za přechodný typ – s částečně kovalentním, částečně iontovým charakterem.

Podle rozdílu elektronegativit Δx atomů zúčastněných na vazbě lze rozlišovat vazby *nepolární kovalentní* ($\Delta x < 0,4$), *polární kovalentní* ($0,4 < \Delta x < 1,7$) a *iontové* ($\Delta x > 1,7$). Pro kovalentní krystaly jsou typické vysoké vazebné energie (např. u diamantu 7,4 eV/atom = 715 kJ/mol).

1.4 Kovová vazba

Kovová vazba vzniká mezi atomy prvků, které snadno uvolňují své elektrony, přitom jich nemají dostatečný počet, aby mohla vzniknout kovalentní vazba se všemi nejbližšími sousedy, ani iontová vazba, protože schopnost přijímat nebo uvolňovat elektrony je u všech atomů stejná. Ionizační energie a elektronegativity atomů typických kovů jsou, na rozdíl od atomů typických nekovů, obvykle značně nízké, takže při jejich vzájemné interakci se od nich tyto elektrony mohou poměrně snadno uvolňovat.

Vznik stabilních grup atomů při kovové vazbě probíhá tak, že v průběhu kondenzace kovových par ztrácejí valenční elektrony vazbu s jednotlivými atomy, mohou se

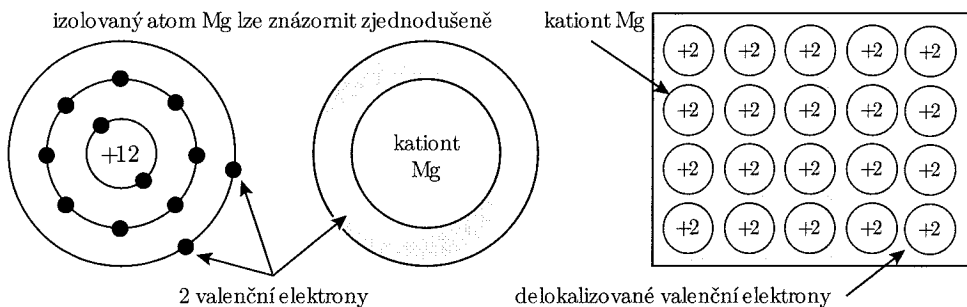


Obr. 1.8: Kov jako systém kationtů a volných elektronů

pohybovat téměř zcela volně a jsou společné pro všechny atomy obsažené v celém objemu. Kapalný nebo tuhý kov lze pak považovat za soustavu kladných iontů obklopených tzv. elektronovým plynem (obr. 1.8). Ten bude mít koncentraci n^1 , řádově 10^{28} m^{-3} . U Al (za předpokladu, že se při kondenzaci uvolní všechny jeho tři valenční elektrony) $n = 18 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3}$, u Mg (2 valenční elektrony $n = 8,6 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3}$ (obr. 1.9). Podobné hodnoty mají koncentrace v případě atomů s jedním valenčním elektronem: Ag ... $n = 5,9 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3}$, Cu ... $n = 8,5 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3}$, Au ... $n = 10,2 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3}$.

Vazba v kovové mřížce je důsledkem interakce kladných iontů se společnými elektrony. Volné elektrony jako by přitahovaly ionty kovu a snažily se kompenzovat odpuzivé síly mezi nimi. Při takové vzdálenosti, kdy je přitahování s odpuzováním v rovnováze, bude mřížka stabilní.

Pokud v krystalech kovů nejsou všechny valenční elektrony součástí elektronového plynu, tj. nedošlo k úplné ionizaci atomů, mohou neuvolněné elektrony vytvářet mezi sousedními atomy částečně kovalentní vazbu.

Obr. 1.9: Kovový hořčík je tvořen kationty Mg^{2+} a elektronovým plynem.

Připomeňme, že v atomech existuje několik typů kvantových stavů (orbitálů), které lze zaplnit dvěma (orbitál s), šesti (orbitál p), deseti (orbitál d) a čtrnácti elektrony (orbitál f). Neúplně zaplněný orbitál obsahuje vždy alespoň jeden nespárovaný elektron. Nespárované elektrony mohou vytvářet kovalentní vazby; mají také schopnost se delokalizovat a vytvářet elektronový plyn.

¹ U jednovalenčních kovů je počet elektronů v 1 cm^3 dán vztahem $n = N_A \frac{\rho}{a_r}$, kde N_A je Avogadrovo číslo ($6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), ρ ... hustota kovu, a_r ... relativní atomová hmotnost. Např. pro Cu ($\rho = 8,9 \text{ g cm}^{-3}$, $a_r = 63,54$) máme $n = 8,5 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$

Atomy *přechodných* (*přechodových*, *tranzitivních*) kovů, např. Cr, Mn, Fe, Co, Ni, u nichž nejsou orbitály *d* zcela zaplněné, jsou kromě kovové vazby vázány také kovalentní vazbou. Vazbová energie iontů je v takových krystalech podstatně vyšší než energie iontů alkalických kovů, např. u Fe cca 4,2 eV/atom (403 kJ/mol), u Na jenom 1,14 eV/atom (110 kJ/mol).

- Jak už bylo uvedeno, jsou kovovou vazbou vázány atomy, které nemají dostatečný počet valenčních elektronů k vytvoření vazeb pomocí elektronových párů směřujících ke všem nejbližším sousedům.

Uvažujme kovové lithium, jehož atomy jsou uspořádány v kubické prostorově centrované mřížce s koordinačním číslem 8; jediný valenční elektron lithiového atomu se musí podílet celkem na 8 vazbách. Každá z vazeb Li-Li zahrnuje tedy $2 \cdot \frac{1}{8} = 1/4$ elektronu namísto dvou elektronů jako u obyčejných kovalentních vazeb. Vazby zde tedy *nejsou nasycené*; totéž platí o vazbách v ostatních kovech. Nejpozoruhodnějším důsledkem nenasyčených vazeb v kovech je schopnost valenčních elektronů přecházet volně od atomu k atomu. V uvedeném případě lithia stráví elektron mezi každým z osmi párů iontů Li^+ jen krátkou dobu a může přejít i k vazbě, která se jeho *mateřského* iontu vůbec netýká.

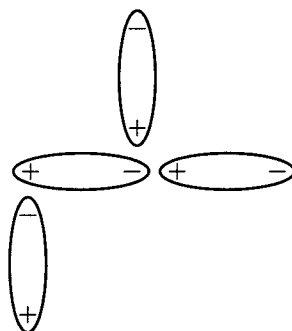
- Kovová vazba je svou podstatou *izotropní*. Protože počet nejbližších sousedních atomů je omezen pouze geometrickými možnostmi uspořádání, mají struktury kovů nejvyšší koordinační čísla (8 a 12) a tím vysoké hustoty uspořádání 68 % a 74 %. Směrová nezávislost kovové vazby umožňuje tvorbu slitin.
- Díky vysoké koncentraci volně pohyblivých elektronů jsou kovy elektricky i tepelně dobře vodivé.
- Protože kovy nemají ani určité lokalizované vazby mezi sousedními atomy, ani konfiguraci střídajících se kladných a záporných iontů, lze polohové uspořádání atomů měnit, aniž by se krystal porušil; to se projevuje dobrou kujností a tažností některých kovů.
- Volné elektrony nejsou fixovány na určitých energetických hladinách, mohou tedy pohlcovat i emitovat světlo všech vlnových délek; důsledkem je vysoká opacita (schopnost absorpce) a lesk kovů. (Objasnění barvy kovů podle pásové teorie je uvedeno v odst. 7.5.)
- Energie kovové vazby dosahuje 1 až 2 eV/atom (100 až 200 kJ/mol). U Hg je však jen 0,7 eV/atom (teplota tání $-38,83$ °C), zatímco u wolframu 8,8 eV/atom (teplota tání 3410 °C).

1.5 Vazba van der Waalsova

Tento typ vazby je zcela univerzální, působí mezi libovolnými atomy, ionty a molekulami. Díky ní dochází ke kondenzaci plynů na kapaliny a k tuhnutí kapalin na pevné látky. Krystaly, které mají své stavební částice vázány především van der Waalsovými silami, nazýváme molekulové.

Mechanismy vzniku van der Waalsovy vazby

- Molekuly, u nichž je koncentrace elektronů na různých koncích různá, tzv. *polární* molekuly — s permanentním elektrickým dipólovým momentem — mají tendenci řadit se k sobě konci opačné polarity; v této orientaci se navzájem silně přitahují (obr. 1.10).
- Polární molekula může přitahovat rovněž molekuly, jimž permanentní dipólový moment normálně chybí: elektrické pole polární molekuly vyvolá přerozdělení náboje ve druhé *nepolární* molekule, výsledkem je přitažlivá síla.
- Rozdělení elektronů v nepolární molekule je sice v průměru symetrické, v každém okamžiku však *asymetrické*. Z nepolárních molekul vzniknou dipóly, které se mohou při vhodné orientaci navzájem přitahovat. Tento mechanismus působí nejen mezi všemi molekulami, ale i mezi všemi atomy včetně atomů vzácných plynů, které jinak neinteragují.



Obr. 1.10: Schéma van der Waalsovy vazby

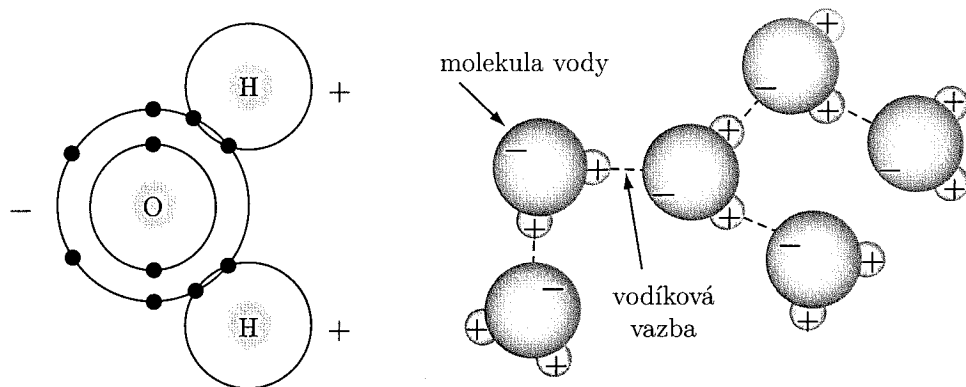
Kohezní (soudržnostní) van der Waalsovy síly mezi atomy, ionty a molekulami klesají se sedmou mocninou jejich vzdálenosti a vzhledem k silám iontových, kovalentních nebo kovových vazeb jsou velmi slabé. Hodnota vazebné energie je kolem 10 kJ/mol.

Molekulové krystaly mají obecně nízký bod tání a varu a malou mechanickou pevnost; např. methan CH_4 má bod tání -183°C ; energie vazby v tuhém methanu je ≈ 10 kJ/mol.

1.6 Vazba vodíkovými můstky

Tento typ vazby se vyskytuje u atomů vodíku vázaných kovalentně k dalšímu atomu, nejčastěji N, O, F. V takové skupině, např. H-O, je těžiště elektronové hustoty blíže k atomu O než k jádru atomu vodíku (protonu). Vzniká dipól s kladným nábojem na straně odvrácené od kovalentní vazby (obr. 1.11, obr. 10.2). K němu je pak přitahován silně elektronegativní atom (N, O, F nebo Cl, S aj.) ze sousední molekuly. Atom vodíku vytváří mezi dvěma atomy prvků o vysoké elektronegativitě přemostění označované jako vazba vodíkovým můstkem nebo vodíková vazba.

Vodíkovými vazbami jsou drženy pohromadě např. molekuly vody v ledu (uvnitř molekul působí však vazby kovalentní). V prostoru je každá molekula vody vázána k dalším molekulám čtyřmi vodíkovými vazbami. Důsledkem takového rozložení atomů je menší



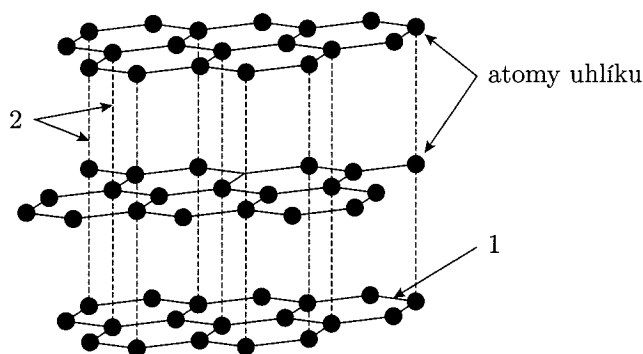
Obr. 1.11: Vodíková vazba mezi molekulami vody; atom H je k jednomu atomu O vázán silně polarizovanou kovalentní vazbou a k druhému elektrostaticky (přerušované spojnice).

hustota vody v tuhém skupenství než ve skupenství kapalném; sladkovodní led má hustotu cca 920 kg/m^{-3} . Při tání ledu se vodíkové vazby budou rozpadat, hustota vody poroste. Zároveň však v důsledku teplotní roztažnosti začne postupně klesat. Obě tyto protichůdné tendence jsou příčinou anomálního průběhu závislosti hustoty vody na teplotě; nejvyšší hodnoty dosáhne hustota při teplotě $4 \text{ }^\circ\text{C}$. Energie vodíkové vazby obvykle nepřekračuje $0,5 \text{ eV/atom}$. U ledu je asi $0,48 \text{ eV/atom}$ (50 kJ/mol).

1.7 Smíšené vazby

Uvedených pět vazeb představuje ideální mezní případy. U reálných látek musíme počítat s několika typy; určit, o jaké vazby v dané látce jde a jaký je jejich podíl, není snadné. (Připomeňme, že van der Waalsova vazba se uplatňuje vždy.)

Pokud se u pevné látky vyskytuje pouze jeden mechanismus vazby, jde o látku tzv. homodesmického typu (látku s homodesmickou strukturou); příkladem je krystal diamantu,



Obr. 1.12: Atomy uhlíku jsou v krystalech grafitu vázány silnými kovalentními vazbami (1) i slabými vazbami van der Waalsovými (2).

kde jsou atomy uhlíku vázány kovalentní vazbou. Většina pevných látek patří však k typům smíšeným — heterodesmickým — s převažujícím podílem vazby jednoho typu.

Uveďme několik konkrétních příkladů:

- Vlastnosti grafitu (obr. 1.12) svědčí o existenci vazby kovalentní (se třemi sousedními atomy ve vrstvách atomů), van der Waalsovy (mezi vrstvami atomů) i kovové (valenční elektrony nepodílející se na kovalentní vazbě).
- Vazebné síly propojující křemík a kyslík ve struktuře křemene (SiO_2) vykazují stejný podíl iontového i kovalentního charakteru.
- U polovodičů s jedním typem atomů (Ge, Si) jde zpravidla o kovalentní vazbu, polovodič GaAs (polární polovodič) má částečně polární vazbu.
- Jak už bylo zmíněno, uplatňuje se v přechodných kovech kromě vazby kovové i vazba kovalentní.
- Krystaly sloučenin alkalických kovů mívají vedle vazby van der Waalsovy téměř dokonalou iontovou vazbu; v iontové sloučenině CaF_2 je pouze 3% podíl vazby kovalentní.
- Homodesmické struktury (jen s vazbou van der Waalsovou) se vyskytují ojediněle, mají je např. krystaly inertních plynů.

2 | Struktura a vlastnosti krystalů

Jsou krystaly veliké jako sloupoví chrámu, něžné jako plíseň a ostré jako jehličky; čiré, modré, zelené jako nic na světě, barev ohnivých nebo černé; matematicky dokonalé, podobné konstrukcím podivínských a pomatených učenců. . .

I trvá v nás síla krystalinická; i krystalizoval Egypt v pyramidách a jehlanech, Řecko ve sloupích, gotika ve fiálách a Londýn v kostkách černého bláta; nesčíslné zákony stavby a skladby probíhají hmotou jako tajemné matematické blesky. (Karel Čapek, Anglické listy)

* * *

Krystalovou strukturu si můžeme představit jako trojrozměrnou konstrukci vybudovanou ze stejných, navzájem se dotýkajících rovnoběžnostěnů – Bravaisových buněk obsazených atomy, ionty nebo molekulami. Splníme-li určité technologické postupy, lze krystalické látky získat v takové podobě, že jejich povrch bude tvořen pouze samovolně vzniklými rovinnými stěnami. Dosáhnout dokonalosti vnějšího tvaru se však ani při přesném dodržení technologických podmínek většinou nepodaří. Odlišnosti různých exemplářů vypěstovaných z jednoho a téhož roztoku jsou obecně příliš velké, než aby bylo možné považovat identifikaci látky na základě vnějšího vzhledu jejích krystalů za dostatečně spolehlivou. Významný přínos v tomto směru znamenalo stanovení zákonitosti, že úhly mezi odpovídajícími si stěnami krystalů téže látky jsou konstantní.

Pomocí fyzikálních charakteristik je krystal definován jako hmotné prostředí s určitým chemickým složením a přesně daným bodem tání, které je homogenní a anizotropní. Homogenita zde znamená, že budeme-li v libovolném objemovém elementu krystalu měřit v daném směru nějakou fyzikální veličinu, dostaneme vždy její stejnou hodnotu. Zatímco u amorfních látek mají fyzikální vlastnosti skalární charakter, u krystalů rozlišujeme i vlastnosti vektorové a tenzorové. Krystalická látka je vzhledem k řadě svých vlastností anizotropní. Nejvýraznějším projevem anizotropie krystalů je jejich tvar, z něhož vyplývá směrová závislost rychlosti růstu.

Podle toho, jestli se anizotropní vlastnosti dají nebo nedají na vnějším tvaru pozorovat makroskopicky, dostáváme jejich dvě kategorie:

- vnější – např. tvoření rovinných stěn během růstu, konstantní úhly mezi odpovídajícími si stěnami krystalů téže látky, vnější symetrie, vlastnosti při rozpouštění,
- vnitřní – vnitřní (mikroskopické) prvky symetrie, charakteristiky mechanické, elektrické, magnetické, optické aj.

Vlastnosti, které se značně mění i při nepatrné změně (porušení periodicity) krystalové struktury, jako např. elektrická vodivost nebo plasticita, nazýváme strukturně citlivé (senzitivní). Ilustrací strukturně nesenzitivní vlastnosti je např. teplota tání.

Protože v nerovnovážných podmínkách, např. ve stavu napjatosti, vykazují anizotropii i mnohá nekystalická tělesa (elastooptický jev), musí být anizotropie krystalů zkoumána v rovnovážném stavu. Krystalem tedy budeme rozumět spojitou pevnou fází s ostrým bodem tání, která má v rovnovážném stavu alespoň jednu fyzikální vlastnost anizotropní.

Krystalografie je věda o krystalech, jejich struktuře, vzniku a vlastnostech. Úzce souvisí s mineralogií, fyzikou pevných látek a chemií. Ve své historii se rozvíjela několika směry. Zpočátku byla pomocnou součástí mineralogie – představovala disciplínu, popisující zákonitosti vnějšího tvaru krystalů.

Později vznikla krystalografie

- fyzikální, která se zabývá fyzikálními vlastnostmi krystalů, vazebními silami, růstem a rozpouštěním krystalů,
- chemická, zkoumající vztahy mezi tvarem krystalů a chemickým složením,
- strukturní, která studuje atomovou stavbu krystalů.

V současné době se z krystalografie stala rozsáhlá oblast experimentální i teoretické fyziky navazující úzce např. na termodynamiku, elektřinu, optiku, molekulovou fyziku nebo rentgenografii.

Věda o krystalech náleží k teoretickému zázemí materiálového výzkumu. Jejím předmětem jsou jak látky *klasické*, tak objevené nebo využívané teprve ve druhé polovině dvacátého století.

Připomeňme si je alespoň ve stručném výčtu:

- Vlákňité monokrystaly (whiskery) kovů s mimořádně vysokou pevností v tahu.
- Vícefázové systémy složené z matrice a plnidla (kompozitní materiály); speciálním případem jsou kombinace keramiky s kovy, tzv. cermety, a polymerní kompozity (polymerní matrice vyztužená vysoce pevnými vlákny z grafitu, skla apod.).
- Keramika hutnická, řezná (supertvrdé materiály), konstrukční (k výrobě válců spalovacích motorů), biokeramika (pro náhradu kyčelních kloubů); materiály na bázi SiO_2 , Al_2O_3 nebo MgO , nitridy (Si_3N_4 , BN), sialony (SiAlON) karbidy (SiC), zirkoniová keramika.
- Krystaly pro kvantové generátory světla (lasery), např. rubín, CaF_2 dopovaný atomy Sm, polovodiče GaAs, GaP.
- Kapalné krystaly, supravodiče, polovodiče, pevné elektrolyty (iontové vodiče), nanokrystalické materiály, polovodičové nanostruktury (kvantové tečky).
- Magnetické materiály k výrobě paměťových prvků (ferity).

Krystalografické výzkumy se rozšířily i do některých oblastí biologie a medicíny. Příkladem může být popis struktury bílkovin, virů, antibiotik a vitaminů.

2.1 Makroskopická souměrnost krystalů

2.1.1 Makroskopické prvky souměrnosti

Z geometrického hlediska se pojmem souměrnost (symetrie) rozumí zobrazení, při němž je bodu a (vzoru) přiřazen bod A' (obraz) souměrně sdružený podle bodu, přímky nebo roviny. Útvar označujeme jako souměrný, má-li takovou vlastnost, že je sám sobě souměrný podle bodu, přímky nebo roviny. Symetrické těleso lze rozdělit na zcela stejné části navzájem ztotožnitelné určitým pohybem – operací souměrnosti. Opakování takových pohybů uvede těleso do původní polohy. Operace souměrnosti je tedy geometrická transformace, která zachovává vzájemné vzdálenosti v tělese (nedochází k roztažení, stlačení, ohybu apod.) a po jejímž provedení nerozlišíme, zda k nějaké transformaci došlo.

Tvar reálného krystalového mnohostěnu není pouze důsledkem anizotropie rychlosti růstu, ale i vnějších podmínek, za nichž krystal vznikal (gradient teploty, dotyk se sousedními krystaly nebo stěnami krystalizátoru, účinek gravitace, nehomogenita prostředí atd.). V dalších úvahách se proto omezíme na popis souměrnosti dokonalých krystalů. Pro nekonečný krystal s neporušenou stavbou (strukturou) se užívá termín *ideální*; konečný krystal bez poruch je *dokonalý*, *reálný* krystal má defekty a konečné rozměry.

Reálnou krystalickou látku, která se dokonalostí své vnitřní stavby nejvíce blíží představě ideálního krystalu, nazýváme monokrystalem. Mnohem častěji než s dokonalými krystaly se setkáváme s polykrystalickou látkou – vytvořenou ze směsice více nebo méně náhodně orientovaných krystalků (krystalitů, zrn). U kovů a slitin nabývá jejich střední rozměr nejčastěji hodnot v rozmezí od $\approx 10^{-1} \mu\text{m}$ do $\approx 10^1 \mu\text{m}$; výjimečné však nejsou ani krystalky *milimetrové*. Velikost, dokonalost a uspořádání krystalků významně ovlivňují fyzikální i mechanické vlastnosti polykrystalického materiálu jako celku.

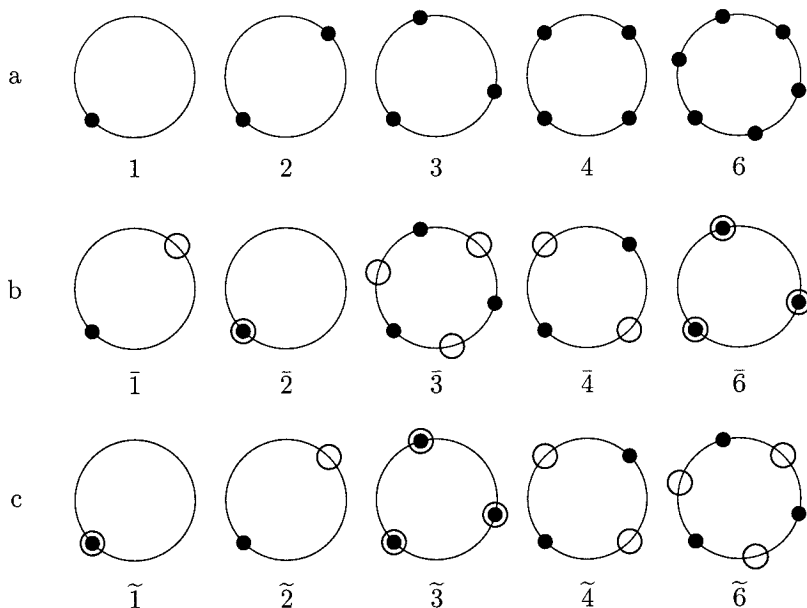
Měření úhlů stěn na velkém množství krystalů ukázalo, že základní operace souměrnosti jsou pouze tři: inverze v bodě, otočení kolem osy a odraz v rovině. Tomu také odpovídají jen tři typy symetrie rozložení přirozených ploch (stěn), které pozorujeme na vnějším tvaru krystalů. Každé z uvedených operací souměrnosti náleží určitý prvek souměrnosti. Je definován jako geometrický prvek (bod, přímka, rovina), vůči němuž provádíme s tělesem příslušnou operaci souměrnosti. Tyto prvky symetrie, charakterizující vnější (makroskopickou) symetrii krystalů, jsou nazývány makroskopické.

Střed souměrnosti

Zobrazení (souměrnost), při němž určitý bod (vzor) i jeho obraz (ekvivalentní, rovnocenný bod) leží na téže přímce jako bod (střed inverze, střed souměrnosti), který jejich vzdálenost pŕlí, se nazývá inverze. V krystalu existuje střed souměrnosti tehdy, jestliže každé ploše (stěně) odpovídá stejná plocha (protiplocha) nacházející se od tohoto bodu ve stejné vzdálenosti, avšak na protější straně krystalu. Na rozdíl od ostatních prvků souměrnosti může být v tělese jen jeden střed souměrnosti. Jeho poloha je totožná s polohou těžiště.

Osy souměrnosti

Operacím souměrnosti, při nichž vzniknou z původního bodu ekvivalentní body otočením kolem osy, přísluší prvky souměrnosti nazývané osy souměrnosti (osy rotace, rotační osy). Rozlišují se podle velikostí úhlu $\varphi = 360^\circ/n$, o který je nutné n -krát otočit bodem (tělesem) kolem osy, abychom se přes nerozlišitelné ekvivalentní polohy vrátili do původního výchozího stavu. Otočíme-li krystal kolem osy n -tého řádu o úhel $360^\circ/n$,



Obr. 2.1: Schéma transformace podle os rotačních (a), rotačně inverzních (b) a rotačně reflexních (c)

zaujmou jeho atomy ekvivalentní (kongruentní) polohy. Kongruence je shodnost geometrických útvarů; útvary lze určitými operacemi souměrnosti ztotožnit.

Celým číslem n je vyjádřena četnost (řád) rotační osy. Rotace proti směru pohybu hodinových ručiček se označuje jako kladná, ve směru opačném záporná. Triviální případ rotačních os představuje osa jednočetná, jejíž operací souměrnosti je rotace o 360° . Tento prvek souměrnosti, nazývaný identita (totožnost), má každé těleso, i když mu ostatní prvky chybějí. Schéma účinku rotačních os řádu $n = 1, 2, 3, 4, 6$ na určitý motiv (bod, skupinu bodů, hmotných částic apod.) je znázorněno na obr. 2.1a.

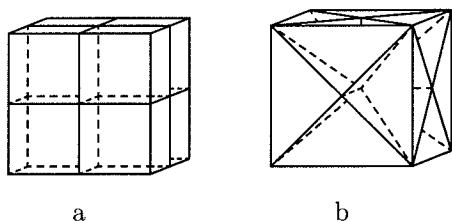
Osa rotace dovoluje ztotožnit každou stěnu krystalu se *stejnou* (ekvivalentní) stěnou při otočení kolem této osy o úhel φ . Má-li těleso více rotačních os, pak osa s největší četností se nazývá obvykle *hlavní* a její směr bývá podle konvence zároveň směrem souřadnicové osy z .

Osa souměrnosti — myšlená přímka procházející středem krystalu — může spojoval buď dva zcela stejné, nebo dva různé prvky omezující krystal, např. vrchol (roh) a stěnu, hranu a stěnu, dvě stěny různých tvarů a rozměrů apod. Osy souměrnosti spojující stejné prvky na krystalu se nazývají *bipolární*, na rozdíl od os *polárních*, které spojují prvky různé.

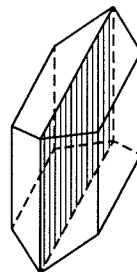
Rovina souměrnosti

Jsou-li ekvivalentní body zrcadlovými obrazy původních bodů, nazýváme rovinu, v níž nastává odraz, rovinou souměrnosti nebo zrcadlení. Tato rovina rozděljuje krystal na dvě části se stejnou vzájemnou polohou jako předmět a zrcadlový odraz, jako pravá a levá ruka.

Podle polohy vzhledem k hlavní ose jsou rozlišovány roviny souměrnosti horizontální (kolmé k ose), vertikální (procházející osou) a diagonální (procházející osou a půlící dvoj-



Obr. 2.2: Roviny souměrnosti krychle a) rovnoběžné se stěnami, b) procházející úhlopříčkami protilehlých stěn



Obr. 2.3: Rovina souměrnosti v krystalu sádrovce $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

četné osy, které jsou k hlavní ose kolmé). V libovolném dokonalém krystalu tvaru krychle je možno středy jeho stěn vést tři navzájem kolmé roviny souměrnosti (obr. 2.2a). Dalších 6 rovin souměrnosti krychle prochází úhlopříčkami jejích protilehlých stěn (obr. 2.2b). Celkový počet 9 rovin souměrnosti krychle je maximálním počtem tohoto prvku souměrnosti, s nímž se u krystalů setkáváme; např. krystal sádrovce má pouze jednu rovinu souměrnosti (obr. 2.3).

Uzavřené a otevřené transformace

Pro transformaci podle středu, osy a roviny souměrnosti platí: prochází-li prvek souměrnosti počátkem souřadnic, pak ekvivalentní body jsou od tohoto počátku vzdáleny stejně jako bod výchozí. Opakovanou transformací přecházejí body do počáteční polohy, dalším opakováním se již nové body nezískávají. Takové transformace nazýváme uzavřené. Pomocí prvků souměrnosti obsahujících translace vznikají rovněž ekvivalentní polohy, jejich vzdálenost od počátku je však různá. Translace nevede nikdy k dosažení výchozího bodu, ale vždy se při ní vytváří bod nový. Proto není možná konstrukce uzavřené soustavy bodů, která by se translací převedla sama v sebe. (Teoretickou možnost takové soustavy nabízí představa nekonečné mřížky.) Transformace, jimž přísluší prvky souměrnosti s translacemi — o nich bude pojednáno později — nazýváme otevřené. Symetrické transformace je možné klasifikovat také na

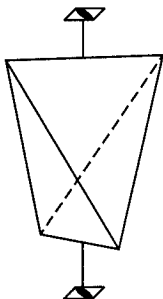
- konečné nebo bodové, při nichž zůstane na místě alespoň jeden bod tělesa (útvary),
- nekonečné nebo prostorové, při nichž se změní poloha všech bodů transformovaného tělesa (útvary).

Konečné symetrické transformace popisují např. symetrii dokonalých krystalových mnohostěnů, nekonečné symetrické transformace popisují symetrii struktur.

Z hlediska vnějšího tvaru může krystal mít pouze jeden střed souměrnosti, avšak více než jednu osu nebo rovinu souměrnosti. Při studiu krystalů bylo stanoveno, že v nich mohou existovat jenom osy souměrnosti jednočetné, dvojčetné, trojčetné, čtyřčetné a šesticetné. Objasnění takto omezeného souboru os umožnila teprve teorie vnitřní stavby krystalů. V přírodě, u různých předmětů, ornamentů apod. se setkáváme i s osami souměrnosti jiných řádů. Pěticípá hvězda má pětičetnou osu, u květu heřmánku nebo slunečnice je řád osy dán počtem okvětních lístků (musí být ovšem všechny stejné). Kruhový kužel má jednu rotační osu nekonečné četnosti, nekonečný je také počet rovin souměrnosti, které takovou osou procházejí. Koule má navíc i nekonečný počet os nekonečného řádu.

Složené prvky souměrnosti

Kromě uvedených, tzv. vlastních, rotačních os souměrnosti existují ještě dva druhy nevlastních rotačních os s četností n : osy rotačně inverzní a rotačně reflexní.



Obr. 2.4: Krystal se čtyřčetnou inverzní osou souměrnosti

Rotačně inverzním (nebo pouze *inverzním*) osám přísluší transformace složená z otočení o úhel $360^\circ/n$ a současné inverze v bodě ležícím na ose. Příklady této transformace podle osy jednočetné, dvojitě, trojitě, čtyřčetné a šestičetné jsou uvedeny na obr. 2.1b; inverzní osy četnosti n se značí \bar{n} . Plné body označují polohu transformovaného motivu nad nákresem, prázdné kroužky vyjadřují polohu pod nákresem. Rotačně reflexním osám (\bar{n}) četnosti n odpovídá transformace složená z rotace kolem osy o úhel $360^\circ/n$ a současného zrcadlení na rovině souměrnosti, která je k ose kolmá (obr. 2.1c). Operace příslušné nevlastním osám provádíme vždy tak dlouho, dokud se nedostaneme opět do výchozího bodu. Jak je zřejmé z obr. 2.1b, 2.1c, nejsou rotačně inverzní a rotačně reflexní osy nezávislé. Oba systémy se udržují proto, že reflexní osy jsou běžně užívány při studiu molekul, inverzní osy v krystalografii a fyzice pevných látek. Jako ilustrace tvaru geometrického tělesa, které má souměrnost stěn popsanou složeným prvkem souměrnosti, je na obr. 2.4 schéma krystalu s osou čtyřčetnou inverzní.

Omezíme-li se dále na osy rotační a rotačně inverzní, jsou z obr. 2.1 zřejmé tyto ekvivalence: $1 = \bar{1}$ střed inverze, $\bar{2} =$ rovina souměrnosti (její značení symbolem m má původ v anglickém slově „mirror“ = zrcadlo, $\bar{3} = 3 \oplus \bar{1}$ (střed inverze leží na ose 3), $\bar{6} = 3 \oplus \bar{2} = 3 \oplus m$ (rovina souměrnosti je kolmá k ose trojitě). Pouze čtyřčetná inverzní osa nemůže být zaměněna vlastní rotační osou kombinovanou se středem nebo rovinou souměrnosti. Celkem tedy dospíváme k 8 nezávislým (základním) prvkům makroskopické souměrnosti krystalů:












- jednočetná rotační osa souměrnosti – monáda,
- dvojitě rotační osa souměrnosti – diáda,
- trojitě rotační osa souměrnosti – triáda,
- čtyřčetná rotační osa souměrnosti – tetráda,
- šestičetná rotační osa souměrnosti – hexáda,
- jednočetná inverzní osa souměrnosti (střed inverze),
- dvojitě inverzní osa souměrnosti (rovina souměrnosti),
- čtyřčetná inverzní osa souměrnosti.

Důsledně vzato není ani šestičetná rotační osa souměrnosti zcela nezávislým prvkem souměrnosti, neboť ji lze chápat jako kombinaci osy trojitě a dvojitě: $6 = 3 \oplus 2$.

Značení makroskopických prvků souměrnosti

Prvky souměrnosti uzavřených transformací jsou označovány symboly Schoenfliesovými nebo Hermannovými–Mauguinovými (tabulky 2.1 a 2.2). První systém symbolů byl všeobecně používán ve starších krystalografických pracích, druhý je závazný v publikacích vydávaných Mezinárodní krystalografickou unií (*IUCr – International Union of Crystallography*). Znalost obou systémů je nezbytná pro každého, kdo se chce věnovat chemii nebo fyzice pevných látek.

Tab. 2.1: Hermannova–Mauguinova symbolika a grafické značky makroskopických prvků souměrnosti ve směru kolmém k nákresně; symboly $2/m$, $4/m$, $6/m$ jsou označeny osy obsahující ještě střed souměrnosti.

Symbol		Symbol	
mezinárodní	grafický	mezinárodní	grafický
1	žádný	$\bar{4}$	
2		$2/m$	
3		$\bar{3}$	
4		$4/m$	
6		$\bar{6}$	
$\bar{1}$		$\bar{6}/m$	
$\bar{2}, m$	<hr/>		

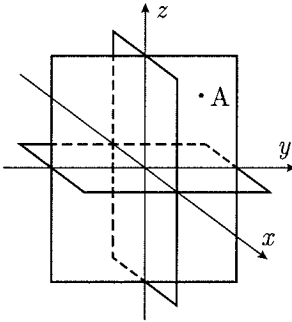
Tab. 2.2: Symbolika makroskopických prvků souměrnosti

Prvek souměrnosti	Schoenfliesův symbol	Hermannův–Mauguinův (mezinárodní) symbol
Rotační osa	C_n	n
Střed inverze	i	$\bar{1}$
Rovina souměrnosti	σ	$m, \bar{2}$
— horizontální	σ_h	
— vertikální	σ_v	
— diagonální	σ_d	
Rotačně inverzní osa	C_{ni}	\bar{n}
Rotačně reflexní osa	S_n	\bar{n}
Identita	I	1

Ekvivalentní body

Číslo udávající, kolik ekvivalentních poloh jednoho bodu je pro daný soubor prvků souměrnosti možných, se nazývá četnost bodové polohy. Bod, který neleží na žádném prvku souměrnosti, má obecnou polohu. Polohy, kdy bod leží na jednom nebo několika

prvcích souměrnosti, se nazývají polohy se 2, 1 nebo žádným stupněm volnosti. Bodová poloha se 2 stupni volnosti znamená předepsání polohy bodu na rovině, kdy jsou volitelné 2 souřadnice, poloha bodu na průsečnici 2 rovin znamená pouze 1 stupeň volnosti (posun po průsečnici), poloha bodu v průsečíku dvou os nemá žádný stupeň volnosti, u obecné polohy jsou stupně 3.



Obr. 2.5: Bod A , který neleží na žádné ze tří navzájem kolmých rovin souměrnosti, má osmičetnou polohu.

Abychom pochopili, co znamenají vlastnosti souměrnosti pro vytvoření krystalových ploch, uvažujme na obr. 2.5 bod A v obecné poloze. Z předcházejícího výkladu je zřejmé, že bodu A odpovídá 7 ekvivalentních bodů. Ke každé ploše, která nebude rovnoběžná se žádnou ze 3 zobrazených rovin souměrnosti, musí tedy existovat dalších 7 ekvivalentních ploch stejně skloněných k osám souřadnic (průsečnicím rovin). Vznikne krystalový tvar nazývaný romboická bipyramida. Je-li plocha s některou osou rovnoběžná, vzniká hranol.

2.1.2 Bodové grupy

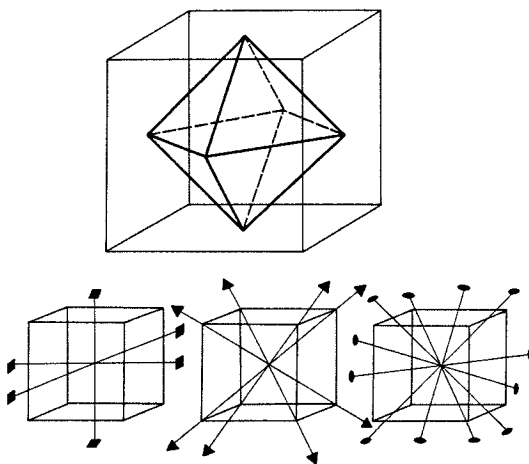
Každý krystal je charakterizovaný určitým souborem prvků souměrnosti, který představuje kombinaci os 1, 2, 3, 4, 6, $\bar{1}$, $\bar{2}$, $\bar{4}$. (K těmto osám bývají přiřazovány také osy $\bar{3}$ a $\bar{6}$, přestože $\bar{3} = 3 \oplus \bar{1}$ a $\bar{6} = 3 \oplus m$.) Jsou známé krystaly odlišné svým vnějším tvarem, avšak s týmiž prvky souměrnosti. Porovnáme-li např. prvky souměrnosti krychlových krystalů kamenné soli a oktaedrických krystalů magnetitu (Fe_3O_4), dostaneme úplný souhlas. Krychle i oktaedr patří tedy v tomto případě ke stejnému typu souměrnosti (obr. 2.6).

I když krystal může mít několik os nebo rovin souměrnosti, platí pro jejich kombinaci (vzhledem k zákonitostem vnitřní stavby) určitá pravidla. Tak např. osa čtyřčetná není nikdy kolmá k ose trojčetné nebo šestičetné.

Prvky souměrnosti nebo jejich kombinace, které při operacích souměrnosti zachovávají alespoň jeden bod prostoru nepohyblivý, nazýváme bodovými grupami. Zatímco na izolovaném geometrickém útvaru lze realizovat jakoukoliv bodovou grupu (tzv. nekystalografické grupy), je počet grup pozorovaných na krystalech omezen: existuje pouze 32 různých skupin prvků charakterizujících souměrnost vnějšího tvaru krystalů. Soubor krystalů popisovaných danou bodovou grupou se nazývá oddělením. Krystaly je tedy možné třídit do 32 oddělení souměrnosti.

Do každého z 32 krystalografických oddělení lze zařadit určité krystaly přírodní (minerály) i syntetické (získané laboratorně). Dosud nebyl nalezen žádný krystal, který by k některému z těchto oddělení nepatřil. Všechny možné typy souměrnosti krystalových mnohostěňů byly známé ještě před objevem difrakce rentgenového záření na krystalech.

Rozdělení krystalických látek do soustav a oddělení souměrnosti je nerovnoměrné. Zpravidla platí, že nejsymetričtější jsou krystaly s jednoduchou strukturou. Kovy krys-



Obr. 2.6: Krychle (šestistěn) a oktaedr (osmistěn) se stejnými prvky souměrnosti

talují téměř výhradně v soustavě kubické a hexagonální, stejně jako převážná většina polovodičů a krystalů iontových. Organické látky se složitými strukturami mají naopak tendenci krystalovat v soustavách nejméně symetrických.

V krystalech, jejichž souměrnost je popisována bodovými grupami se středem inverze, nemohou existovat polární směry, a tedy ani vlastnosti polární symetrií podmíněné (pyroelektřina, piezoelektřina, elektrooptický jev a další). V odděleních bez středu souměrnosti jsou polární všechny směry s výjimkou směrů kolmých na osy sudého řádu nebo roviny souměrnosti a dále směrů splývajících s inverzními osami. Střed souměrnosti má 11 krystalových oddělení, zbývající se nazývají acentrická.

Bodové grupy, které se navzájem liší jen středem souměrnosti a prvky souměrnosti, které v důsledku existence tohoto středu vznikly, zahrnujeme do stejné skupiny, tzv. Lauho grupy.

2.1.3 Krystalové soustavy

Uvedené krystalové bodové grupy je možno rozdělit podle společné osy nebo společných os v osově kombinaci do 7 skupin – krystalových soustav. Klasifikačním kritériem pro zařazení krystalu do některé soustavy je určitá minimální souměrnost krystalového oddělení. Soubor os, kterým je každá soustava charakterizována, představuje minimum vnější souměrnosti, které musí krystal mít, aby mohl do soustavy náležet (tabulka 2.3).

Nejvyšší souměrnost mají krystaly kubické soustavy; u nich existuje vždy několik os vyššího než 2. řádu. Libovolnému směru v krystalu odpovídají směry, které jsou ekvivalentní jak z hlediska souměrnosti, tak i vzhledem k fyzikálním nebo mechanickým vlastnostem. Rychlosti růstu kubických krystalů nemají výraznou směrovou závislost. Typickými tvary jsou krychle, oktaedr a tetraedr.

Krystaly soustavy trigonální, tetragonální a hexagonální mají pouze jednu osu vyššího než 2. řádu; nazýváme ji *osa hlavní*. Důsledkem toho je zřetelnější anizotropie jejich fyzikálních i mechanických vlastností. Největší rozdíly lze pozorovat mezi hodnotami veličin naměřených podél hlavní osy souměrnosti nebo ve směru k ní kolmém. Charakteristickými krystalovými tvary u těchto soustav jsou např. hranoly a jehlany.

Tab. 2.3: Podmínky pro zařazení krystalů do soustav

Soustava	Minimum vnější souměrnosti krystalu
Triklinická (trojklonná)	osa jednočetná nebo jednočetná inverzní
Monoklinická (jednoklonná)	osa dvojčetná nebo dvojčetná inverzní
Rombická	tři osy dvojčetné navzájem kolmé nebo dvě osy dvojčetné inverzní navzájem kolmé
Trigonální (romboedrická, klencová)	osa trojčetná nebo trojčetná inverzní
Tetragonální (čtverečná)	osa čtyřčetná nebo čtyřčetná inverzní
Hexagonální (šesterečná)	osa šestičetná nebo šestičetná inverzní
Kubická (krychlová)	čtyři osy trojčetné ve směru tělesových úhlopříček krychle

Nejméně symetrické jsou krystaly náležející do soustavy triklinické, monoklinické a romboické. U žádné z nich neexistuje osa souměrnosti vyššího než 2. řádu; mají nejvýraznější anizotropii svých vlastností.

Krystalové plochy mají plošnou souměrnost, jsou-li souměrné podle os nebo rovin kolmých k těmto plochám. Výzkum plošné souměrnosti je užitečný např. při určování bodových grup krystalů podle leptových obrazců. Zjistit přípustné případy plošné souměrnosti znamená uvážit, které prvky souměrnosti a v jakých kombinacích mohou převádět krystalograficky možné rovinné útvary (n -úhelníky) do polohy shodné s výchozí. Tyto útvary (krystalové plochy) jsou buď

- nesouměrné,
- souměrné podle osy dvojčetné, trojčetné, čtyřčetné nebo šestičetné,
- souměrné podle osy souměrnosti a rovin kolmých na krystalovou plochu.

Stejně jako bylo 32 grup prvků makroskopické souměrnosti krystalů rozděleno na 7 skupin – krystalových soustav, můžeme vytvořit soustavy i z dvojrozměrných bodových grup: jsou nazývány kosoúhlá, pravoúhlá, čtvercová a hexagonální. Orientace souřadnicových os i význačných krystalografických směrů je u rovinné soustavy pravoúhlé, čtvercové a hexagonální podobná jako v trojrozměrném prostoru u soustavy romboické, tetragonální a hexagonální.

2.1.4 Krystalové tvary

Krystalové tvary, které lze odvodit z jedné krystalové plochy pomocí všech operací souměrnosti bodové grupy, se nazývají *jednoduché*. Všechny stěny určitého jednoduchého tvaru jsou rovnocenné nejen z geometrického hlediska, ale i svými fyzikálními a chemickými vlastnostmi. Za stejných podmínek se rychlosti růstu stěn téhož jednoduchého tvaru navzájem neliší. Jednoduché tvary mohou být *otevřené* nebo *uzavřené* (uzavírající prostor). Otevřené tvary jsou charakteristické pro soustavy triklinickou, monoklinickou a romboickou, mohou však existovat u všech soustav kromě kubické. Uzavřené tvary mají vzhled *izoedrů* – mnohostěnů, do nichž lze vepsat kouli.

Jestliže má výchozí rovina vzhledem k prvkům souměrnosti bodové grupy obecnou polohu, označujeme vzniklý krystalový útvar jako *obecný*; není-li podmínka obecnosti splněna, vzniká *speciální* krystalový tvar.

Krystaly rostoucí volně v kapalném nebo plynném prostředí přijímají tvar mnohostěnnů; jejich konkrétní podoba bude záviset na vnitřní stavbě a podmínkách růstu (tlak, teplota, složení prostředí, teplotní gradient, koncentrace, elektrické a magnetické pole atd.). Takto vyvinuté krystaly (s vlastním tvarem) nazýváme *idiomorfní* (*euhedrální*, *automorfní*). Krystaly s cizím tvarem, jejichž vnější podoba je nahodilá (vlivem růstu okolních krystalů), případně záměrně vnučená (např. omezením volného růstu stěnami nádoby), mají označení *heteromorfní* (*anhedrální*, *zenomorfní*). Vedle krystalů *izometrických*, které jsou v různých směrech vyvinuty víceméně rovnoměrně, rozeznáváme krystaly rostoucí přednostně v jednom směru nebo ve směrech ležících v jedné rovině. Idiomorfní nebo heteromorfní reálný krystal může mít vzhled (habitus) plíškovitý, tabulkovitý, sloupcovitý, jehlicovitý apod. Jemné vláknité krystaly se nazývají *whiskery*. U kovů jsou např. zvláště v první fázi tuhnutí pozorovány krystaly připomínající svou siluetou keře a stromy; podle řeckého slova *dendron* se pro ně užívá název *dendrity*.

2.2 Krystalová mřížka

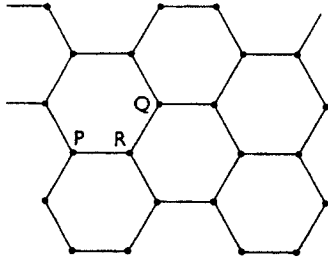
Z hlediska vnitřní stavby můžeme tuhé krystalické těleso v rovnovážném stavu definovat jako množinu uspořádaně rozložených atomů nebo iontů kmitajících kolem poloh (uzlových bodů), které tvoří prostorovou mřížku. Jestliže je nějaká skupina atomů, iontů nebo molekul – tzv. základní motiv (báze) struktury – umístěna tak, že se její určitý bod ztotožní s uzlovým bodem, bude stejný motiv existovat i v okolí každého dalšího uzlového bodu. Prostorová mřížka představuje schéma translační periodicity rozložení částic ve struktuře krystalu nebo, jinými slovy, geometrickou konstrukci, pomocí níž se v krystalovém prostoru vyvozují homologické body.

Krystalová mřížka je abstraktní pojem podobně jako např. souměrnost. Naproti tomu pojem *struktura krystalu* se vztahuje ke konkrétnímu prostorovému rozložení částic. Struktura krystalu není dána zákonitostmi geometrickými, ale fyzikálními. Symetrické rozložení atomů není příčinou, ale důsledkem odpovídající konfigurace fyzikálních sil v prostoru.

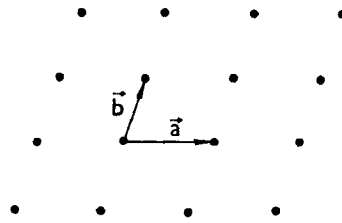
Bravaisova mřížka

K popisu krystalů se používá pojmu *Bravaisova mřížka*; je definována jako uspořádání nekonečného počtu bodů, z nichž každý má stejné a stejně orientované okolí. Bravaisovy mřížky mohou být jednorozměrné (lineární), dvojrozměrné (rovinné) a trojrozměrné (prostorové). Příklad uspořádání bodů, které netvoří Bravaisovu mřížku, je znázorněn na obr. 2.7. Mřížka se dá jednoznačně popsat základními vektory (obr. 2.8); v dané mřížce lze však tyto vektory zvolit nekonečným počtem způsobů (obr. 2.9). Přímkami určené uzlovými body nazýváme uzlové (mřížkové) přímkami, roviny určené uzlovými body jsou uzlové (mřížkové) roviny.

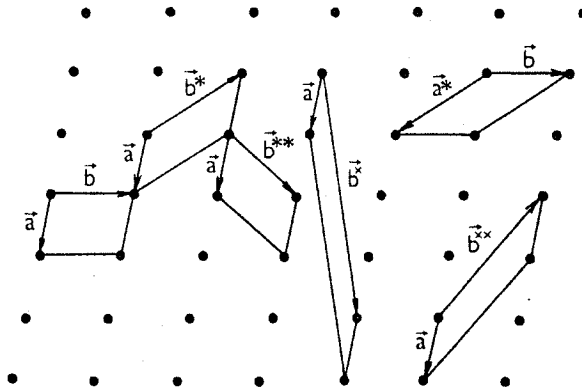
Každou prostorovou mřížku charakterizují její základní buňky – rovnoběžnostěny, které mají ve svých vrcholech uzlové body. Jestliže do hran buňky umístíme vektory \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} , potom $a = |\mathbf{a}|$, $b = |\mathbf{b}|$, $c = |\mathbf{c}|$ a úhly α , β , γ mezi směry \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} jsou mřížkové parametry (obr. 2.10).



Obr. 2.7: Uspořádání bodů, které netvoří Bravaisovu mřížku. Pohled z bodů P a Q se liší od pohledu z bodu R .



Obr. 2.8: Dvozměrná kosoháň Bravaisova mřížka. Její body dostaneme lineárními kombinacemi $ua + vb$ základních vektorů a, b s celočíselnými koeficienty u, v .



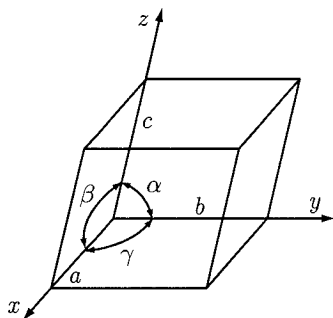
Obr. 2.9: Různé možnosti volby základních translací ve dvozměrné mřížce

Obsahuje-li základní buňka uzly pouze ve svých vrcholech (rozích), jde o buňku jednoduchou (primitivní), v opačném případě o buňku vícenásobnou. Primitivní buňka na obr. 2.11 charakterizuje primitivní kubickou mřížku. Nezávisle na volbě vektorů a, b, c mají všechny primitivní buňky téže mřížky stejný objem, neboť jim náleží pouze jeden uzlový bod.

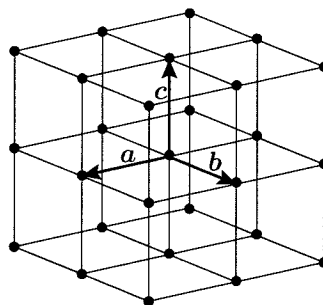
V trojrozměrném prostoru je možných celkem 14 způsobů uspořádání uzlových bodů splňujících podmínky definice Bravaisovy mřížky. V každé z těchto mřížek lze zvolit buňku, která vyhovuje těmto kritériím:

- Souměrnost buňky je stejná jako souměrnost mřížky (krystalu).
- Základní buňka má mít nejvyšší možný počet pravých úhlů nebo stejných úhlů a nejvyšší možný počet stejných hran.
- Objem buňky má být co nejmenší.

Aby tyto podmínky mohly být splněny, je třeba ve 14 Bravaisových mřížkách volit i základní buňky, které nejsou primitivní (P). Podle rozložení uzlových bodů jsou rozlišovány jejich 3 typy: bazálně centrované (C, B nebo A), prostorově centrované (I), plošně centrované (F). Primitivní buňka má uzlové body jen ve vrcholech, u prostorově centrované buňky je ještě 1 uzel v jejím středu, plošně centrovaná buňka má uzly kromě vrcholů i ve středech všech svých stěn, u bazálně centrované buňky je centrovaná



Obr. 2.10: Standardní značení parametrů základní buňky



Obr. 2.11: Základní vektory a , b , c jsou stejně dlouhé a navzájem kolmé.

jen jedna dvojice rovnoběžných stěn (obr. 2.12). V hexagonální soustavě se za základní buňku volí přímý hranol, který má kosočtvercovou základnu a jehož výška je rovnoběžná se šestičetnou osou. Pro mřížkové parametry platí, že $a = b \neq c$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$. Příslušnost k hexagonální soustavě je zřejmá: doplníme-li k základní buňce ještě další dvě pootočené navzájem o 120° , dostaneme trojnásobnou buňku ve tvaru hexagonálního hranolu.

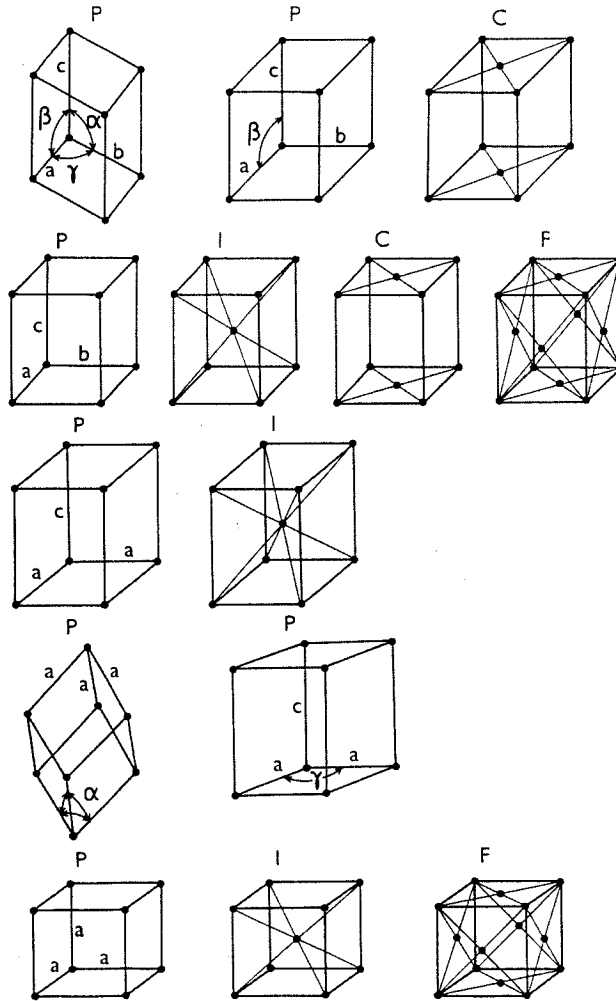
Bravaisovy prostorové mřížky se dělí do 7 soustav charakterizovaných určitou relativní velikostí mřížkových parametrů (tab. 2.4). Systém značení je patrný z obr. 2.10. Všechny mřížky téže krystalové soustavy mají souměrnost definovanou určitým souborem rotačních a inverzních os (tabulka 2.5, obr. 2.13).

Žádné další typy trojrozměrných Bravaisových mřížek nejsou možné. Jakákoliv jiná kombinace vede buď k mřížce ekvivalentní s některou již uvedenou (např. tetragonální bazálně centrovaná přejde při vhodné volbě základních vektorů v mřížku tetragonální primitivní, tetragonální plošně centrovanou lze převést v mřížku prostorově centrovanou, obr. 2.14a, b), nebo na mřížku s nižší souměrností (nahradíme-li např. kubickou bazálně centrovanou mřížku primitivní mřížkou tetragonální).

Na závěr tohoto odstavce ukážeme, že požadavek, aby základní buňka měla úplnou souměrnost libovolné Bravaisovy mřížky a přitom zůstala primitivní, splňuje tzv. buňka Wignerova-Seitzova. Je definována jako oblast prostoru ležící blíž k určitému bodu mřížky než k jakémukoliv bodu jinému (obr. 2.15). Z translační souměrnosti Bravaisovy mřížky vyplývá, že posunutím Wignerovy-Seitzovy buňky o mřížkový vektor vycházející z jejího středu přejde tato buňka ve Wignerovu-Seitzovu buňku se středem v koncovém bodě vektoru. Provedeme-li s buňkou translaci určené všemi vektory mřížky, bude celý prostor vyplněn beze zbytku. Protože definice Wignerovy-Seitzovy buňky nevychází ze žádného konkrétního výběru trojice základních vektorů, musí mít souměrnost stejnou jako odpovídající Bravaisova mřížka. Abychom sestrojili Wignerovu-Seitzovu buňku, je třeba v dané mřížce spojit určitý bod se všemi body ostatními. Prakticky však postačují jen nejbližší body. Potom sestrojíme roviny, které jsou ke spojnicím kolmé a procházejí jejich středy.

Omezení četnosti rotačních os souměrnosti vyplývající z teorie mřížek

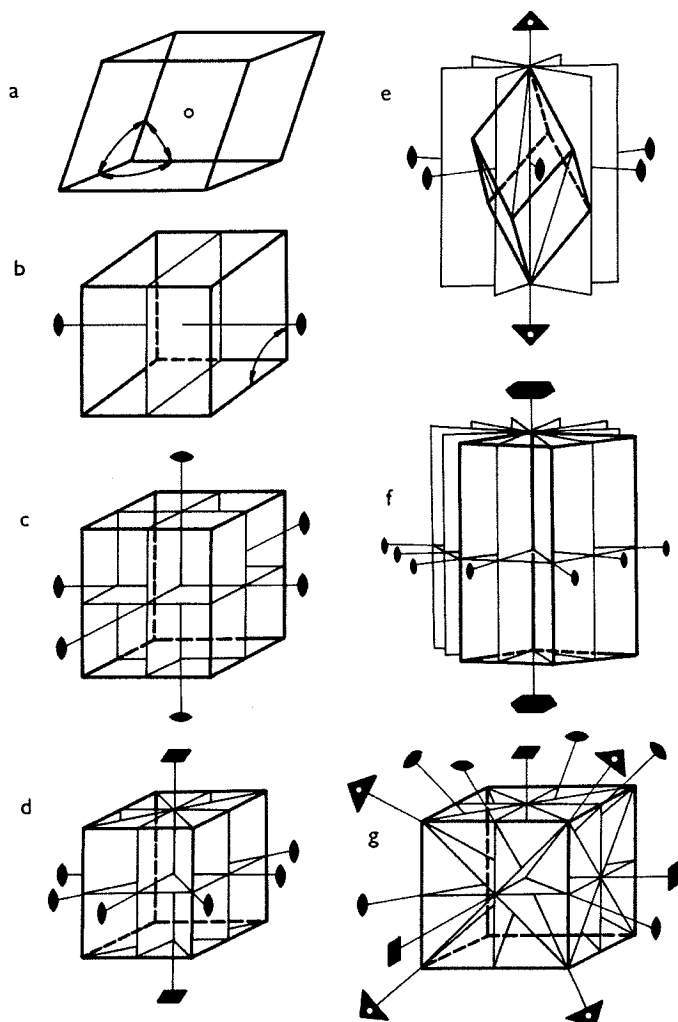
Nechť a je nejkratší translace v mřížkové rovině kolmé k ose n_1 (obr. 2.16). Translaci této osy dostaneme osu n_2 se stejnou četností. Otočením o úhel φ_n kolem n_1 přejde osa n_2 v osu n_3 . Analogicky dostaneme i osu n_4 . Osy n_3 a n_4 musí být identické, a proto



Obr. 2.12: Základní buňky charakterizující 14 prostorových Bravaisových mřížek; triklinická P, monoklinická P a C, ortorombická P, I, C, F, tetragonální P a I, romboedrická P, hexagonální P, kubická P, I, F

Tab. 2.4: Charakteristiky základních buněk ve 14 Bravaisových prostorových mřížkách

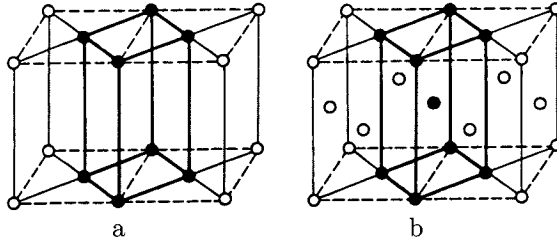
Soustava	Typ mřížky	Relativní velikosti mřížkových parametrů
Triklinická	P	$a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
Monoklinická	P, C(B, A)	$a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$
Ortorombická	P, C(B, A), I, F	$a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Romboedrická	R	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
Tetragonální	P, I	$a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Hexagonální	P	$a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
Kubická	P, I, F	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



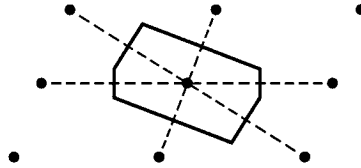
Obr. 2.13: Prvky souměrnosti základních buněk v trojrozměrném prostoru; a) triklinická soustava, b) monoklinická s., c) ortorombická s., d) tetragonální s., e) romboedrická s., f) hexagonální s., g) kubická soustava

Tab. 2.5: Maximální počet prvků souměrnosti krystalových soustav v trojrozměrném prostoru

Soustava	Osy souměrnosti, druh (počet)
Triklinická	$\bar{1}$, 1
Monoklinická	$\bar{1}$, $\bar{2}$ (1), 2(1)
Ortorombická	$\bar{1}$, $\bar{2}$ (3), 2(3)
Romboedrická	$\bar{1}$, $\bar{2}$ (3), 2(3), 3(1)
Tetragonální	$\bar{1}$, $\bar{2}$ (5), 2(4), 4(1)
Hexagonální	$\bar{1}$, $\bar{2}$ (7), 2(6), 6(1)
Kubická	$\bar{1}$, $\bar{2}$ (9), 2(6), 3(4), 4(3)

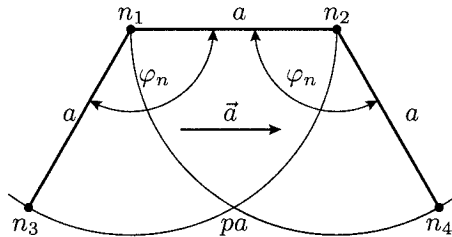


Obr. 2.14: V mřížkách vytvořených z bazálně nebo plošně centrovaných buněk s tetragonální souměrností lze zvolit objemově menší buňky primitivní (a) nebo prostorově centrované (b).



Obr. 2.15: Wignerova-Seitzova buňka ve dvojrozměrné Bravaisově mřížce

přímka spojující jejich průsečíky s mřížkovou rovinou bude mřížková přímka. Protože je rovnoběžná s \mathbf{a} , má stejnou periodu identity.



Obr. 2.16: K odvození četnosti rotačních os možných v prostorové mřížce

Vzdálenost n_3n_4 je tedy násobkem $|a|$; $n_3n_4 = pa$, kde p je celé číslo. Z konstrukce na obr. 2.16 vyplývá

$$pa = a + 2a \cos(180^\circ - \varphi_n) = a(1 - 2 \cos \varphi_n).$$

Pro φ_n máme

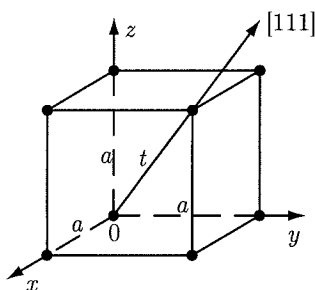
$$\cos \varphi_n = (l - p)/2.$$

Jelikož $\cos \varphi_n \in \langle -1, 1 \rangle$, $\varphi_n = 360^\circ/n$, bude $p \in \langle -1, 3 \rangle$, a tedy $n = 1, 2, 3, 4, 6$.

Značení uzlových bodů, přímek, směrů a rovin

Je-li některý uzlový bod počátkem souřadnic, může být radiusvektor libovolného jiného uzlu vyjádřen vztahem $\mathbf{R}_{uvw} = u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c}$, kde $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ jsou translační vektory určující elementární buňku (směry krystalografických os) a u, v, w jsou indexy uzlů. Leží-li uzlový bod ve vrcholu buňky, jsou indexy celočíselné; body uvnitř buňky mají zlomkové souřadnice. Skupina tří indexů charakterizujících uzlu se nazývá symbolem uzlu. K jeho zápisu se volí jeden těchto dvou způsobů: $[[uvw]]$ nebo uvw . Uzlové přímky (přímky

určené uzlovými body) vystupují v mřížce v nekonečných množinách. Každá z nich je dána svou periodou identity podél uzlové přímky a směrem, tj. sklonem ke zvoleným osám souřadnic. K popisu množiny přímek zvolíme přímku procházející počátkem; její symbol bude určen indexy uzlu, který má od počátku nejmenší vzdálenost. Jsou-li indexy uzlu celá čísla, jsou tato čísla zároveň indexy přímky (směru) v symbolu, který píšeme v hranaté závorce: $[uvw]$. Nejsou-li indexy uzlu $[[uvw]]$ celá čísla, pak symbol přímky tvoří skupina tří nejmenších celých čísel, která jsou ve stejném vzájemném poměru jako uvw . Např. v primitivní kubické mřížce má směr tělesové úhlopříčky t symbol $[111]$, který je dán souřadnicemi prvního uzlového bodu na přímce, v níž úhlopříčka leží (obr. 2.17). U kubické mřížky prostorově centrované má bod ležící na tělesové úhlopříčce nejblíže k počátku souřadnice $[\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}]$. Skupina nejmenších celých čísel, která jsou ve stejném poměru, bude tvořit symbol $[111]$.



Obr. 2.17: Symbol směru prostorové úhlopříčky krychle

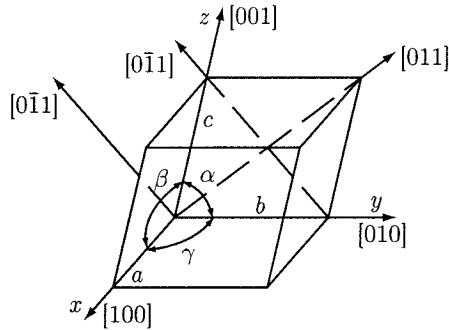
Perioda identity I podél uzlové přímky, na níž má bod nejblíže k počátku indexy $[[wv\bar{v}]]$, je dána vztahem

$$I_{uvw} = u^2a^2 + v^2b^2 + w^2c^2 + 2uvab \cos \gamma + 2uwac \cos \beta + 2vwbc \cos \alpha.$$

Např. perioda identity ve směru $[111]$ u prostorově centrované kubické mřížky, kde $u = v = w = 1/2$, má hodnotu $(a\sqrt{3})/2$.

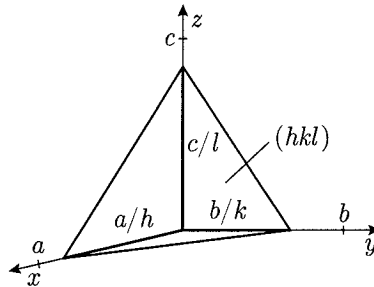
Osám x , y , z mřížky náleží symboly $[100]$, $[010]$, $[001]$ (obr. 2.18), úhlopříčky ve stěně bc označíme $[011]$, $[0\bar{1}1]$. (*Pruh* nad souřadnicí znamená její zápornou hodnotu.) Symboly $[011]$ a $[0\bar{1}\bar{1}]$ platí pro též směr. Rozlišení má smysl jen v případě, chceme-li zdůraznit polaritu směru. Prostorové úhlopříčky buňky jsou charakterizovány symboly $[111]$, $[\bar{1}11]$, $[1\bar{1}\bar{1}]$ a $[11\bar{1}]$. Další čtyři symboly odpovídají opačné polaritě těchto směrů, např. $[\bar{1}11]$ je antiparalelní k $[1\bar{1}\bar{1}]$. Uzlové přímky ve všech 8 směrech se navzájem liší pouze svou orientací vzhledem k osám, nikoliv hustotou obsazení uzlovými body. Jsou to směry krystalograficky ekvivalentní, značíme je $\langle uvw \rangle$. Při výčtu symbolů těchto směrů však nestačí pouze formálně permutovat indexy a kladné nahrazovat zápornými. Pro kubickou mřížku platí $\langle 100 \rangle = [100] \oplus [\bar{1}00] \oplus [010] \oplus [0\bar{1}0] \oplus [001] \oplus [00\bar{1}]$, u tetragonální je naproti tomu $\langle 100 \rangle = [100] \oplus [\bar{1}00] \oplus [010] \oplus [0\bar{1}0]$.

Prostorovou mřížku si lze představit nekonečným počtem způsobů pomocí osnov rovin, tj. množin rovin navzájem rovnoběžných a stejně vzdálených. Postačující charakteristikou každé osnovy je orientace jedné z jejích rovin vzhledem ke zvoleným osám souřadnic a mezirovinná vzdálenost. Jestliže rovina nejblíže k počátku souřadnic vytíná na osách úseky a/h , b/k , c/l základních period identity a , b , c , pak celá čísla h , k , l jsou Millerovy indexy uvažované osnovy rovin (obr. 2.19). Zapišeme-li indexy do kulatých závorek, dostaneme symbol (hkl) . Pokud rovina vytíná na osách záporné úseky, bude mít



Obr. 2.18: Směrové symboly os a úhlopříček

odpovídající index nad sebou *minus*. Roviny (hkl) a $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ náleží stejné množině. Proto je možné u indexů roviny změnit všechna znaménka na opačná. Je-li rovina rovnoběžná s osou souřadnic, vytíná na ní úsek *nekonečno*; příslušný index bude v takovém případě *nula*. Indexy množiny uzlových rovin jsou zároveň indexy krystalových stěn i stěn základní buňky. Dvě rovnoběžné stěny krystalu (buňky) značíme symboly (hkl) a $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$.

Obr. 2.19: Rovina (hkl) vytíná na osách x , y , z úseky a/h , b/k , c/l .

Stejně jako u uzlových přímek se v důsledku souměrnosti mřížky opakují s různou orientací vzhledem k osám i množiny uzlových rovin. Roviny lišící se jen orientací (obsazení uzlovými body i mezirovinnou vzdálenost mají stejnou) nazýváme krystalograficky ekvivalentní. Tak např. kubická mřížka má navzájem ekvivalentní systémy rovin

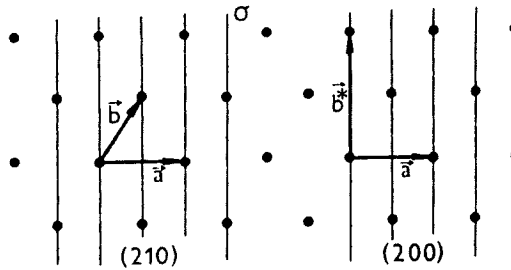
$$(100), (010), (001), (\bar{1}00), (0\bar{1}0), (00\bar{1})$$

nebo

$$(111), (\bar{1}\bar{1}1), (1\bar{1}\bar{1}), (11\bar{1}), (\bar{1}\bar{1}\bar{1}), (\bar{1}1\bar{1}), (1\bar{1}\bar{1}), (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) \text{ aj.}$$

Takovéto krystalograficky ekvivalentní roviny značíme obecně $\{hkl\}$ – v uvedených případech mají symboly $\{100\}$ a $\{111\}$ – a jejich počet nazýváme *četnost*. Poznamenejme, že u ortorombické soustavy bude symbol $\{100\}$ nahrazovat pouze osnovy (100) a $(\bar{1}00)$, neboť $a \neq b \neq c$. Při výčtu ekvivalentních rovin není tedy možné (podobně jako u směrových symbolů) indexy jen formálně permutovat a nahrazovat je zápornými.

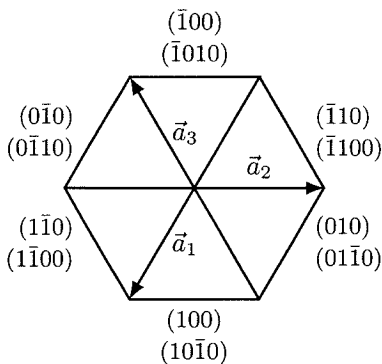
Úseky, které vytíná na osách souřadnic rovina $(nh \ nk \ nl)$ nejbližší k počátku, jsou a/nh , b/nk , c/nl . Roviny $(nh \ nk \ nl)$ mají proto n krát menší vzájemnou vzdálenost než roviny osnovy (hkl) .



Obr. 2.20: Závislost indexů rovin na volbě základní buňky

Indexy rovin závisí na volbě základní buňky. Toto tvrzení je ilustrováno na obr. 2.20, kde roviny o stejných mezirovinných vzdálenostech a se stejným obsazením uzlovými body mají v případě primitivní buňky symbol (210) , zatímco při volbě buňky centrované jsou označeny (200) .

Je-li mřížka charakterizována primitivní buňkou, potom lze indexy rovin určit z úseků, které na osách souřadnic vytíná libovolná rovina uvažovaného systému. Příkladem může být rovina σ s úseky $3/2, 3, \infty$ (obr. 2.20). Jejich reciproké hodnoty $2/3, 1/3, 0$ převedeme na společného jmenovatele; hledanými indexy jsou čitatele jednotlivých zlomků, symbol osnovy má tedy tvar (210) . U neprimitivní buňky se ovšem musí při indexování vycházet vždy jen z úseků roviny nejbližší k počátku.



Obr. 2.21: Označení stěn hexagonálního hranolu

- v systému os a_1, a_2, c pomocí indexů h, k, l
- v systému os a_1, a_2, a_3, c pomocí indexů h, k, i, l

Mřížkové roviny obsazené uzlovými body nazýváme reálné, roviny bez uzlových bodů jsou fiktivní. Libovolným uzlovým bodem mřížky prochází některá z rovin každé úplné osnovy (hkl) . Proto platí, že osnova s největší vzdáleností mezi sousedními rovinami obsahuje *nejméně* rovin; ty jsou přitom obsazeny uzlovými body hustěji než roviny náležející k jiným osnovám. Roviny seřazené podle zmenšující se mezirovinné vzdálenosti jsou také zároveň seřazené podle klesajícího počtu uzlových bodů připadajících na jednotkovou plochu (podle tzv. retikulární hustoty). Při přirozeném růstu krystalů mají právě roviny s nejhustějším nakupením uzlových bodů snahu tvořit krystalové plochy. Jejich indexy jsou obvykle 1, 2, 3, zřídka vyšší než 6. U krystalů se tedy vyvíjejí jednoduché tvary se stěnami o nízkých indexech.

Kubické mřížky mají nejhustěji obsazené tyto roviny a směry: primitivní – $\{100\}\{100\}$, prostorově centrovaná – $\{110\}\{111\}$, plošně centrovaná – $\{111\}\{110\}$; jsou to tzv. sklu-zové systémy.

Zóna je množina rovin se společným směrem – osou zóny. Tato osa má indexy stejně jako uzlová přímka $[uvw]$, která prochází ve stejném směru počátkem souřadnic. Indexy roviny (hkl) náležející zóně $[uvw]$ musí splňovat vztah $uh + vk + wl = 0$.

Tři indexy jsou k popisu orientace stěn krystalu nebo uzlových rovin mřížky nejen nutné, ale i postačující. Přesto se při popisu hexagonálních krystalů používá často 4 indexů. Čtvrtý index i se vztahuje k ose a_3 svírající s a_1, a_2 úhly 120° , s osou c úhel 90° (obr. 2.21). Indexy h, k, i splňují podmínku $i = -(h + k)$. Zavedení indexu l umožňuje názornější označení symetrické ekvivalence rovin než pomocí třech indexů.

2.3 Reciproká mřížka

Analytický popis krystalů lze značně zjednodušit zavedením *reciproké mřížky*. Tato mřížka je abstraktní prostorovou konstrukcí, v níž se orientace roviny (hkl) v prostoru udává směrem její normály a mezivinnou vzdálenost d_{hkl} třech indexů nahrazuje veličina $1/d_{hkl}$.

Reciprokou mřížku konstruujeme tak, že k rovinám (hkl) přímé (původní) mřížky vedeme z počátku souřadnic kolmice a na každé z nich nanese me vzdálenost $1/d_{hkl}$. Získané body tvoří mřížku, kterou nazýváme *reciproká*. K rozlišení mřížkových parametrů původní a reciproké mřížky se reciproké veličiny označují hvězdičkou.

Je-li přímá mřížka konstruována pomocí vektorů $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$, budou translační vektory $\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*$ odpovídající mřížky reciproké definovány buď skalárními součiny

$$\mathbf{a}\mathbf{a}^* = \mathbf{b}\mathbf{b}^* = \mathbf{c}\mathbf{c}^* = 1,$$

$$\mathbf{a}\mathbf{b}^* = \mathbf{a}\mathbf{c}^* = \mathbf{b}\mathbf{a}^* = \mathbf{b}\mathbf{c}^* = \mathbf{c}\mathbf{a}^* = \mathbf{c}\mathbf{b}^* = 0,$$

nebo vektorovými součiny

$$\mathbf{a}^* = \mathbf{b} \times \mathbf{c}/V, \quad \mathbf{b}^* = \mathbf{c} \times \mathbf{a}/V, \quad \mathbf{c}^* = \mathbf{a} \times \mathbf{b}/V,$$

kde $V = \mathbf{a}(\mathbf{b} \times \mathbf{c})$ je objem elementární buňky.

Přímá i reciproká mřížka jsou abstraktní konstrukce existující myšlenkově v prostorech různých typů. Obě mřížky proto nemusí mít společný počátek. Stejně tak jsou nezávislá i měřítka, v nichž mřížky zobrazujeme. Jestliže používáme reciprokou mřížku jako prostředek k řešení otázek spojených s difrakcí, není třeba přímou mřížku vůbec konstruovat.

Příklady využití reciproké mřížky

a) Vztah mezosních úhlů přímé a reciproké mřížky

$$\cos \alpha^* = \frac{\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha}{\sin \beta \sin \gamma},$$

$$\cos \beta^* = \frac{\cos \alpha \cos \gamma - \cos \beta}{\sin \alpha \sin \gamma},$$

$$\cos \gamma^* = \frac{\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma}{\sin \alpha \sin \beta}.$$

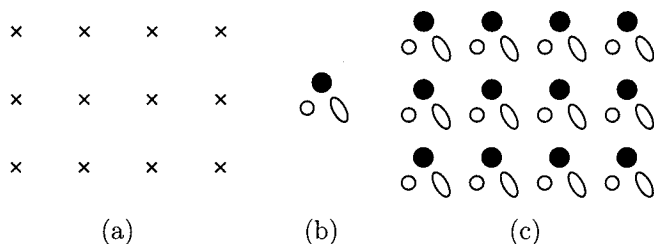
b) Wignerova–Seitzova buňka definovaná v odstavci 2.2 (obr. 2.15) je důležitá nejen v přímém prostoru, ale i v prostoru reciprokém; tam je nazývána Brillouinovou zónou.

- c) Velikost vektorů \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* , \mathbf{c}^* reciproké mřížky vyjádřená pomocí parametrů a , b , c , α , β , γ a objemu základní buňky V mřížky přímé

Soustava	\mathbf{a}^*	\mathbf{b}^*	\mathbf{c}^*
Triklinická	$bc \sin \alpha / V$	$ca \sin \beta / V$	$ab \sin \gamma / V$
Monoklinická $\beta \neq 90^\circ$	$1 / (a \sin \beta)$	$1 / b$	$1 / (c \sin \beta)$
Rombická	$1 / a$	$1 / b$	$1 / c$
Trigonální	$a^2 \sin \alpha / V$	$a^2 \sin \alpha / V$	$a^2 \sin \alpha / V$
Tetragonální	$1 / a$	$1 / a$	$1 / c$
Hexagonální	$2 / (a\sqrt{3})$	$2 / (a\sqrt{3})$	$1 / c$
Kubická	$1 / a$	$1 / a$	$1 / a$

2.4 Souměrnost krystalových struktur

Krystal je jednoznačně popsán svou Bravaisovou mřížkou a rozložením strukturálních jednotek, tj. atomů, iontů nebo molekul v základní buňce. Krystalovou strukturu tvoří její báze (množiny strukturálních jednotek) sdružené s každým uzlovým bodem Bravaisovy mřížky (obr. 2.22). Báze jsou identické složením, vnitřním uspořádáním i orientací. V krystalech mnoha kovů se báze skládá pouze z jednoho atomu, dvojnásobný počet atomů má např. diamant, křemík, germanium nebo nízkoteplotní modifikace cínu, u některých organických látek je v bázi i 10^2 – 10^3 strukturálních jednotek.



Obr. 2.22: Vztah mezi prostorovou mřížkou (a), bází tvořenou třemi různými strukturálními jednotkami (b) a krystalovou strukturou (c)

Translační (mikroskopické) prvky souměrnosti, prostorové grupy

V určité soustavě bude mít nejvyšší souměrnost takový krystal, který je tvořen atomy umístěnými pouze v uzlových bodech základní buňky nebo má-li báze jeho struktury souměrnost odpovídající mřížky. Nebudou-li tyto podmínky splněny, souměrnost krystalu se sníží. V řadě případů postačují k popisu souměrnosti báze i vnějšího tvaru krystalu stejné prvky – roviny, rotační a inverzní osy. Mezi prvky souměrnosti báze mohou však být i takové, jejichž operace zahrnují translaci, a to buď rovnoběžně s určitou rovinou (tzv. skluzové roviny), nebo podél os rotace (šroubové osy).

Skluzová rovina je prvkem souměrnosti, kterému odpovídá operace souměrnosti složená ze zrcadlení a translace rovnoběžné s rovinou zrcadlení do vzdálenosti rovnající se $1/2$ periody identity ve směru translace.

Šroubové ose přísluší operace souměrnosti složená z otočení o určitý úhel (180° , 120° , 90° , 60°) a současně translace podél osy rotace.

Na rozdíl od operací libovolného prvku makroskopické souměrnosti, které po několikanásobném opakování převedly krystal do výchozí polohy, se báze opakovanou operací translačních prvků souměrnosti neztotožní, ale splyne s toutéž bází v sousední buňce, pak v další, až projde celou krystalovou mřížkou.

Translace (tímto termínem je označována nejen symetrická transformace nebo prvek souměrnosti, ale také translační perioda – hrana základní buňky) v atomovém měřítku se na makroskopických rozměrech neprojevuje. Podle vnějšího tvaru krystalu tedy nelze stanovit, zda *viditelným* rovinám zrcadlení odpovídají v jednotkovém motivu (bázi) struktury skluzové roviny nebo obyčejné roviny zrcadlení. Stejně tak se nedá určit, jestli se za viditelnými osami krystalu *skrývají* rotační nebo šroubové osy báze. Každou bodovou grupu obsahující roviny zrcadlení a (nebo) rotační osy a popisující vnější souměrnost krystalu můžeme získat velice různorodými kombinacemi zrcadlení, rotací, skluzů a šroubových pohybů. Možných kombinací makroskopických a translačních (mikroskopických) prvků souměrnosti je celkem 230.

Prostorová grupa souměrnosti, tj. kombinace všech možných transformací krystalové struktury, charakterizuje souměrnost struktury krystalu právě tak, jako bodová grupa charakterizuje souměrnost jeho vnějšího tvaru a makroskopických vlastností. Je to soubor prvků souměrnosti sdružených s každým uzlovým bodem. To však neznamená, že prvky souměrnosti musejí uzlovými body procházet a protínat se v nich. Prvky souměrnosti prostorové grupy mají v prostoru základní buňky zcela určitou polohu a orientaci. Celkový počet 230 prostorových grup zahrnuje všechny kombinace makroskopických a mikroskopických prvků souměrnosti, které jsou přípustné ve 14 Bravaisových mřížkách. Každé bodové grupě náleží několik prostorových grup. (Prostorové grupy zachovávají se svou bodovou grupou stejné úhlové vztahy). Abychom z prostorové grupy získali odpovídající bodovou grupu, je třeba myšlenkově odstranit všechny translace (skluzové roviny nahradit rovinami souměrnosti a šroubové osy zaměnit za osy rotace) a vzniklé makroskopické prvky pak beze změny orientace převést do jednoho bodu. Odvození prostorových grup z dané bodové grupy je ovšem úloha mnohem složitější. Z možných 230 prostorových grup není dosud asi 80 reprezentováno žádným krystalem. U převážné většiny experimentálně určených struktur se vyskytují souměrnosti cca 100 grup; mezi nimi je možné vyčlenit 30 nejdůležitějších. Z hlediska významnosti svého zastoupení se tento počet sníží ještě přibližně na polovinu.

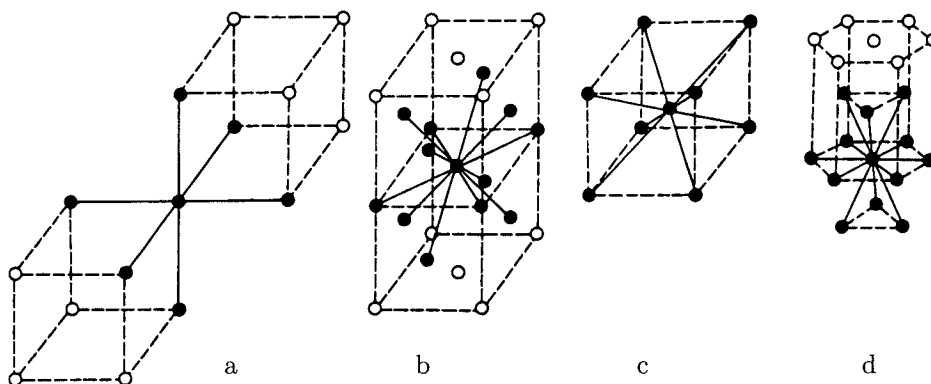
2.5 Základní pojmy z fyziky a chemie krystalů

2.5.1 Atomové a iontové poloměry, koordinační čísla

Při popisu krystalových struktur hraje důležitou úlohu minimální vzdálenost, na níž se mohou dvě strukturální jednotky (atomy, ionty) navzájem přiblížit, tj. poloměr kulové oblasti kolem dané částice (*účinný poloměr* částice), ve kterém není přípustná existence žádného dalšího atomu nebo iontu. Pojem atomový (iontový) poloměr tedy nelze chápat zjednodušeně jako vzdálenost vnější elektronové slupky od jádra v planetárním modelu atomu. Systém atomových poloměrů dovoluje zobrazit všechny krystalové struktury pomocí tuhých koulí splňujících požadavek nejtěsnějšího uspořádání.

Počet atomů (iontů opačného znaménka) tvořících nejbližší okolí daného atomu (iontu) se nazývá jeho koordinačním číslem a geometrický útvar získaný spojnicemi středů těchto atomů (iontů) jeho koordinačním mnohostěnem.

Koordinace u kubických mřížek a tzv. nejtěsnějšího hexagonálního uspořádání jsou na obr. 2.23. Strukturu diamantu (obr. 2.24a) charakterizuje tetraedrické uspořádání (každý atom má čtyři sousedy ve vrcholech koordinačního čtyřstěnu).



Obr. 2.23: Koordinaci čísla kubických mřížek a) primitivní (6), b) plošně centrovaná (12), c) prostorově centrovaná (8). Nejtěsnější hexagonální uspořádání (d) je charakterizováno číslem 12.

Určitému koordinačnímu číslu mohou příslušet různé koordinační mnohostěny. Pro $n = 4$ to může být buď tetraedr, nebo čtverec, číslu 6 odpovídá oktaedr nebo trigonální hranol apod. Se vzrůstem koordinačního čísla vzrůstá hustota uspořádání. Čím je koordinační číslo větší, tím méně místa zbývá v mřížce na volný prostor mezi atomy. Hustota uspořádání v základní buňce je dána poměrem objemu částic k objemu buňky. Přitom se předpokládá, že částice mají kulový tvar (sférické rozložení elektronového náboje).

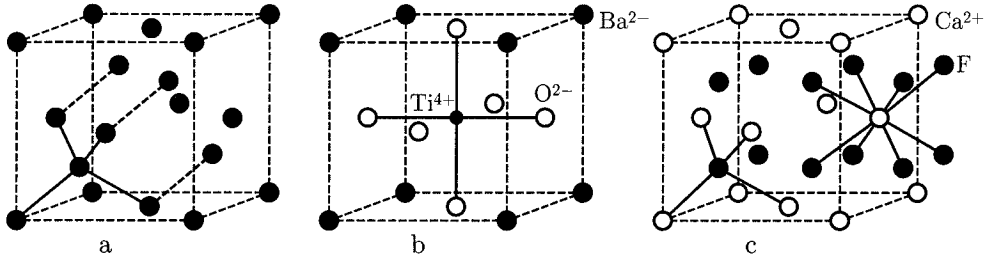
Hustota uspořádání p (součinitel zaplnění) je udávána v procentech: $p = (V_n/V) \cdot 100$, kde V_n je objem n atomů nebo iontů obsažených v buňce a V je objem buňky.

Příklady hustot uspořádání

Kubická primitivní mřížka: $p = 52 \%$, kubická prostorově centrovaná mřížka: $p = 68 \%$, kubická plošně centrovaná mřížka: $p = 74 \%$, hexagonální nejtěsnější uspořádání (obr. 2.23d): $p = 74 \%$, diamantová struktura (obr. 2.24a): $p = 34 \%$. Nejměstnanější uspořádání z atomů jednoho druhu mají tedy hustotu nejvýše 74% . V iontových krystalech, složených z aniontů, mezi nimiž jsou v mezerách kationty, může hustota uspořádání vzrůst až do $81,5 \%$.

U struktur dvojných sloučenin typu A_nB_m je třeba rozlišovat dvě koordinační čísla: koordinační číslo n_A , udávající počet atomů nebo iontů nejbližších k atomu nebo iontu A, a koordinační číslo n_B , počet atomů nebo iontů nejbližších k atomu nebo iontu B. Analogicky musíme u trojných sloučenin zavést tři koordinační čísla. Např. u titanátu baria $BaTiO_3$ (obr. 2.24b), krystalujícího v kubické mřížce primitivní, jsou koordinační čísla $n(Ba^{2+}) = 12$, $n(Ti^{4+}) = 6$, $n(O^{2-}) = 2$; Ba^{2+} má nejbližše 12 iontů O^{2-} ve vzdálenosti $a\sqrt{2}/2$, Ti^{4+} má 6 iontů O^{2-} ve vzdálenosti $a/2$, k iontům O^{2-} jsou nejbližše (ve vzdálenosti $a/2$) 2 ionty Ti^{4+} .

Dvojně sloučeniny typu AB mají koordinační čísla n_A, n_B obou druhů atomů (iontů) stejná. U dvojných sloučenin AB_2 platí, že $2n_A = n_B$. Např. ve struktuře CaF_2 (kubická

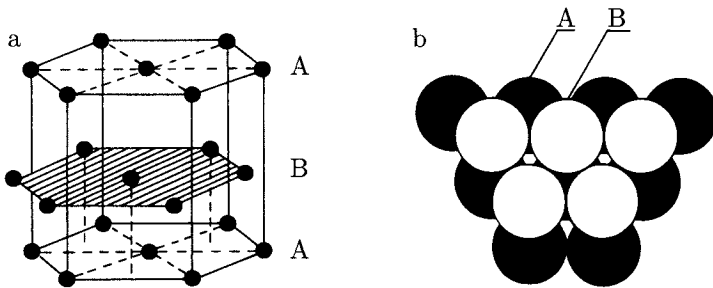


Obr. 2.24: Struktura diamantu (a), struktura BaTiO_3 (b), struktura CaF_2 (c)

mřížka plošně centrovaná) je iont Ca^{2+} obklopen 8 ionty F^- , zatímco iont F^- obklopují pouze 4 ionty Ca^{2+} . Koordinačním mnohostěnem Ca^{2+} je krychle, mnohostěnem F^- je tetraedr (obr. 2.24c).

Nejtěsnější uspořádání

Existují dva způsoby uložení tuhých koulí, aby prostor, který jimi nebude vyplněn, zůstal co nejmenší. Jeden způsob vede k nejtěsnějšímu uspořádání v kubické mřížce, druhý k mřížce hexagonální. V obou případech bude hustota uspořádání 74 %.



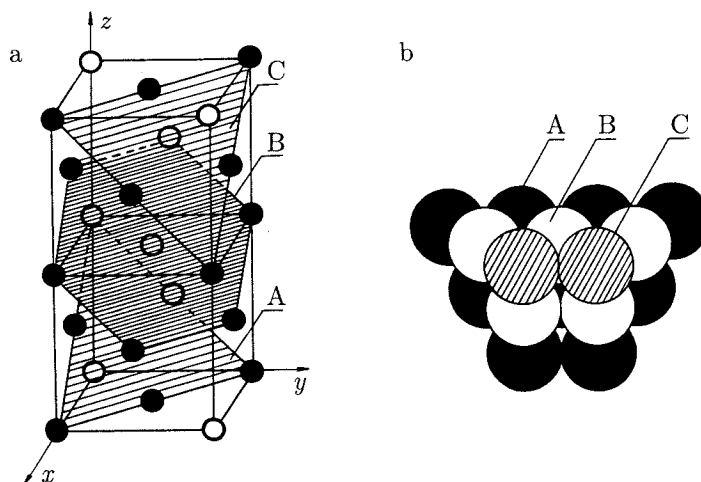
Obr. 2.25: Nejtěsnější uspořádání v hexagonální mřížce

Při nejtěsnějším uspořádání koulí ve vrstvě se každá koule dotýká šesti dalších. Taková vrstva může být buď rovnoběžná s podstavou hexagonální buňky (vrstva A na obr. 2.25a), nebo s rovinou (111) kubické buňky plošně centrované (vrstva A na obr. 2.26a). Druhou vrstvu (B) lze umístit na první tak, aby se každá její koule dotýkala třech koulí vrstvy A (obr. 2.25b, 2.26b).

Pro uložení třetí vrstvy koulí jsou dvě možnosti:

- buď nad mezery mezi koulemi A, které nebyly obsazeny koulemi B (vrstva C na obr. 2.26b), nebo
- přesně nad koule vrstvy A (obr. 2.25b).

U kubického uspořádání se vrstvy střídají v pořadí ABCABCABC..., v hexagonální mřížce je sled ABABAB... Struktura s hexagonálním nejtěsnějším uspořádáním má primitivní buňku, v níž jsou s každým uzlovým bodem sdruženy dva stejné atomy o souřadnicích $(0, 0, 0)$ a $(2/3, 1/3, 1/2)$. Mezi krystaly s tímto typem struktury počítáme i takové, kde se poměr mřížkových parametrů c/a poněkud liší od teoretické hodnoty 1,633, např. Be ($c/a = 1,56$), Ti (1,59), Zr (1,59), Mg (1,62), Cd (1,89).

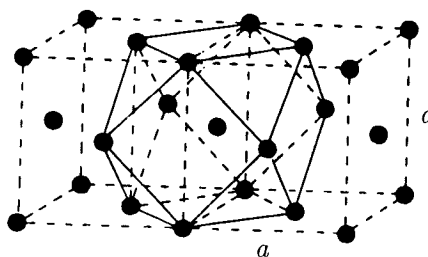


Obr. 2.26: Nejtěsnější uspořádání v kubické plošně centované mřížce

2.5.2 Vybrané strukturní typy

Ideálním krystalem budeme dále rozumět krystal, který nemá žádné poruchy v periodicitě uspořádání; ekvivalentní body jsou tedy obsazeny stejnými strukturními jednotkami. Všechny látky se stejným relativním rozložením atomů, iontů nebo molekul v základních buňkách náleží ke stejnému strukturnímu typu. V další části tohoto odstavce jsou uvedeny základní informace o některých typech struktur prvků a jednodušších anorganických sloučenin.

Struktura Cu Základní buňkou je plošně centovaná krychle, bázi struktury tvoří 1 atom, koordinační číslo $n = 12$ (obr. 2.27). Stejný typ struktury mají také např. Ag, Al, Au, γ -Fe, Ni, Pb, Pd, Pt, Rh, Th, Ir, La, Sr.



Obr. 2.27: Dvě základní buňky struktury Cu s koordinačním mnohostěnem

Struktura Mg Tento typ je charakterizován nejtěsnějším hexagonálním uspořádáním, v bázi struktury jsou 2 atomy o souřadnicích $(0, 0, 0)$ a $(1/3, 2/3, 1/2)$ nebo $(2/3, 1/3, 1/2)$, $n = 12$. Jestliže má poměr mřížkových parametrů c/a hodnotu 1,633, potom bude vzdálenost koordinujícího atomu

- od atomů v horizontální vrstvě $d = a$,

- od atomů ve spodní nebo horní vrstvě $d = (a^2/3 + c^2/4)^{1/2}$.

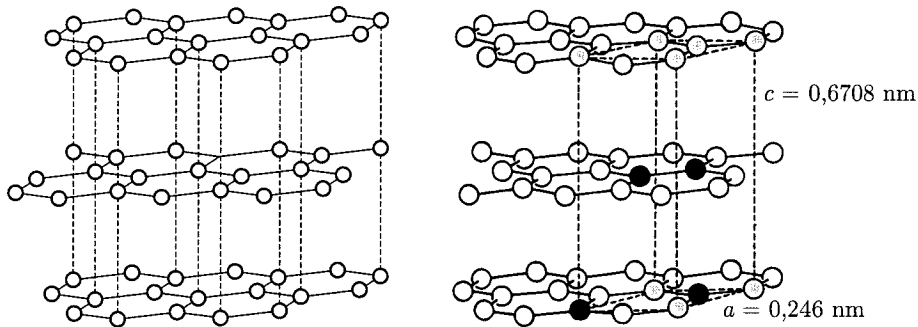
Ve strukturním typu hořčíku krystalují dále Cd, Ba, Hf, Be, Os, Re, Sc, Zn aj.

Struktura W Základní buňkou je prostorově centrovaná krychle, báze obsahuje 1 atom (obr. 2.23c). Stejnou strukturu mají i Cr, Cs, α -Fe, K, Mo, Na, Nb, Rb, Ta, V a další prvky.

Struktura α -Po Mřížka polonia je kubická primitivní s 1 atomem v bázi (obr. 2.23a). Kromě α -Po není známý žádný jiný prvek, který by za normální teploty v tomto strukturním typu krystaloval. Nízkoteplotní modifikace Po je stálá jen do 54 °C. Za vysokých tlaků takto krystaluje ještě Sb a P.

Struktura diamantu Základní buňka je kubická plošně centrovaná, bázi tvoří 2 atomy o souřadnicích (0, 0, 0) a (1/4, 1/4, 1/4). Každý atom je obklopen čtyřmi sousedy (obr. 2.24a) ve vrcholech tetraedru. Stejně krystalují i nejdůležitější elementární polovodiče Si, Ge, α -Sn.

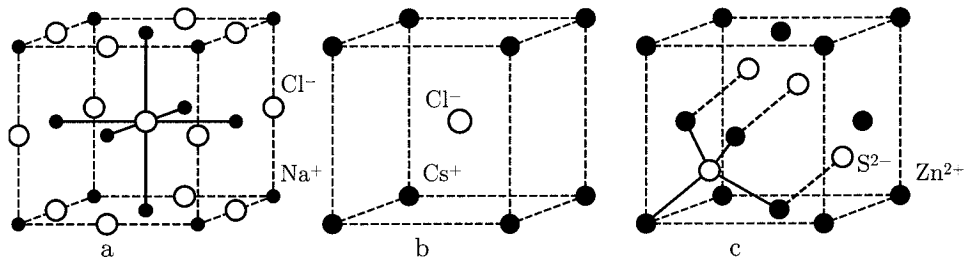
Struktura grafitu Báze obsahuje 4 atomy. Uspořádání vrstev ve struktuře je zřejmé z obr. 2.28. Fyzikální vlastnosti ve směru rovnoběžném se šestičetnou osou a ve směru příčném jsou velmi rozdílné, např. elektrická vodivost podél osy má 10^5 krát menší hodnotu než kolmo k ose. Slabé van der Waalsovy síly ve směru šestičetné osy jsou základem mazacích vlastností grafitu; grafitové šupinky se uvolňují v rovinách (0001).



Obr. 2.28: Vrstevnatá struktura grafitu (vlevo) se základní buňkou (vpravo); báze je označena černými kroužky.

Struktura NaCl Strukturu NaCl lze popsat např. jako dvě kubické plošně centrované mřížky obsazené ionty Na^+ a Cl^- , navzájem posunuté ve směru tělesové úhlopříčky elementární buňky o její jednu polovinu. Uspořádání typu NaCl má velké množství sloučenin, např. halogenidy alkalických kovů AgBr, AgCl, AgF, KBr, LiBr, NaBr, oxidy TiO, MnO, FeO, NiO, nitridy a karbidy přechodových kovů atd.

Struktura CsCl Báze struktury má ionty Cs^+ a Cl^- v polohách (0, 0, 0) a (1/2, 1/2, 1/2) primitivní kubické buňky (obr. 2.29b). Příklady látek se strukturou typu chloridu cesného: AgCd, AgMg, AgZn, TiBi, CuZn, BeCu, AlNi, CsBr, CsI, TiSb, TiCl, TiI.



Obr. 2.29: Struktura NaCl (a), struktura CsCl (b), struktura sfaleritu ZnS (c).

Struktura sfaleritu, ZnS Základní buňkou je plošně centrovaná krychle (obr. 2.29c), bázi struktury tvoří kationt Zn^{2+} a aniont S^{2-} v polohách $(0, 0, 0)$ a $(1/4, 1/4, 1/4)$. Sfaleritová struktura není středově symetrická, krystaly mají tedy polární fyzikální vlastnosti. Typ ZnS je charakteristický pro polovodiče $A^{III} B^V$ (např. GaAs, GaP, InSb, InAs, InP, AlP, AlSb) nebo $A^{II} B^{VI}$ (CdS, CdSe, CdTe) aj.

2.5.3 Tuhé roztoky

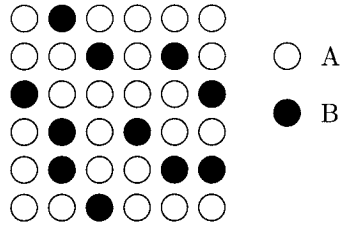
Tuhý (pevný) roztok je zvláštní (samostatná) krystalická fáze, obsahující alespoň dvě složky. Její prostorová mřížka se shoduje s mřížkou jedné ze složek (rozpuštědla nebo rozpuštěné látky) a mřížkové parametry jsou spojitou funkcí chemického složení. Sloučenina, která je rovněž zvláštní (nejméně dvousložková) krystalická fáze, se liší od tuhého roztoku tím, že má buď mřížku jinou než složky, nebo alespoň její parametry nejsou spojitou funkcí chemického složení.

Substituční tuhé roztoky

Tuhé roztoky tohoto typu vznikají nahrazením (substitucí) některých atomů (iontů) v základní mřížce jinými atomy (ionty) s přibližně stejnými rozměry, koncentrací elektronů (poměrem počtu valenčních elektronů k počtu atomů) a nepříliš odlišnými elektrochemickými vlastnostmi (obr. 2.30).

- Atomové poloměry složek tuhého substitučního roztoku se nesmějí navzájem lišit o více než 10–15 %. Tato podmínka je sice nutná, nikoli postačující. Např. atomy Cu a Fe mají poloměry velmi blízké (0,128 nm a 0,124 nm), přesto však je vzájemná rozpustnost značně omezená.
- Při jinak stejných podmínkách kov s menším počtem valenčních elektronů mnohem snáze rozpouští kov s větším počtem valenčních elektronů, než naopak. Pro větší rozpustnost je příznivá koncentrace elektronů do 1,4 elektronu na atom. To znamená, že v jednomocné mědi se rozpouští až 40 % dvojmocného zinku, 20 % trojmocného hliníku, 13 % čtyřmocného křemíku a asi 6 % pětímocného arzenu.
- Čím více je jedna složka elektropozitivní a druhá elektronegativní, tím menší je rozpustnost složek a užší interval homogenity vznikajícího roztoku.

Pro vznik spojitě řady substitučních tuhých roztoků, tj. pro neomezenou rozpustnost příměsí, je nezbytné, aby složky krystalovaly ve stejné mřížce. Tato podmínka je sice nutná, ale nikoliv postačující. Zatímco u Cu (atomový poloměr 0,128 nm) a Au



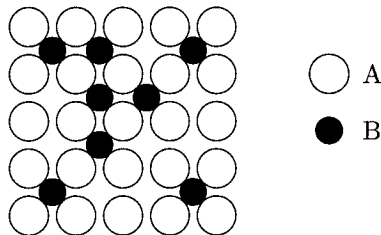
Obr. 2.30: Schéma struktury substitučního tuhého roztoku

(0,144 nm) je rozpustnost v pevném stavu neomezená, Cu a Ag (0,144 nm) tvoří tuhé roztoky jen v úzkých oborech koncentrací.

Intersticiální tuhé roztoky

Tuhé roztoky intersticiálního typu se tvoří uložením atomů rozpuštěné složky do meziuzlových (intersticiálních) poloh krystalové mřížky rozpouštědla (obr. 2.31). Protože do volných prostor v mřížce se může umístit jen omezený počet atomů, je rozpustnost v případě intersticiálního tuhého roztoku vždy omezená. Rozpustnost v případě intersticiálního tuhého roztoku je tím větší, čím menší je přísadový atom v poměru k atomu základnímu. Příkladem je rozpouštění nekovů s malými atomovými poloměry (H, B, C, N) ve struktuře přechodových kovů (Cr, Fe, Ni aj.).

Intersticiální tuhé roztoky vznikají nejčastěji u kovů s kubickou plošně centrovanou nebo hexagonální mřížkou, méně často u kovů s kubickou mřížkou prostorově centrovanou. To je důsledek velikosti volných prostorů v jednotlivých typech mřížky. Např. uhlík se rozpouští v γ -Fe až asi do 2,1 % (hm.), zatímco v α -Fe max. 0,018 % (hm). U složitějších soustav, např. ocelí, může vznikat zároveň tuhý roztok substituční i intersticiální.



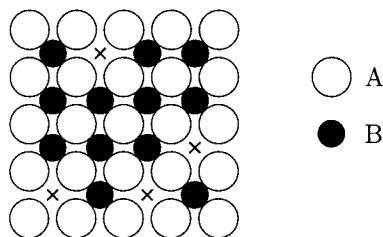
Obr. 2.31: Schéma struktury intersticiálního tuhého roztoku

Technicky důležitými intersticiálními tuhými roztoky jsou ferit a austenit – roztoky uhlíku v prostorově centrovaném a v plošně centrovaném železe. Jestliže rozpouštědlo rozpustí některý z atomů H, B, C, N, O intersticiálně, nastane vždy expanze jeho základní buňky.

Subtrakční (defektní) tuhé roztoky

Uvažujme chemickou sloučeninu A_mB_n . Jestliže mřížka má jistý počet uzlových bodů neobsazených a není-li počet těchto defektů přesně úměrný stechiometrickému poměru m/n ideální krystalové mřížky, vyskytuje se jedna ze složek ve zdánlivém nadbytku. Z chemické analýzy pak vyplývá, že např. složka A je rozpuštěna ve sloučenině A_mB_n .

Ve skutečnosti se však jedná o defektní roztok vzniklý odejmutím (subtrakcí) složky B ze sloučeniny A_mB_n (obr. 2.32). Konkrétním příkladem může být TiO s proměnným složením od $Ti_{1,25}O$ do $TiO_{1,3}$.



Obr. 2.32: Schéma struktury subtrakčního tuhého roztoku. Nadbytek složky A je způsoben tím, že polohy B nejsou zcela obsazeny.

2.5.4 Uspořádanost

Zatímco ve sloučeninách jsou krystalograficky rovnocenné mřížkové polohy obsazeny konstantním, stechiometricky určeným poměrem těchto druhů atomů, mohou být v tuhých roztocích rovnocenné polohy obsazeny náhodně atomy různých druhů, v proměnlivých množstvích závislých na teplotě, tlaku a koncentraci jednotlivých složek soustavy.

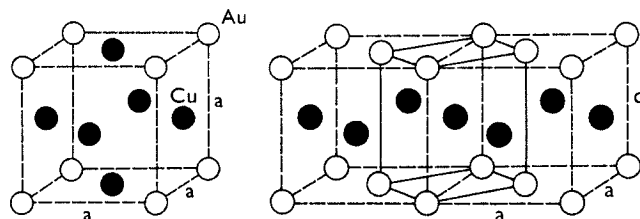
Některé tuhé roztoky substitučního typu (obvykle slitiny s jednoduchým poměrem atomů 1:1 nebo 3:1, např. CuZn, CuAu, Cu_3Au) mají schopnost uspořádání. V takových roztocích se atomy rozpuštěné složky nerozdělují statisticky, ale obsazují jen určité uzlové body krystalové mřížky rozpouštědla. Při vysokých teplotách je střední kinetická energie atomů dostatečně velká k překonání potenciálové bariéry, která odděluje dvě rovnocenné polohy. Atomy neustále přeskakují a výsledkem je dokonale neuspořádaný stav. Ten lze udržet rychlým ochlazením (zakalením) roztoku. Při nízké teplotě, na níž byl roztok ochlazen, to však bude stav metastabilní. Zachovává se jen proto, že kinetická energie atomů nedosahuje výšky bariéry, kterou je nezbytné překročit, aby se atomy mohly přemístit a soustava přešla do stabilního stavu. Pomalým ochlazením, resp. udržováním soustavy dlouhou dobu v určitém teplotním rozmezí mají atomy dostatek času difundovat do poloh energeticky nejvýhodnějších, čímž vznikne uspořádaný tuhý roztok.

Např. atomy Cu a Au, které krystalují v kubické mřížce plošně centrované a jejichž poloměry se liší o cca 12 %, tvoří spojitou řadu tuhých roztoků. V této slitině vznikají uspořádané tuhé roztoky (hyperstruktury) o složení CuAu a Cu_3Au .

V případě CuAu (obr. 2.33b) jsou atomy Au v polohách $(0, 0, 0)$ a $(1/2, 1/2, 0)$, ve zbývajících polohách $(0, 1/2, 1/2)$, $(1/2, 0, 1/2)$ se nacházejí atomy Cu. Krystal takového roztoku ztrácí ovšem souměrnost kubické soustavy a mění se v tetragonální s poměrem $c/a = 0,935$. Změnu tvaru základní buňky lze snadno vysvětlit. Zatímco v horizontálních rovinách jsou atomy Au ($R = 0,144$ nm), do středů vertikálních stěn difundovaly rozměrově menší ($R = 0,128$ nm) atomy Cu; vrstvy atomů Au se střídají s vrstvami atomů Cu.

V hyperstrukturaře Cu_3Au (obr. 2.33a) obsazují atomy Cu středy stěn krychle a Au její vrcholy; krystal má kubickou souměrnost.

Hyperstruktury CuAu, Cu_3Au nevznikají bezprostředně po ztuhnutí taveniny, ale až pod určitou teplotou. Když se ohřevem tato teplota překročí, uspořádaný stav mizí. (Uspořádaná struktura Cu_3Au přejde v neuspořádanou při teplotách vyšších než 395 °C.)



Obr. 2.33: Uspořádané tuhé roztoky Cu-Au: a) strukturní typ Cu_3Au , b) strukturní typ CuAu

Uspořádané tuhé roztoky se od neuspořádaných liší řadou svých mechanických, elektrických, magnetických a tepelných vlastností. Např. elektrický odpor hyperstruktury Cu_3Au klesne na jednu třetinu hodnoty odporu neuspořádaného tuhého roztoku Cu_3Au , zhorší se plasticita materiálu apod.

Uspořádání na dlouhou vzdálenost

Uvažujme soustavu s jednoduchým složením AB, kterou si můžeme v případě dokonalého uspořádání znázornit dvěma navzájem se prostupujícími mřížkami obsazenými vždy pouze jedním druhem atomů. Označme uzlové body jedné mřížky jako polohy α a uzly druhé mřížky jako polohy β . Při dokonalém uspořádání jsou všechny polohy α obsazeny atomy A a všechny polohy β atomy B. V nedokonalě uspořádané soustavě definujeme atomy *správné* (atomy A v polohách α a atomy B v polohách β) a atomy *nesprávné* (atomy A v polohách β a atomy B v polohách α).

Je-li R počet *správných* (*right*) a W počet *nesprávných* (*wrong*) atomů, tj. $R+W = N$ (celkový počet všech atomů), můžeme uspořádanost uvažované soustavy charakterizovat tzv. parametrem uspořádání na dlouhou vzdálenost

$$S = (R - W)/N = (2R - N)/N.$$

Při dokonalém pořádku ($R = N$) je $S = 1$. Fyzikálně totožný je případ $W = N$, $S = -1$. Dokonalá neuspořádanost nastává při $R = N/2$, $S = 0$. Celkem tedy $S \in \langle 0, 1 \rangle$.

Uspořádání na krátkou vzdálenost

Zatímco jsme uspořádanost na dlouhou vzdálenost definovali na základě počtu správně umístěných atomů, definujeme pořádek na krátkou vzdálenost pomocí počtu *správných párů* atomů. *Správnou dvojicí* budeme rozumět pár atomů různého druhu (AB), *nesprávnou dvojicí* pár atomů stejného druhu (AA nebo BB).

Uvažujme nějaký atom A. Necht $1/2(1 + \sigma)$ je pravděpodobnost, že nejbližší leží atom B, $1/2(1 - \sigma)$ pravděpodobnost, že půjde o atom A. Uspořádanost se v tomto případě charakterizuje parametrem uspořádání na krátkou vzdálenost σ . Při dokonalém uspořádání $1/2(1 + \sigma) = 1$, $1/2(1 - \sigma) = 0$, $\sigma = 1$; při nahodilém rozdělení atomů A, B, kdy $1/2(1 + \sigma) = 1/2(1 - \sigma)$, máme $\sigma = 0$.

2.5.5 Izomorfie a polymorfie

Izomorfie (izomorfismus) je vlastnost látek různého (avšak podobného) složení vytvářet stejné krystalové tvary. Tvarově (morfologicky) blízké jsou třeba krystaly KH_2PO_4 , KH_2AsO_4 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, RbH_2PO_4 , CsH_2PO_4 , PbH_2AsO_4 .

Izomorfní jsou i krystaly s obecným vzorcem ABO_3 . Příkladem je $BaTiO_3$, $PbTiO_3$, $KNbO_3$, $ZrTiO_3$, $Zr(Ti, Nb)O_3$ atd.

Izomorfní krystaly mohou být tedy vytvářeny jen chemicky a geometricky příbuznými atomy, ionty nebo jejich kombinacemi. Chemicky blízké jsou především atomy se stejnou valencí a typem vazby, geometricky příbuznými rozumíme ty atomy, které se neliší svými rozměry o více než několik procent. Krystaly budou však náležet do stejné izomorfní řady jen pokud jsou kromě tvaru podobné také svými význačnými fyzikálními vlastnostmi, např. štěpností, elektrickou a tepelnou vodivostí, roztažností, optickými vlastnostmi aj. Zanedbáním tohoto kritéria bychom dospěli k chybnému závěru, že izomorfní jsou např. všechny krystaly kubické soustavy krystalující ve tvaru krychle apod.

Pochopit skutečnou podstatu izomorfie bylo možné teprve pomocí rentgenografického studia vnitřní stavby krystalů. Jestliže se zpočátku pozornost soustředila na shodnost vnějšího tvaru, je v současné době zkoumána zejména blízkost struktur, tj. strukturní typ.

Látky, jejichž krystaly mohou mít různou strukturu při stejném složení, se nazývají polymorfní. Polymorfie (polymorfismus) je tedy jev opačný než izomorfie. Různé polymorfní modifikace jedné a téže látky označujeme zpravidla α , β , γ ... Teplota, při níž je stabilní fáze α , má obvykle nižší hodnotu než teplota odpovídající fázi β atd. Polymorfie chemických prvků se nazývá alotropie. Podle počtu modifikací rozeznáváme látky dimorfní, trimorfní, ... Existence více modifikací téže látky je vyvolána různými fyzikálně-chemickými podmínkami jejich vzniku (teplota, tlak, neobvyklé tepelné nebo mechanické zpracování, charakter okolního prostředí apod.). Nehledě na stejné chemické složení jsou fyzikální vlastnosti polymorfních modifikací rozdílné; stupeň odlišnosti závisí ve větší nebo menší míře na typu struktur. Jev polymorfie (mnohotvarosti) pozorujeme u mnoha technicky důležitých látek. Jedním z nejznámějších příkladů je železo s alotropickými modifikacemi α , β , γ , δ :

- α -Fe (až do Curieho bodu $768\text{ }^\circ\text{C}$ je kubické prostorově centrované a feromagnetické),
- β -Fe (v rozmezí $768\text{--}911\text{ }^\circ\text{C}$ je stále kubické prostorově centrované, avšak paramagnetické),
- γ -Fe (911 až asi $1394\text{ }^\circ\text{C}$ má krystalovou mřížku kubickou plošně centrovanou),
- δ -Fe (od $1394\text{ }^\circ\text{C}$ až do teploty tání cca $1535\text{ }^\circ\text{C}$ je jeho mřížka opět kubická prostorově centrovaná).

Mangan existuje ve čtyřech formách (α , β , γ , δ), cín má dvě modifikace. Za normální (pokojevé) teploty krystaluje v prostorově centrované tetragonální mřížce (β -Sn, *bílý* nebo také *kovový* cín), pod je stabilní jeho nekovová forma s diamantovou strukturou (α -Sn, *šedý* cín). Přechod z β -Sn do α -Sn je doprovázen změnou typu vazby z kovové na kovalentní, změnou měrného objemu a součinitele roztažnosti. Na příkladu Sn se dá ukázat také podstatný vliv příměsí, které mohou fázovou transformaci zpomalit nebo jí i zcela zabránit. Přidáním pouhé tisíciny hmotnostního procenta Bi se kovový cín stabilizuje při nízkých teplotách, příměsí $0,1\text{ }\%$ Al bude naopak přechod β -Sn do α -Sn urychlen. Strukturu α -Sn lze legováním $0,75\text{ }\%$ Ge uchovat až do teploty $60\text{ }^\circ\text{C}$.

Některé kovy (Zr, Ti, Tl) mění hexagonální nejtěsnější uspořádání (při nízkých teplotách) na kubické prostorově centrované. Opačný přechod z kubické symetrie (mřížka plošně centrovaná) v hexagonální (nejtěsnější uspořádání) je pozorován u Ca, Se, La.

Naproti tomu se nejtěsnější hexagonální uspořádání Co mění při vyšších teplotách na kubické s plošně centrovanou mřížkou.

Polymorfni přeměny mohou být kromě změn teploty vyvolány také vysokým hydrostatickým tlakem nebo vysokým tlakem kombinovaným se silným tvářením za studena. Přeměny při vzrůstajícím tlaku vedou vždy k hustším modifikacím (k vytvoření krystalové formy s vyšším koordinačním číslem).

2.5.6 Alotropie uhlíku

Ani jeden z prvků periodické soustavy nemá takovou různorodost unikátních a zároveň i protichůdných vlastností jako uhlík. Až do počátku 60. let dvacátého století byly známy pouze dvě jeho krystalické alotropické formy (modifikace) – grafit a kubický diamant.

První z nich je velmi měkký, neprůhledný a elektricky dobře vodivý, druhý naopak ze všech materiálů nejtvrdší, průhledný a nevodivý. Na uhlíku lze názorně ilustrovat, že o vlastnostech látky nerozhoduje jen její chemické složení (to je u diamantu i grafitu stejné), ale i struktura (rozložení atomů v prostoru). Pokud se všechny čtyři valenční elektrony atomu uhlíku *spotřebují* na kovalentní vazbu s dalšími čtyřmi atomy uhlíku, vznikne izolant (diamant). Jestliže se atom uhlíku váže pouze se třemi sousedy, zůstane jeden valenční elektron volný, látka bude elektricky vodivá (grafit).

Grafit, který si svou strukturu uchovává v širokém teplotním rozmezí, je charakterizován hexagonální nebo romboedrickou mřížkou; ve směsi obou forem většinou převládá hexagonální modifikace nad romboedrickou v poměru 4 až 5:1.

Tím ovšem počet krystalických forem krystalického uhlíku nekončí. V posledních desetiletích byly objeveny další čtyři: karbiny, hexagonální diamant, fullereny a grafen. Technicky významné jsou i nekrystalické modifikace, např. sklovitý uhlík.

Karbin

První *novověká* modifikace uhlíku, syntetizovaná v roce 1962 sovětskými chemiky Vasilijem Vladimírovičem Koršakem a Alexejem Michajlovičem Sladkovem, dostala jméno karbin¹. Tvoří ji řetězky atomů vázané buď střídáním jednoduché a trojné vazby (α -karbin), nebo vazbou dvojnou (β -karbin) podle schématu



Je to polovodič se šířkou zakázaného pásu 1 až 2 eV, má vysokou pevnost, 40× větší modul elasticity než diamant, jeho elektrická vodivost působením světla silně vzrůstá, je teplotně stabilní, inertní k nejrůznějším oxidačním činidlům a až do teplot kolem 500 °C fotovodivý. Jsou očekávány i dobré supravodivé vlastnosti. Vlákna s karbinovým povrchem se osvědčila při výrobě náhrad krevních cév i v jiných lékařských technologiích.

Hexagonální diamant

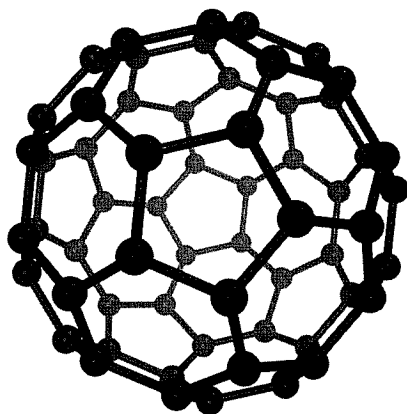
V roce 1966 byla Američany C. Frondelem a U. B. Marvinem objevena v meteoritu z Barringova kráteru v Arizoně hexagonální modifikace uhlíku, která dostala po

¹ V odborné literatuře se setkáme také s tvarem karbyn nebo s označením LAC (z angl. linear acetylenic carbon.)

významné britské krystalografce Kathleen Lonsdalové jméno lonsdaleit (v Rusku je používán název lonsdeilit). Atomy v kubickém i hexagonálním diamantu jsou vázány stejně dlouhými kovalentními vazbami, obě modifikace se však liší počtem atomů v elementární buňce. V přírodě vzniká lonsdaleit za vysokých teplot a tlaků z grafitu obsaženého v meteoritu, který dopadne na zemský povrch; při transformaci grafit → lonsdaleit se hexagonální mřížka zachovává. Laboratorní příprava vyžaduje extrémní hodnoty teploty a tlaku dosažitelné např. explozivní rázovou kompresí; k dalším metodám výroby patří chemická depozice z plynné fáze. Přírodní lonsdaleit má vzhledem k přítomnosti příměsí a jiných nedokonalostí struktury tvrdost 7 až 8 (v Mohsově stupnici), čistý by mohl mít naopak tvrdost o 58 % vyšší než kubický diamant.

Fulleren, fullerit a fullerid

V roce 1985 se alotropické modifikace uhlíku rozšířily² o fulleren – molekuly C_n ve tvaru mnohostěnů (dutých sfér, elipsoidů nebo trubic) tvořených sudým počtem (alespoň 20) atomů. Zatím nejstabilnější známý fulleren C_{60} obsahuje 60 atomů a ve srovnání s ostatními fullereny se nejvíce blíží kouli.

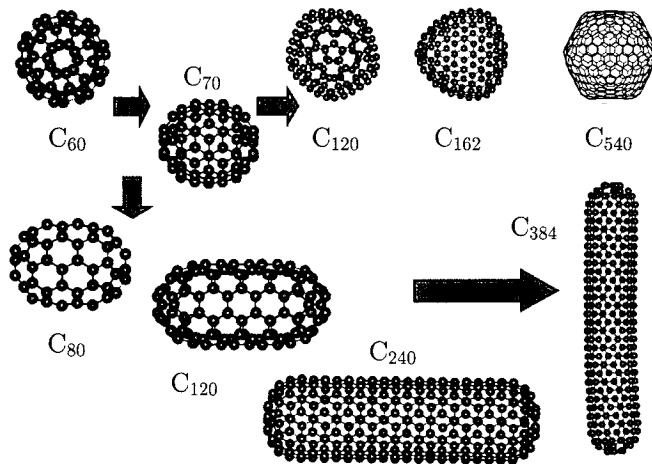


Obr. 2.34: Molekula nejstabilnějšího fullerenu C_{60}

Vznik fullerenových molekul lze popsat podle následujícího mechanismu: Uvažujme rovinu složenou ze šestiúhelníků, v jejichž vrcholech jsou uloženy atomy uhlíku. Zaměníme-li několik pravidelných šestiúhelníků za pravidelné pětiúhelníky, rovina se zprohýbá tak, aby atomy zaujímaly stav s nejnižší energií. Při určitém rozložení pětiúhelníků se může část roviny uzavřít sama do sebe a vznikne fulleren. Poměr šestiúhelníků a pětiúhelníků nemůže být ovšem nahodilý; C_{60} má 32 stěn, z toho 20 šestiúhelníků a 12 pětiúhelníků. Za určitých podmínek se vrstva uhlíkových atomů svine to trubicovitého tvaru, vznikne nanotrubička.

Z molekul C_{60} lze vypěstovat krystaly s kubickou souměrností, tzv. fullerity, které jsou měkké jako tuha, velmi pružné a v čisté formě nevodivé. Jestliže do volného prostoru krystalové struktury fulleritu začleníme (interkalujeme) např. atomy alkalických kovů nebo kyslík, helium apod., dostaneme interkalované fullerity neboli fulleridy. Hlavní

² Fullereny jsou získávány při vypařování grafitu v elektrickém oblouku v atmosféře inertního plynu, popř. pyrolyzou organických sloučenin laserem.



Obr. 2.35: Různé typy fullerenu

zájem o fulleridy je dán jejich supravodivými vlastnostmi; u sloučenin K_3C_{60} byl přechod do supravodivého stavu zjištěn při teplotě 19 K.

Název fullerenu dali uzavřeným molekulám uhlíku tři chemici — Američané Robert Curl (*1933) a Richard Smalley (1943–2005) a Brit Harold Kroto (*1939) — podle podobnosti s geodetickými kopulemi, které od 30. let dvacátého století projektoval americký matematik a architekt Richard Buckminster Fuller (1895–1985). Za objev fullerenu byli v roce 1996 vyznamenáni Nobelovou cenou za chemii.

Grafen

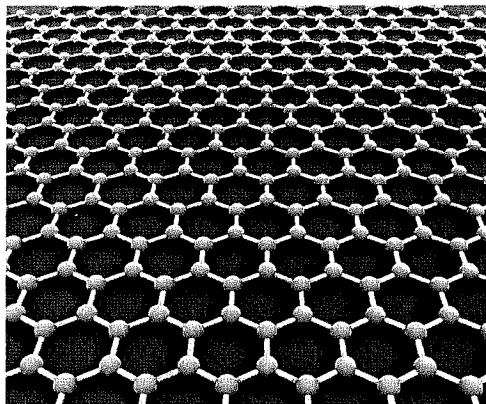
Grafen je dvojrozměrný krystal z atomů uhlíku uspořádaných do vrcholů pravidelných šestiúhelníků, které na sebe plynule navazují. Systematický výzkum těchto krystalů začal po roce 2004, kdy Konstantin Sergejevič Novoselov a Andrej Konstantinovič Geim našli jednoduchý a účinný způsob přípravy izolovaných grafenových vzorků *metodou izolepy*, nazývanou také metoda mikromechanického štípání.³ Nejjednodušší aplikací této metody pro grafitické materiály je použít trojrozměrný krystal grafitu, který je vlastně souborem jednotlivých grafenů⁴, a několik vrchních vrstev odloupnout lepicí páskou.⁵ Páska s grafitickými šupinkami se potom přitiskne k vhodnému substrátu, např. oxidované křemíkové destičce. Jestliže je přilnavost spodní grafenové vrstvy k substrátu silnější než mezi vrstvami grafenu, zůstane grafen na substrátu. Tato jednoduchá metoda výroby grafenových krystalů funguje prakticky s každým povrchem, který má vůči grafenu dostatečnou přilnavost.

- Je to nejtenčí a vůči skluzu nejodolnější uměle připravený objekt; kovalentní vazba mezi atomy uhlíku je mimořádně silná.

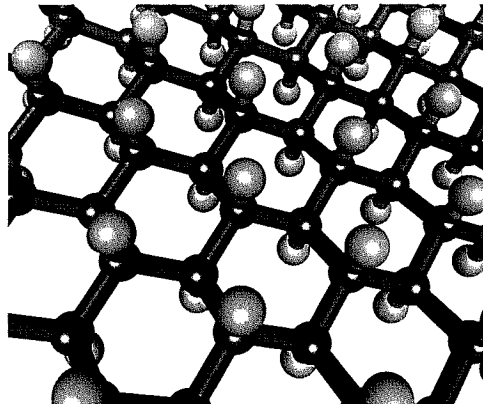
³ Teoreticky byly tyto dvojrozměrné struktury studovány o desítky let dříve, fyzikové se však domnívali, že jednoatomové vrstvy jsou velmi nestabilní – tepelnými fluktuacemi se atomy vychýlí do *volného* prostoru, čímž bude rovinnost monovrstvy narušena.

⁴ Grafit je něco jako balíček karet, tj. soustava slabě vázaných grafenů.

⁵ Později byla v některých laboratořích původní obyčejná lepicí páska nahrazena high-tech lepicími páskami, které se při určitém zahřátí kontrolovaně odlepují.



Obr. 2.36: Grafen



Obr. 2.37: Grafan

- Protože v grafenu pouze tři ze čtyř valenčních elektronů atomů uhlíku tvoří silné vazby, je tento materiál dobrým elektrickým i tepelným vodičem; ve srovnání se stříbrem má tepelnou vodivost více než desetinásobnou.
- Je-li struktura grafenu dosti dokonalá, mohou nosiče náboje překonávat tisíce meziatomových vzdáleností téměř bez rozptylu.
- Jako nejtenčí možná tkanina může být grafen mechanicky deformován (roztážen, stlačen, přeložen, zvlněn a dokonce i roztrhán na kusy). Protože je mechanicky pevný a velice pružný, mohou být deformace extrémně velké.
- Představíme-li si grafen jako obrovskou molekulu, pak je zřejmé, že všechny její atomy jsou přístupné pro chemickou reakci; u trojrozměrného krystalu se vnitřní atomy takových reakcí účastnit nemohou.
- Ke grafenovému skeletu můžeme přidat různé atomy, např. vodík nebo fluor, a vytvářet tak nové materiály (grafan a fluorografen) s novými vlastnostmi.
- Díky své nepatrné tloušťce, průhlednosti (monovrstva absorbuje jen asi 2 % dopadajícího světla) a mechanické pevnosti je grafen vhodný k výrobě podložek pro pozorování nanodisperzních (koloidních) objektů v transmisním elektronovém mikroskopu.
- Může být ideální výztuží ve vysoce namáhaných kompozitech.
- Na rozdíl od grafenu, který je elektricky vodivý a díky kovalentní vazbě mezi svými atomy znamenitě odolává smykovému zatížení, je grafenové dvojvrství polovodič s mimořádně nízkou mezí kluzu, protože mezi grafeny působí dipólová (van der Waalsova) vazba.

Grafan = grafen + vodík

Grafan je hydrogenovaný grafen. Můžeme si ho představit jako hexagonální síťku uhlíkových atomů, k nimž jsou střídavě připojeny atomy vodíku: jeden zdola, sousední shora. Teoreticky byla existence tohoto dvojrozměrného materiálu předpovězena pomocí

počítačového modelování už v roce 2003, první zpráva o jeho laboratorní přípravě je o šest mladší.

Na rozdíl od vodivého grafenu má grafan dielektrické vlastnosti. Jeho využití je očekáváno nejen v technologii výroby superminiaturních tranzistorů, ale i ve vodíkové energetice. Připomeňme, že velkým problémem tohoto perspektivního oboru je vytvoření efektivních způsobů akumulace vodíku. Řešením by mohl být právě grafan, z něhož lze atomární vodík zahrátím uvolnit.

2.6 Kapalně krystaly

Přestože kapalně krystaly objevil Friedrich Reinitzer už v roce 1888, jejich vlastnosti jsou prakticky využívány teprve od šedesátých let dvacátého století.

Kapalně krystalické fáze (mezifáze) mají znaky pevných látek i kapalin. Jsou tekuté (zaujmají tvar nádoby, v níž se nacházejí) a těžiště jejich molekul nevykazuje (stejně jako u kapalin) trojrozměrné uspořádání do dálky. Anizotropií svých makroskopických vlastností se však podobají konvenčním krystalům.

Kapalně krystaly kapaliny jsou organické látky s molekulami protáhlého, diskovitého, pyramidálního nebo miskovitěho tvaru, které se při určitých teplotách nebo určité koncentraci v rozpouštědle, např. ve vodě, uspořádávají.

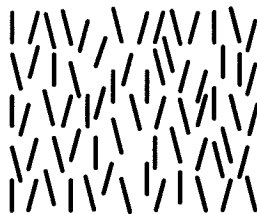
Podle podmínek svého vzniku rozlišujeme dva typy kapalných krystalů: termotropní a lyotropní. Do první skupiny patří např. *p*-azoxyanizol, který má při teplotách nižších než 116 °C pevné skupenství a krystalickou strukturu, v rozmezí 116 °C až 135 °C je kapalným krystalem, nad 135 °C se mění na amorfní kapalinu. Krystaly některých látek mohou při zahřívání, ještě dříve než se stanou izotropní, přecházet přes několik přechodných mezomorfních stavů. Se změnou uspořádání dochází ke změně fyzikálních vlastností, jako je viskozita (vnitřní tření), povrchové napětí, index lomu světla (dvoj-lom), schopnost odrážet světlo (změna barvy) atd.

O termotropních krystalech, které jsou předmětem základního i aplikovaného výzkumu v řadě vědních oborů (fyzika, chemie, elektrotechnické inženýrství, medicína), bude pojednáno podrobněji v dalších odstavcích. Lyotropními kapalně krystalickými fázemi se zabývají především biologové. Výzkum v této oblasti přispívá např. k pochopení vlastností buněčných membrán.

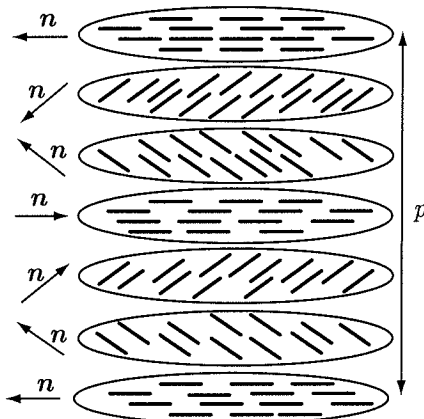
V současné době je známo více než 70 tisíc termotropních organických látek, u kterých byla zjištěna kapalně krystalická fáze. Jejich molekuly mají nejčastěji protáhlý tvar (délku $\approx 2 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}$, šířku $\approx 5 \cdot 10^{-4} \mu\text{m}$) nebo tvar disku (průměr $\approx 10^{-3} \mu\text{m}$). Podle uspořádání molekul jsou kapalně krystalické fáze děleny na nematické (nematika), smektické (smektika) a sloupcové (diskotika).

Nematika

Tato fáze je tvořena protáhlými nebo diskovitými zrcadlově symetrickými molekulami, které se uspořádávají v průměru jedním směrem. Těžiště molekul jsou však rozložena neuspořádaně. Směr uspořádání protáhlých molekul, resp. směr normál k rovině disků, určuje optickou osu nematického kapalněho krystalu (obr. 2.38). Nematická fáze má vysokou viskozitu při poměrně nízkém a anizotropním povrchovém napětí. Na tyčince vytažené z takovéto kapaliny nezůstane viset kapka, ale kapalina se táhne jako vlákno. Stav je nazýván nematický podle řeckého slova *néma* – vlákno.



Obr. 2.38: Schematické uspořádání molekul v nematické fázi



Obr. 2.39: Uspořádání chirálních molekul v nematické fázi – (cholesterická fáze); n je direktor, p krok spirálového uspořádání.

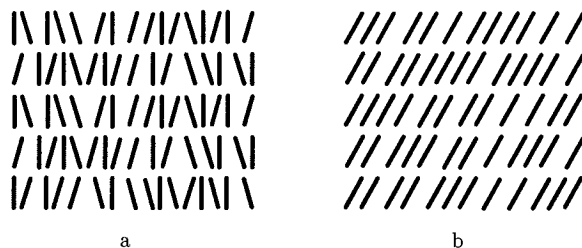
Zvláštní nematická struktura vzniká v případě tzv. chirálních molekul, které se v prostoru neuspořádávají rovnoběžně, ale vytvářejí prostorově nehomogenní šroubovicovou konfiguraci; osa spirály je kolmá k rovině, v níž molekuly leží (obr. 2.39), resp. k direktoru n (směru, v němž se protáhle molekuly v průměru orientují). Nematický krystal s chirálními molekulami nazýváme cholesterický. (Poprvé bylo takoveto uspořádání pozorováno u esterů cholesterolu.) Délka p , na které se molekuly otočí o 360° , je krok šroubovice (krok spirálového uspořádání); hodnota p má velikost vlnové délky viditelného oboru spektra ($\approx 0,5 \mu\text{m}$) a může se měnit s teplotou.

(Organické molekuly mohou existovat v symetrických formách – enantiomerech; jedna molekula je zrcadlovým obrazem druhé. Takoveto molekuly nazýváme chirální; *chiros* (řec.) = ruka).

Smeztika

Ve smeztických kapalných krystalech jsou protáhle molekuly uspořádány do vrstev. Vrstvy se po sobě lehce smýkají, krystal podél vrstev snadno teče; viskozita je o něco větší než u nematické fáze. Látka má konzistenci masti nebo mazlavého mýdla; pojmenování pochází z řeckého slova *smecho* – mazat.

Jednu skupinu smeztik tvoří fáze s molekulami rovnoběžnými s normálou vrstev (ortogonální smeztika, obr. 2.40a), ve druhé skupině jsou fáze, u nichž molekuly svírají s normálou vrstev nenulový úhel (smeztika s nakloněnými molekulami, obr. 2.40b). Tento úhel se může měnit s teplotou a dosahuje hodnot až 40° .

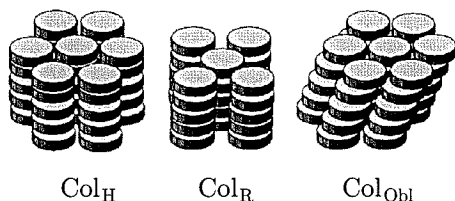


Obr. 2.40: Schéma ortogonálního smektika (a) a smektika s nakloněnými molekulami (b)

Je-li smektická látka tvořena nakloněnými chirálními molekulami, vzniká podobně jako u cholesterik spirálová struktura; roviny jsou pak vzájemně natočeny.

Diskotika

Molekuly diskovitého, miskovitého nebo pyramidálního tvaru mohou být uspořádány do relativně tuhých vertikálních nebo šikmých (oblique) sloupců, které v rovnováze vytvářejí kubické (Col_r) nebo hexagonální (Col_h) struktury (obr. 2.41). Kromě názvu diskotická nebo sloupcová (kolumnární) se tato fáze označuje také jako stýlická (z řeckého slova stýlos – sloup). Různé struktury stýlických fází se liší tím, zda vzdálenosti mezi molekulami ve sloupcích jsou pravidelné nebo nepravidelné, je-li osa souměrnosti molekuly s osou sloupců rovnoběžná či nikoliv apod. Vazba mezi sloupci v diskotikách je slabá, takže sloupce po sobě volně klouzají; tečení je tedy jednorozměrné.



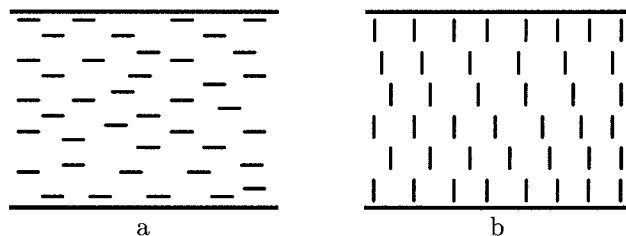
Obr. 2.41: Diskotická fáze s vertikální hexagonální (Col_H) a kubickou (Col_R) konfigurací a se šikmou hexagonální konfigurací (Col_{ObI})

Strukturu kapalných krystalů lze snadno ovlivnit vnějším elektrickým a magnetickým polem a vlastnostmi nádob, většinou skleněných planárních cel s definovanou tloušťkou. Povrchy skel, opatřené průhlednými elektrodami, jsou upraveny tak, aby se molekuly na nich uchytily definovaným způsobem. Jejich dlouhá osa musí

- být rovnoběžná s určitým směrem na povrchu (planární kotvení, obr. 2.42a),
- být k povrchu kolmá (hemeotropní kotvení, obr. 2.42b),
- s povrchem svírat jiný definovaný úhel.

Interakcemi mezi molekulami se toto uspořádání přenáší od povrchu dovnitř vzorku, kde může být ještě ovlivněno pomocí elektrického nebo magnetického pole.

Anizotropie dielektrických i magnetických vlastností je charakteristická pro krystaly pevné i kapalné. Zatímco však u pevných krystalických látek dojde ve vnějších polích pouze ke vzniku indukovaného elektrického nebo magnetického momentu (v různých



Obr. 2.42: Planární (a) a homeotropní (b) kotvení molekul na povrchu skel

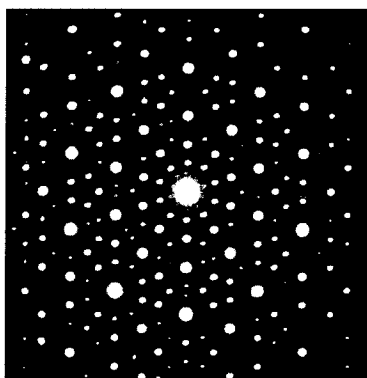
směrech různě velkého), u kapalných krystalů se (díky jejich tekutosti) může uspořádání molekul vnějším polem změnit.

- Elektrooptické aplikace využívají změny optických vlastností kapalných krystalů (propustnost světla) pod vlivem elektrického pole (LCD displeje v hodinkách, kalkulačkách, nejrůznějších elektronických přístrojích, palubních deskách automobilů a letadel apod.).
- Cholesterické kapalně krystaly nacházejí uplatnění jako indikátory teploty a při mapování teplotních polí. Použití je možné v medicíně při odhalování zánětlivých nebo nádorových ložisek nebo při vyhledávání poruch v materiálech, z nichž se vyrábějí elektronické čipy, nebo poruch v elektronických obvodech. Vrstva cholesterických kapalných krystalů mění barvu odraženého světla v závislosti na teplotě s takovou citlivostí, že je možné zaregistrovat změny teploty v rozmezí $0,01\text{ }^{\circ}\text{C}$.

2.7 Kvazikrystaly, parakrystaly

Kvazikrystaly

V roce 1984 byl v časopise *Physical Review Letters* uveřejněn článek *Metallic Phase with Long-Range Orientational Order and No Translational Symmetry*, v němž kolektiv vedený izraelským fyzikem Danem Shechtmanem (*1941) oznámil objev krystalů se *zakázanou* pětičetnou osou. Přesvědčivým důkazem tohoto překvapivého zjištění byl di-



Obr. 2.43: Difrakční diagram kvazikrystalu Zn-Mg-Ho s desetičetnou (pětičetnou) osou

agram získaný difrakcí elektronového záření na krystalech $\text{Al}_{86}\text{Mn}_{14}$; ostré stopy svazků difraktovaného záření svědčily o pravidelném uspořádání atomů.

Zatímco struktura krystalu vzniká pravidelným opakováním jedné základní buňky, kvazikrystal je vybudován opakováním dvou (nebo více) základních buněk. Tím je dáno, že struktura kvazikrystalu je méně pravidelná než struktura krystalu. V uspořádání strukturních jednotek lze pomocí rentgenové nebo elektronové difrakce nalézt určitá pravidla, např. rotační osy souměrnosti, a to i takového řádu, které jsou u periodických struktur nepřijatelné – osy pětičetné (obr. 2.43), osmičetné, desetičetné aj. Z hlediska vnitřní stavby mohou být kvazikrystaly zařazeny někde mezi dokonalý pořádek a chaos. Po objevu kvazikrystalů musela být definice krystalů jako periodické struktury změněna. Od roku 1992 platí nová (obecnější) formulace: Krystal je jakákoliv pevná látka, jejíž difrakční diagram je bodový.

Pro přípravu prvních kvazikrystalů byla použita stejná technika jako při výrobě amorfních kovů, tj. chlazení taveniny rychlostí 10^6 °C s^{-1} .

Parakrystaly

Tento pojem zavedl v roce 1950 německý fyzik a krystalograf Rolf Hosemann (1912 až 1994) pro všechny látky, jejichž struktura je méně dokonalá než struktura *ideálního* krystalu. Podle tohoto kritéria jsou tedy všechny reálné pevné látky *parakrystalické*. To se týká i krystalů dokonalých, které se od ideálních liší jen svou konečností.

Budeme-li strukturní poruchou rozumět porušení periodicity uspořádání atomů, iontů nebo molekul, můžeme dokonalost parakrystalu definovat velikostí oblasti, v níž je periodicitu *v průměru* zachována, tj. kde se střední ideální polohy atomů vlivem strukturních defektů nemění. Je-li průměr *neporušené* oblasti (korelační délka) mnohem větší než vzdálenost mezi atomy, jde o *krystal* – látku charakterizovanou uspořádáním na *dlouhou vzdálenost*. V opačném případě se jedná o látku *amorfni* s uspořádaností na *krátkou vzdálenost*.

2.8 Obsah pojmů nanokrystal, nanostruktura, kvantová tečka a nanotechnologie

Nanokrystal

je částice z krystalického materiálu o rozměru v řádu jednotek až stovek nanometrů. Podle jiné definice má mít nejméně jeden rozměr menší než 100 nm. Svou velikostí náleží mezi krystalickou látku a molekuly (obsahují často jen stovky atomů). Mohou to být kovy, keramika, sklo, polovodiče nebo polymery. Jejich vlastnosti, kterými se liší od objemových krystalů, jsou závislé na velikosti nanokrystalu a lze je měnit.

Nanokrystaly mají oproti objemovým krystalům velký poměr povrchu k objemu. Velká část atomů nanokrystalu leží tedy na jeho povrchu. Např. nanokrystal o rozměru 1 nm má cca 30 % atomů na povrchu, u nanokrystalu o rozměru 10 nm (≈ 1000 atomů) je na povrchu asi 15 % atomů, v případě klasických makroskopických objektů tvoří povrchovou vrstvu jen zlomek procenta celkového počtu všech atomů. Vlastnosti nanokrystalů jsou tedy silně závislé na okolním prostředí.

Nanostrukturou

ve smyslu účelného uspořádání základních materiálových prvků se rozumí objekt, jehož střední velikost má hodnotu mezi velikostmi struktur molekulárních (10^{-9} m) a mikroskopických (10^{-6} m). Nanostruktury můžeme charakterizovat podle chemického složení, tvaru, rozměrů, funkčních vlastností apod. Nanočástice v nanomateriálech (nanostrukturních materiálech) mohou být oddělené nebo vytvářet shluky (klastry), nanodrátky, nanotrubičky, nanovlákna, nanokompozity, tenké filmy nebo vrstvy.

Podle dimenzionality D rozlišujeme 4 druhy materiálových nanostruktur:

- Nanočástice (0D) – atomové klastry; bývají dále členěny na mikroklastry (obsahují 3–10 atomů), malé klastry (10–100 atomů), velké klastry (100–1000 atomů), malé částice nebo nanokrystalky s alespoň 1000 atomy.
- Nanovlákna (1D), např. zlaté drátky o průměru kolem 20 nm.
- Nanovrstvy (2D); povlaky o tloušťce mezi 0,1 a 100 nm.
- Nanostrukturované krystality (3D), např. nanotrubičky o průměru 0,1–100 nm vytvořené stočením atomové vrstvy. (Uhlíkové nanotrubičky — struktury ze stočených grafitových rovin — jsou 50–100krát pevnější než ocel.)

Polovodičové nanostruktury

jsou takové struktury, kde alespoň jeden jejich rozměr je srovnatelný s vlnovou délkou elektronu v polovodičích (≈ 10 nm). Pro pohyb elektronu v krystalu není pak možné použít klasický částicový přístup, ale model kvantově mechanický, kde se elektron chová jako vlna a je popsán vlnovou funkcí.

Uvažujme de Broglieho vlnu $\lambda = h/p$ přiřazenou elektronu v atomu. Protože takový elektron není volnou částicí, může existovat jen v některém z diskretních stavů, které mají diskretní hodnoty energie. To je obdobné diskretním stavům vlny na napnuté struně konečné délky s možnými kvantovanými hodnotami frekvencí. Pro de Broglieho vlny (stejně jako pro všechny ostatní druhy vln) můžeme vyslovit limitující podmínku: Prostorové omezení vede ke kvantování, tj. k povolení jen vybraných diskretních stavů s diskretními hodnotami energie.

Pokud je omezen pouze jeden rozměr, hovoří se o kvantových jamách, při omezení dvou rozměrů o kvantových drátech, v případě tří rozměrů o kvantových tečkách (quantum dot). Kvantové tečky mají všechny tři své rozměry srovnatelné s vlnovou délkou elektronu, a jsou proto označovány 0-dimenzionální.

Kvantová tečka (quantum dot)

je nanoskopická materiálová struktura (umělý útvar, klastr atomů), zpravidla z polovodičového materiálu, např. CdSe, zabudovaná v polovodiči odlišného typu, např. GaAs. Polovodič kvantových teček má užší zakázaný pás než polovodič, který tečku obklopuje. Nosiče náboje (elektrony, díry) jsou uvnitř kvantové tečky ve všech třech směrech v pohybu tak omezeny, že nemohou přijímat libovolnou energii, ale jen její diskretní hodnoty. Chovají se tedy podobně jako atomy. Změnou tvaru a velikosti nebo počtu elektronů lze však elektrické a optické vlastnosti kvantových teček (umělých atomů) měnit. Typická kvantová tečka o průměru kolem 30 nm a výšce 8 nm) obsahuje asi 10^4 atomů. Protože se elektron v kvantové tečce chová jako elektron v trojrozměrné potenciálové jámě s diskretními hladinami energie, jsou kvantové tečky nazývány umělé atomy.

Pro svou schopnost vázat elektrony lépe než okolní polovodič tečka funguje jako past na elektrony.

Důležitou vlastností teček je jejich zabarvování. Velké tečky vyzařují v červené oblasti spektra, malé tečky v oblasti zelené a modré. Tento jev je důsledkem různého rozložení energetických hladin v tečce a její schopnosti pohlcovat nejen elektrony, ale i fotony. (Vzdálenosti energetických hladin závisí na velikosti kvantové tečky.)

Nanotechnologie je

- výzkum a technologický vývoj na atomové, molekulární nebo makromolekulární úrovni, v rozměrové škále přibližně 1–100 nm,
- vytváření a používání struktur, zařízení a systémů, které mají v důsledku svých malých nebo intermediárních rozměrů nové vlastnosti a funkce,
- dovednost manipulovat s objekty o velikosti 1 až 100 nm.

Oblasti, v nichž nanotechnologie a nanomateriály nalézají uplatnění:

- elektronika (paměťová média, mikročipy, mikrosenzory),
- zdravotnictví (cílená doprava léčiv, umělé klouby, umělé chlopně, náhrada tkání, dezinfekční roztoky nové generace, analyzátory, ochranné roušky),
- strojírenství (supertvrdé povrchy s nízkým třením, samočisticí nepoškrábatelné laky, obráběcí nástroje),
- stavebnictví (nové izolační materiály, samočisticí fasádové nátěry, antiadhezní obklady),
- chemický průmysl (nanotrubice, nanokompozity, selektivní analýza),
- textilní průmysl (nemačkávé, hydrofobní a nešpinící se tkaniny),
- elektrotechnický průmysl (palivové články),
- optický průmysl (optické filtry, fotonické krystaly – krystaly, kterými se šíří pouze vlny určitého frekvenčního pásma, fotonická vlákna, integrovaná optika),
- automobilový průmysl (nesmáčivé povrchy, filtry čelních skel),
- vojenský a kosmický průmysl (odolné povrchy satelitů, nanosenzory, konstrukční prvky raketeoplánů),
- životní prostředí (odstraňování nečistot, biodegradace – biologické odbourávání organických látek, značkování potravin).

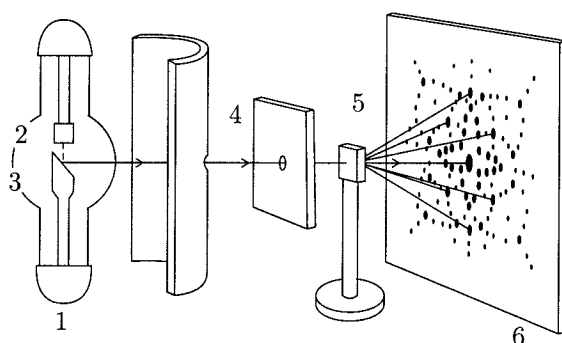
Z dějin nanotechnologií

- Ve skle Lykurgových pohárů ze 4. stol. (při denním světle jsou zelené, je-li však zdroj světla umístěn dovnitř poháru, mají barvu červenou) byla prokázána přítomnost nepatrného množství nanokrystalů slitiny Au-Ag (3:7) o středních rozměrech kolem 70 nm; technologie římských sklářů zůstává zatím neznámá.

- Lesk glazované keramiky ze 13–14. stol. je vyvolán kovovým filmem o tloušťce 200–500 nm ze stříbrných sférických nanokrystalků rozptýlených v matrici bohaté na křemík; ve vnější vrstvě o tloušťce 10–20 nm však kov přítomen není.
- Metalizovaný efekt glazury renesanční keramiky z italské Umbrie (15–16. stol.) má původ v částicích mědi a stříbra o průměru 5–100 nm. Tyto nanočástice odrážejí světlo ze svého povrchu bez toho, že by jej rozptylovaly.
- Suspenzi obsahující částice o rozměrech 1–100 nm nazval v roce 1861 britský chemik Thomas Graham (1805–1869) koloidním systémem. Jeho práce se staly základem nového vědního oboru koloidní chemie.
- Známým příkladem nanomateriálů jsou saze, které se vyrábějí nedokonalým spalováním organických látek bohatých na uhlík; jsou to částice amorfního uhlíku o velikosti 50–500 nm. Přibližně 90 % procent vyrobených sazí se používá v gumárenském průmyslu.
- Řada katalyzátorů, urychlujících chemické přeměny, má vysoce uspořádané kovové a keramické nanostruktury, obsahující nanopóry. Tyto materiály jsou jak přírodní, tak syntetické a používají se nejen ke katalýze, ale i při adsorpci a separačních technologiích. Nejznámější jsou zeolity s rovnoměrnými póry o velikosti 2–100 nm.

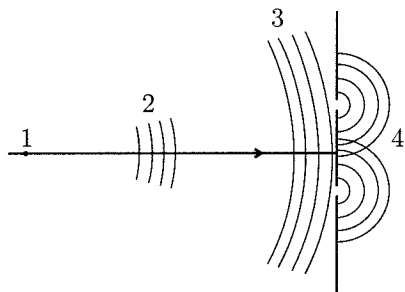
Dodatek 2.A Metody určování krystalové struktury

Krystalová struktura se určuje pomocí difrakce rentgenového, popř. neutronového záření. Vlnová délka tohoto záření se totiž zhruba rovná velikosti atomů (asi $1 \text{ \AA} = 0,1 \text{ nm}$). Necháme-li rentgenové záření dopadat na krystal, budou jeho atomy, pravidelně v krystalu uspořádané, fungovat jako mřížka, jež rentgenové záření difraktuje, ohýbá. Vznikne ohybový obrazec, difraktogram, jehož rozborem lze rozložení atomů v krystalu vypočítat (obr. 2.44).



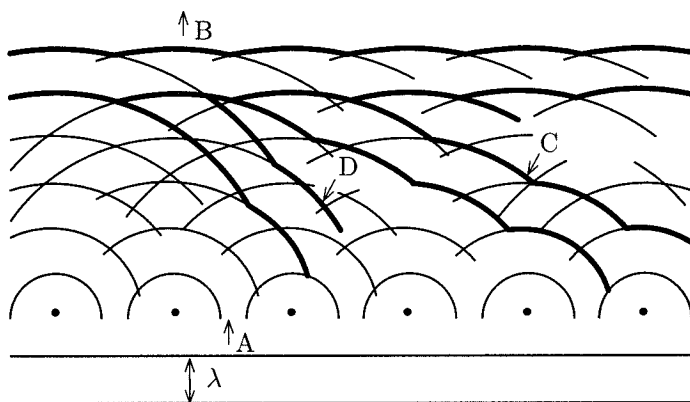
Obr. 2.44: Difrakcí rentgenového záření na krystalu dostaneme ohybový obrazec (difraktogram), který je dán experimentálním uspořádáním a rozložením atomů v krystalu; 1 – rentgenka, 2 – katoda, 3 – anoda, 4 – clonky, 5 – krystal, 6 – difraktogram.

Je to jako s difrakcí světla na mřížce vyryté do skla nebo s difrakcí vln na hladině vodní. Jestliže vlny narazí na překážku, v níž jsou dva otvory, štěrby (obr. 2.45), funguje každá z těchto štěrbin jako zdroj sekundárních vln, jež se šíří v prostoru za přepážkou a vzájemně spolu interferují.



Obr. 2.45: Primární vlny 2 z bodového zdroje 1 dospějí k přepážce 3 se dvěma štěrbinami. Každá z nich se stane zdrojem sekundárních vln, které se šíří za přepážkou 4 a vzájemně na sebe působí, interferují.

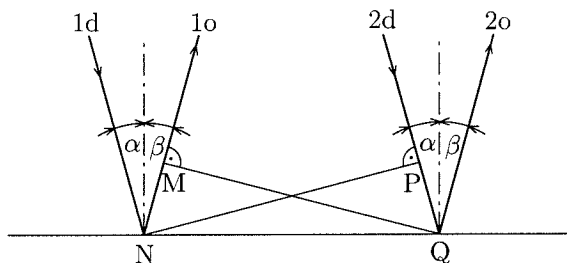
Což je situace obdobná interakci rovinné vlny s řadou kúlů, které jsou od sebe navzájem stejně vzdáleny; každý z nich se stane zdrojem sekundárních kulových vln, ty se pak v určitých směrech interferencí zesílí, čímž vzniknou rovinné sekundární vlny, které jsou od směru šíření primární, dopadající vlny odkloněny: dojde k ohybu, difrakci (obr. 2.46). Vlny, kterými se šíří rentgenové záření, jsou elektromagnetické. Jejich dopadem se v každém atomu, z nichž je krystal složen, rozkmitá elektronový obal proti kladnému jádru v rytmu dopadajícího primárního záření.



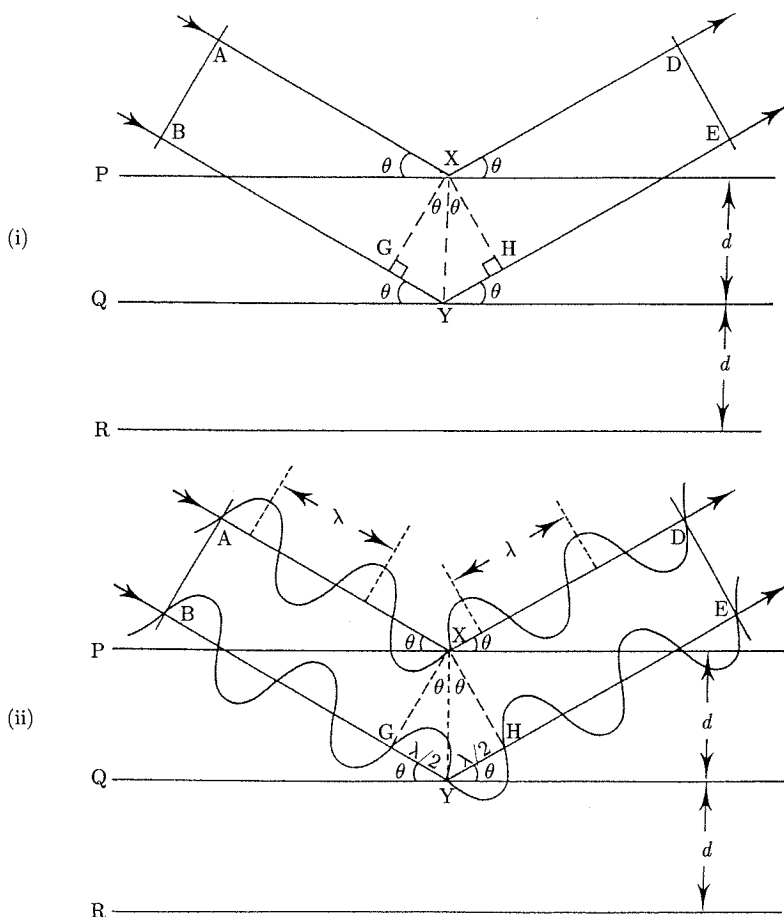
Obr. 2.46: Primární rovinná vlna A o vlnové délce λ dopadne na soustavu překážek, z nichž každá se stane zdrojem sekundárních, elementárních kulových vln. Tyto vlny se vzájemně ovlivňují, interferují. Výsledkem této interference je pak řada difraktovaných rovinných vln B, C, D.

Každý atom se tak stane vysílačem, zdrojem elektromagnetického, totiž rentgenového záření, které má stejnou vlnovou délku jako záření dopadající. Interferencí tohoto sekundárního záření, vysílaného jednotlivými atomy, které jsou v krystalu pravidelně uspořádány, vznikne (rentgenový) difraktogram (obr. 2.44).

Vzhled difraktogramu (směrové distribuce intenzity difraktovaného rentgenového záření) lze odvodit ze struktury (prostorové distribuce atomů) krystalu. Uvažujme všechny atomy krystalu, které leží na jedné rovině. Aby záření, které z nich vychází v důsledku jejich interakce s primárním dopadajícím zářením, bylo ve fázi (a interferencí dalo vzniknout difrakčnímu maximu), musí se úhel dopadu rovnat úhlu odrazu (obr. 2.47). Aby



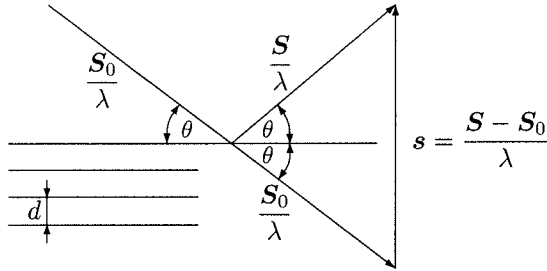
Obr. 2.47: Záření emitované z libovolných (dvou) atomů (N a Q) jedné roviny, ozářených daným (vzdáleným) zdrojem, je ve fázi, když úhel dopadu (α) se rovná úhlu odrazu (β), neboť potom je úsečka NM stejně dlouhá jako úsečka QP.



Obr. 2.48: Jsou-li paprsky A a B ve fázi, pak také paprsky D a E budou ve fázi za předpokladu, že dráhový rozdíl $GYH = 2d \cdot \sin \theta$ se rovná vlnové délce záření λ ($2d \cdot \sin \theta = \lambda$) nebo jejímu celočíselnému násobku.

pak bylo ve fázi záření vycházející ze všech atomů krystalu, tedy ze všech rovin osnovy, do níž uvažovaná rovina náleží, musí platit Braggova rovnice

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



Obr. 2.49: Pro velikost s difrakčního vektoru $s = (S - S_0)/\lambda$ — s přihlédnutím k Braggovu zákonu — platí

$$s = \frac{2}{\lambda} \cdot \sin \theta = \frac{2}{\lambda} \cdot \frac{\lambda}{2d} = \frac{1}{d}.$$

kde λ je vlnová délka rentgenového záření, d je mezirovinná vzdálenost té osnovy a θ je odleskový úhel, který svírá primární paprsek s rovinami té osnovy (obr. 2.48).

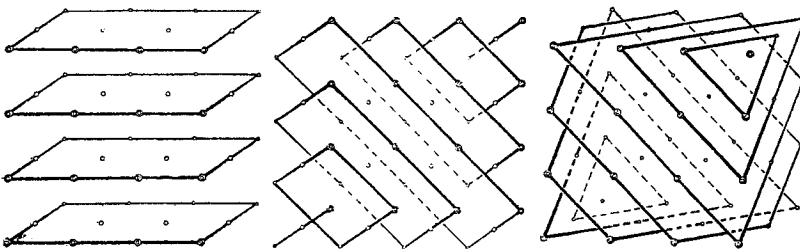
Jinými slovy: aby došlo k difrakci na rovinné osnově s mezirovinnou vzdáleností d , musí být difrakční vektor s definovaný vztahem

$$s = (S - S_0)/\lambda,$$

kde S_0 resp. S jsou jednotkové vektory ve směru dopadajícího resp. difraktovaného záření, kolmé k té rovinné osnově a pro jeho velikost $s = |s|$ musí platit

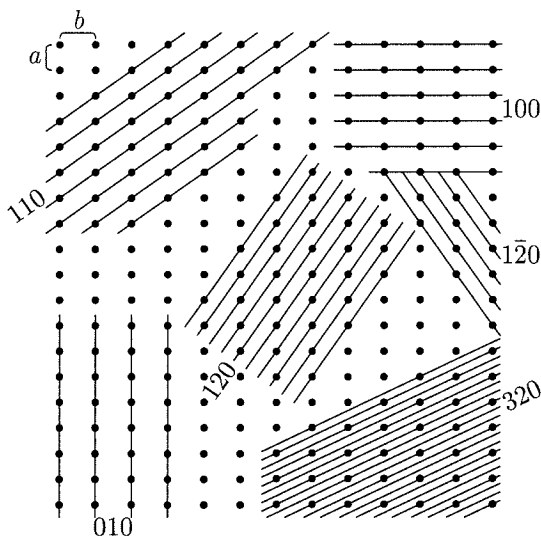
$$s = 1/d$$

(obr. 2.49). Uzly krystalové mřížky lze proložit nekonečně mnoho rovinných osnov (obr. 2.50 a 2.51). Chceme-li nakreslit, jak bude vypadat difraktogram (zjistit, ve kterých směrech dojde k difrakci rentgenového záření) krystalu o známé velikosti a tvaru základní buňky (krystalu, jehož základní buňka má hrany a , b , c), použijeme tzv. Ewaldovu konstrukci (obr. 2.52).

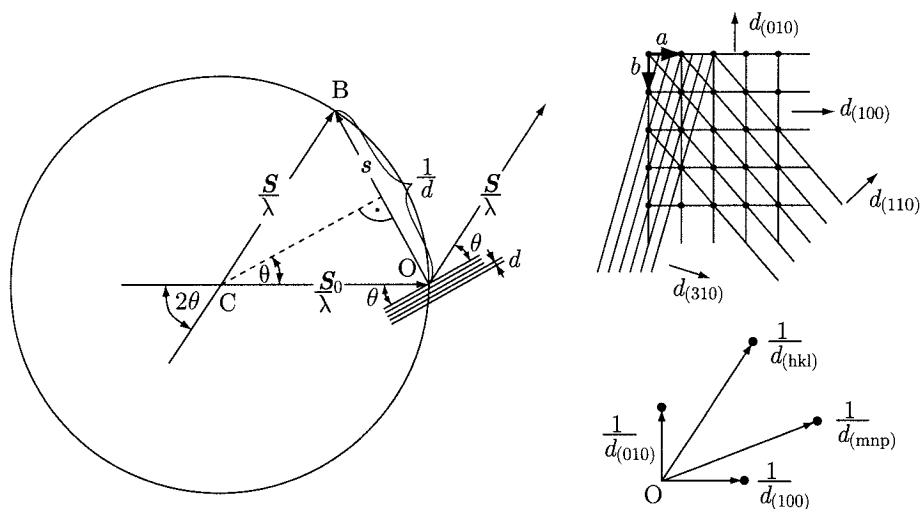


Obr. 2.50: Uzly krystalové mřížky je možno proložit nekonečně mnoho rovinných osnov.

Z počátku souřadné soustavy O spustíme na každou rovinnou osnovu krystalu kolmici a na ní vyznačíme body vzdálené od počátku n/d , kde d je mezirovinná vzdálenost té osnovy a $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$. Tak dostaneme uzly reciproké mřížky uvažovaného krystalu. Z počátku O pak vedeme polopřímku proti směru S_0 dopadajícího (primárního) paprsku rentgenového záření a na ní označíme ve vzdálenosti $1/\lambda$ od počátku bod C . Posléze zakreslíme Ewaldovu neboli reflexní sféru, což je kulová plocha se středem v bodě C ,



Obr. 2.51: Ilustrace skutečnosti, že uzly krystalové mřížky je možno proložit nekonečně mnoho rovinných osnov, na dvojrozměrném modelu (řezu rovinou (001)).



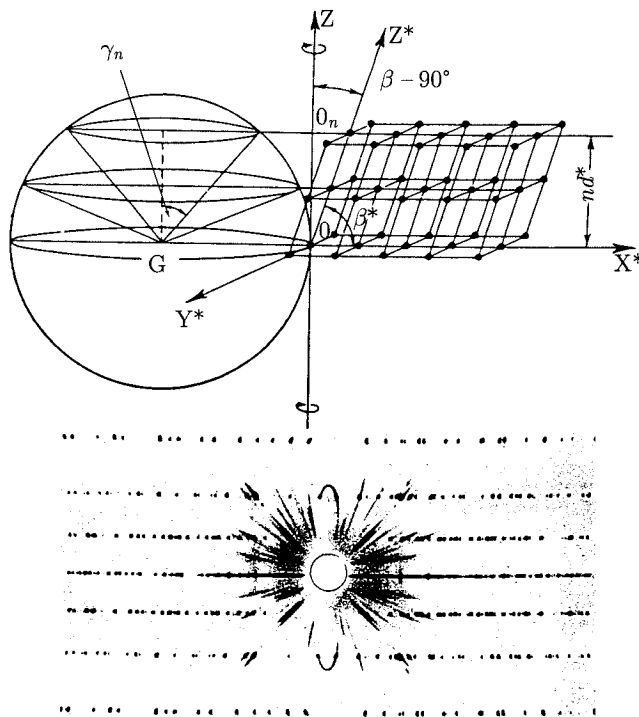
Obr. 2.52: Ewaldova konstrukce

kteřá prochází počátkem O . Pakliže nějaký uzlový bod B reciproké mřížky krystalu leží na Ewaldově sféře, vyplývá z porovnání obrázků 2.52 a 2.49, že rentgenové záření o vlnové délce λ dopadající na krystal ve směru S_0 je krystalem difraktováno, a to ve směru S . V tom případě totiž bude dopadat primární svazek rentgenového záření na rovinou osnovu o mezivzrostné vzdálenosti d , jíž v reciproké mřížce krystalu odpovídá uzel B , pod reflexním úhlem θ , pro který platí Braggova podmínka $\lambda = 2d \cdot \sin \theta$.

Měníme-li orientaci uvažovaného krystalu vůči primárnímu svazku dopadajícího rentgenového záření například tak, že krystalem otáčíme kolem osy Z (obr. 2.53), bude se otáčet i reciproká mřížka krystalu. Její uzly budou postupně protínat Ewaldovu sféru

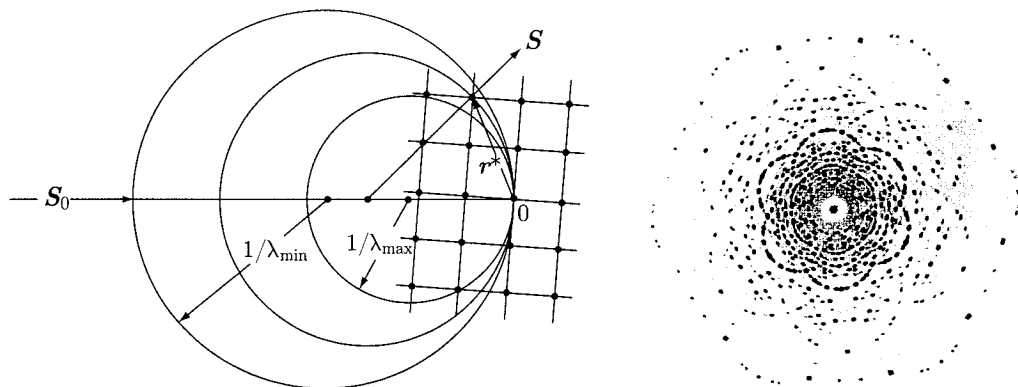
v bodech, které určí směry paprsků difraktovaného záření a tím i vzhled difraktogramu. Ten můžeme zaregistrovat na válcový film, v jehož ose se krystal otáčí. Primární paprsek rentgenového záření je k ose otáčení krystalu kolmý. Necháme-li krystalem difraktovat nemonochromatické záření, dostaneme tzv. lauegram (obr. 2.54).

Každé vlnové délce λ odpovídá jiná Ewaldova sféra, takže celkem v tomto případě dojde k difrakci na všech rovinných osnovách krystalové mřížky, jimž odpovídají uzly reciproké mřížky, které padnou do Ewaldova mezikouli ohraničeného sférami o poloměrech $1/\lambda_{\max} \leq 1/\lambda \leq 1/\lambda_{\min}$; λ_{\min} , resp. λ_{\max} , je nejkratší, resp. nejdelší vlnová délka difraktovaného rentgenového záření. V případě, že jde o polykrystalickou látku, tj. látku složenou z mnoha krystalků, musíme při Ewaldově konstrukci uvažovat tolik reciprokových mřížek, kolik je krystalků v ozařovaném objemu. Jsou-li krystalky malé, bude reciprokových mřížek mnoho.



Obr. 2.53: Difraktogram krystalu, otáčeného kolem osy válcového filmu, na nějž difrakci registrujeme (v dolní části obrázku). Nad difraktogramem je znázorněna příslušná Ewaldova konstrukce.

Uzly všech reciprokových mřížek, odpovídající jedné a téže rovinné osnově krystalové mřížky o meziorovinné vzdálenosti d , budou ležet na jedné sféře reciproké mřížky (SRM) se středem v počátku O a poloměrem $1/d$. Různým rovinným osnovám krystalové mřížky (s různými meziorovinnými vzdálenostmi d) odpovídají různé SRM s různými poloměry $1/d$ (obr. 2.55). Každá SRM protne Ewaldovu sféru v kružnici, kterou procházejí difraktované paprsky tvořící kuželovou plochu s vrcholem ve středu Ewaldovy sféry. Tyto kuželové plochy difraktovaných paprsků protínají rovinný registrační film (kolmý ke směru primárního svazku rentgenového záření) v kružnicích, válcový registrační film pak v křivkách čtvrtého stupně.

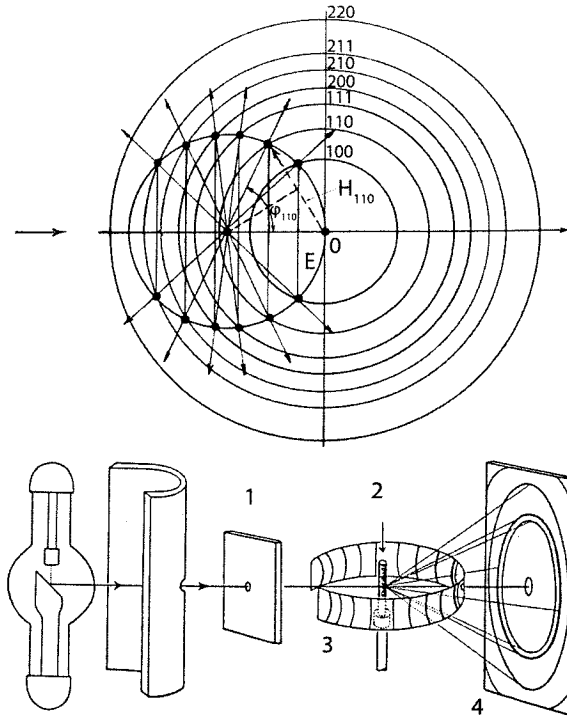


Obr. 2.54: Lauegram, tj. difraktogram krystalu, ozařovaného nemonochromatickým rentgenovým zářením (v pravé části obrázku). Vedle difraktogramu je znázorněna příslušná Ewaldova konstrukce.

Při difrakci rentgenového záření na krystalech se uplatňuje pravidelnost rozložení jejich atomů. Tato pravidelnost (translační souměrnost) je vyjádřena krystalovou mřížkou, jejíž všechny uzly mají shodné okolí. Posuneme-li krystalovou mřížku tak, aby se nějakým svým uzlem ztotožnila s jakýmkoliv atomem báze (skupiny atomů tvořících hmotnou náplň základní buňky krystalové mřížky), nalezneme tento atom zároveň ve všech uzlech tímto způsobem polohované mřížky. Replikací báze o V atomech umožňuje krystalová mřížka vygenerovat všechny atomy v krystalu. Dostaneme V soustav atomů ve V „materializovaných mřížkách“. Směry, ve kterých se bude sekundární rentgenové záření od atomů každé „materializované mřížky“ interferencí zesilovat, budou shodné, neboť i ty mřížky, vzájemně vůči sobě rovnoběžně posunuté, jsou jinak geometricky shodné. Záření od různých mřížek jsou však vzájemně fázově posunutá, což ovlivní intenzitu difrakčních maxim krystalu, jež vzniknou superpozicí sekundárního záření všech atomů na všech „materializovaných mřížkách“. Polohy difrakčních stop, jež ve svém součtu představují difraktogram daného krystalu, jsou dány tvarem základní buňky jeho krystalové mřížky. Intenzity difrakčních stop jsou pak dány vnitřním ustrojením té základní buňky, tj. tím, jak jsou v ní rozmístěny atomy, které tu základní buňku — a jejím pravidelným opakováním v prostoru i celý krystal — tvoří. Rentgenové záření jsou elektromagnetické vlny. Složky elektrického pole takové (rovinné, monochromatické) vlny, která přenáší ve směru osy x harmonické kmitů s úhlovou frekvencí (úhlovým kmitočtem) ω , frekvencí čili kmitočtem ν , periodou T a amplitudou A , můžeme zapsat jako

$$\begin{aligned} w(x, t) &= A \cdot \cos \omega(t - x/c) = A \cdot \cos 2\pi(t/T - x/\lambda) \\ &= A \cdot \cos 2\pi(c \cdot t - x)/\lambda = A \cdot \cos 2\pi(\nu \cdot t - k \cdot x). \end{aligned}$$

Argument $t - x/c$ vyjadřuje, že stav neboli fáze kmitů elektrického pole v daném místě je v okamžiku t stejný (stejná) jako stav (fáze) kmitů v bodě, který je ve vzdálenosti x před ním, a to v okamžiku $t' = t - x/c$. Veličina c představuje (fázovou) rychlost, kterou se šíří kmitavý rozruch, tj. rychlost postupu fáze kmitů elektrického pole. Plocha proložená všemi body, v nichž mají kmitů elektrického pole v daném okamžiku stejnou fázi $\tau = t - x/c$, se nazývá vlnoplocha; o vlně říkáme, že je rovinná, má-li rovinnou vlnoplochu. Symbol λ označuje vlnovou délku, což je vzdálenost měřená ve směru šíření vlny mezi dvěma nejbližšími body, v nichž elektrické pole kmitá ve stejné fázi (popř.



Obr. 2.55: Difraktogram polykrystalické látky je tvořen difrakčními kroužky (obecně křivkami). Každá taková křivka je superpozicí difrakčních stop od jedné určité rovinné osnovy jednotlivých krystalků, které polykrystalický agregát tvoří. V horní části obrázku je znázorněna příslušná Ewaldova konstrukce V dolní části obrázku je schéma difrakčního experimentu: 1 – clona, 2 – polykrystalický vzorek, 3 – válcový registrační film; 4 – rovinný registrační film.

body, v nichž se fáze elektrického pole liší o 2π). Tuto vzdálenost urazí vlnění rychlostí c právě za dobu jedné periody T , takže platí

$$\lambda = c \cdot T.$$

Převrácená hodnota vlnové délky

$$k = 1/\lambda$$

se nazývá vlnočet. V paralele s kmitočtem (čili frekvencí) $\nu = 1/T$, který (která) vyjadřuje časovou periodicitu elektromagnetického vlnění, vlnočet ($k = 1/\lambda$) představuje jeho periodicitu prostorovou. Vektor

$$\mathbf{k} = \mathbf{S}/\lambda,$$

jehož směr (\mathbf{S}) je kolmý k vlnoploše a jehož velikost se rovná vlnočtu ($k = 1/\lambda$), označujeme jako vlnový vektor nebo vektor šíření vlny. Elektrické pole monochromatické elektromagnetické vlny o frekvenci ν , která se šíří ve směru vlnového vektoru \mathbf{k} , resp. jeho uvažovaná složka, má v bodě \mathbf{x} v okamžiku t velikost

$$w(\mathbf{x}, t) = A \cdot \cos 2\pi [\nu \cdot t - (\mathbf{S}/\lambda) \cdot \mathbf{x}],$$

což můžeme formálně chápat jako reálnou část komplexní funkce

$$\begin{aligned} u(\mathbf{x}, t) &= A \cdot \exp \left\{ 2\pi i \left[\nu \cdot t - (\mathbf{S}/\lambda) \cdot \mathbf{x} \right] \right\} \\ &= A \cdot \cos 2\pi \left[\nu \cdot t - (\mathbf{S}/\lambda) \cdot \mathbf{x} \right] + iA \cdot \sin 2\pi \left[\nu \cdot t - (\mathbf{S}/\lambda) \cdot \mathbf{x} \right]. \end{aligned}$$

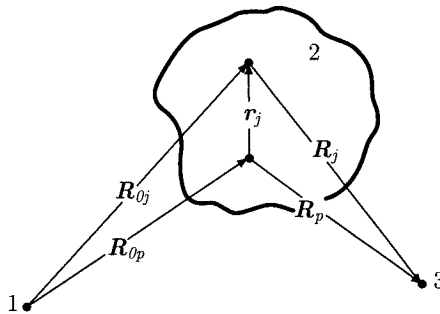
Protože je počítání s exponenciálními funkcemi jednodušší než poměrně těžkopádné trigonometrické výpočty, používáme k vyjádření elektrického pole monochromatické vlny rentgenového záření $w(\mathbf{x}, t) = \text{Re}[u(\mathbf{x}, t)]$ (v tomto smyslu, tj. symbolicky) přímo komplexní veličinu $u(\mathbf{x}, t)$. A pomíjíme časovou složku vlny $\exp(2\pi i \nu \cdot t)$, neboť frekvence rentgenového záření, používaného pro difrakční analýzu struktury krystalů je tak vysoká (10^{18} s^{-1}), že se časová závislost tohoto vlnového procesu nijak neprojevuje. Zpravidla se proto pro matematický zápis rovinné vlny (složky elektrického pole) rentgenového záření používá zjednodušené vyjádření

$$u(\mathbf{x}) = A \cdot \exp \left[-2\pi i (\mathbf{S}/\lambda) \cdot \mathbf{x} \right].$$

Dopadá-li primární svazek rentgenového záření o vlnové délce λ , vycházející z kolimátoru 1, na krystal 2, rozkmitá „ve svém rytmu“ elektronové obaly všech jeho atomů (obr. 2.56). Ty začnou vysílat sekundární rentgenové záření, jehož skládáním (interferencí) vznikne difraktogram krystalu. Amplituda difraktovaného záření, měřená detektorem 3 a vztažená na jednotkovou intenzitu primárního záření, je tedy

$$A = \sum_j f_j \cdot \exp \left\{ -2\pi i \left[(\mathbf{S}_0/\lambda) \cdot \mathbf{R}_{0j} + (\mathbf{S}/\lambda) \cdot \mathbf{R}_j \right] \right\},$$

kde \mathbf{R}_{0j} je vektor směřující od kolimátoru k j -tému atomu krystalu, \mathbf{R}_j – vektor směřující od j -tého atomu krystalu k detektoru, \mathbf{S}_0 – jednotkový vektor ve směru primárního paprsku, \mathbf{S} – jednotkový vektor ve směru difraktovaného paprsku a f_j tzv. rozptylový faktor j -tého atomu, charakterizující (směrově závislou) amplitudu záření, jež atom difraktuje.



Obr. 2.56: Ve vzorci pro výpočet amplitudy rentgenového záření o vlnové délce λ , vycházejícího z kolimátoru 1 a po difrakci krystalem 2 měřeného detektorem 3, figurují následující polohové vektory: \mathbf{R}_{0j} – vektor směřující od kolimátoru k j -tému atomu krystalu; \mathbf{R}_j – vektor směřující od j -tého atomu krystalu k detektoru; \mathbf{R}_{0p} – vektor směřující od kolimátoru k počátku lokální soustavy souřadné v krystalu; \mathbf{R}_p – vektor vycházející z tohoto počátku lokální soustavy souřadné v krystalu a směřující k detektoru; $\mathbf{r}_j = \mathbf{R}_{0j} - \mathbf{R}_{0p} = -(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_p)$.

Sčítání se děje přes všechny difrakce se účastnící atomy krystalu. Zavedeme-li v krystalu počátek lokální, vnitřní soustavy souřadné jako koncový bod vektoru \mathbf{R}_{0p} vychá-

zejícího z kolimátoru a označíme-li jako \mathbf{R}_p vektor vycházející z tohoto počátku lokální soustavy souřadné v krystalu a směřující k detektoru, můžeme psát

$$\begin{aligned} A &= \exp \left\{ -2\pi i \left[(\mathbf{S}_0/\lambda) \cdot \mathbf{R}_{0p} + (\mathbf{S}/\lambda) \cdot \mathbf{R}_p \right] \right\} \cdot \\ &\quad \cdot \sum_{j=1}^N f_j \cdot \exp \left\{ -2\pi i \left[(\mathbf{S}_0/\lambda) \cdot (\mathbf{R}_{0j} - \mathbf{R}_{0p}) + (\mathbf{S}/\lambda) \cdot (\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_p) \right] \right\} \\ &\approx \sum_{j=1}^N f_j \cdot \exp \{ 2\pi i [(\mathbf{S} - \mathbf{S}_0)/\lambda] \cdot \mathbf{r}_j \} \\ &= \sum_{j=1}^N f_j \cdot \exp(2\pi i \mathbf{s} \cdot \mathbf{r}_j), \end{aligned}$$

kde $\mathbf{s} = (\mathbf{S} - \mathbf{S}_0)/\lambda$ je tzv. difrakční vektor, charakterizující experimentální uspořádání (vlnovou délku λ a směry \mathbf{S}_0 a \mathbf{S} dopadajícího a difraktovaného záření) a vektory

$$\mathbf{r}_j = \mathbf{R}_{0j} - \mathbf{R}_{0p} = -(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_p); \quad j = 1, 2, \dots, N$$

vyjadřují polohu všech N difrakce se účastnících atomů krystalu v kategoriích lokální, vnitřní soustavy souřadné uvažovaného krystalu. Polohy \mathbf{r} všech N atomů v krystalu, které se účastní difrakce (těchto atomů je obrovské množství), můžeme odvodit pomocí translací

$$\mathbf{R} = m\mathbf{a} + n\mathbf{b} + p\mathbf{c},$$

jež jsou celistvými násobky hran \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} základní buňky krystalové mřížky, z poloh $\boldsymbol{\rho}$ (několika málo, řekněme $V \ll N$) atomů, které tvoří bázi základní buňky:

$$\mathbf{r} = \boldsymbol{\rho} + \mathbf{R}$$

(obr. 2.57). Takže

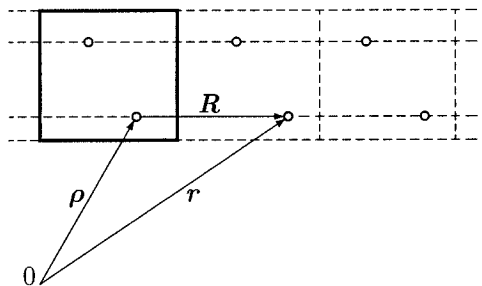
$$\begin{aligned} A(\mathbf{s}) &\approx \sum_{j=1}^N f_j \cdot \exp(2\pi i \mathbf{s} \cdot \mathbf{r}_j) \\ &= \sum_{q=1}^M \sum_{v=1}^V f_v \cdot \exp [2\pi i \mathbf{s} \cdot (\boldsymbol{\rho}_v + \mathbf{R}_q)] \\ &= F \cdot \sum_{q=1}^M \exp(2\pi i \mathbf{s} \cdot \mathbf{R}_q), \end{aligned}$$

kde M je počet základních buněk krystalové mřížky, jež se účastní difrakce. Zatímco $A(\mathbf{s})$ závisí na polohách \mathbf{r}_j ; $j = 1, 2, \dots, N$ všech N difrakce se účastnících atomů, výraz

$$F = F(\mathbf{s}) = \sum_{v=1}^V f_v \cdot \exp(2\pi i \mathbf{s} \cdot \boldsymbol{\rho}_v),$$

který se nazývá strukturní faktor, závisí pouze na V atomech uvnitř základní buňky. Intenzita difraktovaného záření je čtvercem modulu amplitudy

$$I = I(\mathbf{s}) = |A(\mathbf{s})|^2 \approx |F(\mathbf{s})|^2 \cdot \left| \sum_{j=1}^M \exp(2\pi i \mathbf{s} \cdot \mathbf{R}_j) \right|^2.$$



Obr. 2.57: Polohy \mathbf{r} všech atomů v krystalu můžeme odvodit pomocí translací \mathbf{R} , jež jsou celistvými násobky hran základní buňky krystalové struktury, z poloh ρ atomů, které tvoří bázi buňky.

Aby došlo k difrakci, musí být difrakční vektor \mathbf{s} uzlem reciproké mřížky, tj. čísla h, k, l z vyjádření

$$\mathbf{s} = \mathbf{r}_{hkl}^* = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$$

musí být celá.

Protože

$$\mathbf{R}_q = m_q\mathbf{a} + n_q\mathbf{b} + p_q\mathbf{c}$$

jsou uzly krystalové mřížky, musí být celá také čísla m_q, n_q, p_q a následně i součiny čísel h, k, l, m_q, n_q, p_q . Tyto součiny figurují ve výrazu pro skalární součin vektorů \mathbf{s} a \mathbf{R}_q , pro který platí

$$\mathbf{s} \cdot \mathbf{R}_q = (h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*) \cdot (m_q\mathbf{a} + n_q\mathbf{b} + p_q\mathbf{c}) = hm_q + kn_q + lp_q = T_q,$$

neboť

$$\mathbf{a}\mathbf{a}^* = \mathbf{b}\mathbf{b}^* = \mathbf{c}\mathbf{c}^* = 1$$

a

$$\mathbf{a}\mathbf{b}^* = \mathbf{a}\mathbf{c}^* = \mathbf{b}\mathbf{a}^* = \mathbf{b}\mathbf{c}^* = \mathbf{c}\mathbf{a}^* = \mathbf{c}\mathbf{b}^* = 0.$$

Je tedy

$$\left| \sum_{q=1}^M \exp(2\pi i \mathbf{s} \cdot \mathbf{R}_q) \right|^2 = \left| \sum_{q=1}^M \exp(2\pi i \cdot T_q) \right|^2 = M^2,$$

neboť pro celé číslo T_q je

$$\exp(2\pi i \cdot T_q) = 1.$$

Jestliže tedy poloha difrakčních maxim je dána podmínkou, že difrakční vektor \mathbf{s} splyne s uzlem $h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$ reciproké mřížky (tedy geometrií reciproké a tudíž konec konců krystalové mřížky, tzn. vnějším tvarem její základní buňky), je distribuce intenzity I záření difraktovaného krystalem do jednotlivých difrakčních maxim

$$I(\mathbf{s}) \approx |F(\mathbf{s})|^2 \cdot \left| \sum_{q=1}^M \exp(2\pi i \mathbf{s} \cdot \mathbf{R}_q) \right|^2 \approx |F(\mathbf{s})|^2$$

dána čtvercem modulu

$$|F(\mathbf{s})|^2$$

jeho strukturního faktoru

$$F(\mathbf{s}) = \sum_{v=1}^V f_v \cdot \exp(2\pi i \mathbf{s} \cdot \boldsymbol{\rho}_v),$$

tedy vnitřní stavbou základní buňky jeho krystalové mřížky.

Dodatek 2.B Vznik a růst krystalů

Velikost, tvar a následně vlastnosti krystalů jsou dány, a tedy mohou být ovlivňovány, řízením procesu jejich vzniku a růstu. Aby krystalická pevná látka (pevná fáze) vznikla například z taveniny (tekuté fáze), je třeba snížit teplotu taveniny pod její bod tuhnutí T_t , kdy termodynamický potenciál G_S pevné fáze (jenž je mírou kinetické energie mikroskopického tepelného pohybu jejích atomů, která může být převedena na makroskopickou práci) bude menší než termodynamický potenciál G_L fáze tekuté. To však nestačí: má-li tavenina začít tuhnout, musí vzniknout také rozhraní mezi (nově se tvořící) pevnou a matriční (výchozí) tekutou fází, což je energeticky náročné. Atomy na rozhraní tuhé a kapalné fáze mají totiž vyšší energii než atomy, které jsou jak uvnitř pevné, tak i uvnitř tekuté fáze. Na vytvoření rozhraní je třeba množství energie, které je úměrné počtu atomů na vznikajícím rozhraní, tedy jeho plošnému obsahu. Plošná hustota této mezipovrchové energie se nazývá povrchové napětí a někdy se označuje písmenem γ . Má-li například v tavenině vzniknout kulový zárodek tuhé fáze o poloměru r , je pro to třeba vykonat práci $4\pi r^2 \gamma$. Částečně může být energie k tomu nezbytná čerpána z rozdílu $G_L - G_S$ termodynamického potenciálu taveniny G_L a termodynamického potenciálu G_S pevné látky, který je při teplotě $T < T_t$ menší než G_L . Hodnota $G_L - G_S$ je však úměrná počtu atomů, které přešly z tekutého stavu do stavu tuhého, v našem případě tedy

$$G_L - G_S = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V,$$

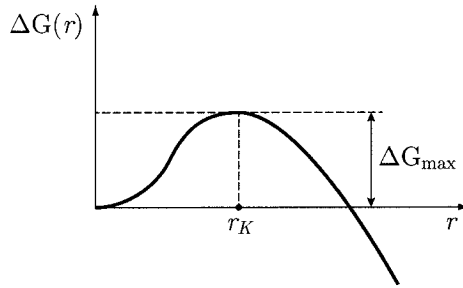
kde ΔG_V je (kladný) rozdíl termodynamického potenciálu objemové jednotky kapalné fáze a objemové jednotky pevné fáze. Proto při nukleaci pevné (krystalické) fáze, kdy $r \rightarrow 0$, bude $r^3 < r^2$ a energetický zisk (snížení energie) $-4/3\pi r^3 \Delta G_V$ ze ztuhnutí taveniny bude menší než práce $4\pi r^2 \gamma$ na vytvoření povrchu zárodku. Deficit

$$\Delta G = \Delta G(r) = -\pi r^3 \Delta G_V + 4\pi r^2 \gamma$$

závisí na velikosti (poloměru kulového) zárodku r (obr. 2.58) a musí být doplněn z energie tepelného pohybu atomů v (dosud neztuhlé) tavenině.

Střední hodnota $3kT$ této energie, vztažená na jeden atom, je úměrná teplotě taveniny T (přičemž koeficientem úměrnosti je trojnásobek Boltzmannovy konstanty $k = 1,4 \cdot 10^{-23} \text{ J/K} = 8,6 \cdot 10^{-5} \text{ eV/K}$), ale rozdělení energie E tepelného pohybu na jednotlivé atomy je velmi nerovnoměrné.

Pravděpodobnost, že se mezi atomy taveniny někde poblíž formujícího se zárodku tuhé fáze najde takový, který má při teplotě T energii $\geq E$, je úměrná tzv. Boltzmannovu faktoru $\exp(-E/kT)$. Pravděpodobnost vzniku stabilního zárodku, tj. překonání nejvyššího bodu na křivce $\Delta G = \Delta G(r)$ závislosti energetického deficitu zárodku ΔG



Obr. 2.58: Kolik energie $\Delta G = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V + 4\pi r^2 \gamma$ je třeba dodat, aby v tavenině vznikl při teplotě pod bodem tuhnutí kulový zárodek (krystalické) pevné látky o poloměru r . Podkritický zárodek (o velikosti $r < r_K$) je nestabilní: jeho další růst je provázen zvyšováním potenciálu zárodka, a proto vyžaduje dotaci, zatímco při rozpouštění (tavení) zárodka se jeho potenciál snižuje. Zárodek nadkritický (o velikosti $r > r_K$) spontánně poroste, neboť jeho potenciál se přitom bude snižovat. Kritické velikosti zárodka $r_K = \frac{2\gamma}{\Delta G_V}$ odpovídá maximální hodnota energie $\Delta G_{\max} = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta G_V)^2}$, tzv. aktivační energie nukleace zárodka.

na jeho velikosti r (překonání aktivační energetické bariéry nukleace ΔG_{\max}), bude díky dotaci z rezervoáru energie tepelného pohybu atomů taveniny úměrná

$$\exp(-\Delta G_{\max}/kT) = \exp\left(-\frac{16}{3}\pi \cdot \frac{\gamma^3}{(\Delta G_V)^2} \cdot \frac{1}{kT}\right).$$

Čím větší je podchlazení taveniny $\Delta T = T_t - T$, tj. čím nižší je teplota taveniny T vzhledem k jejímu bodu tuhnutí T_t , tím větší je rozdíl

$$\Delta G_V = (G_L - G_S)/\frac{4}{3}\pi r^2$$

termodynamického potenciálu objemové jednotky kapalně fáze (L) a pevné fáze (S) a tím je také menší aktivační energie nukleace zárodka

$$\Delta G_{\max} = \frac{16}{3}\pi \frac{\gamma^3}{(\Delta G_V)^2}$$

(obr. 2.59). Předpokládáme-li kvůli jednoduchosti, že závislost ΔG_V na podchlazení ΔT je v prvním přiblížení lineární ($\Delta G_V \sim \Delta T$), pak aktivační energie nukleace zárodka je dána výrazem

$$\Delta G_{\max} \sim \frac{16}{3}\pi \frac{\gamma^3}{(\Delta T)^2},$$

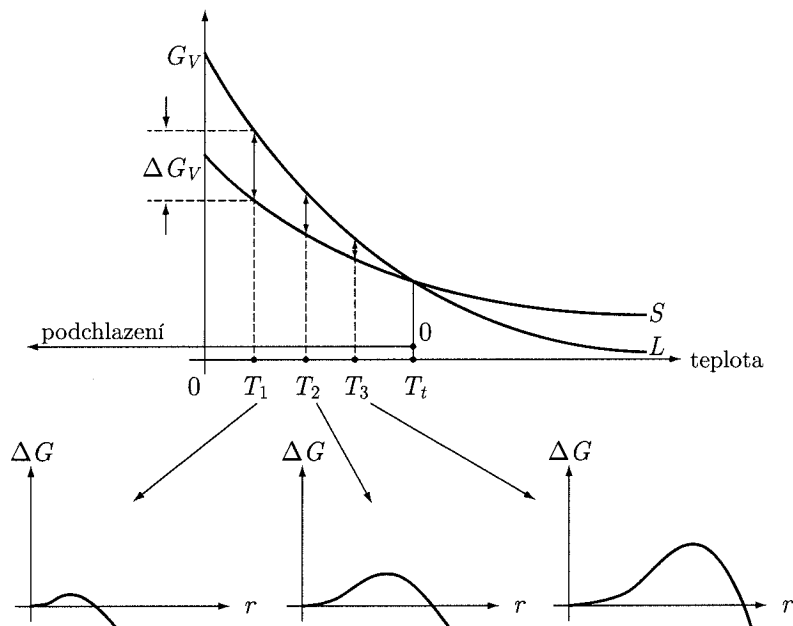
který se bude zmenšovat se čtvercem podchlazení taveniny.

Současně s tím se však bude zmenšovat i energie tepelného pohybu atomů ($\approx T$), na jejíž úkor má být nukleační deficit

$$-\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V + 4\pi r^2 \gamma$$

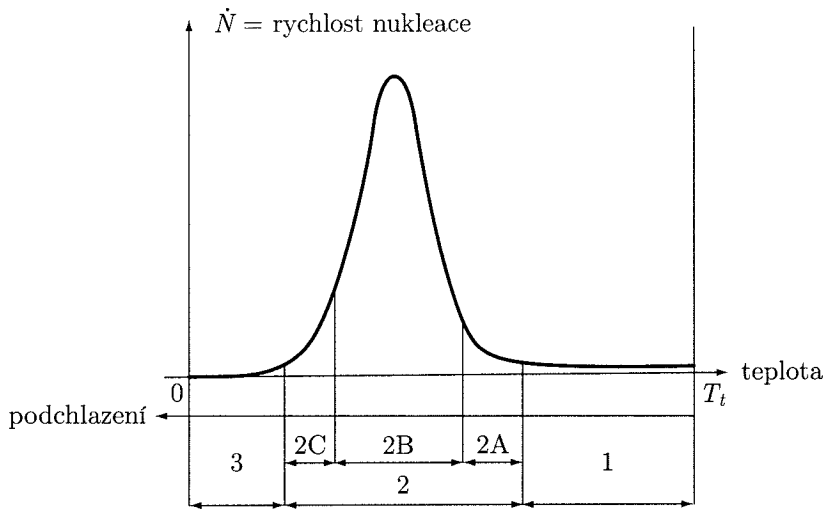
vyrovnán. Pro rychlost nukleace \dot{N} , která je úměrná pravděpodobnosti překonání aktivační energetické bariéry nukleace díky dodávce tepelné energie, tudíž platí

$$\dot{N} \approx \exp(-\Delta G_{\max}/kT) = \exp[-b/T(\Delta T)^2],$$



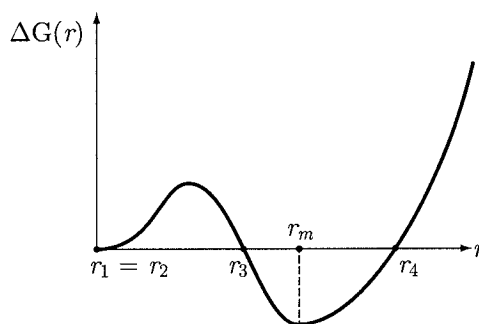
Obr. 2.59: Čím větší je podchlazení $\Delta T = T_t - T$ taveniny, tím větší je rozdíl ΔG_V termodynamických potenciálů G_L a G_S objemové jednotky kapalné a pevné fáze (v horní části obrázku) a tím menší je aktivační energie nukleace G_{\max} , tj. maximum křivky popisující závislost termodynamického potenciálu $\Delta G(r)$ kulového zárodku na jeho poloměru r (v dolní části obrázku).

kde b je konstanta. Z tohoto vyjádření je patrné, že teplotní závislost rychlosti nukleace pevné fáze v tuhnoucí tavenině má rezonanční (unimodální) charakter (obr. 2.60). Při malém podchlazení $\Delta T \rightarrow 0$ (v oblasti 1 při teplotách těsně pod bodem tuhnutí $T = T_t$) je nukleační rychlost malá, protože je malá hnací síla nukleace, totiž rozdíl termodynamických potenciálů tuhé a tekuté fáze. Při nízkých teplotách (v oblasti 3, $T \rightarrow 0$) je nukleační rychlost opět malá, tentokrát však proto, že energie tepelného pohybu atomů při nízké teplotě nestačí k překonání (byť nevysoké) aktivační bariéry tuhnutí. Velká je rychlost nukleace krystalků při teplotách, které leží kdesi uprostřed (v oblasti 2) mezi absolutní nulou a bodem tuhnutí taveniny. Při těchto teplotách je totiž dost velká jak hnací síla nukleace, daná rozdílem termodynamických potenciálů pevné a kapalné fáze, tak i energie tepelného pohybu atomů, které je třeba pro překonání aktivační bariéry tuhnutí. Při malém podchlazení $\Delta T = T_t - T$ (v oblasti 1) podchlazená tavenina nez tuhne. Ke ztuhnutí a krystalizaci taveniny dojde až při větším podchlazení v oblasti 2. V oblasti 3, tj. při velkém podchlazení, tavenina ztuhne, ale jako amorfni. Při nízké teplotě ($T \rightarrow 0$) totiž kinetická energie atomů nestačí k jejich přemístění z poloh, které měly v tekuté fázi, do nových poloh, jež by měly zaujmout ve struktuře krystalu. Rozložení atomů v amorfni pevné látce je nepravidelné jako v kapalině; na rozdíl od atomů v tekuté fázi, které se mohou volně pohybovat translací v celém jejím objemu, však atomy amorfni pevné látky mohou pouze kmitat kolem svých rovnovážných poloh (jako atomy v krystalu). Amorfni pevné látky (říkáme jim také skla) jsou tedy čímsi mezi kapalinami a krystalu. Vraťme se ale ještě ke krystalům, které vzniknou ztuhnutím taveniny při jakémsi středním podchlazení, ani příliš velkém ani příliš malém, v oblasti 2.



Obr. 2.60: Charakter tuhnutí taveniny v závislosti na podchlazení $\Delta T = T_t - T$ (T je teplota, T_t je bod tuhnutí taveniny); 1 – podchlazená (přechlazená) tavenina, 2 – krystalická pevná látka: 2A – hrubozrnná, 2B – jemnozrnná, 2C – hrubozrnná, 3 – amorfni pevná látka.

V centrální zóně 2B této oblasti je rychlost nukleace největší; ještě dříve, než tavenina utuhne, vyrostou v ní velké množství krystalků, takže vzniklá (polykrystalická) pevná látka bude jemnozrnná. V okrajových zónách 2A a 2C oblasti 2 je rychlost nukleace menší: během tuhnutí taveniny v ní už tolik krystalků nevyrostou a v důsledku toho bude vzniklá polykrystalická pevná látka hrubozrnnější. Krystal, který roste ze svého zárodku v tavenině, musí přitom většinou překonávat tzv. deformační odpor, jenž je vyvolán rozdílem hustoty krystalu a matečné taveniny.



Obr. 2.61: Kolik energie $\Delta G = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V + 4\pi r^2 \gamma + \pi k r^4$ je třeba dodat, aby v tavenině vznikl pod bodem tuhnutí kulový zárodek pevné látky a vyrostl až do velikosti (poloměru) r , jestliže tavenina klade růstu zárodku deformační odpor $F = K \cdot r$.

Budeme-li kvůli jednoduchosti předpokládat, že krystal má tvar koule a deformační odpor vůči jeho růstu je přímo úměrný poloměru x této koule

$$F = F(x) = k \cdot x,$$

pak práce ΔA , kterou je třeba vykonat pro překonání deformačního odporu při zvětšení poloměru krystalu z hodnoty x na hodnotu $x + \Delta x$, je

$$\Delta A = 4\pi x^2 \cdot F(x) \cdot \Delta x = 4\pi x^2 \cdot k \cdot x \cdot \Delta x = 4\pi k \cdot x^3 \cdot \Delta x.$$

Práce, kterou by bylo nutno vykonat pro překonání deformačního odporu během růstu krystalu od okamžiku, když začal vznikat ($x = 0$) až do okamžiku, kdy jeho poloměr nabyl velikosti $x = r$, je

$$A = \int_{x=0}^r \Delta A = 4\pi k \int_{x=0}^r x^3 dx = \pi k r^4.$$

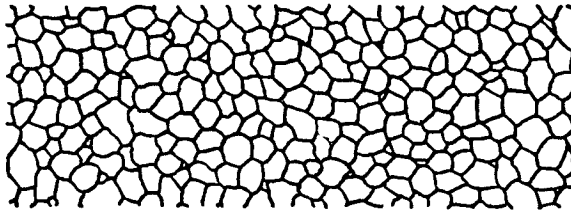
Tuto hodnotu je třeba přičíst ke dříve odvozenému výrazu

$$-\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V + 4\pi r^2 \gamma,$$

abychom dostali celkovou hodnotu energie ΔG , kterou je třeba dodat, aby v tavenině vznikl při teplotě pod bodem tuhnutí (kdy je termodynamický potenciál objemové jednotky pevné fáze o ΔG_V menší než termodynamický potenciál objemové jednotky kapalné fáze) kulový zárodek krystalické pevné látky o poloměru r , jestliže mezipovrchové napětí na rozhraní pevné látky a taveniny je γ a tavenina klade růstu zárodku deformační odpor, který je lineárně úměrný posunutí fázového rozhraní, přičemž koeficient této úměrnosti je k :

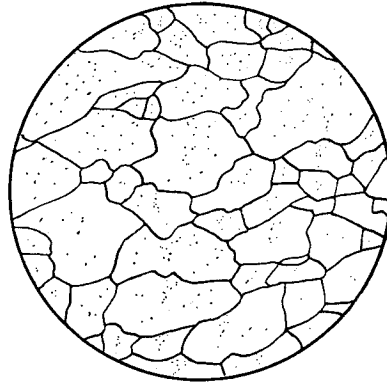
$$\Delta G(r) = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V + 4\pi r^2 \gamma + \pi k r^4.$$

Tento výraz představuje polynom čtvrtého stupně, který má jeden dvojný kořen v nule ($r_1 = r_2 = 0$) a dva další kořeny nenulové (r_3, r_4). Z grafu tohoto polynomu na obr. 2.61 je patrné, že všechny krystalky polykrystalické látky (pokud jim v tom nezabrání něco jiného) narostou do jedné a téže velikosti r_m , která je funkcí rozdílu ΔG_V termodynamického potenciálu objemové jednotky kapalné a pevné (krystalické) fáze, mezipovrchového napětí γ rozhraní mezi kapalnou a pevnou fází a tuhosti k charakterizující deformační odpor, který tavenina klade rostoucímu krystalu. Což vysvětluje, proč často bývají všechny krystalky daného polykrystalického agregátu (dané polykrystalické látky) přibližně stejně velké (obr. 2.62); pro srovnání uvádíme na obr. 2.63, jak vypadá nestejně zrnitá struktura polykrystalické látky, jejíž krystalky stejně velké nejsou.

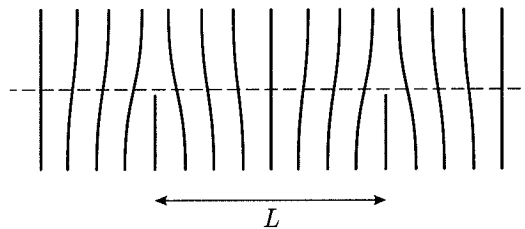


Obr. 2.62: Často bývají všechny krystalky polykrystalické látky zhruba stejně velké. U kovových (ale i jiných) materiálů je taková stejnoměrně zrnitá struktura žádoucí a (průměrná) velikost *zrna* (krystalku) se pak udává jako důležitá charakteristika tohoto materiálu.

K povrchové energii, kterou brání růstu krystalu jeho rozhraní s okolím, a která je úměrná druhé mocnině velikosti (lineárního rozměru) toho krystalu, se tedy řadí deformační odpor okolí, jenž je úměrný čtvrté mocnině velikosti krystalu. Čtvrté mocnině



Obr. 2.63: Nestejnoměrně zrnitá struktura polykrystalické látky



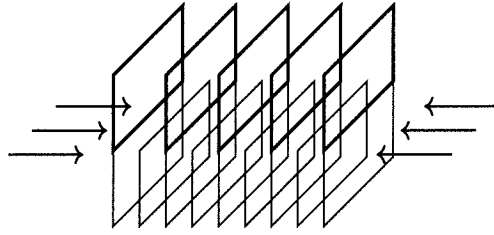
Obr. 2.64: Návaznost atomové struktury krystalu (dolní část obrázku) na jeho rozhraní s okolím (horní část obrázku) charakterisuje koherenční délka L . Čím větší je L , tím méně okolí krystalu jeho růstu brání.

velikosti krystalu je úměrný také odpor, jenž kladou jeho růstu parakrystalické distorze krystalu. To jsou strukturální poruchy, které se hromadí uvnitř rostoucího krystalu a zvyšují jeho energii (vnitřní odpor růstu krystalu) – viz Dodatek 3.A. A je ještě jeden činitel, který může ovlivňovat růst krystalu (více či méně mu bránit) a je úměrný čtvrté mocnině jeho velikosti, totiž charakter, zejména koherence rozhraní mezi krystalem a jeho okolním prostředím. Říkáme, že rozhraní je koherentní (Kapitoly 3 a 6), jestliže atomová struktura krystalu navazuje na atomovou strukturu matrix. V tom případě brání růstu krystalu více, než rozhraní nekoherentní (obr. 6.13). Během růstu krystalu, zejména je-li spojen se změnou prvkového složení, se koherence (koherenční délka L) (obr. 2.64) rozhraní může (leckdy i skokem) změnit a v návaznosti na to se pak mění i jeho odpor, který růstu krystalu klade.

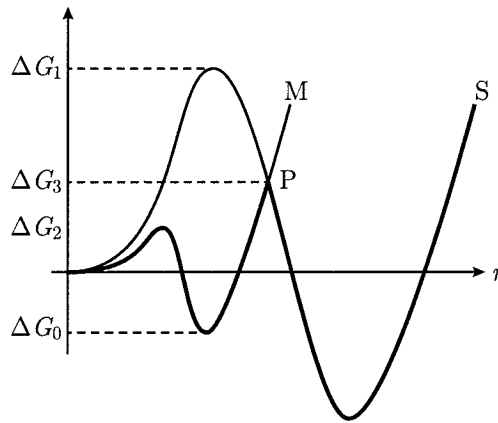
Odolnost polykrystalického materiálu vůči plastické deformaci i lomu je tím větší, čím jsou jeho krystalky drobnější (viz kapitolu 5). Čehož dosáhneme, když nukleační rychlost, kterou krystalky vznikají, je velká a tedy aktivační energie jejich nukleace ΔG_{\max} malá. A protože

$$\Delta G_{\max} \sim \gamma^3,$$

hodilo by se, aby mezipovrchové napětí γ mezi krystalem a matečnou tekutou fází bylo malé. Hodnotu γ však nelze přímo řídit, je to materiálová konstanta. Proto používáme heterogenní nukleaci: krystalky (tuhá fáze) se netvoří uvnitř homogenní kapalně fáze, nýbrž na jejím rozhraní s třetí, „cizí“ fází, např. na stěnách kokily. Přitom vznikají dvě nová rozhraní: mezi tekutou fází L a tuhým fází S (s rozhranovým napětím γ_{SL}) a mezi



Obr. 2.65: Podmínkou epitaxie je společná hodnota mezirovinné vzdálenosti rovinných osnov dotýkajících se krystalů, které pak vlastně „prorůstají“ skrze rozhraní a zprostředkují pevnou vazbu mezi oběma krystaly.



Obr. 2.66: Potenciálový profil trajektorie reakce v tuhé fázi (tučná čára), kterou vzniká nejdříve metastabilní meziprodukt (větev M) a z něho posléze rovnovážný produkt (větev S).

tuhou fází S a stěnou kokily B (s rozhranovým napětím γ_{SB}); a současně zaniká rozhraní mezi kapalnou fází L a stěnou kokily B (s rozhranovým napětím γ_{LB}). Je-li pak

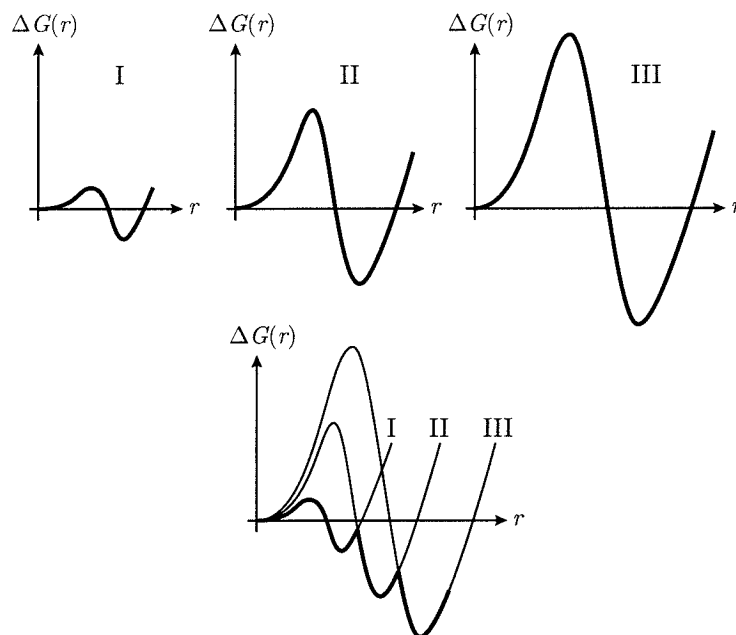
$$\gamma_{LB} \geq \gamma_{SL} + \gamma_{SB},$$

nespotřebuje se při tvorbě těchto tří rozhraní žádná energie a fázová přeměna (krystalizace) chladnoucí taveniny nastává ihned po dosažení teploty tuhnutí: aktivační energie nukleace

$$\Delta G_{\max} = 0$$

a vznikající polykrystalický agregát je jemnozrný. K heterogenní nukleaci může dojít také na částicích nějaké minoritní fáze, která při chladnutí taveniny krystalizuje dříve než majoritní produkt jejího tuhnutí. Tak při chladnutí roztaveného čediče vykryštalizuje nejdřív malé množství magnetitu Fe_3O_4 a ten pak slouží jako cizorodé (heterogenní) zárodky pro vznik augitu $(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Fe}, \text{Na})(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_3$ (který je hlavním produktem krystalizace roztaveného čediče) za teploty nižší, než je teplota, při které vykryštalovává magnetit.

Krystaly rostou nejen z taveniny, ale i z pevné fáze. Jestliže přitom dochází ke změně fázového složení, mluvíme o překryštalizaci (například rozpadem tuhého roztoku – viz Kapitola 6), která má velký význam při tepelném zpracování. K růstu (zvětšování, změně tvaru a orientace) krystalů v pevné fázi však může docházet aniž by se přitom měnilo



Obr. 2.67: Potenciálový profil trajektorie třístupňové reakce v tuhé fázi vedoucí k finálnímu produktu postupně přes dva metastabilní meziprodukty (tučná čára v dolní části obrázku). V horní části obrázku jsou znázorněny potenciálové profily trajektorie jednotlivých dílčích stupňů reakce (I, II, III).

fázové složení: v tom případě hovoříme o rekrystalizaci, což je proces, který hraje důležitou úlohu zejména při slinování materiálu (například v práškové metalurgii) nebo jeho tváření, plastické deformaci – viz Dodatek 5.D. Hnací silou rekrystalizace je energie strukturních defektů, hlavně dislokací, které jsou do materiálu vneseny plastickou deformací a jejichž vzájemnou interakcí dochází ke strukturalizaci a zjemnění polykrystalického agregátu. Nebo energie vnitřního povrchu klastického materiálu (prášku), jež slinováním hrubne. Hnací silou překrystalizace je pak rozdíl ΔG_V termodynamického potenciálu objemové jednotky výchozí fáze a produktu fázové transformace, která se překrystalizací uskutečňuje. Od čehož je samozřejmě nutné ještě odečíst energii $\gamma \cdot S$ mezifázového povrchu (kde S je jeho plošný obsah a γ mezivrchové napětí), jež transformací vzniká. Situace je tedy obdobná té, se kterou se setkáváme při krystalizaci z taveniny. S tím rozdílem, že prostředí, ve kterém krystal vzniká a roste, je též krystalické, tedy anisotropní. Energie rozhraní mezi rostoucím krystalem a matriční fází tudíž záleží na jejich vzájemné orientaci a to ovlivní texturu, tj. rozložení orientace, velikostí a tvaru krystalků vznikajícího polykrystalického agregátu. Hovoříme o epitaxii, čímž rozumíme to, že vzájemná orientace dvou krystalků, které sdílejí společné rozhraní, není náhodná. Příčinou epitaxie je snížení energie, ke kterému při spojení dvou krystalů dojde, jestliže nějaká rovinná osnova jednoho krystalu má stejnou mezirovinnou vzdálenost jako určitá rovinná osnova druhého krystalu a ty krystaly jsou orientovány tak, že ony rovinné osnovy, jež mají společnou hodnotu mezirovinné vzdálenosti, jsou rovnoběžné. Potom na sebe v rovině rozhraní navazují a činí spojení krystalů pevným (obr. 2.65). Pro roztržení takového epitaxiálního srůstu dvou krystalů musíme vykonat velkou práci.

Řečeno jinými slovy to znamená, že energie epitaxiálního rozhraní je malá. Proto jsou epitaxiální spojení upřednostňována a epitaxie jest jev velice rozšířený.

Je-li vznikající krystal produktem chemické reakce, může jeho nukleace a růst, zejména pokud jde o reakci v tuhé fázi, průběh této reakce (její kinetiku) výrazně ovlivnit. Jestliže např. vytvoření zárodku rovnovážné formy krystalu vyžaduje velkou aktivační energii ΔG_1 , může vzniknout nejdříve podél trajektorie M přechodný metastabilní reakční meziprodukt (obr. 2.66), k čemuž stačí menší aktivační energie $\Delta G_2 < \Delta G_1$. Teprve po delší době (nebo zvýšíme-li teplotu), protne (v bodě P) vzestupná větev potenciálového profilu M sestupnou větev profilu S a přechodná metastabilní forma reakčního produktu ztransformuje při aktivaci $\Delta G_3 - \Delta G_0$ ve formu rovnovážnou. Ten proces může být i několikastupňový (obr. 2.67).

Dodatek 2.C Příklady využití rentgenové difrakce

Analýza mechanických napětí

Napětí existující v tělesech během působení vnějších sil nebo jiných (nemechanických) příčin nazýváme vložena. Zbytková napětí jsou přítomna v tuhých tělesech, na něž nepůsobí žádné vnější síly ani momenty a v nichž nejsou žádné teplotní gradienty. V zásadě nejsou žádná reálná tuhá tělesa zcela bez zbytkových napětí; zpravidla se vyskytuje větší počet různých druhů zbytkové napjatosti zároveň. U polykrystalických látek je účelné rozlišovat zbytková napětí I., II. a III. druhu.

Napětí I. druhu jsou důsledkem inkompatibility deformací mezi makroskopickými částmi uvažovaného objektu. Předpokládáme je ve velkých oblastech přibližně homogenní, tj. konstantní co do směru i velikosti; zbytková napětí I. druhu, nazývaná také *makroskopická*, dosahují rovnováhy v celém objemu objektu. Pro technickou praxi jsou právě tato napětí nejdůležitější.

Zbytková napětí II. druhu (*mikroskopická*) definujeme analogicky. Rozdíl je pouze v tom, že objemy, v nichž uvažujeme napětí homogenní, jsou dány velikostí jednotlivých krystalků. Ve vícefázových soustavách mohou být krystalky různých fází napjaty opačně.

Zbytková napětí III. druhu — napěťová pole doprovázející mřížkové poruchy v reálných krystalech — jsou nehomogenní i v rozsahu několika meziatomových vzdáleností.

Stav zbytkové napjatosti je v každém bodě tělesa superpozicí zbytkových napětí I., II. a III. druhu. Z hlediska účinků na chování konstrukčních dílů při namáhání jsou zbytková napětí ekvivalentní napětím vložným. Různé mechanismy vzniku zbytkových napětí zahrnujeme do některé z těchto kategorií: procesy mechanické, tepelné, chemické a kombinované.

Mechanické procesy Povrchové opracování jako kuličkování, válečkování, leštění a další deformují povrch materiálu více než vnitřek. Tak např. v plasticky deformovaném (nataženém) povrchu je po odstranění vnější síly vyvolán stav zbytkové komprese. Vnitřek, ovlivněný opracováním mnohem méně (jeho deformace je převážně pouze elastická), bude naopak vystaven zbytkovým tahům.

Tepelné procesy Účinek teplotních gradientů může vyvolat napětí při kalení, odlévání, sváření, výrobě kompozitních materiálů aj. Tepelná napětí jsou doprovázena často také napětím transformačním vznikajícím jako důsledek fázových transformací.

Chemické procesy Příkladem chemických procesů, kterými se generují zbytková napětí, jsou oxidace, koroze nebo galvanické pokovování.

Kombinované procesy Tuto kategorii lze ilustrovat např. neideálními podmínkami broušení (tupý brusný kotouč, velký úběr, nevhodné chladící médium). Broušením jsou pak vyvolány nejen efekty mechanické, ale i výrazné tepelné. Výsledná povaha stavu zbytkové povrchové napjatosti záleží na tom, které z obou efektů dominují. Mechanické vedou obvykle k tlakům, tepelné k tahům.

Zbytková napětí mohou být jak užitečná, tak škodlivá. Z prospěšných to jsou např. napětí v předpjatém betonu a napětí vyvolaná některými typy povrchového opracování (kuličkování, balotínování), kdy se zvyšuje mez únavy. Nepříznivá zbytková napětí (zpravidla tahová) způsobují zborcení, trhliny, napětovou korozi, pokles meze únavy apod.

K nejrozšířenějším způsobům měření zbytkových napětí patří v současné době metody *mechanické* (založené na měření deformací doprovázejících porušení napěťové rovnováhy při odstranění části objemu zkoumaného vzorku), *optické* (fotoelasticimetrie), *magnetické* (využívající závislost mezi napětím a některými magnetickými charakteristikami materiálu), *ultrazvukové* (vycházející ze vztahu mezi napětím a rychlostí ultrazvukových vln), *difrakční* (rentgenografické a neutronografické).

Podstatou rentgenografické tenzometrické analýzy je přesné určení změn meziatomových vzdáleností a jejich *přepočet na napětí* pomocí vztahů teorie elasticity. (Je ovšem třeba, aby naměřené deformace byly vyvolány pouze napětím.)

Rentgenová tenzometrie má některé specifické rysy, kterými se odlišuje od jiných metod experimentální analýzy napětí:

- Možnost volby různých směrů měření deformace mezirovinných vzdáleností vzhledem k povrchové normále zkoumaného objektu připouští v mnoha případech stanovit napětí bez znalosti struktury nenapjatého materiálu. Metoda má pak nedestruktivní charakter.
- Pomocí vlnových délek rentgenového záření používaného ve strukturní rentgenografii jsou získány difrakční informace z relativně velmi tenké (10^{-3} – 10^{-2} mm) povrchové vrstvy.
- Selektivní povaha difrakce záření dává možnost stanovit napětí v jednotlivých složkách vícefázových soustav.
- Použijeme-li experimentální uspořádání s úzkým svazkem paprsků dopadajících na zkoumaný povrch materiálu (ozářená plocha může být i menší než 1 mm^2), lze proměřovat velmi nehomogenní napěťová pole.
- Protože se vzdálenost rovin v krystalické mřížce mění pouze elastickou deformací a nikoliv deformací skluzem, detekuje rentgenová tenzometrická metoda spolehlivě pouze změny mezirovinných vzdáleností odpovídající mechanickým napětím.
- Z povahy difrakčního experimentu ovšem vyplývá omezení tenzometrického výzkumu jen na krystalické (polykrystalické) materiály. Přesnost a spolehlivost tohoto způsobu analýzy napětí klesá s rostoucími rozměry krystalků a jejich přednostní orientací ve zkoumaném objektu.

Analýza mikronapětí, stanovení rozměrů krystalků (oblastí koherentního rozptylu)

Makroskopická napětí se projevují na difrakčních diagramech změnou polohy difrakčních linií, vznik mikroskopických napětí je doprovázen rozšířením linií. Rentgenograficky můžeme proto napětí I. a II. druhu navzájem separovat.

Difrakční metodou lze stanovit velikost krystalků o lineárních rozměrech $< 10^{-3}$ mm, $\cong 10^{-3}$ mm i $> 10^{-3}$ mm. Připomeňme, že krystalkem (zrnem, částicí) v difrakčním smyslu rozumíme monokrystalek, částice z hlediska metalografického zahrnuje naproti tomu obecně i agregát většího počtu různě orientovaných monokrystalků.

Fázová analýza

Difrakční spektrum (množina hodnot vzdáleností reflektujících atomových rovin a relativních intenzit odpovídajících difrakčních linií) je jednoznačnou charakteristikou daného materiálu. Neexistují dvě různé látky s identickými difrakčními diagramy a naopak, jsou-li dva diagramy identické, byly zhotoveny z téže látky. Máme-li směs různých fází, pak každá z nich dává nezávisle na ostatních svůj vlastní soubor mezirovinných vzdáleností a relativních intenzit. Vzájemná odlišnost (jedinečnost) struktur umožňuje identifikovat krystalické vzorky na základě difrakčních diagramů.

Rentgenová difrakční fázová analýza má dvě oblasti: kvalitativní a kvantitativní. Předmětem kvalitativní analýzy je určení fázového složení zkoumaného vzorku, tj. registrace a identifikace všech přítomných fází. Kvantitativní analýza poskytuje informace o objemovém podílu krystalků jednotlivých fází v celkovém ozářeném objemu vzorku.

K hlavním přednostem rentgenové difrakční fázové analýzy (např. ve srovnání s analýzou prvkového složení mokrou cestou) patří její nedestruktivní charakter, minimální množství materiálu potřebného na přípravu vzorků a rozlišitelnost polymorfních modifikací téže látky. Za nedostatek lze považovat omezení metody pouze na krystalické fáze.

Texturní analýza

Polykrystalické látky se zcela náhodnou orientací krystalků jsou v praxi spíše výjimkou. Zvláště u kompaktních materiálů bývá určitý krystalografický směr (nebo více směrů) v krystalcích uvažovaného objemu přednostně orientován vzhledem k vnějším geometrickým směrům vzorku (rovina a směr válcování, osa drátu apod.). Tyto přednostní orientace nazýváme texturami. U materiálů bez textury, jejichž krystalky mají náhodnou orientaci, se projevy anizotropie, charakteristické monokrystalům, ztrácejí. Při měření vlastností takových látek dostáváme v libovolném směru střední (statistické) hodnoty. Tato zdánlivá (statistická) izotropie se v texturovaných materiálech porušuje. Vznik textury je doprovázen závislostí mechanických i fyzikálních vlastností na směru; textury tedy vytvářejí přechodné stavy mezi látkou ideálně polykrystalickou a monokrystalem.

V některých případech může existence určité textury ovlivnit technologické charakteristiky nebo využitelnost kovu příznivě, jindy je naopak nutné texturu speciálním zpracováním odstranit.

Přednostní orientace krystalků vznikají u materiálů práškových i kompaktních. Textury v práškových vzorcích, závislejících především na tvaru krystalků, jsou nazývány tvarové. Při lisování prášku s částicemi destičkového tvaru budou zrna přednostně stáčena svými většími plochami rovnoběžně s povrchem vzorku. Podobně se natočí jehlicovitá zrna svou podélnou osou.

K nerovnoměrnému rozdělení orientací krystalků dochází již za jejich růstu, tj. během vylučování pevné fáze z taveniny, z přesyceného roztoku, elektrolyticky apod. Při krystalizaci taveniny hraje zvláštní roli směr odvodu tepla (gradient teploty), při elektrolyze zase směr elektrického proudu. Textury elektrolyticky nanášených vrstev jsou závislé na řadě faktorů, jako je podklad, jeho teplota, povaha elektrolytu, koncentrace kationtů, proudová hustota, způsob míchání elektrolytu; při napařování ovlivňuje texturu přítomnost plynů, užití napětí aj. Je-li podklad monokrystalický, mohou za určitých podmínek vzniknout textury, které svou strukturou navazují na strukturu podkladu. Příkladem růstových textur jsou i textury ve vrstvách vznikajících oxidací povrchu kovových materiálů. Pokud měla podložka texturu, může se její charakter zachovat i v oxidu.

Mechanickým zpracováním, zejména za studena, se orientace krystalků vznikající při jejich růstu změní a vzniká obecně nová, tzv. tvářecí (deformační) textura závislá na textuře růstové, typu tváření a druhu materiálu. U tvářecí textury souhlasí určité krystalografické směry v deformovaných zrnech se směry, v nichž byl materiál tvářen. Fyzikální příčinou vzniku deformačních textur je plastická anizotropie krystalků (anizotropie meze kluzu).

Tepelným zpracováním tvářeného kovu deformační textura zpravidla zcela nevymizí, ale bude se postupně měnit v texturu rekrystalizační, při níž rekrystalované krystalky zaujmají orientaci závislou na textuře tvářecí. Výsledná textura je dána obecně druhem materiálu a jeho *technologickou historií*.

Dodatek 2.D Rentgenová tomografie

Makroskopickou strukturu objektů lze zviditelnit dvěma principiálně odlišnými způsoby:

- *pasivním* – pomocí vlastního záření pozorovaného objektu,
- *aktivním* – ozářením objektu *externím světelným* zdrojem.

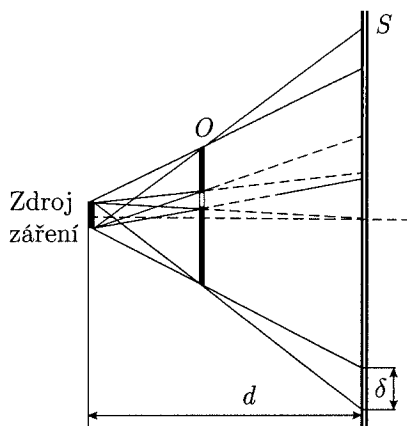
V oboru viditelného spektra připadá pasivní metoda v úvahu jen při pozorování svítících objektů jako je plamen, Slunce, hvězdy. Aktivní metoda je realizována *osvětlením* těles *zvnějšku*. *Introskopie* — prohlížení vnitřní struktury — je v tomto případě ovšem možná jen u objektů, které jsou v optickém oboru vlnových délek průzračné.

Jako primární záření se při zviditelňování vnitřní struktury používají akustické vlny, elektromagnetické vlny a korpuskulární záření. Akustické vlny ($10^4 \div 10^9$) Hz jsou vhodné k nedestruktivní kontrole objektů kovových i nekovových. Elektromagnetické vlny nízkých frekvencí ($<10^3$ Hz) a radiovlny ($10^4 \div 10^9$) Hz jsou užívány jen u dielektrických a polovodičových materiálů. Introskopie kovových výrobků se provádí pomocí *záření rentgenového* ($10^{16} \div 10^{19}$) Hz, *záření gama* ($10^{20} \div 10^{21}$) Hz nebo *záření korpuskulárních*. Objekty jsou zobrazovány *přímou vizualizací, holografii a tomografií*.

- *Metody přímé vizualizace* využívají registraci koherentního nebo nekoherentního záření získaného po interakci primárního záření s objektem (aktivní metody) nebo registraci vlastního záření objektu (pasivní metody). *Pasivními* metodami je registrováno vlastní záření objektu, např. elektromagnetické záření infračervených frekvencí. V některých případech se vlastní záření objektu budí tak, že na objekt působíme jinou fyzikální příčinou než zářením. Příkladem je *akustická emise* vznikající v pevných látkách působením vnější síly, *mechanoluminiscence* aj. *Aktivní metody* mohou mít buď uspořádání *transmisní*, kdy je registrováno záření prošlé

objektem, nebo *reflexní*, při němž detekujeme záření odražené nebo rozptýlené vnitřními nehomogenitami. Všechny aktivní metody přímé vizualizace mají stejný sled operací: ozáření objektu primárním zářením, příjem sekundárního (prošlého nebo odraženého) záření, transformace sekundárního záření na elektrický signál, přeměna signálu elektrického na optický.

- *Holografické metody.* Objekty lze zviditelnit pouze pomocí koherentních záření.
- *Tomografické metody.* Přímou vizualizací je zobrazeno rozložení určité fyzikální veličiny ve dvourozměrném řezu zkoumaného objektu.



Obr. 2.68: Reálná středová projekce. Na stínítku S umístěném ve vzdálenosti d od zdroje záření vzniká stínový obraz prozařovaného objektu O . Protože zdroj záření má konečné rozměry, jsou obrysy objektu O charakterizovány neostrostí δ .

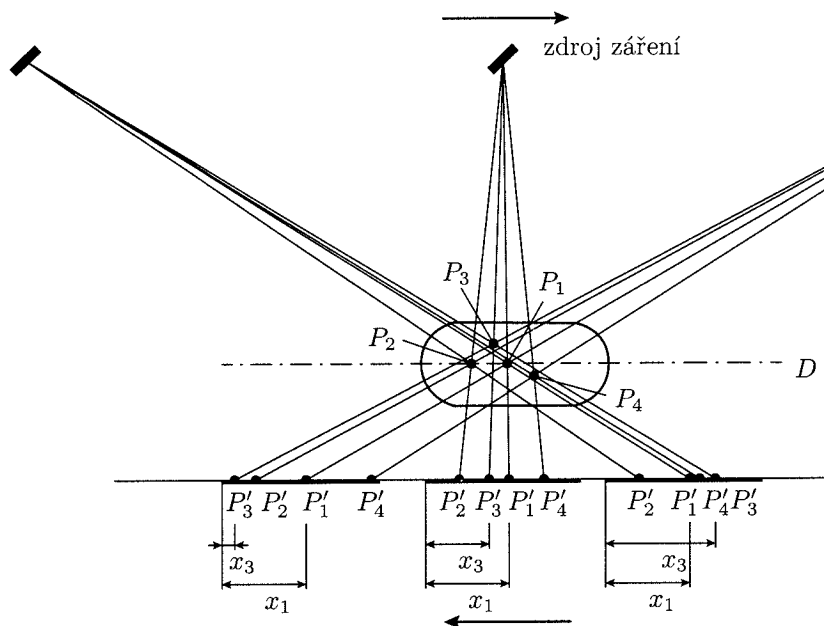
Podstatou rentgenové diagnostiky je interpretace stínového obrazu vznikajícího v důsledku odlišné schopnosti různých částí zkoumaného objektu, např. lidského těla, absorbovat rentgenové paprsky. Použijeme-li ke zviditelnění tohoto jevu fotografickou desku, vznikne na ní účinkem paprsků latentní obraz, který je po vyvolání tmavší v těch místech, kam dopadlo záření méně zeslabené. Tato metoda má však určité nedostatky:

Při velkém průměru zdroje záření (plošky anody, která emituje paprsky) je obraz neostrý (obr. 2.68). Rozostření se zmenší, když objekt umístíme co nejdále od zdroje a co nejbližší k fotografické desce. Současné rentgenky pro lékařskou diagnostiku jsou konstruovány tak, aby měly rozměry *optického ohniska* v rozmezí od $(0,3 \times 0,3)$ mm² do $(2,0 \times 2,0)$ mm². (Optické ohnisko je průmět zářící plošky povrchu do roviny kolmé k ose svazku paprsků šířících se z rentgenky k prozařovanému objektu.)

Princip centrální projekce dovoluje získat integrální stínový obraz celého prozařovaného objemu. Zobrazení *struktury* v určité hloubce pod povrchem umožnila teprve *lineární tomografie* založená na principu *rozostření* obrazu všech částí zkoumaného objektu ležících nad zvolenou vrstvou nebo pod ní. Ostře se zobrazí jen struktury obsažené v *rovině středu otáčení*, tj. v rovině obsahující při synchronizovaném protiběžném pohybu zdroje záření a kazety s filmem zdánlivý střed otáčení rentgenového svazku (obr. 2.69). Změnou polohy této roviny se může volit různá hloubka *ostře* vrstvy.

V první polovině šedesátých let začala být fotografická emulze nahrazována ionizačním detektorem. Na počátku vývoje počítačové tomografie (*Computerized Tomography, CT*) převládal názor, že medicína potřebuje znát prostorové zobrazení vyšetřovaného orgánu. Brzy se však pro diagnózu ukázal jako zcela postačující obraz dvojrozměrný.

První přístroje fungovaly ještě podobně jako staré tomografy, to znamená, že se rentgenka a detektor pohybovaly navzájem protiběžně. V roce 1976, pouhých pět let po



Obr. 2.69: Princip rentgenové tomografie. Pohybují-li se zdroj záření a kazeta s filmem navzájem protiběžně, zůstávají obrazy P'_1 a P'_2 struktur P_1 a P_2 ležících v rovině D zkoumaného objektu stále na stejných místech x_1 a x_2 filmu. Naproti tomu obrazy P'_3 a P'_4 struktur P_3 a P_4 (ležících mimo rovinu D) své polohy x_3 a x_4 na filmu nezachovávají, a jsou proto rozostřené.

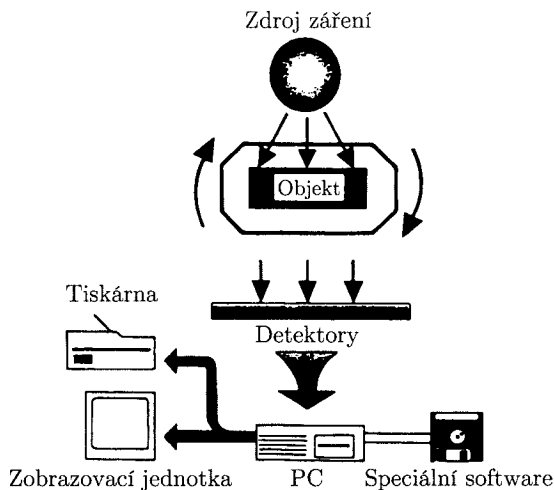
zhotovení prvního počítačového tomogramu lidského těla, se na trhu objevily i přístroje, v nichž rentgenka a detektory kolem pacienta rotovaly.

V nejobecnějším tvaru je cíl rentgenové počítačové tomografie formulován jako rekonstrukce trojrozměrného rozdělení absorpčního součinitele $\mu(x, y, z)$ použitého záření v objemu kontrolovaného objektu pomocí analýzy integrálních projekcí získaných prozařováním objektu v různých směrech. V lékařské praxi se změna směru šíření paprsků realizuje synchronizovaným pohybem zdroje záření a detektorů kolem stacionárního vzorku, u technických materiálů nebo strojních dílů rotuje vyšetřovaný předmět mezi zdrojem a detektory (2.66).

Zdroje paprsků (rentgenky nebo zářiče) i detektory jsou rozloženy v rovině zvoleného řezu ($z = \text{const}$) zkoumaným objektem, takže proces kontroly vede k rekonstrukci a studiu dvojrozměrných tomogramů. Absorpce prošlých paprsků je měřena v ohraničených objemech, které se svým tvarem blíží krychlím. Velikost jejich hran závisí na rozlišovací schopnosti použitého zařízení a může dosáhnout hodnot až $(10^1 \div 10^0)$ μm . V tomografické vrstvě odpovídá těmto elementům plocha označovaná *pixel* (obrazový prvek).

Příklady technických aplikací počítačové tomografie

- Kontrola kompozitních materiálů a vrstevnatých konstrukcí; metodou *CT* se dá stanovit rozdělení hustoty, vyšetřovat relativní obsah složek v různých oblastech řezu, provádět geometrická kontrola struktury vícerozměrného armování, zviditelnit technologické defekty v různých stádiích výroby, racionalizovat technologický



Obr. 2.70: Schéma sestavy počítačového tomografu pro diagnostiku technických materiálů

proces. V sendvičových systémech je možná nezávislá analýza prostorové struktury jednotlivých vrstev, lze ověřovat rovnoměrnost nanesení pojidla, tloušťku krycího povlaku aj.

- Tomografie odlitků; kontrola vnitřku lopatek plynových turbín, motorových dílů se složitou vnitřní prostorovou strukturou aj.
- Tomografie svarů na dálkových potrubích.
- Tomografie vysoce namáhaných *keramických dílů*; rozdělení hustoty materiálu v objemu součástek členitého tvaru (lokalizace vnitřních trhlin a dutin), identifikace malých odchylek geometrického tvaru.
- Tomografie uměleckých a archeologických předmětů.

Dodatek 2.E Elektronová a neutronová difrakce

Elektronografie

Pro zhotovení elektronogramů jsou užívány dvě metody – transmisní (na průchod) nebo odrazové (na odraz). Při transmisním uspořádání se vzorky nanášejí z roztoku nebo suspenze na velice tenkou ($\approx 10^{-6}$ mm) organickou nebo uhlíkovou podložku. Mohou to být jak agregáty krystalků s náhodnou i přednostní orientací, tak monokrystaly vzniklé při kondenzaci určité sloučeniny ve vakuu. Jiný způsob přípravy vzorků je založen na ztenčení vzorků postupným odleptáváním.

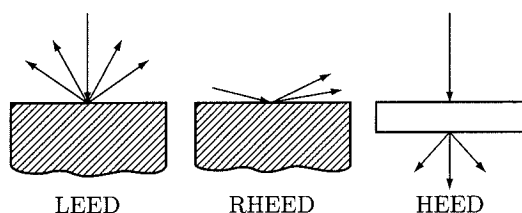
V uspořádání na odraz se používají masivní vzorky orientované tak, aby primární svazek elektronů dopadal na zkoumaný povrch pod velmi malým úhlem (prakticky paralelně s povrchem).

K difrakci dojde buď v nepatrné hloubce pod povrchem, nebo na jeho mikroskopických nerovnostech. Malá pronikavost elektronů, daná jejich nábojem a malou hmotností, je předpokladem k využití difrakce elektronů pro studium vlastností povrchů (vrstev

tloušťky $\approx 10^2$ nm). Zatímco elektronogram poskytuje informace jen o stavu nejhořejší povrchové vrstvy, pronikají rentgenové paprsky hlouběji a vrstvy tenčí než asi 10^2 nm již registrovány být nemohou.

I když lze elektronovou difraktografií principiálně řešit stejné úlohy jako pomocí rentgenové difrakční analýzy, vznikají při užití elektronů určitá omezení také proto, že jejich vlnová délka je daná urychlujícím napětím, a nemůže být tedy tak *dokonale* konstantní jako vlnové délky charakteristického rentgenového spektra. Dosažitelná přesnost stanovení meziovinové vzdálenosti je proto nižší než v rentgenografii; u transmisních diagramů činí asi 10^{-4} nm, u reflexních cca 10^{-3} nm. Přednost elektronografie, kterou je potřeba nepatrného množství látky pro analýzu, má nepříznivý důsledek v požadavku na mimořádnou čistotu povrchu zkoumaného objektu. I minimální znečištění se může projevit vlastním difrakčním diagramem

Závěrem se zmíníme krátce o využití difrakce elektronů nízkých energií. Protože na povrchu krystalu dochází k porušení spojitosti periodického potenciálu mřížky, může se rozložení *povrchových* atomů lišit od uspořádání uvnitř. Jinými slovy: struktura tenké povrchové vrstvy nemusí být totožná se strukturou zbývající části vzorku. Povrch krystalu hraje např. důležitou úlohu v takových procesech, jako je elektronová a iontová emise, absorpce, oxidace apod.; na povrchu mohou uspořádaně kondenzovat atomy plynů. Protože elektrony s energií ($10 \div 300$) eV mají schopnost pronikat do vzdálenosti několika atomových rovin, je difrakce pomalých elektronů efektivním prostředkem studia povrchů. Elasticky rozptýlené svazky tvořící difrakční obraz poskytují informaci o struktuře několika vrstev nejbližších k povrchu, v krajním případě o jednoatomové povrchové vrstvě.



Obr. 2.71: Schematické znázornění difrakčních metod pomalých a rychlých elektronů

Všechny uvedené elektronografické metody (obr. 2.71) se v poslední době označují zkratkami utvořenými z anglických názvů:

- *metoda LEED* (Low Energy Electron Diffraction) – rozptyl pomalých (nízkoenergetických) elektronů na povrchových vrstvách v uspořádání na odraz,
- *metoda RHEED* (Reflection High Energy Electron Diffraction) – rozptyl rychlých (vysokoenergetických) elektronů na povrchových vrstvách v uspořádání na odraz,
- *metoda HEED* (High Energy Electron Diffraction) – rozptyl rychlých (vysokoenergetických) elektronů při průchodu tenkými vrstvami (transmisní uspořádání).

Neutronografie

Základem specifických aplikací neutronového rozptylu jsou jeho odlišnosti od rozptylu elektronů nebo rentgenových kvant. Rentgenové záření se koherentně rozptyluje na vázaných elektronech atomu; jádro se pro svou velkou hmotnost rozptylu prakticky neúčastní. Při difrakci elektronových vln se na rozptylu podílejí kromě vázaných elektronů

i jádra; interferenční jev bude proto ve srovnání s rentgenovými paprsky intenzivnější. Neutrony jsou s výjimkou magnetických látek rozptylovány pouze na jádru; výsledná amplituda rozptýleného svazku je superpozicí dvou druhů jaderného rozptylu, potenciálního a rezonančního. Pro strukturní analýzu se dají vlastnosti rezonančního rozptylu využít k lokalizaci velmi lehkých atomů jako H, Li, Be, B, C, N v krystalech obsahujících atomy těžké a k rozlišení poloh atomů s blízkými protonovými čísly.

Zcela nezastupitelnou je neutronová difrakční analýza při studiu uspořádání magnetických momentů v pevných látkách (stanovení magnetické struktury). U paramagnetické látky způsobují náhodně orientované momenty difuzní pozadí, které se superponuje s ostrým difrakčním obrazem vyvolaným koherentním jaderným rozptylem. U feromagnetických látek nekoherentní rozptyl nenastává, protože momenty jejich atomů mají orientaci všude paralelní s magnetickou doménou. Jsou-li magnetické momenty dvojice sousedních atomů nebo iontů téhož prvku s nevykompenzovanými spiny elektronů antiparalelní (antiferomagnetický materiál), budou tyto atomy (ionty) rozptylovat neutrony s různými amplitudami, jako by se jednálo o různé chemické prvky a izotopy. Tak např. v MnO se strukturou typu NaCl jsou tři typy částic různé rozptylující neutrony: ionty O^{2-} a dva druhy iontů Mn^{2+} . Pod Curieho teplotou (120 K), tj. při uspořádaném rozložení iontů Mn s antiparalelními momenty, tvoří Mn^{2+} dvě vzájemně se prostupující podmřížky. Ionty se shodně orientovanými momenty obsahují uzlové body základní buňky typu NaCl o dvojnásobných lineárních rozměrech, než má buňka určená rentgenograficky. Na neutronogramu povede tato magnetická hyperstruktura ke vzniku antiferomagnetických hyperstrukturních linií, které ovšem nad Curieho bodem opět téměř zcela vymizí.

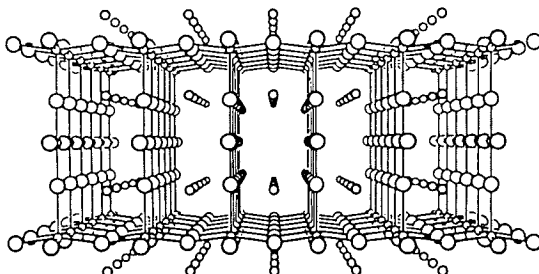
Významné uplatnění nachází neutronografie také při studiu textur. Vzhledem k nízké absorpci neutronů lze s monochromatickými svazky o velkém příčném průřezu ($\approx 10 \text{ cm}^2$) určovat průměrnou texturu velkého objemu vzorku nebo zkoumat hrubozrnné materiály.

Od roku 1981 je neutronová difraktometrie využívána také k tenzometrické analýze polykrystalických materiálů. Relativně široký svazek neutronů a značná pronikavost umožňují nedestruktivní výzkum velkých objemů vzorku ($\approx \text{cm}^3$). Tento fakt nelze ovšem při tenzometrické aplikaci neutronového rozptylu pokládat vždy za výhodu, neboť k řešení řady technických problémů jsou požadovány údaje o mřížkových deformacích (napětích) z objemů cca 10^1 mm^3 . Vymezení tvaru, velikosti a polohy analyzované části vzorku umožňují clony dopadajícího a difraktovaného svazku neutronů. Má-li vycloněný objem např. velikost $\approx 10^1 \text{ mm}^3$, dá se v ocelové součástce provádět napěťová analýza do vzdálenosti cca 15 mm pod povrch, u hliníkových slitin až do 50 mm.

3 Poruchy krystalové struktury

3.1 Příčiny vzniku

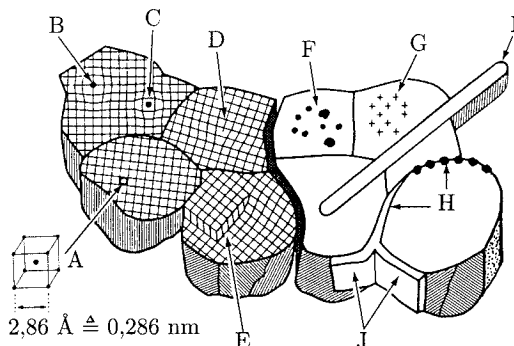
Objev rentgenové difrakce r. 1912 potvrdil předpoklad přírodovědců, že krystaly jsou tvořeny víceméně pravidelným (translačně symetrickým) uspořádáním atomů (obr. 3.1.). Brzy po roce 1912 se však ukázalo, že struktura reálných pevných látek má také mnoho nepravidelností. Už proto, že pevné látky jsou většinou polykrystalické, složené z mnoha (mono)krystalů.



Obr. 3.1: Ideální krystalová struktura

A každý z těchto krystalů má konečnou velikost, což je první a principiální omezení pravidelnosti rozložení jeho atomů v prostoru. Druhým, neméně závažným omezením pravidelnosti (regulárnosti) struktury reálných krystalů je skutečnost, že jejich atomy se neustále pohybují, kmitají kolem svých středních poloh. Mluvíme o teplotních kmitcích, jejichž amplituda i frekvence rostou s teplotou: za pokojové teploty se jedná o frekvenci 10^{13} s^{-1} a při bodu tání krystalu se amplituda teplotních kmitů jeho atomů rovná asi 15 % střední meziatomové vzdálenosti. Vedle těchto dynamických, rychle se měnících defektů (odchylek od) ideální krystalové struktury, nalézáme v pevných látkách mnoho strukturních defektů, které se mění s časem mnohem pomaleji, takže je chápeme jako statické. Takových odchylek je velké množství druhů. Tak třeba na místě atomu „A“ je atom „B“ (mluvíme o substitučním atomu) nebo tam atom prostě chybí a pak říkáme, že tam je vakance. Určitý atom může být vmezeřen do meziuzlové polohy jako atom intersticiální. V krystalu se mohou vyskytovat cizorodé částice, tzv. vměstky či precipitáty. Dané těleso (kus pevné látky) je zřídka monokrystal: většinou je tvořeno mnoha krystalky, které mají různou velikost, tvar, orientaci a často i složení (obr. 3.2). Vnitřní stavba reálné pevné látky může být výrazně ovlivněna její molekulární strukturou.

V lineárním polymeru (obr. 3.3) se molekuly snaží uspořádat tak, aby byly rovnoběžné a stejně od sebe vzdálené. Kde se jim to podaří, vznikne krystalická doména



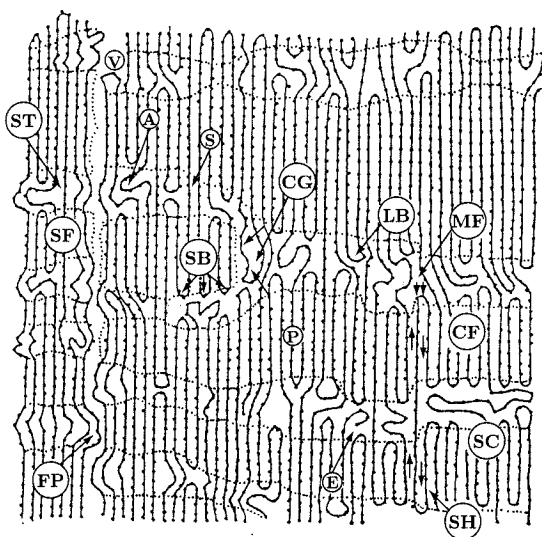
Obr. 3.2: Reálná struktura krystalické pevné látky. A – základní buňka ideální krystalové struktury, B – cizí substituční atom, C – cizí atom v intersticiální poloze, D – hranová dislokace, E – šroubová dislokace, F – nekoherentní precipitáty, G – koherentní precipitáty, H – mezikrystalický precipitát, I – cizorodý whisker (monokrystalické vlákno s vysokým poměrem délky k tloušťce), J – cizorodá fáze, vyloučená jako tenká vrstvička mezi krystaly matrice.

pravidelně uspořádaných atomů. Tam, kde se to nepodaří, je uspořádání atomů nepravidelné jako v kapalině nebo ve skle; takové oblasti lineárního polymeru označujeme jako amorfní, ne-krystalické. Pozoruhodné je, že jedna určitá makromolekula se může podílet na stavbě několika krystalických a několika amorfních domén.

Proč vůbec poruchy krystalové struktury existují? Co je vyvolává? Anebo, ptejme se obráceně: proč je uspořádání atomů v krystalech tak pravidelné, že se poruchám této pravidelnosti věnuje tolik pozornosti? Struktura krystalů je pravidelná proto, že „příroda je líná“, dává přednost stavům, které jsou energeticky co nejméně náročné. Když vzniká a roste krystal, není jeho struktura hned a všude pravidelná. Na různých místech krystalizační zóny vznikají různé atomové konfigurace. Energie různých konfigurací je různá. Krystal bude mít nejnižší energii, jestliže se prosadí (všeobecně ujmě) ta konfigurace, která má energii nejnižší. To znamená, že všude bude jedna a tatáž konfigurace, takže atomová struktura krystalu bude opravdu pravidelná. Odkud se pak ale berou poruchy krystalové struktury? Není snad princip nejmenší energie univerzálním přírodním zákonem? Je, ale ne jediným. Příroda je totiž nejen „líná“, ale také „nepořádná“. Vedle principu minimální energie (U) se v přírodě uplatňuje též princip maximální entropie (S), veličiny, která charakterizuje (a nabývá tím větší hodnoty, čím větší je) nepořádek („svoboda“, počet různých atomových konfigurací, kterými je možno daný stav systému realizovat). Platí tedy současně dva principy: minimální energie a maximální entropie. Zcela rovnocenné však tyto dva principy nejsou. Zatímco princip minimální energie se uplatňuje paušálně, váha, se kterou se uplatňuje princip maximální entropie, je tím větší, čím vyšší je teplota. Jinými slovy, přírodní procesy nesměřují k minimu energie U ani k maximu entropie S , ale k minimu termodynamického potenciálu F , kterému se říká volná energie čili Helmholtzova funkce

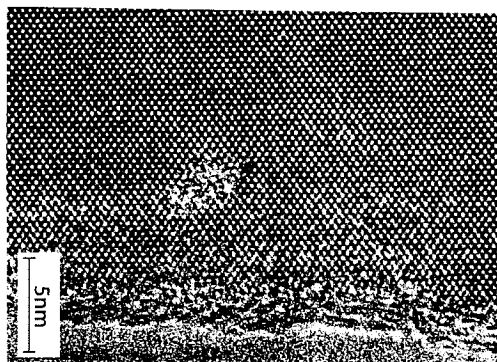
$$F = U - T \cdot S.$$

Kdyby struktura krystalu neměla žádné poruchy (odchylky od ideální pravidelnosti), bylo by sice U minimální, ale zároveň by bylo minimální i S . Má-li však krystal nějaké poruchy, jeho energie bude větší než minimální ($U > U_{\min}$), ale také entropie S bude větší než minimální a při vhodném kompromisu (poměru) mezi pořádkem a nepořádkem bude za dané teploty T volná energie F krystalu s poruchami menší než volná energie ideálního



Obr. 3.3: Struktura lineárního polymeru

bezporuchového krystalu. Defekty, odchylky od ideální krystalové struktury, jsou tedy legitimní. Při zvyšování teploty se zvětšuje váha entropického členu $T \cdot S$ ve výrazu pro volnou energii, a to tím více, čím více se struktura reálného krystalu bude lišit od ideální krystalové struktury – čím větší bude nepořádek struktury charakterizovaný hodnotou entropie S . Při dostatečně vysoké teplotě se posléze krystal roztaví a to, co jej vyznačuje oproti agregátnímu stavu kapalnému — totiž pravidelnost vnitřní struktury — zmizí.



Obr. 3.4: Snímek struktury monokrystalu Fe- α , pořízený elektronovým mikroskopem s vysokým rozlišením. Bílé tečky jsou atomy železa. V krystalu jsou pravidelně uspořádané až na malou enklávu, která vznikla ozářením železa deuteriem.

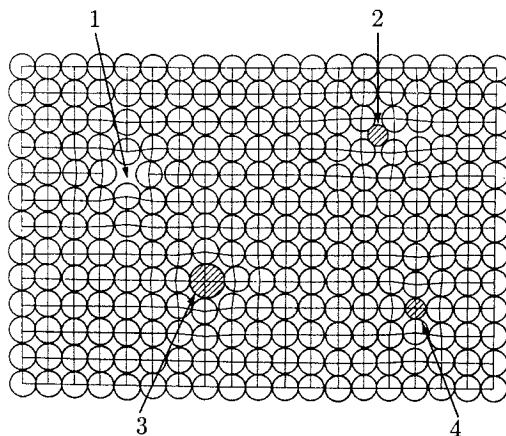
Strukturální defekty vznikají při krystalizaci, v důsledku deformací, fázových transformací, teplotních kmitů atomů nebo ozářením (obr. 3.4). Množství strukturálních defektů je v různých pevných látkách různé.

V některých látkách je strukturálních defektů málo; takovým látkám říkáme zpravidla monokrystal nebo látky krystalické v užším slova smyslu. Na druhé straně existují pevné látky, jejichž atomy jsou uspořádány velmi nepravidelně; těm říkáme skla nebo látky

amorfní, nekystalické. V přírodě ideální krystaly ani ideální „nekrytaly“ neexistují. Jak je to s ideálními krystaly, o tom jsme zde hovořili už dost. Pokud se týče nekystalických látek, látek amorfních, připomeneme si, že určitý pořádek v rozložení jejich atomů musí být již proto, že se jedná o látky v kondenzovaném agregátním stavu, tj. látky, jejichž atomy se vzájemně dotýkají (na rozdíl od látek plynných): v přeplněném autobusu není uspořádání (stojících) pasažérů příliš pravidelné, ale jistá pravidelnost jejich uspořádání vzniká právě tím, že jsou těsně směstnání. Říkáme, že pevné látky nejsou ani krystalické (v užším slova smyslu) ani (ideálně) amorfní, ale parakrystalické.

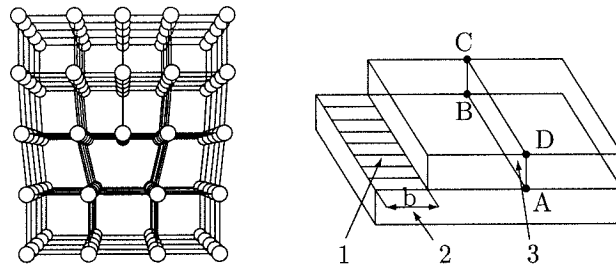
3.2 Klasifikace

Z geometrického hlediska rozdělujeme defekty ideální krystalové struktury na bodové, čárové, plošné a objemové. K bodovým poruchám počítáme například situaci, kdy na místě atomu, který tam do ideální krystalové struktury patří, je atom jiný, „cizí“, substituční. Nebo tam prostě není nic; v takovém případě mluvíme o vakanci. Bodovou poruchou je také atom uložený na místě, kam v ideální krystalové struktuře žádný atom nepatří; takovému atomu říkáme intersticiální: leží „mezi“ pravidelnými polohami atomů v ideálním krystalu (obr. 3.5). Atomy vymístěné, dislokované z pravidelných (regulárních) atomových poloh ideální krystalové struktury, tvoří někdy celou řádku, čáru; takové čárové poruchy nazýváme dislokace. Na obr. 3.6 je znázorněna tzv. hranová dislokace.



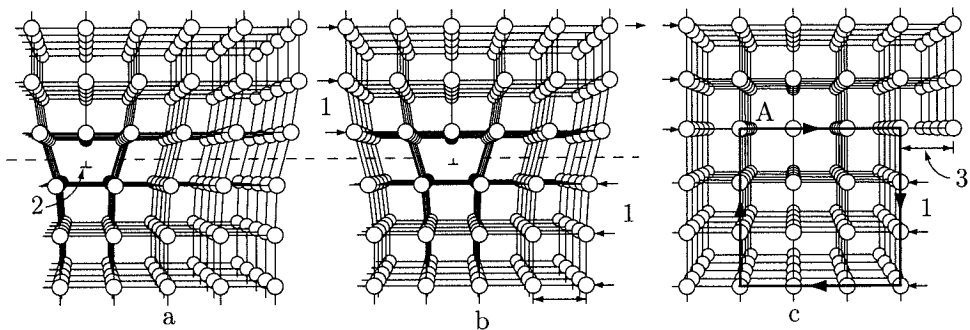
Obr. 3.5: Bodové poruchy ideální krystalové struktury: 1 – vakance, 2 – intersticiální atom, 3 a 4 – substituční atomy

V hranové dislokaci jsou atomy, posunuté (vysunuté) z pravidelných poloh, seskupeny podél přímky (dislokační čáry), která je kolmá ke směru vysunutí. Velikost a směr tohoto vysunutí (skluzu) popisuje tzv. Burgersův vektor (na obr. 3.6 je označen písmenem „b“). Rovinu, v níž se skluz (vysunutí) atomů děje, nazýváme skluzová rovina. Tato rovina je určena dislokační čarou a Burgersovým vektorem. Postupnými posuvy (pokluzu) dislokací se realizuje plastická deformace tvárných látek (kovů, plastů) – viz obr. 3.7. Ve šroubové dislokaci (obr. 3.8. a 3.9) jsou atomy, vysunuté z regulárních poloh, uskupeny podél dislokační čáry AD, která je rovnoběžná s Burgersovým vektorem b . Skluz se proto může dít v libovolné rovině, obsahující dislokační čáru AD. Šroubové dislokace mají tedy lepší manévrovací schopnosti a jsou více reaktivní než dislokace hranové. Reaktivitou zde



Obr. 3.6: Hranová dislokace; 1 – rovina skluzu, 2 – Burgersův vektor, 3 – dislokační čára

rozumíme interakci dislokací mezi sebou – a na ní mají šroubové dislokace významný podíl. Touto interakcí dochází ke vzniku složitých strukturních defektů, které jsou málo pohyblivé a plastickou deformaci blokují. Tím se materiál zpevňuje.

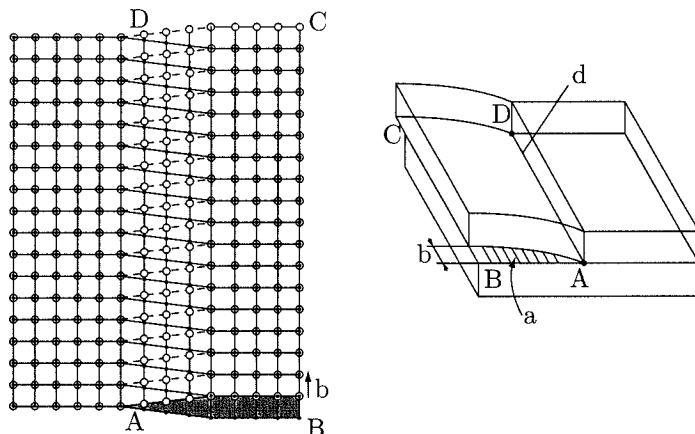


Obr. 3.7: Poruchy krystalové struktury nejsou jenom jakési statické konfigurace. Za dynamikou strukturních poruch se skrývá podstata (mechanismus) celé řady jevů, s nimiž se u pevných látek setkáváme, a které určují jejich důležité užitné i technologické vlastnosti. Tak například postupným skluzem dislokací se uskutečňuje deformace tvárných krystalických látek; 1 – síla; 2 – dislokační čára; 3 – elementární skluzový stupínek.

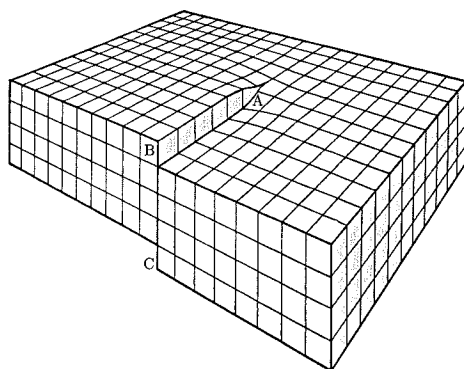
Interakcí mezi dislokacemi a strukturalizací jejich distribuce dochází též k únavě materiálu, která je příčinou 95 % všech poruch strojních dílů a konstrukcí. V kovových pevných látkách vzniká vazba mezi atomy „kolektivizací“ elektronů. Atomy odevzdávají své valenční elektrony do společného sdílení a stanou se kladnými ionty, pohříženými do nestrukturovaného mraku (záporně nabitých) elektronů.

Mezi ionty neexistují žádné lokalizované vazebné elektronové můstky, a proto je vzájemná interakce iontů sféricky souměrná. Ionty se chovají jako těsně směstnané koule. Tyto koule tvoří šestičetné rovinné konfigurace, jejichž vrstvením pak vzniká prostorová struktura kovového krystalu (obr. 3.10).

Základním architektonickým motivem takovéto principiálně všesměrné trojrozměrné struktury je tedy kupodivu vrstva, plošný element. Což je předpokladem pro existenci plošných defektů ideální krystalové struktury. Jsou-li atomy jedné takové těsně zaplněné roviny umístěny v polohách A a atomy druhé na ní ležící vrstvy v polohách B, pak atomy třetí vrstvy mohou být umístěny buď v poloze A nebo C (obr. 3.11). V ideálním krystalu je pořadí vrstev pravidelné, např. ABCABCABC nebo ABABAB. O vrstevné vadě (chybě) mluvíme, jestliže je v reálném krystalu pravidelný sled vrstev narušen



Obr. 3.8: Šroubová dislokace; a – rovina skluzu, b – Burgersův vektor, d – dislokační čára AD

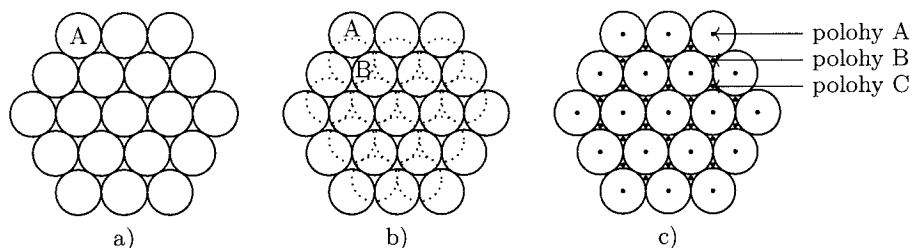


Obr. 3.9: Prostorové znázornění rozložení atomů kolem šroubové dislokace

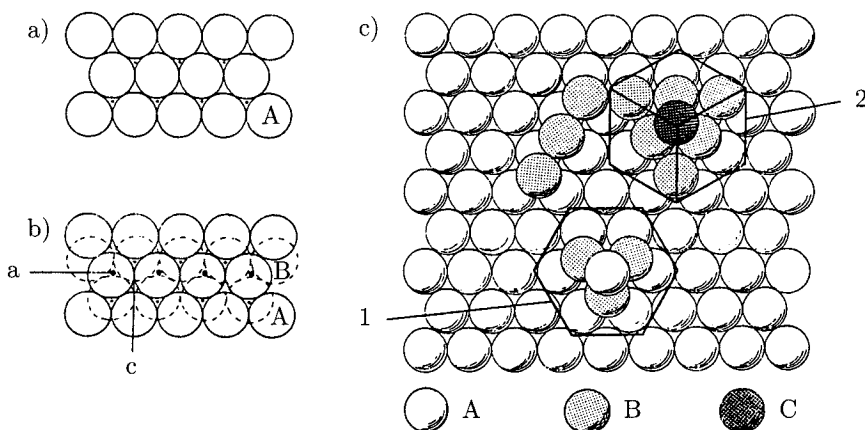
(např. ABCABCABABCABC). Vrstevná vada je plošným defektem ideální krystalové struktury.

Plošnými poruchami jsou též hranice mezi dvojčaty, přesně řečeno mezi jednotlivými monokrystaly zdvojitěle pevné látky. O pevné látce říkáme, že je zdvojitěle, jestliže je složena ze dvou druhů krystalů (dvojčat), jež mají tutéž strukturu, ale jsou různě orientované, přičemž mezi jejich orientacemi je zákonitý krystalografický vztah. Totiž, jedno dvojčete jest zrcadlovým obrazem druhého dvojčete v určité krystalografické rovině (rovině dvojčatění) nebo vznikne z druhého dvojčete otočením kolem určité krystalografické osy (osy dvojčatění) či inverzí vzhledem k určitému bodu.

Jsou rozlišována reflexní dvojčata (obr. 3.12), osová dvojčata či dvojčata inverzní. Plošná porucha může také vzniknout jakousi kondenzací hranových dislokací, tedy lineárních poruch, podle obr. 3.13. Každá hranová dislokace představuje vlastně jednu polorovinu atomů navíc, která „rozštípne“ přilehlé atomové roviny jako klín a tím v okolí dislokační čáry zvýší energii krystalu o jistou hodnotu ΔE (neboť nejnižší energii má ideální krystalová struktura). Budou-li v krystalu dvě, tři nebo čtyři hranové dislokace, a to dost daleko od sebe, abychom jejich interakci mohli zanedbat, zvýší energii krystalu o $2\Delta E$, $3\Delta E$ nebo o $4\Delta E$.



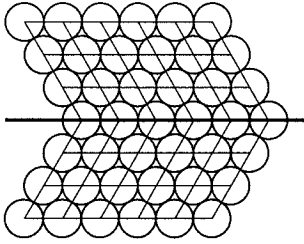
Obr. 3.10: Uspořádání atomů v rovině s nejtěsnějším směstnáním (a), umístění dvou těsně zaplněných rovin (b), vrstvení rovin (c)



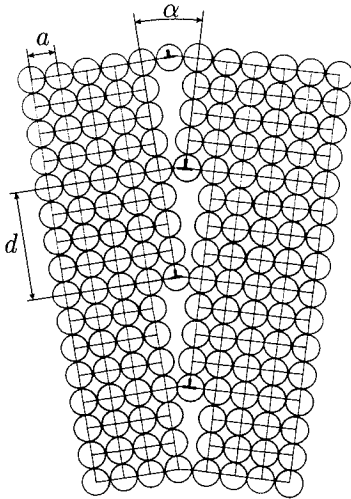
Obr. 3.11: Vrstvení tří těsně směstnaných rovin ABA (1) nebo ABC (2)

Budou-li však blízko sebe, uspořádány tak, jak je to znázorněno na obr. 3.13, potom každá z nich částečně rozevře přilehlé atomové roviny také pro nejbližší sousední dislokaci a tím zmenší práci, již je třeba pro vytvoření této poruchy ideální krystalové struktury vykonat. Taktó uspořádané čtyři dislokace zvýší energii krystalu o méně než $4\Delta E$. Vzniklá energetická úspora je pak hnací silou pro řečenou strukturalizaci pole dislokací a vznik plošné poruchy ideální krystalové struktury podle obr. 3.13. Nesmíme také zapomenout na plošné poruchy ideální krystalové struktury, které vznikají jako rozhraní mezi jednotlivými krystalky polykrystalické pevné látky například při jejím tuhnutí z taveniny (obr. 3.14). Plošné defekty definují vnitřní rozhraní, která člení krystal na části, jež jsou ve své pospolitosti odolnější než nestrukturovaný celek. Asi tak, jako je lano pevnější než tyč téhož celkového průřezu.

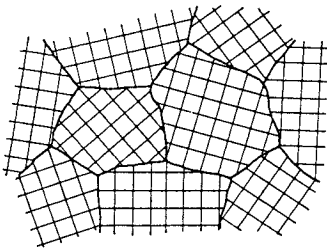
Plošné poruchy ideální krystalové struktury totiž brání porušení tvaru i celistvosti bloků, na které je krystal plošnými defekty rozdělen, neboť atomy na rozhraní mají v důsledku své asymetrické polohy větší energii než atomy uvnitř bloků. A odtud tendence plošný obsah rozhraní minimalizovat. Což je příčinou toho, že vnitřní rozhraní se chová jako napnutá pružná blána, která vyhlazuje lokální zvlnění a zaceluje své trhliny. V tomto smyslu mají plošné poruchy ideální krystalové struktury zcela zásadní vliv na mechanické vlastnosti pevné látky. K objemovým poruchám ideální krystalové struktury počítáme teplotní kmity atomů a druhotné fáze: například intermetalika ve slitinách neželezných kovů nebo třeba karbidy, nitridy či oxidy železa (a jeho přísady) v oceli. Inkluze



Obr. 3.12: Rovina dvojčatění je plošnou poruchou ideální krystalové struktury



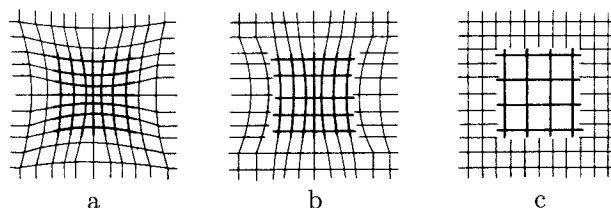
Obr. 3.13: Plošná porucha ideální krystalové struktury vzniklá seřazením hranových dislokací „nad sebou“



Obr. 3.14: Rozhraní mezi jednotlivými krystalky polykrystalické pevné látky představuje plošnou poruchu pravidelného uspořádání atomů v té abstraktní konstrukci, kterou tradičně označujeme jako „ideální krystalová struktura“.

sekundárních (cizorodých) fází činí z výchozí pevné látky heterogenní kompozit, jenž ji svými užitnými vlastnostmi leckdy mnohonásobně předčí. Hodně přitom záleží na návaznosti (koherenci) atomové struktury matrice a sekundárních fází (obr. 3.15).

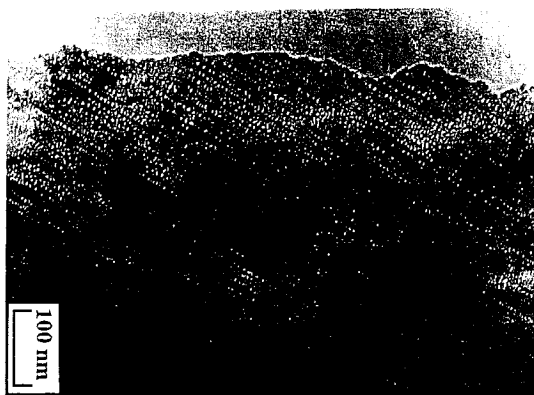
Defekty ideální krystalové struktury pevné látky spolu interagují, což její vlastnosti výrazně ovlivňuje. Někdy přitom vznikají aglomeráty strukturních defektů s pozoruhodně pravidelnou konfigurací. Vypadá to kuriózně, když se poruchy, tedy nepravidelnosti uspořádání atomů v myšlené ideální krystalové struktuře pravidelně uspořádávají. O jednom takovém případě jsme se již zmiňovali v souvislosti s plošnými poruchami, kterým dává vzniknout pravidelné uspořádání hranových dislokací (obr. 3.13). Jiným příkladem je uspořádání vakancí, vzniklých v materiálu následkem ozáření, do pravidelných formací (obr. 3.16). Příčinou uspořádávání strukturních defektů, jeho hnací silou, je snížení energie. Jsou-li defekty daleko od sebe, takže se neovlivňují, je jejich účinek na energii U daného krystalu aditivní: zvýšení energie je (lineárně) úměrné počtu defektů. Jsou-li však defekty blízko sebe, je nárůst energie krystalu s počtem defektů



Obr. 3.15: Sekundární fáze v matici představuje objemovou poruchu ideální krystalové struktury matrice. Se strukturou matrice může být koherentní (a), částečně koherentní (b) nebo nekoherentní (c).

mnohem pomalejší. Tak třeba vakance vyvolá ve svém okolí tahové napětí, které umístění další vakance usnadní (učiní je méně energeticky náročné). Při pravidelném uspořádání vakancí, jaké ilustruje obr. 3.16, je snížení přírůstku energie krystalu na jednu vakanci ještě výraznější. Avšak to, že vakance přitom musí vytvářet kompaktní uspořádané formace, snižuje entropii krystalu S . Co je pro přírodu výhodné energeticky, je pro ni současně entropicky nevýhodné. Takže nakonec dochází ke kompromisu vyjádřeného požadavkem minima volné energie

$$F = U - T \cdot S.$$



Obr. 3.16: Pravidelné uspořádání vakancí v korundu ozářeném neutrony

Čím vyšší je teplota T , tím významnější se stává entropický člen $T \cdot S$ a tím méně je uspořádání vakancí pravidelné. Proto budou vakance dobře uspořádané jen za nízkých teplot. Důsledkem pravidelného rozložení defektů krystalové struktury pevných látek je zvýšení jejich difuzivity. Podél řetízků vakancí (obr. 3.16) nebo dislokačními stěnami (obr. 3.13) probíhá totiž difuze (translační pohyb atomů v krystalu) mnohem (o několik dekadických řádů) rychleji než neporušeným krystalem. To má velký inženýrský význam, neboť většina procesů (a s nimi souvisejících strukturních změn) v pevných látkách se děje právě difuzí. Difuze se pak, jako každý přírodní proces, zrychluje s teplotou. Čím nižší je teplota, tím pomalejší je difuze a tím pomaleji materiál stárne, degraduje (tím delší je životnost dílu z toho materiálu vyrobeného). Jestliže však pravidelné uspořádání strukturních defektů difuzi při relativně nízkých, tj. pokojových teplotách (které jsou

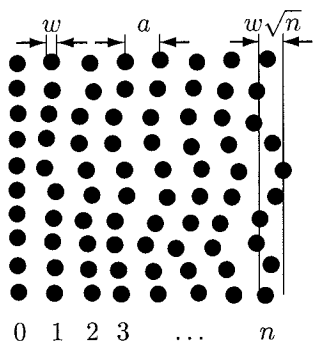
nutným předpokladem pro to, aby k uspořádání mohlo dojít) velice urychlí, závažným způsobem to může ohrozit bezpečnost provozu zařízení vyrobeného z uvažované pevné látky.

Pozoruhodná je citlivost vlastností pevných látek na poruchy ideální krystalové struktury. Tak třeba běžná, průměrná koncentrace dislokací v kovových materiálech je 10^{14} na metr čtverečný, tj. jedna dislokace připadá na 10^6 atomů; velikost atomu je 10^{-10} m, takže na jednom metru čtverečním je $10^{10} \cdot 10^{10} = 10^{20}$ atomů. A při této nízké koncentraci ovlivňují dislokace mechanické vlastnosti kovů zásadním způsobem.

Dodatek 3.A Parakrystaly

Nepřavidelnost vnitřní struktury pevných látek (odchylnost od dokonalé ideální struktury krystalů) má často původ již při jejich vzniku. Ať už krystaly rostou z fáze kapalné (z taveniny, z roztoku), plynné (techniky fyzikální či chemické depozice PVD a CVD) nebo pevné (slinování, rekrystalizace, překrystalizace, rozpad či uspořádávání tuhých roztoků, martenzitická transformace), většinou je rychlost těchto procesů tak velká, že „nově přirůstající“ atomy nemají dost času zaujmout pravidelné (energeticky nejvýhodnější) polohy, odpovídající ideální krystalové struktuře. Není náhodou, že nejkrásnější, nejpravidelněji vyrostlé krystaly jsou ty, které nalézáme v přírodě jako minerály (například v pegmatitech), kde rostly velmi pomalu (a tudíž velmi dlouho, desítky a stovky milionů let). Tak pomalé procesy si v technice nemůžeme dovolit vzhledem k tomu, jak krátká je doba života člověka. Je třeba si uvědomit, že v jednom dekagramu železa je asi 10^{23} atomů. Kolik asi atomů z taveniny se musí „rychle zorientovat“ a „hladce přistát“ v krystalu (dendritu), který roste v technických podmínkách při tuhnutí ocelového ingotu, za 1 sekundu? Jsou to obrovská čísla a není divu, že struktura, která přitom vzniká, není úplně bezchybná. Občas a na některém místě se „nově přistupující“ atom do rostoucího krystalu uchytl nepřesně a zůstane v této chybné poloze, přesto, že není energeticky nejvýhodnější, neboť po zachycení do struktury pevné fáze se pohyblivost tohoto atomu značně sníží (zpravidla o několik dekadických řádů). V nové, i když energeticky neoptimální poloze je atom držen silami, které sice nejsou tak velké, jako kdyby to byla optimální poloha, ale přece dost velké na to, aby tam atom dostatečně pevně „držel“. Měl-li by se z této polohy dostat do ideální polohy, kde by jeho energie byla nižší, musí se nejdříve jeho energie zvýšit, a to je to, co mu brání se z neideální polohy rychle dostat. Ale brzo je tento atom „přikryt“ dalšími atomy, které přecházejí z kapalné do tuhé fáze, a to učiní zakotvení onoho atomu na „nesprávném místě“ ještě pevnější. Další vrstvy atomů, které tento atom překryjí, již budou nad místem „špatně pohřbeného“ atomu vymístěné ze správné polohy a defekt se bude kopírovat dál. Časem se špatně zabuduje nějaký další atom jinde a od toho místa se bude v rostoucím krystalu kopírovat i tato špatná poloha atd.

Odchytky od správného uložení atomu se při růstu krystalu hromadí (obr. 3.17) a molární energie krystalu roste (v krystalu se při jeho růstu hromadí mikroskopická napětí), až to zastaví další růst krystalu. Dokonalý krystal by rostl dále proto, že jeho (termodynamický) potenciál je nižší než potenciál taveniny, ze které roste. Krystal, v němž se růstem nahromadily defekty, však posléze bude mít molární energii vyšší než tavenina, a jeho růst se v důsledku toho zastaví. Přispěje k tomu také zvětšení měrného povrchu rostoucího krystalu, který bude hromadící se distorzí čím dál tím větší. Směrodatná odchylka atomů od regulární polohy w , vzniklá nesprávným umístěním atomů v dané vrstvě, naroste po uložení n vrstev na hodnotu $w\sqrt{n}$. Měření ukazují, že růst krystalu se



Obr. 3.17: Chyby v periodickém uložení atomů, které vzniknou při růstu krystalu (parakrystalické distorze), se hromadí a posléze další růst krystalu zastaví.

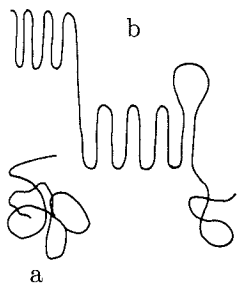
při hromadění těchto defektů zastavuje v okamžiku, kdy relativní směrodatná odchylka od ideální polohy (variační koeficient) $\frac{w\sqrt{n}}{a}$ (a je vzdálenost mezi ukládanými rovinami) nabude hodnoty $\alpha^* = (15 \pm 5) \%$ (Hosemannův zákon α^*). To je největší nepořádek (odchylka od ideálního pořádku), jenž ještě krystal ve své struktuře „strpí“.

Jako ilustraci Hosemannova zákona α^* můžeme uvést řadu jevů. Tak například maximální výchylky teplotních kmitů atomů z jejich rovnovážné polohy (při teplotách těsně pod bodem tání) jsou kolem 15 %. Dva kovy se slévají, jestliže se velikosti jejich atomů neliší o více než 15 % (Hume–Rothery). Maximální relaxace atomů z jejich rovnovážných poloh na povrchu krystalu je 15 %. Hranice dvou přilehlých krystalků nelze od sebe odklonit o víc než o 5° ($\approx \arctg 0,15$), jinak dojde k jejich odštěpení, krystal se rozlomí (Friedel). Horní mez (85 % kvantil) epitaxiálního nesouladu (krystalových srostlic) je opět asi 15 %. To, že při růstu krystalů vznikají defekty, které se postupně hromadí, což posléze vede ke ztrátě strukturní koherence, se dá dobře využít v materiálovém inženýrství. Tak třeba při syntéze čpavku se jako katalyzátor používá magnetit (spinel) Fe_3O_4 . V důsledku zvýšené teploty, při níž syntéza probíhá, dochází však k sekundární rekrystalizaci (Ostwaldově stárnutí) katalyzátoru. Jeho zrna hrubnou, specifický (aktivní) povrch se zmenšuje a účinnost katalyzátoru rychle klesá. Malý, asi 3% přírůstek Al_2O_3 vede ke vzniku tuhého roztoku – směsného spinelu $(\text{Al}, \text{Fe})_3\text{O}_4$. A protože atomy hliníku mají poloměr větší (0,143 nm) než atomy železa (0,124 nm), zanese hliník do struktury spinelu tlaková napětí, jež se při růstu krystalků během rekrystalizace kumulují a posléze další růst zastaví. Katalyzátor tedy příliš nezhrubne, zachová si dost velký aktivní povrch a jeho životnost se zvětší 3krát v porovnání s čistým magnetitem. To je typický příklad inženýrství strukturních poruch.

Dodatek 3.B Makromolekulární látky

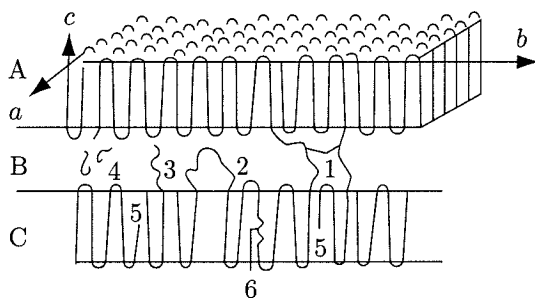
Molekuly pevné látky se obtížně uspořádávají, jsou-li dlouhé. To je případ průmyslově vyráběných lineárních organických makromolekulárních látek (polymerů), jejichž molekuly jsou složeny řádově z tisíců základních konstitučních jednotek. Makromolekula o délce několika mikrometrů se spontánně uspořádává, aby snížila svou energii U vlivem přitažlivé síly působící mezi atomy sousedících záhybů. Přitom se ale také snižuje konformační entropie makromolekuly S , což jejímu dokonalému uspořádání brání. Rozhodující termodynamické kritérium minima Helmholtzovy funkce (volné energie) $F = U - T \cdot S$ posléze nastolí kompromisní konfiguraci, tvořenou několika pravidelnými, poskládanými segmenty, které jsou odděleny úseky, jež jakoukoli pravidelnost postrádají

(obr. 3.18). Každá makromolekula je ve vnitřním prostředí polymeru obklopena dalšími makromolekulami, které se samy též poskládávají, ale přitom také vzájemně ovlivňují.



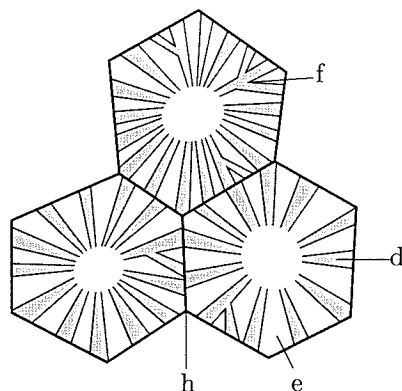
Obr. 3.18: Makromolekula nepravidelně konfigurovaná (a). Makromolekula obsahující několik pravidelně poskládaných segmentů (b).

Těmito mnoha interakcemi (interakcí dílčích segmentů makromolekuly mezi sebou a interakcí každé makromolekuly se všemi ostatními makromolekulami) se vyčleňují víceméně dobře uspořádané elementární stavební bloky struktury lineárních polymerů, tzv. lamely. Lamely jsou tenké destičky o rozměrech (délce i šířce) několika mikrometrů a tloušťce 10 až 20 nm. Jsou propojené makromolekulami, které přecházejí z jedné lamely do druhé a v mezilamelárním prostoru jsou rozloženy bez jakéhokoli řádu (obr. 3.19). Poměr objemů, které zaujímají lamely a mezilamelární prostory, charakterizuje rovnováhu mezi pořádkem a nepořádkem ve struktuře lineárních polymerů: čím menší je tento poměr, tím větší jsou poruchy ideální krystalové struktury, která koncepčně zůstala (více nebo méně dokonale) zakonzervována v „krystalických“ lamelách.



Obr. 3.19: V lineárních polymerech jsou makromolekuly rozloženy tak, že vytvářejí oblasti dvou typů, které se velmi liší svou uspořádaností: více (A) resp. méně (C) pravidelně uspořádané „krystalické“ lamely a „amorfní“ mezilamelární prostory (B), v nichž jsou molekuly (a atomy) uspořádány velice nepravidelně.

Ve skutečnosti, při tuhnutí polymerů z tavenin nebo srážení z koncentrovaných roztoků je tomu ovšem naopak: východiskem je chaotická distribuce makromolekul, ve které se (náhodně!) formují zárodky lamel, jež jsou energeticky výhodné, neboť mají víceméně pravidelnou vnitřní strukturu. Z těchto zárodků pak lamely rostou radiálně jako kulovité útvary, tzv. sférolity, které po vzájemném dotyku vytvářejí mnohostěnnou (polyedrickou) nadstrukturu, připomínající zrna polykrystalických látek (obr. 3.20). Avšak na rozdíl od zrn polykrystalických látek, což jsou (reálné) krystalky, tedy homogenní tělesa s víceméně pravidelným uspořádáním atomů, mají sférolity duplexní strukturu, tvořenou jednak lamelami s pravidelným vnitřním uspořádáním a jednak mezilamelárními prostory, jejichž vnitřní uspořádání je zcela nepravidelné.



Obr. 3.20: Schéma sférolitické struktury lineárních polymerů; d = radiální lamela; e = mezi-lamelární amorfni oblast; f = větvení lamel; h = rozhraní sférolitů

Dodatek 3.C Vliv teploty

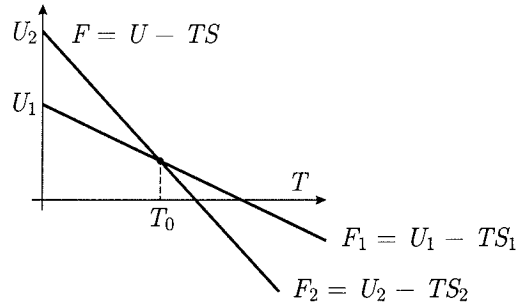
Asymptoticky rovnovážný stav, k němuž spěje chemicky izolovaný systém při nastavené teplotě a objemu bez jakýchkoliv vnějších sil, se vyznačuje minimem termodynamického potenciálu F , kterému se říká volná energie neboli Helmholtzova funkce.

$$F = U - T \cdot S,$$

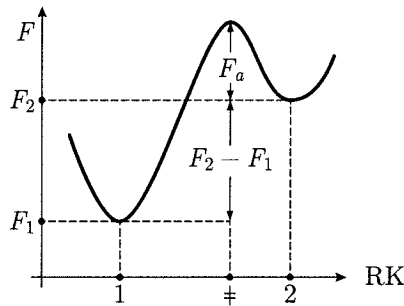
kde U je vnitřní energie a T teplota. Entropie S je (nezáporná) stavová veličina, která je tím větší, čím méně je vnitřní struktura systému pravidelná, čím více se v ní vyskytuje poruch ideální krystalové struktury. Také vnitřní energie systému U je přímo úměrná množství odchylek od ideální krystalové struktury. Zanedbáme-li teplotní závislost vnitřní energie jakož i entropie systému, bude grafickým znázorněním teplotní závislosti jeho volné energie přímka se (zápornou) směrnici S . Tato přímka je tím strmější a úsek, který vytíná na vertikální ose tím větší, čím nepravidelnější je vnitřní struktura systému. Uvažujeme-li dva stavy daného systému, které se liší pravidelností uspořádání (obr. 3.21), bude při teplotách nižších než T_0 termodynamicky výhodnější lépe uspořádaný stav systému (o vnitřní energii U_1 a entropii S_1), při $T > T_0$ pak stav méně uspořádaný (o vnitřní energii U_2 a entropii S_2). Teplota tedy „odbourá“ pořádek, její zvýšení nad kritickou teplotu T_0 vytváří předpoklady pro ustavení stavu systému, který má více poruch (odchylek) od ideální krystalové struktury. Jestliže následně teplotu snížíme pod T_0 , stane se termodynamicky výhodnější opět stav uspořádaný, a systém se proto začne z neuspořádaného stavu vracet zpátky do stavu uspořádaného.

O rychlosti tohoto přechodu rozhoduje tzv. aktivační volná energie F_a aktivovaného komplexu na reakční trajektorii procesu, jímž se přechod z neuspořádaného do uspořádaného stavu při snížení teploty z hodnoty nad T_0 na teplotu pod T_0 uskuteční (obr. 3.22). K vykonání práce nezbytné pro překonání bariéry F_a se využije energie tepelného pohybu (tepelných kmitů) atomů, jejíž střední hodnota kT je úměrná teplotě (Boltzmannova konstanta $k = 1,4 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = 8,6 \cdot 10^{-5} \text{ eV} \cdot \text{K}^{-1}$). Rychlost přechodu je úměrná tzv. Boltzmannovu faktoru

$$\exp\left(-\frac{F_a}{kT}\right),$$



Obr. 3.21: Teplotní závislost volné energie F systému, jehož vnitřní struktura je více (1), resp. méně (2) pravidelná. Termodynamicky výhodnější je při dané teplotě stav s menší hodnotou volné energie.

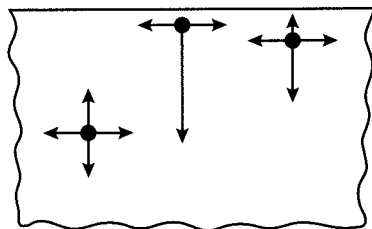


Obr. 3.22: Profil volné energie F podél reakční trajektorie (při přechodu) z výchozího neuspořádaného stavu 2 (o volné energii $F_2 = U_2 - T \cdot S_2$) do cílového uspořádaného stavu 1 (o volné energii $F_1 = U_1 - T \cdot S_1$). Aктиваční volná energie F_a je charakteristikou reakce a vůbec nesouvisí s rozdílem volných energií $F_2 - F_1$ neuspořádaného a uspořádaného stavu systému při teplotě $T < T_0$, kdy je uspořádaný stav termodynamicky výhodnější ($F_1 < F_2$). Symbolem RK je označena hodnota reakční koordináty, tj. soubor parametrů, které stav systému během jeho přechodu z neuspořádaného do uspořádaného stavu popisují. Nejvyšší hodnoty volné energie při tomto přechodu systém nabývá ve stavu, kterému říkáme aktivovaný komplex.

tj. tím větší, čím vyšší je teplota T . V tomto případě tedy teplota likviduje nepořádek: její zvýšení (ovšem nikoli nad kritickou teplotu T_0) vytváří předpoklady pro ustavení stavu systému, který má méně poruch (odchylek od) ideální krystalové struktury. Sklo se (mírným) ohřátím rozesklí (devitrifikuje): systém přejde z neuspořádaného hyalinního stavu do uspořádaného stavu krystalického. Ochladíme-li systém z vysoké teploty $T > T_0$, kdy byl v neuspořádaném stavu, velmi rychle na nízkou teplotu $T_1 \ll T_0$, k přechodu v uspořádaný stav nestačí dojít, systém zůstane dočasně v neuspořádaném stavu. Říkáme, že jsme nepořádek v systému zakalili (rychle podchlادili), a to na dobu, která je úměrná převrácené hodnotě Boltzmannova faktoru $\exp(F_a/kT)$. To se v materiálové technologii záměrně využívá za účelem petrifikovat v systému velké množství defektů, jež mu propůjčují, i když jen dočasně, žádoucí vlastnost, např. tvrdost získanou zakalením, tj. rychlým ochlazením oceli z vysoké teploty.

Dodatek 3.D Povrchy a rozhraní

Zvláštní a velmi významnou odchylkou od ideální struktury krystalu je jeho povrch. Molekuly (atomy), které jsou na povrchu, mají asymetrické okolí (obr. 3.23), v důsledku čehož vzniká povrchové napětí a celá plejáda tzv. kapilárních jevů, jež jsou existencí povrchového napětí podmíněny. Kapilární jevy významně ovlivňují fyzikální, chemické a mechanické vlastnosti pevných látek. Molekula, která je uvnitř pevné látky, má sousedy na všech stranách, a proto se síly, kterými na takovou molekulu působí její sousedé, vzájemně vyruší.



Obr. 3.23: Protože atomy (molekuly) na povrchu mají nesymetrické okolí, vzniká povrchové napětí.

Molekule na povrchu tělesa však chybí sousedé v celém jednom poloprostoru, a proto je výslednice mezimolekulárních sil, které na takovou molekulu působí, nenulová; směřuje dovnitř tělesa, kolmo (k rovině tečné) k jeho povrchu a (v přepočtu na plošnou jednotku) představuje tzv. kohézní tlak. Mezimolekulární (kohézní) síly mají mnohem kratší dosah než síly gravitační nebo elektrické či magnetické (ubývají se šestou až dvanáctou mocninou vzdálenosti, zatímco síly gravitační, elektrické a magnetické ubývají se čtvercem vzdálenosti), a proto se kohézní tlak projevuje jen v tenké povrchové vrstvičce o tloušťce několika desetin nanometru. Má-li se zvětšit povrch tělesa (počet molekul na povrchu tělesa), musí se na povrch dostat některé molekuly, které byly předtím uvnitř. Na dráze z vnitřku pevné látky k jejímu povrchu se molekula pohybuje volně, pokud je dost daleko od povrchu. Přiblíží-li se však k povrchu na několik desetin nanometru, začne na ni působit kohézní tlak, jenž musí molekula překonávat. Přitom vykoná práci, o kterou zvětší energii povrchu. Každá molekula, která se z vnitřku dostane na povrch, zvětšuje takto jeho energii (přispívá k povrchovému napětí, plošné hustotě energie povrchu). Jestliže se má naopak povrch tělesa zmenšit (má-li se zmenšit počet molekul na povrchu tělesa), musí se některé molekuly, které byly předtím na povrchu, dostat dovnitř. Když přitom procházejí (několik desetin nanometru) tenkou povrchovou vrstvou, jsou zde urychlovány kohézním tlakem. Tím se zvýší jejich kinetická energie, která se pak rozptýlí uvnitř a stane se součástí energie vnitřku na úkor energie povrchu. Každá molekula, která opouští povrch, snižuje jeho energii, neboť s sebou odnáší i svůj podíl na povrchovém napětí. Povrchové napětí, které působí v (tečné) rovině (k) povrchu, je tedy vyvoláno kohézním tlakem, jenž působí kolmo k povrchu. V důsledku povrchového napětí se tenká povrchová vrstva pevné látky chová jako napnutá pružná blána. Povrchem se rozumí nejen vnější povrch tuhé látky, ale i její povrch vnitřní. Proto ovlivňují kapilární jevy významným způsobem vlastnosti koloidních (nanodisperzních) systémů, jejichž krystalky jsou tak malé (10^0 – 10^2 nm), že tenká mezipovrchová vrstva na jejich rozhraní, v níž se (mezi)povrchové napětí uplatňuje, představuje podstatnou část jejich objemu. Podstatná část objemu nanodisperzní látky má tedy v důsledku „všudypří-

tomného“ povrchu defektní strukturu. Specifičnost koloidních (nanodisperzních) látek je tedy jedním z mnoha projevů toho, jak velice mohou defekty ideální krystalové struktury ovlivnit vlastnosti pevné látky.

Dodatek 3.E Vznik defektů

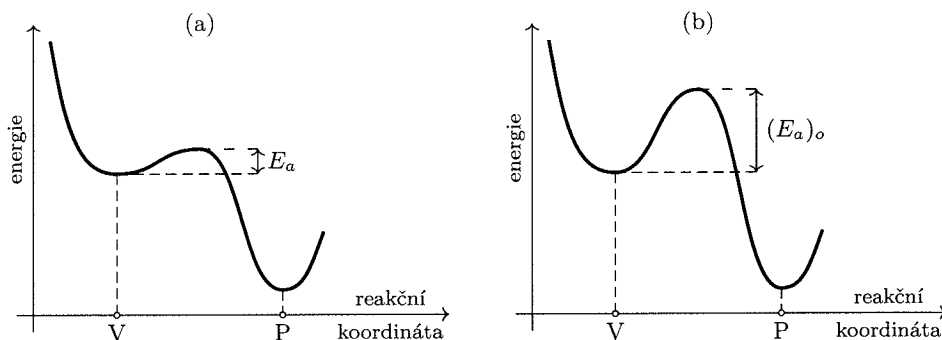
K porušení ideální krystalové struktury může dojít vlivem tepelného pohybu atomů, mechanickým účinkem (plastickou deformací) nebo radiačním poškozením. Energie potřebná k porušení je vyjádřena vazebnou energií atomů v krystalech, což je kolem 1 eV/atom ($\approx 10^{-19}$ J/atom). Kinetická energie tepelného pohybu jednoho atomu závisí na teplotě a mění se s časem podle Boltzmannova zákona. Při pokojové teplotě nabývá 1 eV za každé dvě hodiny, při teplotě o 100 °C vyšší dosáhne stejné hodnoty již za každé dvě sekundy, což vysvětluje, jak mohou být poruchy ideální krystalové struktury generovány tepelným pohybem atomů. K tomu, abychom dodali atomu v ideálním krystalu jeho vychýlení z regulární polohy o meziatomovou vzdálenost ($\approx 10^{-10}$ m) energii 1 eV $\approx 10^{-19}$ J mechanicky (staticky), potřebujeme sílu 10^{-9} N, (síla na jeden atom = $\frac{\text{práce}}{\text{posunutí}} = \frac{10^{-19} \text{ J}}{10^{-10} \text{ m}} = 10^{-9} \text{ N}$), a tedy tlak 100 GPa, který se rovná síle působící na plochu 1 m², na níž se nalézají $10^{10} \cdot 10^{10} = 10^{20}$ atomů; tlak = síla na 1 atom \times počet atomů na 1 m² = $10^{-9} \cdot \text{N} \cdot 10^{20} \text{ m}^{-2} = 10^{11} \text{ Pa} = 10^2 \text{ GPa}$.

Tato hodnota je řádově větší než tlak, jímž se kovy běžně deformují. To, že plastickou deformací přesto poruchy ideální krystalové struktury vytváříme, je díky tomu, že plastická deformace je velice heterogenní: pouze 1 ‰ až 1 % celkového objemu kovu klade působícímu napětí aktivní odpor (a deformuje se), zatímco zbytek materiálu se chová jako tuhé těleso a napětí pouze pasivně přenáší. Struktura oblastí, které se působením napětí plasticky deformují, je porušována; jejich atomy jsou vymístovány, dislokovány ze svých ideálních poloh. Proto se těmto oblastem říká dislokace (přesněji jádra dislokací) a jakožto o poruchách ideální krystalové struktury jsme se o nich v této kapitole již zběžně zmínili. Lokalizací plastické deformace se její energie koncentruje na pouhé 1 ‰ až 1 % zatěžovaného průřezu tělesa, kde může skutečně generovat defekty ideální krystalové struktury při (makroskopickém) zatížení, jímž se kovy obvykle tvářejí. Pokud se týče radiačního poškození krystalové struktury, vzniká bombardováním v urychlovačích nebo neutrony v atomovém reaktoru.

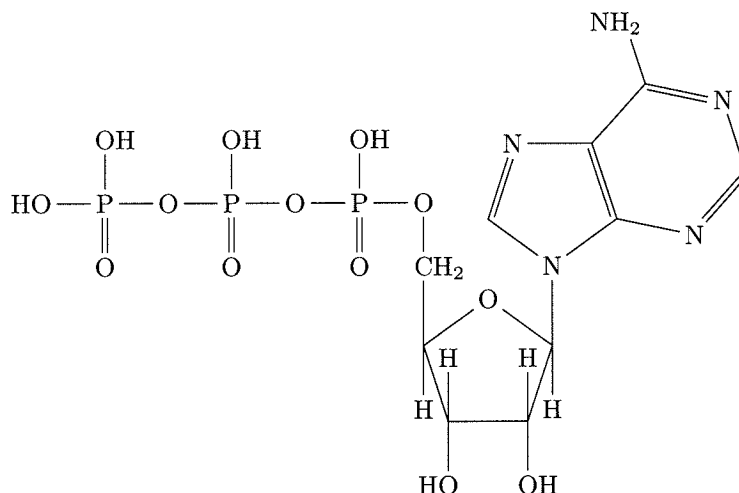
Dodatek 3.F Defekty jako nositelé energie

Strukturní defekty se uplatňují jako katalyzátory procesů (reakcí) v pevných látkách. Přechod daného systému (tuhého tělesa) z výchozího (počátečního) energeticky nevýhodného stavu V do cílového (výsledného) energeticky výhodnějšího stavu P se neděje nikdy bezprostředně, ale po reakční trajektorii, jejíž energetický profil se ve svém nejvyšším bodě (pro tzv. aktivovaný komplex) zvedne nad hladinu výchozího stavu o aktivační energii E_a (obr. 3.24). Rychlost reakce je úměrná Boltzmannovu faktoru $\exp(-E_a/kT)$ a za dané teploty T bude tím větší, čím nižší je energetický práh E_a , jenž se přitom překonává. Různé cesty (realizace přechodu) mezi výchozím a cílovým stavem systému mají obecně různý energetický profil a přísluší jim různá aktivační energie.

Mají tedy různou energetickou náročnost a probíhají za těžké teploty různě rychle. O faktorech (okolnostech, podmínkách) reakčního procesu, které jeho energetickou náročnost snižují, říkáme, že mají katalytický charakter, že proces katalyzují. Mechanismus



Obr. 3.24: Přechod systému z výchozího stavu V do cílového stavu P se může dít různými cestami, které se liší svou energetickou náročností.



Obr. 3.25: Adenosinetrifosfát, přenašeč chemické energie pro biosyntetické pochody v lidském organismu

katalýzy spočívá v usnadnění konfigurace aktivovaného komplexu, tj. toho mezistavu, který je na dané reakční trajektorii nejnáročnější. Strukturální defekty mohou procesy v pevných látkách katalyzovat proto, že mají vyšší energii než (neporušená) okolní matrix. Tímto přebytkem energie, kterého jsou nositeli, strukturální defekty „sponzorují“ rekonstrukci systému z jeho výchozího stavu do stavu výsledného. Největší energii (na jeden atom konfigurace poruchy) mají dislokace, lineární poruchy (například u mědi je to 5–10 eV/atom); bodové a plošné poruchy ideální krystalové struktury mají energii kolem 1 eV/atom. Nejúčinnějším „katalyzátorem“, urychlovačem reakcí v pevných látkách jsou tedy dislokace; to platí hlavně u kovů, v nichž jsou dislokace účinkem vnějších sil dobře pohyblivé, a mohou proto svou energii po krystalu rychle roznášet. Tímto svým účinkem dislokace připomínají adenosinetrifosfát (obr. 3.25), který slouží v lidském organismu jako „metabolické platidlo“, universální přenašeč chemické energie pro biosyntetické pochody.

Dodatek 3.G Jak strukturní poruchy ovlivňují mechanické vlastnosti

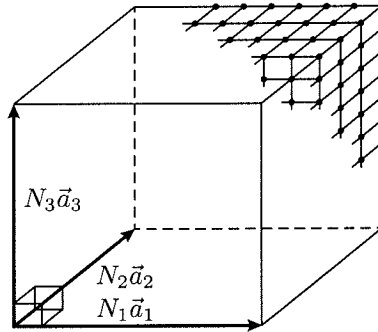
Kovové materiály, pokud se v nich nenalézají mnoho strukturních defektů, bývají tvárné. Na rozdíl od dřevěného či kamenného polotovaru se tvar kovového tělesa dá měnit kovááním, válcováním, tažením či protlačováním, aniž bychom z něj oddělovali jednotlivé části (řezáním, vrtáním, frézováním nebo broušením). Tvářením však uvnitř kovového tělesa přemísťujeme atomy a tím vnášíme do jeho krystalické struktury poruchy, resp. ty strukturní defekty, jež se v polotovaru vyskytovaly už před tvářením, přeuspořádáváme a rozhojňujeme. Přitom se materiál zpevňuje a jeho tvařitelnosti ubývá. Což je vítané s hlediska užitných vlastností: kovááním nabude meč či pluh nejen potřebného tvaru, ale i pevnosti. Nežádoucí je to tehdy, když ke zpevnění dojde ještě dříve, než výkovek nabude požadovaného tvaru. V tom případě se tvářením musí na nějakou dobu přerušit a výkovek ohřát v peci. Za zvýšené teploty se strukturní defekty vzniklé tvářením rychle spontánně „vyhojí“ (dojde k rekrytalizaci, tj. ke znovunastolení pořádku ve struktuře) a v tvářením je pak možno pokračovat, dokud se potřebný tvar nezíská. Během tvářením (například kovááním) potřebujeme, aby materiál byl tvárný, po vykováání si naopak přejeme, aby už tvárný nebyl. Čehož se dosahuje náležitým „hospodařením se strukturními defekty“: před tvářením musíme (ohřevem) materiál defektů zbavit (zmenšit množství jeho strukturních defektů) a během (poslední etapy) tvářením musíme do struktury materiálu defekty opět vnést, množství jeho strukturních defektů zvětšit. Tím se zvýší termodynamický potenciál materiálu a na to se spotřebuje 10–20 % tvářecí práce. Pozoruhodné jest nejen to, že změnou množství strukturních defektů v materiálu lze dosáhnout velmi velkých rozdílů v jeho plasticitě (schopnosti plastické deformace), ale i to, že potřebné změny množství strukturních defektů se dějí jaksí „mimovolně“. Během tvářením vznikají defekty ve struktuře tvářeného tělesa, které tím zpevňuje, ať chceme nebo ne a během (vlivem) ohřevu (vytvářeného a tím zpevněného) tělesa z něj opět odcházejí („vynikají“) a těleso se odpevňuje.

Strukturní defekty, které rozhodujícím způsobem ovlivňují tvárnost materiálu (jejichž pohybem dochází k plastické deformaci), jsou dislokace – lineární útvary, do kterých se atomy vychýlené deformační prací vnějších sil sdružují. Vymístěné atomy (atomy vychýlené ze svých regulárních poloh) v dislokacích působí na své okolí, a to jak na dálku — dislokace se přitahují nebo odpuzují — tak i při bezprostředním kontaktu dislokací – protínáním. Protnutí dislokací může dojít k zablokování jejich pohybu, čímž se posléze tvoří shluky imobilisovaných (znehýbnělých) dislokací, oddělující domény (mozaikové bloky), kde je strukturních poruch málo. Prahové napětí, při kterém pohyb dislokací, potažmo (v důsledku jejich vzájemné interakce) progresivní nárůst hustoty dislokací, začne signifikantně ovlivňovat tvárnost, je smluvní mez kluzu $R_{p0,2}$, pro kterou platí Hallův–Petchův vztah

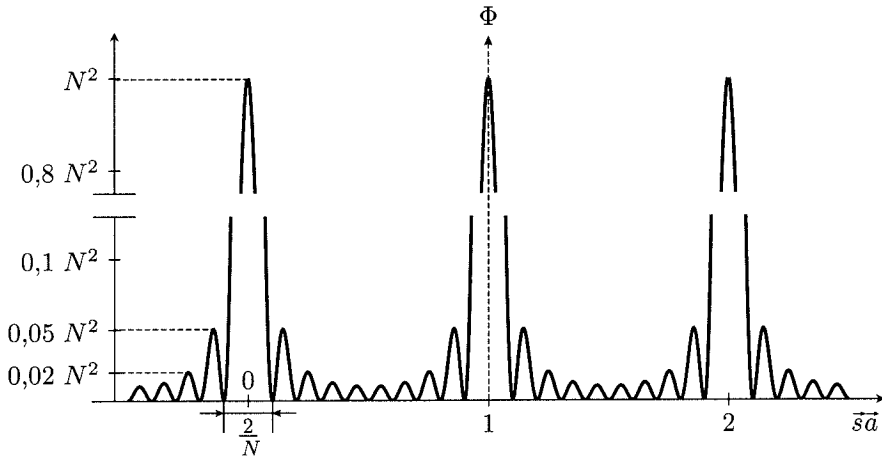
$$R_{p0,2} = \sigma_i + \frac{k_y}{\sqrt{L}}$$

L je (průměrná) velikost mozaikového bloku; σ_i představuje Peierlsovo–Nabarrovo napětí nezbytné pro pokluz dislokací v rámci jednoho mozaikového bloku; k_y je součinitel úměrný napětí, které je potřebné pro to, aby dislokace překonala rozhraní mezi dvěma mozaikovými bloky. Čím větší práce byla vnějšími silami na změnu tvaru vynaložena, tím více atomů se vychýlilo ze svých regulárních poloh. Tím více vzniklo dislokací a tím větší bude hustota (přímo úměrná $1/L$) jejich „kondenzátů“, tvořících hranice mozaikových bloků. Tím větší bude práce vnějších sil potřebná na překonání těchto hranic

($\sim 1/L$) i pro průchod dislokací vnitřkem mozaikových bloků ($\sim \sigma_i$): tím více bude materiál vzdorovat plastické deformaci (tím větší bude mez kluzu $R_p 0,2$).



Obr. 3.26: Těleso (krystal) ve tvaru rovnoběžnostěnu, jehož hrany tvoří N_1 základních buněk krystalové struktury, položených ve směru osy \vec{a}_1 , N_2 buněk uložených ve směru osy \vec{a}_2 a N_3 buněk ve směru osy \vec{a}_3 .



Obr. 3.27: Grafické znázornění Laueho interferenční funkce $\Phi_1(\vec{s}) = \frac{\sin^2 \pi N(\vec{s}\vec{a})}{\sin^2 \pi(\vec{s}\vec{a})}$

Nejúčinnější metodou monitorování dislokací, strukturálních poruch, které podmiňují tvárnost kovových materiálů, je rentgenová difrakce. Směrová distribuce $I(\vec{s})$ intenzity rentgenového záření difraktovaného materiálem je totiž určena polohou atomů v základní buňce jeho krystalové struktury a tedy závisí na vychýlení atomů z ideálních poloh vlivem tváření. Šipkou označujeme v Dodatku 3.G vektory.

Platí

$$I(\vec{s}) \approx |F(\vec{s})|^2,$$

kde $F(\vec{s})$ je strukturální faktor základní buňky

$$F(\vec{s}) = \sum_{j=1}^n f_j \cdot \exp \left[2\pi i \vec{s} \cdot (\vec{\rho}_j + \vec{\delta}_j) \right].$$

V tomto výrazu představuje f_j rozptylový faktor j -tého atomu, $\vec{\delta}_j$ jeho odchýlení od ideální polohy $\vec{\rho}_j$ a $\vec{s} = \frac{(\vec{S}-\vec{S}_0)}{\lambda}$ difrakční vektor, charakterisující experimentální uspořádání (vlnovou délku λ a jednotkové vektory \vec{S}_0 a \vec{S} ve směru dopadajícího a difraktovaného záření); n je počet atomů v základní buňce krystalové struktury.

$$\begin{aligned} |F(\vec{s})|^2 &= \sum_{j=1}^n f_j \cdot \exp \left[2\pi i \vec{s} \cdot (\vec{\rho}_j + \vec{\delta}_j) \right] \cdot \sum_{k=1}^n f_k \cdot \exp \left[-2\pi i \vec{s} \cdot (\vec{\rho}_k + \vec{\delta}_k) \right] = \\ &= |F_0(\vec{s})|^2 \cdot \left\langle \exp \left[2\pi i \vec{s} \cdot (\vec{\delta}_j - \vec{\delta}_k) \right] \right\rangle = |F_0(\vec{s})|^2 \cdot D \end{aligned}$$

kde

$$F_0(\vec{s}) = \sum_{j=1}^n f_j \cdot \exp(2\pi i \vec{s} \cdot \vec{\rho}_j)$$

je strukturální faktor ideální, neporušené struktury a D je součinitel vyjadřující vliv strukturálních poruch na intenzitu difraktovaného záření. D představuje střední hodnotu $\langle \rangle$ výrazu

$$\exp \left[2\pi i \vec{s} \cdot (\vec{\delta}_j - \vec{\delta}_k) \right].$$

(Připomínáme, že $\sum_{l=1}^n a_l b_l = \sum_{l=1}^n a_l \langle b \rangle = \langle b \rangle \sum_{l=1}^n a_l$.) Hodnota součinitele D

$$\begin{aligned} D &= \left\langle \exp \left[2\pi i \vec{s} \cdot (\vec{\delta}_j - \vec{\delta}_k) \right] \right\rangle \doteq 1 + \left\langle 2\pi i \vec{s} \cdot (\vec{\delta}_j - \vec{\delta}_k) \right\rangle - 2\pi^2 \left\langle \left[\vec{s} \cdot (\vec{\delta}_j - \vec{\delta}_k) \right]^2 \right\rangle \\ &= 1 - 2\pi^2 \left\langle \left(\vec{s} \cdot \vec{\delta}_j \right)^2 + \left(\vec{s} \cdot \vec{\delta}_k \right)^2 - 2 \left(\vec{s} \cdot \vec{\delta}_j \right) \cdot \left(\vec{s} \cdot \vec{\delta}_k \right) \right\rangle \\ &= 1 - 4\pi^2 \left\langle \left(\vec{s} \cdot \vec{\delta}_j \right)^2 \right\rangle \doteq \exp \left(-4\pi^2 \frac{u^2}{d^2} \right), \end{aligned}$$

kde u je střední kvadratická výchylka atomů z jejich ideální polohy kolmo k rovině osnově s meziorovinnou vzdáleností d (jinými slovy, je to výchylka atomů z jejich ideální polohy ve směru difrakčního vektoru \vec{s} , který má velikost $1/d$), neboť vychýlení atomů z jejich ideálních poloh vlivem tváření je v různých základních buňkách krystalové struktury různé, takže $\langle \vec{s} \cdot \vec{\delta}_j \rangle = 0$. Strukturální poruchy vnesené tvářením tedy způsobí „zeslabení zadních reflexí“ – zmenšení intenzity difraktovaného záření, které je tím větší, čím menší je meziorovinná vzdálenost rovinné osnovy d (čím větší je odleskový úhel θ , jenž primární svazek svírá s rovinami té osnovy, přičemž $\lambda = 2d \cdot \sin \theta$).

V případě, že se tvářením kovu zmenší jeho zrno (velikost mozaikových bloků L) pod 100 nm, lze množství poruch (dislokací), vnesených do kovu tvářením a/nebo odstraněných rekrytalizací, monitorovat také měřením šířky (rozšíření) rentgenových difrakčních maxim. Ta šířka (to rozšíření) je tím větší, čím je velikost mozaikových bloků menší a stává se měřitelná pro

$$L \leq 100 \text{ nm.}$$

Což vyplývá z toho, co jsme uvedli v Dodatku 2.A, že totiž intenzita difraktovaného záření $I(\vec{s})$ ve směru, který popisuje difrakční vektor \vec{s} , je úměrná čtverci modulu (absolutní hodnoty) strukturálního faktoru $F(\vec{s})$ základní buňky jeho krystalové struktury

$$I(\vec{s}) \approx |F(\vec{s})|^2 \cdot \Phi(\vec{s})$$

a koeficient této úměrnosti (součinitel) $\Phi(\vec{s})$ představuje výsledek interference záření difraktovaného jednotlivými buňkami

$$\Phi(\vec{s}) = \left| \sum_{k=1}^M \exp\left(2\pi i \vec{s} \vec{R}_k\right) \right|^2.$$

Zde jsou $\vec{R}_k = m\vec{a}_1 + n\vec{a}_2 + p\vec{a}_3$ uzly krystalové mřížky, jejíž základní buňka má hrany \vec{a}_1, \vec{a}_2 a \vec{a}_3 ; m, n, p jsou celá čísla a M je celkový počet základních buněk v difraktujícím krystalu. Má-li ten krystal tvar rovnoběžnostěnu, tvořeného $M = N_1 \cdot N_2 \cdot N_3$ základními buňkami podle obr. 3.26, pak

$$\begin{aligned} \Phi(\vec{s}) &= \left| \sum_{m=0}^{N_1-1} \sum_{n=0}^{N_2-1} \sum_{p=0}^{N_3-1} \exp\left[2\pi i \vec{s} (m\vec{a}_1 + n\vec{a}_2 + p\vec{a}_3)\right] \right|^2 \\ &= \left| \sum_{m=0}^{N_1-1} \exp(2\pi i m \vec{s} \vec{a}_1) \sum_{n=0}^{N_2-1} \exp(2\pi i n \vec{s} \vec{a}_2) \sum_{p=0}^{N_3-1} \exp(2\pi i p \vec{s} \vec{a}_3) \right|^2 \\ &= \left| \frac{\exp(2\pi i N_1 \vec{s} \vec{a}_1) - 1}{\exp(2\pi i \vec{s} \vec{a}_1) - 1} \right|^2 \cdot \left| \frac{\exp(2\pi i N_2 \vec{s} \vec{a}_2) - 1}{\exp(2\pi i \vec{s} \vec{a}_2) - 1} \right|^2 \cdot \left| \frac{\exp(2\pi i N_3 \vec{s} \vec{a}_3) - 1}{\exp(2\pi i \vec{s} \vec{a}_3) - 1} \right|^2 \\ &= \left[\frac{\exp(2\pi i N_1 \vec{s} \vec{a}_1) - 1}{\exp(2\pi i \vec{s} \vec{a}_1) - 1} \cdot \frac{\exp(-2\pi i N_1 \vec{s} \vec{a}_1) - 1}{\exp(-2\pi i \vec{s} \vec{a}_1) - 1} \right] \cdot \\ &\quad \cdot \left[\frac{\exp(2\pi i N_2 \vec{s} \vec{a}_2) - 1}{\exp(2\pi i \vec{s} \vec{a}_2) - 1} \cdot \frac{\exp(-2\pi i N_2 \vec{s} \vec{a}_2) - 1}{\exp(-2\pi i \vec{s} \vec{a}_2) - 1} \right] \cdot \\ &\quad \cdot \left[\frac{\exp(2\pi i N_3 \vec{s} \vec{a}_3) - 1}{\exp(2\pi i \vec{s} \vec{a}_3) - 1} \cdot \frac{\exp(-2\pi i N_3 \vec{s} \vec{a}_3) - 1}{\exp(-2\pi i \vec{s} \vec{a}_3) - 1} \right] \\ &= \frac{2 - [\exp(2\pi i N_1 \vec{s} \vec{a}_1) + \exp(-2\pi i N_1 \vec{s} \vec{a}_1)]}{2 - [\exp(2\pi i \vec{s} \vec{a}_1) + \exp(-2\pi i \vec{s} \vec{a}_1)]} \cdot \\ &\quad \cdot \frac{2 - [\exp(2\pi i N_2 \vec{s} \vec{a}_2) + \exp(-2\pi i N_2 \vec{s} \vec{a}_2)]}{2 - [\exp(2\pi i \vec{s} \vec{a}_2) + \exp(-2\pi i \vec{s} \vec{a}_2)]} \cdot \\ &\quad \cdot \frac{2 - [\exp(2\pi i N_3 \vec{s} \vec{a}_3) + \exp(-2\pi i N_3 \vec{s} \vec{a}_3)]}{2 - [\exp(2\pi i \vec{s} \vec{a}_3) + \exp(-2\pi i \vec{s} \vec{a}_3)]} \\ &= \frac{2 - 2 \cos 2\pi N_1 \vec{s} \vec{a}_1}{2 - 2 \cos 2\pi \vec{s} \vec{a}_1} \cdot \frac{2 - 2 \cos 2\pi N_2 \vec{s} \vec{a}_2}{2 - 2 \cos 2\pi \vec{s} \vec{a}_2} \cdot \frac{2 - 2 \cos 2\pi N_3 \vec{s} \vec{a}_3}{2 - 2 \cos 2\pi \vec{s} \vec{a}_3} \\ &= \frac{\sin^2 \pi N_1 \vec{s} \vec{a}_1}{\sin^2 \pi \vec{s} \vec{a}_1} \cdot \frac{\sin^2 \pi N_2 \vec{s} \vec{a}_2}{\sin^2 \pi \vec{s} \vec{a}_2} \cdot \frac{\sin^2 \pi N_3 \vec{s} \vec{a}_3}{\sin^2 \pi \vec{s} \vec{a}_3}. \end{aligned}$$

Omezíme-li se nyní bez újmy obecnosti na jedinou dimenzi, dostaneme graf funkce $\Phi_1(\vec{s})$ (která bývá označována jako Laueho interferenční funkce) – obr. 3.27. Podrobným rozborem této funkce zjišťujeme, že její hlavní maxima mají výšku N^2 , první vedlejší maxima $N^2/11$ a druhá vedlejší maxima $N^2/41$; na hlavní maxima, která mají šířku $2/N$, připadá pak 89% plochy pod křivkou $\Phi_1(\vec{s})$. V tomto smyslu (v tomto přiblížení) je tedy šířka difrakčního maxima nepřímo úměrná velikosti krystalu resp. mozaikového bloku (počtu N základních buněk, které jej tvoří) a přímo úměrná hustotě dislokací, jejichž interakcí mozaiková struktura vzniká a rozlehlost mozaikových bloků (L) se zmenšuje.

4 Difuze v pevných látkách

4.1 Definice

Difuze je přenos (usměrněná migrace) látky jako důsledek termického pohybu atomů, molekul nebo iontů. Tyto základní stavební součásti látek a jejich komponenty (fragmety molekul) nebo agregáty (krystaly) se pohybují, vzájemně vůči sobě posouvají (translatují), otáčejí se, vlní nebo kmitají a kinetická energie tohoto pohybu (teplo, jehož množství je úměrné teplotě) se může měnit v práci nebo jiné druhy energie. Při přenosu (difuzi) se uplatňuje translační modus (způsob) termického pohybu částic. Hnací silou difuze, která se realizuje termickým pohybem, jsou rozdíly termodynamického potenciálu, schopnosti měnit kinetickou energii tepelného pohybu v práci. Termodynamický potenciál je úměrný počtu částic (látkové koncentraci c [kg m^{-3}]) a veličině, kterou nazýváme aktivní koeficient. Součin koncentrace a aktivního koeficientu určuje aktivitu, kterou definujeme obecně jako míru fyzikálně chemických účinků uvažované látky (v aktuálním stavu, vztaženou k fyzikálně chemickým účinkům této látky ve stavu, který jsme si zvolili jako základní, standardní); v případě difuze se tím účinkem rozumí právě transport hmoty. Hustota toku látky (hmoty) J [$\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$], což je množství (hmotnost) látky, jež v důsledku termického pohybu částic projde jednotkou plochy za jednotku času, je tedy úměrná gradientu látkové koncentrace $\partial c / \partial x$ [kg m^{-4}]

$$J = -D \cdot \frac{\partial c}{\partial x}. \quad (4.1)$$

Součinitel této úměrnosti D [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$] se nazývá difuzní koeficient a uvedenou rovnicí označujeme jako první Fickův zákon difuze. Koeficient difuze D představuje rychlost průtoku hmoty jednotkovou plochou při jednotkovém gradientu koncentrace. Znaménko minus v 1. Fickově zákonu vyjadřuje, že pro $D > 0$ teče látka (její tok $J > 0$) z místa vyšší koncentrace na místo koncentrace nižší (tedy ve směru zmenšující se koncentrace $\partial c / \partial x < 0$). Sluší se zmínit o tom, že k přenosu (transportu) hmoty může dojít nejen termickým pohybem částic (procesem, který se někdy nazývá „obyčejná difuze“), ale i vlivem vnějších sil (v gravitačním poli, při odstředování nebo prouděním kapalin a plynů, deformací tvárných těles, teplotním gradientem nebo účinkem elektromagnetického pole); v tomto pojednání se však omezíme jen na „obyčejnou“ difuzi. Difuzí, vzájemným posouváním atomů, molekul a iontů, se mění jejich konfigurace, tj. struktura, a tedy i vlastnosti látek. Proto má znalost mechanismu difuzních procesů a zákonitostí, jimiž se tyto procesy řídí, pro inženýrství pevných látek velký význam.

Difuze je mnohem rychlejší v plynech než v látkách, jež jsou v kondenzovaném agregátním stavu (kapalném či pevném). V kapalinách je pak difuze mnohem rychlejší než v pevných látkách. Což je dáno tím, že v pevných látkách se atomy (molekuly, ionty) vzá-

jemně ovlivňují (a tedy brání vzájemnému posunování) více než v kapalinách a částice (atomy, ionty, molekuly) v kapalinách se vzájemně ovlivňují více než částice v plynech. Difuze v pevných látkách je sice pomalá, má však velký technický význam a byla používána již před tisíciletími. Tak třeba staří Římané používali difuzi v pevných látkách, aby opatřili své meče tvrdým ostřím. Ocel, ze které Římané své meče vyráběli, obsahovala málo uhlíku. A protože uhlík dodává oceli tvrdost, byla římská ocel sice tvárná, dala se dobře kovat, ale nebyla dost tvrdá. Proto na ostří nakovávali tenký pásek železa, jenž předtím nacementovali, tj. difuzně nasýtili uhlíkem. Cementování je proces, který se využívá dodnes: cementovaný předmět se zasype práškem z dřevěného uhlí a žháním za vysoké teploty bez přístupu vzduchu se urychlí přechod (difuze) uhlíku z dřevěného uhlí do oceli. Difuze v pevných látkách se používá také při slinování (sintrování) práškového materiálu. Například při výrobě wolframu, který má vysoký bod tání (3300 °C), takže tavení prakticky nepřichází v úvahu. Difuzí při teplotách mnohem nižších než je bod tání se částice práškového wolframu spojí dohromady a vytvoří těleso, které je tak kompaktní a může sloužit stejně dobře jako odlitek. Zajímavá skutečnost vyšla najevo při výrobě strojených hnojiv. Hnojiva se vyrábějí reakcí vodních roztoků výchozích komponent, srážením, zahušťováním, filtrací a sušením výsledného produktu. Ukázalo se, že po expedici zboží, tedy už mimo výrobní proces, pokračuje reakce v napytlovaném hnojivu v pevné fázi (v tuhém stavu). Difuzí přecházejí jednotlivé složky z jedné částice do druhé a teprve po řadě týdnů „dozraje“ hnojivo do konečné konstituce vhodné pro agrotechnickou aplikaci. A tato reakce, která probíhá difuzí v pevné fázi, nemůže být z různých důvodů nahrazena předcházejícími reakcemi v roztocích, tj. v kapalně fázi, kde je difuze mnohem rychlejší než v pevných látkách. To, že je difuze v pevných látkách pomalá, je způsobeno tím, že interakce mezi částicemi (atomy, molekulami, ionty) v pevných látkách je silnější než v kapalinách nebo v plynech. A proto mezičásticové interakce v pevných látkách výrazně ovlivňují difuzi a studium difuze v pevných látkách umožňuje hodně se o těchto interakcích dozvědět.

4.2 Mechanismy difuze

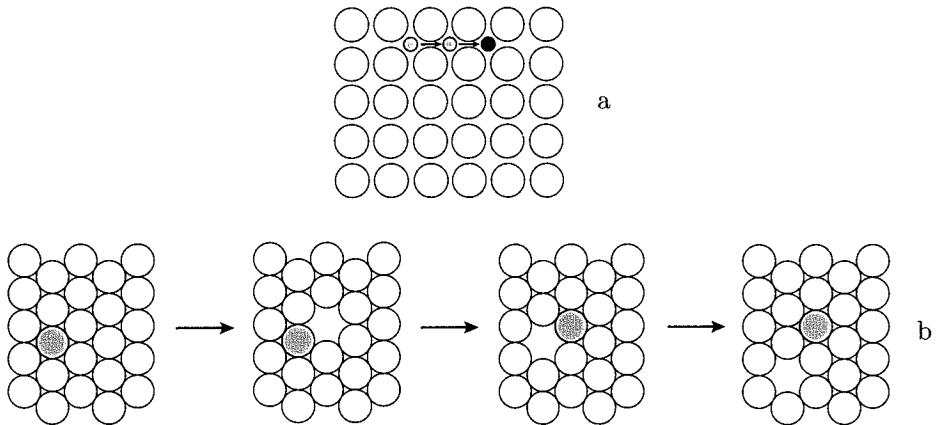
Pohyb částice difundující pevnou látkou připomíná postup středověkých horníků při selektivní těžbě nerostných surovin. Děje se skrze rozličné „štoly“ či „kanály“, které se liší světlostí (šířkou) a četností výskytu. Nejčetnější jsou úzké cesty skrze intaktní (těsně směstnanou) strukturu. Takovými kanály probíhá transport hmoty pomalu, ale vzhledem k tomu, že je jich mnoho, může být celkový difuzní tok, který těsnými kanály protéká, velký. Někdy větší než celkový difuzní tok širokými kanály, kterými částice migrují rychle a které jsou tvořeny uskupením strukturních defektů (jako jsou mezikrystalová rozhraní nebo jádra hranových dislokací), neboť takových širokých kanálů je mnohem méně než difuzních trajektorií skrze intaktní matrix. Leckdy však „širokými kanály“ strukturních defektů migruje významná část difundující hmoty a studium difuze pak umožňuje získat o celkovém množství strukturních defektů materiálu, jejich charakteru a rozložení mnoho důležitých informací.

V pevných látkách jsou atomy (ionty, molekuly) více nebo méně zafixovány na své sousedy a mají-li se začít pohybovat (difundovat), je třeba tuto vazbu překonat. Když už se pak taková částice uvolní ze své původní polohy a migruje pevnou látkou, interaguje během svého pohybu opakovaně s částicemi, které „lemují“ její dráhu a v pohybu jí brání. K uvolnění migrující částice a překonání překážek, s nimiž se při svém translačním pohybu střetává, je třeba energie E . Nazývá se aktivační energie difuze, je nepřímo úměrná

světlosti (šířce) transportního (difuzního) kanálu a získává se z tepla, kinetické energie (kmitajících) částic (okolních atomů) látky, jíž migrující částice difunduje. Střední energie kmitajících atomů se zvětšuje s teplotou T a pravděpodobnost, že kmitající atom předá migrující částici při srážce potřebnou aktivační energii E , je úměrná Boltzmannovu faktoru $\exp(-E/kT)$. Což určuje teplotní závislost rychlosti difuze (difuzního koeficientu)

$$D = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{E}{kT}\right).$$

Faktor D_0 v tomto výrazu je dán četností kanálů o světlosti (šířce) odpovídající hodnotě aktivační energie difuze E .



Obr. 4.1: Intersticiální (a) a vakantní (b) mechanismus difuze

Rychlost difuze (difuzní koeficient) závisí na struktuře látky, v níž difuze probíhá a na procesu, jímž se realizuje. Pakliže je migrující částice mnohem menší než atomy matrice, přesunuje se mezerami mezi těmito atomy. V tom případě mluvíme o difuzi intersticiální. Jestliže se migrující částice svou velikostí příliš neliší od atomů matrice, přesunuje se vakančním mechanismem, tj. postupně zaujímá místa, která ve struktuře matrice nejsou obsazena (jsou vakantní) – obr. 4.1. Intersticiální difuze je za jinak stejných podmínek o několik dekadických řádů rychlejší než difuze vakantní. Rychlost difuze také velice závisí na těsnosti směstnání atomů ve struktuře matrice.

Tak např. železo jeví alotropii, tj. má schopnost vytvářet různé struktury (alotropické modifikace), a v té z nich, která je hustší (austenit, Fe- γ), je difuze pomalejší než v druhé modifikaci železa (ferit, Fe- α), která je řidší – obr. 4.2. Těsnost směstnání atomů ve struktuře je menší v místech, kde jsou poruchy. Těmito trajektoriemi („kanály“) proto probíhá transport hmoty (difuze) rychleji než nepoškozenou (ideální) strukturou. Mluvíme o anomální (anomálně rychlé) difuzi. Anomálně rychlá je například difuze podél dislokací, rozhraním mezi jednotlivými krystality polykrystalického agregátu a po povrchu tělesa. Jak jsme se už zmiňovali, vyznačuje se transport hmoty podél kanálů anomálně rychlé difuze v porovnání s difuzí skrze neporušenou strukturu menší aktivační energií E , ale také menší hodnotou předexponenciálního faktoru D_0 ve výrazu pro koeficient difuze

$$D = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{E}{kT}\right).$$

legura	Fe- α	Fe- γ	legura	Fe- α	Fe- γ
Al	$1,3 \times 10^{-10}$	—	Mn	$7,0 \times 10^{-11}$	$4,8 \times 10^{-13}$
Be	$1,3 \times 10^{-9}$	$2,8 \times 10^{-12}$	N	$7,5 \times 10^{-5}$	$0,7 \times 10^{-7}$
C	$3,9 \times 10^{-5}$	$1,1 \times 10^{-7}$	Ni	$5,9 \times 10^{-11}$	$3,2 \times 10^{-13}$
Co	$2,9 \times 10^{-11}$	$4,8 \times 10^{-14}$	S	$2,1 \times 10^{-8}$	$2,7 \times 10^{-10}$
Cr	$6,0 \times 10^{-11}$	$1,4 \times 10^{-12}$	Sb	$5,5 \times 10^{-10}$	—
Cu	$4,0 \times 10^{-11}$	—	Si	$8,1 \times 10^{-11}$	$5,7 \times 10^{-12}$
Fe	$4,5 \times 10^{-11}$	$1,4 \times 10^{-13}$	Ti	$4,0 \times 10^{-11}$	$1,2 \times 10^{-12}$
Mo	$2,5 \times 10^{-10}$	$1,3 \times 10^{-12}$	W	$1,9 \times 10^{-12}$	$5,0 \times 10^{-13}$

Obr. 4.2: Koeficienty difuze různých legur (přísad) v Fe- α a Fe- γ za teploty 910 °C, kdy obě modifikace železa mohou koexistovat. Uhlík a dusík jsou legury intersticiální, proto difundují mnohem rychleji než samotné železo nebo legury substituční. Hodnoty koeficientů difuze jsou uvedeny v jednotkách [$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$], které se v odborné literatuře pro tuto veličinu dodnes tradičně používají.

Velmi důležitým faktorem, který ovlivňuje rychlost difuze danou látkou, je pevnost vazby mezi atomy látky. Vazba částice k okolním atomům brání její migraci, brzdí ji; čím pevnější meziatomová vazba, tím pomalejší difuze. Síla, kterou na sebe působí atomy pevné látky, klesá úměrně tomu, jak se teplota látky blíží jejímu bodu tání. Což se projevuje například tím, že amplituda teplotních kmitů atomů se u všech látek těsně pod bodem tání rovná asi 15 % meziatomové vzdálenosti. Anebo tím, že celkové prodloužení tělesa při jeho ohřevu od absolutní nuly do bodu tání je u všech látek zhruba totéž a činí asi 2 %. Proto jsou difuzní koeficienty všech pevných látek těsně pod teplotou jejich tavení víceméně stejné, totiž $10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ až $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ v případě difuze intersticiální a $10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ až $10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ v případě, že se difuze děje mechanismem vakančním. Také v tavenině jsou těsně nad teplotou jejího tuhnutí difuzní koeficienty všech látek téměř stejné, totiž $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ až $10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. U tuhých roztoků je difuze tím rychlejší, čím nižší je bod tání slitiny daného složení (obr. 4.3).

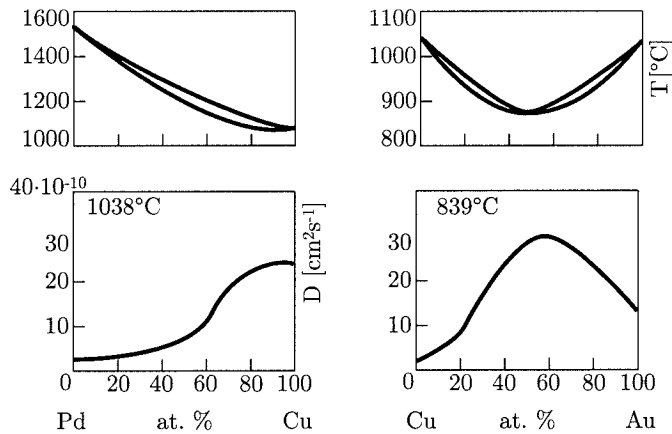
Difuzí (transportem) se rozložení hmoty v daném tělese mění. Koncentrace $c(x, t)$ sledované komponenty je funkcí dráhy x , kterou transportovaná hmota urazila, a doby t , již uvažované přemístování trvalo. Ukazuje se, že

$$c(x, t) = c\left(\frac{x}{\sqrt{Dt}}\right),$$

kde difuzní koeficient D charakterizuje prostředí a proces, kterým se transport hmoty realizuje (zda se například jedná o difuzi intersticiální nebo vakanční). Jestliže tedy difundující hmota urazí vzdálenost x_1 za dobu t_1 , pak vzdálenost x_2 překoná (při konstantním D) za dobu

$$t_2 = t_1 \cdot \left(\frac{x_2}{x_1}\right)^2.$$

Zvýšila-li se koncentrace uhlíku v hloubce 0,5 mm pod povrchem cementované (difuzně uhlíčené) součásti za 2 hodiny o 0,3 % C, dosáhneme (za stejných podmínek cementačního procesu) stejné navýšení koncentrace uhlíku v hloubce 1 mm za 8 hodin. V tomto technologickém kontextu, tedy z hlediska výroby, omezuje využití difuze její pomalost.



Obr. 4.3: Fázové diagramy a koncentrační závislost koeficientu difuze D v soustavách s neomezenou rozpustností

Z hlediska provozní stability, tedy funkční životnosti výrobků, se může omezujícím faktorem stát naopak to, že difuze je příliš rychlá. Což se týká různých mikroelektronických součástek, v nichž se rozložení dopantů nesmí změnit o více než $1\ \mu\text{m}$, nemá-li součástka přestat sloužit. Předpokládá-li se doba životnosti 1 rok, znamená to, že rozložení dopantů se za milion let nesmí změnit o více než $1\ \text{mm}$. Prakticky se to řeší tak, že takové mikroelektronické součástky umístíme po celou dobu jejich funkce do kapalného dusíku. Snížením teploty T se rychlost difuze (difuzní koeficient)

$$D = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{E}{kT}\right),$$

a tedy i rychlost degradace součástky, exponenciálně zmenší.

Dodatek 4.A Geometrie difuze

Materiál není obecně homogenní, jeho látkové složení (c) se místo od místa (x) liší a v materiálu dochází k transportu hmoty. Protékají jím difuzní toky

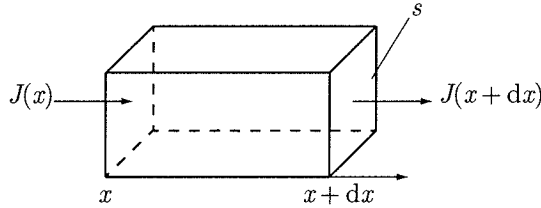
$$J = J(x, t) = -D \cdot \frac{\partial c}{\partial x} = -D \cdot \frac{\partial c(x, t)}{\partial x},$$

jimiž se složení v čase (t) mění. Má-li v okamžiku t hustota toku hmoty J v místě x hodnotu $J(x, t)$ a v místě $x+dx$ hodnotu $J(x+dx, t)$, pak za dobu dt do infinitezimálního kvádrů o délce dx vteče jeho stěnou, která má plošný obsah S a prochází bodem x , hmota $J(x, t) \cdot S \cdot dt$ a současně protější stěnou, procházející bodem $x+dx$ vyteče hmota $J(x+dx, t) \cdot S \cdot dt$. Tím se hmotný obsah kvádrů (který má objem $S \cdot dx$) změní o

$$J(x, t) \cdot S \cdot dt - J(x+dx, t) \cdot S \cdot dt,$$

a tedy koncentrace látky c o dc :

$$J(x, t) \cdot S \cdot dt - J(x+dx, t) \cdot S \cdot dt = dc \cdot S \cdot dx.$$



Obr. 4.4: Odvození vztahu $\frac{\partial J}{\partial x} = -\frac{\partial c}{\partial t}$

Použijeme-li aproximaci

$$J(x + dx, t) \doteq J(x, t) + \frac{\partial J(x, t)}{\partial x} \cdot dx,$$

dostaneme pro látkovou bilanci v uvažovaném kvádru

$$J(x, t) \cdot S \, dt - \left[J(x, t) \cdot S \, dt + \frac{\partial J(x, t)}{\partial x} \cdot dx \cdot S \, dt \right] = dc \cdot S \cdot dx$$

a odtud

$$\frac{\partial J}{\partial x} = -\frac{\partial c}{\partial t} \quad (4.2)$$

(obr. 4.4). Zanedbáme-li závislost koeficientu difuze D na koncentraci, a tedy na poloze, tj.

$$\frac{\partial D}{\partial x} = 0,$$

dostaneme spojením rovnic (4.1) a (4.2)

$$\frac{\partial J}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left(-D \frac{\partial c}{\partial x} \right) = -D \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = -\frac{\partial c}{\partial t}$$

vztah

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, \quad (4.3)$$

který se označuje jako druhý Fickův zákon difuze. Řešení této diferenciální rovnice se provádí Fourierovou metodou. Koncentraci $c(x, t)$, jež je funkcí polohy x a času t , vyjádříme jako součin funkce $X(x)$, jež je pouze funkcí polohy (x), a funkce $T(t)$, která je pouze funkcí času (t):

$$c(x, t) = X(x) \cdot T(t).$$

Potom

$$\frac{\partial c(x, t)}{\partial t} = T' \cdot X \quad \text{a} \quad \frac{\partial^2 c(x, t)}{\partial x^2} = X'' \cdot T.$$

Vztah (4.3) můžeme napsat ve tvaru

$$T' \cdot X = D \cdot X'' \cdot T$$

čili

$$\frac{T'}{T} = D \cdot \frac{X''}{X}. \quad (4.4)$$

Protože vlevo máme funkci času a vpravo funkci polohy, musí být obě strany konstantní (nesmí záviset ani na času ani na poloze).

Označme

$$\frac{X''}{X} = -\lambda^2,$$

kde λ je reálné číslo, které nezávisí ani na poloze, ani na čase. Z rovnice (4.4) pak dostáváme

$$\frac{T'}{T} = -D \cdot \lambda^2.$$

Z parciální diferenciální rovnice

$$\frac{\partial c(x, t)}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 c(x, t)}{\partial x^2}$$

jsme tedy separací proměnných

$$c(x, t) = X(x) \cdot T(t) \quad (4.5)$$

dostali dvě obyčejné lineární diferenciální rovnice s konstantními koeficienty

$$X'' + \lambda^2 \cdot X = 0, \quad (4.6)$$

$$T' + D \cdot \lambda^2 \cdot T = 0. \quad (4.7)$$

Diferenciální rovnice (4.6) má charakteristickou rovnici

$$\xi^2 + \lambda^2 = 0,$$

a tedy dvě řešení $\xi = \pm i\lambda$. Odtud dostáváme obecný integrál rovnice (4.6)

$$X = A \cdot \cos \lambda x + B \cdot \sin \lambda x, \quad (4.8)$$

kde A, B jsou libovolné konstanty. Diferenciální rovnice (4.7) má charakteristickou rovnici

$$\xi + D \cdot \lambda^2 = 0$$

s jediným řešením

$$\xi = -D \cdot \lambda^2.$$

Odtud dostáváme integrál rovnice (4.7)

$$T = e^{-D\lambda^2 t}. \quad (4.9)$$

Pomocí (4.5), (4.8) a (4.9) vypočítáme

$$c(x, t) = e^{-D\lambda^2 t} (A \cos \lambda x + B \sin \lambda x)$$

a obecný integrál rovnice (4.3)

$$c(x, t) = \int_{\lambda=0}^{\infty} [A(\lambda) \cos \lambda x + B(\lambda) \sin \lambda x] e^{-D\lambda^2 t} d\lambda. \quad (4.10)$$

Jestliže rozložení koncentrace $c(x, t)$ v jakémisi okamžiku, který jsme si zvolili za počátek odečítání času $t = 0$, je

$$c(x, 0) = \varphi(x), \quad (4.11)$$

pak

$$\varphi(x) = c(x, 0) = \int_0^{\infty} [A(\lambda) \cos \lambda x + B(\lambda) \sin \lambda x] d\lambda. \quad (4.12)$$

Z této integrální rovnice vypočítáme neznámé hodnoty koeficientů $A(\lambda)$ a $B(\lambda)$, které odpovídají počáteční podmínce (4.11) velmi jednoduše, když si uvědomíme, že vztah (4.12) nám vlastně říká, že $A(\lambda)$ a $B(\lambda)$ jsou koeficienty (amplitudy) rozvoje počáteční distribuce koncentrace (4.11) na harmonické funkce, tj. kosiny a siny polohového argumentu x s různými kruhovými frekvencemi λ . Z teorie (Fourierovy integrální transformace sensu stricto) je známo, že tyto amplitudy jsou

$$A(\lambda) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(\xi) \cos \lambda \xi d\xi,$$

$$B(\lambda) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(\xi) \sin \lambda \xi d\xi,$$

takže

$$\begin{aligned} c(x, t) &= \int_0^{\infty} [A(\lambda) \cos \lambda x + B(\lambda) \sin \lambda x] e^{-D\lambda^2 t} d\lambda = \\ &= \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(\xi) d\xi \int_0^{\infty} [\cos \lambda \xi \cdot \cos \lambda x + \sin \lambda \xi \cdot \sin \lambda x] e^{-D\lambda^2 t} d\lambda = \\ &= \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(\xi) d\xi \cdot \frac{1}{2} \int_0^{\infty} [\cos \lambda(\xi + x) + \\ &\quad \cos \lambda(\xi - x) + \cos \lambda(\xi - x) - \cos \lambda(\xi + x)] e^{-D\lambda^2 t} d\lambda = \\ &= \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(\xi) d\xi \cdot \int_0^{\infty} \cos \lambda(\xi - x) e^{-D\lambda^2 t} d\lambda = \\ &= \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(\xi) e^{-\frac{(\xi-x)^2}{4Dt}} d\xi = c(x, t). \end{aligned} \quad (4.13)$$

Při poslední úpravě jsme použili známý vztah

$$\int_0^{\infty} \cos \lambda(\xi - x) e^{-\lambda^2 Dt} d\lambda = \frac{1}{2} \cdot \sqrt{\frac{\pi}{Dt}} e^{-\frac{(\xi-x)^2}{4Dt}}.$$

Vzorec (4.13) nám říká, jakým způsobem difuze změní distribuci (koncentraci) hmoty. Jestliže v okamžiku $t = 0$ byla distribuce dána funkcí

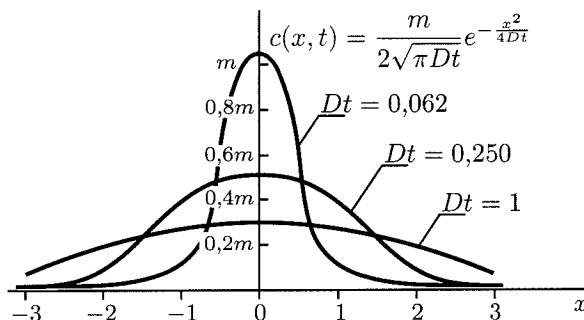
$$c(x, 0) = \varphi(x),$$

pak v okamžiku t bude

$$c(x, t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(\xi) e^{-\frac{(\xi-x)^2}{4Dt}} d\xi.$$

Tak například nás bude zajímat distribuce sledované látky $c(x, t)$, kterou jsme nanesli v tenké vrstvičce (o celkové hmotnosti m) mezi dvě desky materiálu, za dobu t (úloha o difuzi z okamžitého plošného zdroje). Tedy v okamžiku $t = 0$ bude

$$c(x, 0) = \varphi(x) = m\delta(x).$$



Obr. 4.5: Difuze z okamžitého plošného zdroje

Symbolem $\delta(x)$ označujeme distribuci

$$\delta(x) = 0 \quad \dots \quad x \neq 0,$$

$$\delta(x) = \infty \quad \dots \quad x = 0,$$

pro kterou platí

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x) dx = 1.$$

Podle (4.13) vypočítáme, že po uplynutí doby t dojde difuzí k redistribuci původního rozložení $c(x, 0) = \varphi(x)$ na rozložení

$$c(x, t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} \int_{-\infty}^{+\infty} m\delta(\xi) e^{-\frac{(\xi-x)^2}{4Dt}} d\xi = \frac{m}{2\sqrt{\pi Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}}.$$

Všimněme si, že ve vzorci (4.13) pro $c(x, t)$ figuruje čas t vždycky jako faktor koeficientu difuze (Dt). Za dobu t se tedy dostane při koeficientu difuze D stejná distribuce jako za čas

$$t' = t \cdot \frac{D}{D'}$$

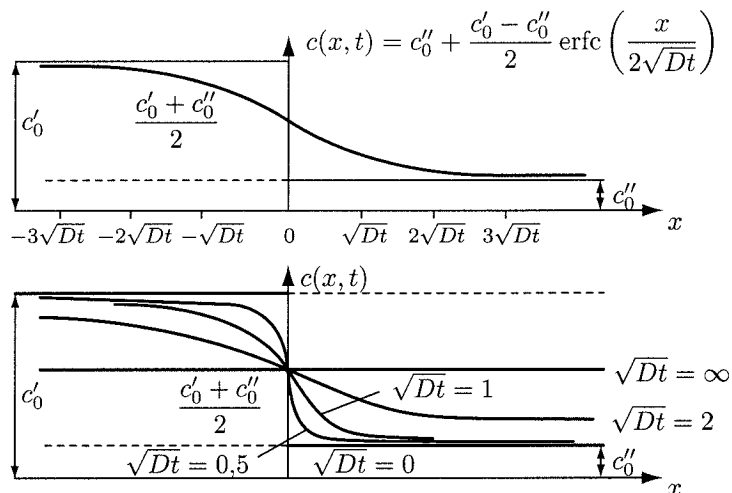
při koeficientu difuze D' . Na obr. 4.5 je znázorněna distribuce (koncentrace) $c(x, t)$ vzniklá difuzí z okamžitého plošného zdroje (nekonečně tenké vrstvy difundujícího materiálu o celkové hmotnosti m , naneseného v okamžiku $t = 0$ mezi dvě nekonečně tlusté vrstvy matričního materiálu, v němž difuze probíhá) pro $t = 1/D$, $t = 0,25/D$ a $t = 0,062/D$. Snadno můžeme vypočítat, že za dobu t se difundující materiál rozptýlí z původní tenké vrstvičky do hloubky

$$l \doteq 4\sqrt{Dt}$$

v obou směrech. A to v tom smyslu, že jenom 0,1 % difundujícího materiálu se (v každém směru) dostane difuzí dále než do vzdálenosti l od rozhraní matričních desek. Z rovnice

$$10^{-3} = \frac{\int_l^{+\infty} c(x, t) dx}{\int_{-\infty}^{+\infty} c(x, t) dx} = \frac{\int_l^{+\infty} e^{-\frac{x^2}{4Dt}} dx}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{x^2}{4Dt}} dx}$$

totiž dostáváme $l \doteq 4\sqrt{Dt}$.



Obr. 4.6: Difuze v páru nekonečných médií

Jestliže distribuce difundující látky tvořila na počátku ostrý schod

$$\begin{aligned} c(x, 0) = \varphi(x) &= c'_0 > c''_0 & \dots & x < 0, \\ c(x, 0) = \varphi(x) &= c''_0 & \dots & x > 0, \end{aligned}$$

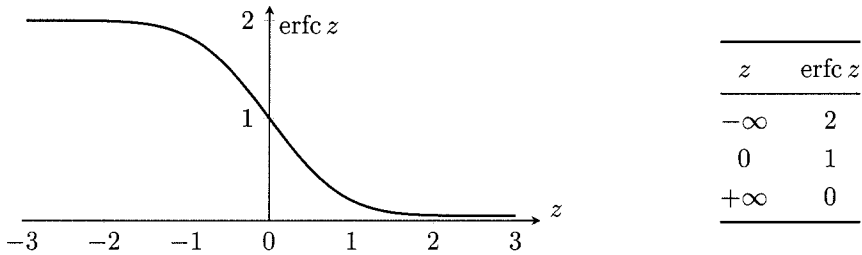
pak za dobu t dojde ke zhlazení („rozmytí“) tohoto schodu na finální distribuci (obr. 4.6)

$$\begin{aligned} c(x, t) &= \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(\xi) e^{-\frac{(\xi-x)^2}{4Dt}} d\xi \\ &= \frac{c'_0}{2\sqrt{\pi Dt}} \cdot \int_{-\infty}^0 e^{-\frac{(\xi-x)^2}{4Dt}} d\xi + \frac{c''_0}{2\sqrt{\pi Dt}} \cdot \int_0^{+\infty} e^{-\frac{(\xi-x)^2}{4Dt}} d\xi \\ &= \frac{c'_0}{2} \cdot \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{-\frac{x}{2\sqrt{Dt}}}^{-\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} e^{-\eta^2} d\eta + \frac{c''_0}{2} \cdot \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{-\frac{x}{2\sqrt{Dt}}}^{+\infty} e^{-\eta^2} d\eta \\ &= \frac{c'_0}{2} \left[\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^0 e^{-\eta^2} d\eta - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{+\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} e^{-\eta^2} d\eta \right] + \frac{c''_0}{2} \left[\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{+\infty} e^{-\eta^2} d\eta + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{+\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} e^{-\eta^2} d\eta \right] \\ &= \frac{c'_0 + c''_0}{2} - \frac{c'_0 - c''_0}{2} \cdot \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{+\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} e^{-\eta^2} d\eta \\ &= c''_0 + \frac{c'_0 - c''_0}{2} \left[1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{+\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} e^{-\eta^2} d\eta \right] \\ &= c''_0 + \frac{c'_0 - c''_0}{2} \cdot \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right). \end{aligned}$$

Transcendentní funkce $\operatorname{erfc} z$ je definována jako hodnota nevlastního integrálu

$$\operatorname{erfc} z = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-y^2} dy = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_z^{+\infty} e^{-y^2} dy$$

z	$\operatorname{erf} z$	$\operatorname{erfc} z$	z	$\operatorname{erf} z$	$\operatorname{erfc} z$
0	0	1	1.2	0.910 314	0.089 686
0.1	0.112 463	0.887 537	1.4	0.952 285	0.047 715
0.2	0.222 703	0.777 297	1.6	0.976 348	0.023 652
0.3	0.328 627	0.671 373	1.8	0.989 091	0.010 909
0.4	0.428 392	0.571 608	2.0	0.995 322	0.004 678
0.5	0.520 500	0.479 500	2.2	0.998 137	0.001 863
0.6	0.603 856	0.396 144	2.4	0.999 311	0.000 689
0.7	0.677 801	0.322 199	2.6	0.999 764	0.000 236
0.8	0.742 101	0.257 899	2.8	0.999 925	0.000 075
0.9	0.796 908	0.203 092	3.0	0.999 978	0.000 022
1.0	0.842 701	0.157 299			

Obr. 4.7: Funkce erfc

a tabelována stejně jako třeba funkce sinus nebo logaritmus (obr. 4.7).

Příbuzná funkce

$$\operatorname{erf} z = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-y^2} dy$$

se někdy označuje jako „chybová funkce“; je distribuční funkcí Gaussova rozložení náhodných chyb. Nejdůležitější vztahy, týkající se těchto funkcí:

$$\operatorname{erf} z + \operatorname{erfc} z = 1,$$

$$\frac{d}{dz} (\operatorname{erf} z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-z^2},$$

$$\operatorname{erfc}(-z) = 2 - \operatorname{erfc}(+z).$$

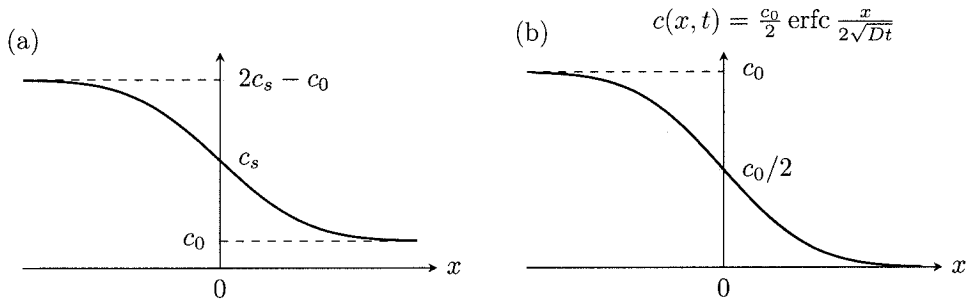
Tak zvané Grubeho řešení úlohy o difuzi v páru nekonečných médií

$$\frac{c_s - c_x}{c_s - c_0} = \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$$

vychází z konvenční notace popsané na obr. 4.8. Častým úkolem je vypočítat finální distribuci $c = c(x, t)$, kterou získáme difuzí z počáteční schodovité distribuce (obr. 4.8):

$$c(x, 0) = \varphi(x) = c_0 \quad \dots x < 0$$

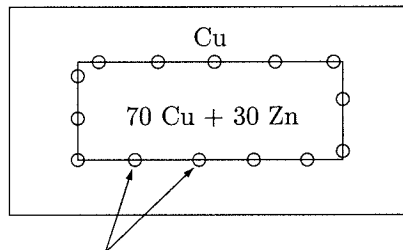
$$c(x, 0) = \varphi(x) = 0 \quad \dots x \geq 0$$



Obr. 4.8: Grubeho řešení úlohy o difuzi (a), rozdělení koncentrace v páru nekonečných médií (b)

Dodatek 4.B Mechanika difuze

Diferenciální rovnice (4.3), popisující transport hmoty materiálem jako 2. Fickův zákon, byla odvozena za předpokladu, že koeficient difuze je podél difuzní trajektorie konstantní. Což není pravda. Už proto ne, že koeficient difuze závisí na chemickém složení a koncentračních gradientech chemického potenciálu, které jsou místo od místa jiné a v důsledku probíhajícího transportu hmoty se s časem mění. Koeficient difuze závisí na poloze také proto, že jak atomové objemy, tak i rychlosti difuze jednotlivých složek, které se transportu hmoty zúčastňují (difundující látka a matrice, jíž je difundující látka transportována) závisí na chemickém složení, a tedy na poloze. Tyto skutečnosti transport hmoty pevnými látkami výrazně ovlivňují.



molybdenové drátky vyznačující rozhraní mezi mosazným blokem, který je vsazen do měděného kvádrů

Obr. 4.9: Kirkendallův pokus. Zinek difunduje z mosazi do mědi rychleji než měď do mosazi. V důsledku toho se molybdenové značky žháním pohybovaly směrem ke středu mosazného bloku.

V důsledku rozdílnosti atomových objemů složek a difuzních rychlostí se kombinuje s difuzním tokem tok objemový. Objemový tok, způsobený rozdílností difuzních koeficientů složek, byl poprvé pozorován Kirkendallem roku 1947 (obr. 4.9). Při tomto pokusu byl dovnitř měděného kvádrů vsazen mosazný blok. Během následného žhánění se mosazný blok zmenšil vlivem toho, že zinek difundoval (z mosazného bloku do mědi) rychleji než atomy mědi v opačném směru (z mědi do mosazného bloku). Označme koeficient difuze složky A v binárním systému složek A a B jako D_A (a nazývávejme jej parciálním koeficientem difuze složky A) a (parciální) koeficient difuze složky B označme jako D_B . Je-li $D_A \neq D_B$, pak k celkovému toku J_A složky A přispívá vedle difuzního toku

$-D_A \cdot \partial c_A / \partial x$ (první Fickův zákon) ještě objemový tok $v \cdot c_A$. Zde c_A je koncentrace složky A ($c_B = 1 - c_A$ je koncentrace složky B) a v je rychlost objemového toku. Rovnice pro celkový tok složky A (jako zobecnění prvního Fickova zákona $J_A = -D_A \cdot \frac{\partial c_A}{\partial x}$) má tedy tvar

$$J_A = -D_A \cdot \frac{\partial c_A}{\partial x} + v \cdot c_A.$$

Obdobně rovnice pro celkový tok složky B je

$$J_B = -D_B \cdot \frac{\partial c_B}{\partial x} + v \cdot c_B.$$

Platí $c_A + c_B = 1$, a proto

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} + \frac{\partial c_B}{\partial t} = 0.$$

Kromě toho platí podle (4.2)

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} = -\frac{\partial J_A}{\partial x} \quad \text{a} \quad \frac{\partial c_B}{\partial t} = -\frac{\partial J_B}{\partial x},$$

takže

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{\partial c_A}{\partial t} + \frac{\partial c_B}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} \left(-D_A \cdot \frac{\partial c_A}{\partial x} + v \cdot c_A - D_B \cdot \frac{\partial c_B}{\partial x} + v \cdot c_B \right) \\ &= \frac{\partial}{\partial x} \left[D_A \frac{\partial c_A}{\partial x} + D_B \frac{\partial c_B}{\partial x} - v(c_A + c_B) \right] = \\ &= \frac{\partial}{\partial x} \left(D_A \frac{\partial c_A}{\partial x} + D_B \frac{\partial c_B}{\partial x} - v \right). \end{aligned}$$

Odtud

$$D_A \frac{\partial c_A}{\partial x} + D_B \frac{\partial c_B}{\partial x} - v = \text{const.} \quad (4.14)$$

Daleko od difuzní zóny platí

$$\frac{\partial c_A}{\partial x} = \frac{\partial c_B}{\partial x} = 0$$

a také

$$v = 0,$$

takže konstanta na pravé straně rovnice (4.14) musí být identicky rovna nule. Z toho vyplývá pro rychlost objemového toku

$$v = D_A \frac{\partial c_A}{\partial x} + D_B \frac{\partial c_B}{\partial x}. \quad (4.15)$$

Protože

$$c_A + c_B = 1,$$

a tudíž

$$\frac{\partial c_A}{\partial x} + \frac{\partial c_B}{\partial x} = 0,$$

je

$$\frac{\partial c_A}{\partial x} = -\frac{\partial c_B}{\partial x}.$$

Když toto dosadíme do rovnice (4.15), dostaneme pro rychlost objemového toku v posléze vyjádření

$$v = (D_A - D_B) \frac{\partial c_A}{\partial x}. \quad (4.16)$$

Jestliže předpokládáme $D_A \neq D_B$, tj. že k objemovému toku skutečně dochází, pak místo druhého Fickova zákona

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} = -\frac{\partial J_A}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_A \frac{\partial c_A}{\partial x} \right),$$

resp.

$$\frac{\partial c_B}{\partial t} = -\frac{\partial J_B}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_B \frac{\partial c_B}{\partial x} \right),$$

platí

$$\begin{aligned} \frac{\partial c_A}{\partial t} &= -\frac{\partial J_A}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_A \frac{\partial c_A}{\partial x} - v c_A \right) \\ &= \frac{\partial}{\partial x} \left[(c_B D_A + c_A D_B) \frac{\partial c_A}{\partial x} \right] = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c_A}{\partial x} \right), \end{aligned} \quad (4.17)$$

resp.

$$\frac{\partial c_B}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[(c_B D_A + c_A D_B) \frac{\partial c_B}{\partial x} \right] = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c_B}{\partial x} \right). \quad (4.18)$$

Z toho vyplývá, že koeficient difuze D , který se určuje dříve popsaným způsobem z časoprostorové závislosti koncentrace vyjádřené rovnicemi (4.17) a (4.18) a který budeme v dalším nazývat koeficientem vzájemné difuze, souvisí s parciálními koeficienty difuze D_A a D_B jednotlivých složek A a B tzv. Darkenovým vztahem

$$D = c_B D_A + c_A D_B. \quad (4.19)$$

Je tedy zřejmé, že koeficient vzájemné difuze D na složení tuhého roztoku (koncentracích c_A resp. $c_B = 1 - c_A$ složek A a B) skutečně závisí.

Na složení tuhého roztoku složek A a B však závisí i parciální koeficienty difuze D_A a D_B , jak vyplývá z následující úvahy. Parciální koeficient difuze D_A složky A představuje součinitel úměrnosti mezi hustotou toku J_A složky A a gradientem její koncentrace $\Delta c_A / \Delta x$:

$$J_A = -D_A \cdot \frac{\Delta c_A}{\Delta x}. \quad (4.20)$$

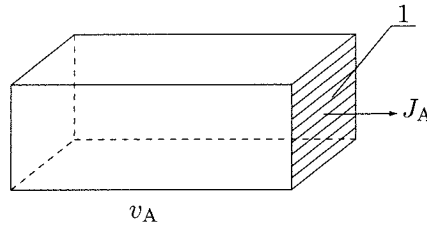
Hustota usměrněného toku J_A složky A je množství látky A, které se nalézá v kvádru, jehož základna o jednotkovém plošném obsahu je kolmá ke směru toku J_A a jehož hrana, kolmá na tuto základnu, má délku rovnou střední rychlosti v_A (přerušovaného) pohybu migrujících částic složky A ve směru toku J_A (obr. 4.10).

Celkové množství tuhého roztoku (složek A a B) v uvažovaném kvádru je v_A , a tudíž množství složky A v tomto kvádru je $c_A \cdot v_A$. Tedy

$$J_A = c_A \cdot v_A. \quad (4.21)$$

Spojením rovnic (4.20) a (4.21) dostáváme vztah

$$c_A \cdot v_A = -D_A \cdot \frac{\Delta c_A}{\Delta x}. \quad (4.22)$$



Obr. 4.10: Vztah mezi hustotou toku J_A složky A a rychlostí v_A pohybu migrujících částic složky A ve směru toku J_A

Usměrněná složka v_A rychlosti pohybu migrujících částic složky A o hmotnosti m_A je časovým účinkem hnací síly F_A

$$F_A = m_A \cdot \frac{dv_A}{dt},$$

jejíž velikost je rychlosti v_A úměrná:

$$v_A = \int \frac{F_A}{m_A} dt = \frac{F_A}{m_A} \cdot \langle t \rangle = B_A \cdot F_A; \quad (4.23)$$

$\langle t \rangle$ je střední doba pohybu difundující částice mezi dvěma srážkami. Součinitel B_A této úměrnosti se nazývá pohyblivost migrující částice komponenty A. Dráhovým účinkem hnací síly F_A je práce $F_A \cdot \Delta x$, která se při usměrněném posunutí Δx částice A vykoná na úkor $(-\Delta\mu_A)$ chemického potenciálu μ_A komponenty A:

$$F_A \cdot \Delta x = -\Delta\mu_A.$$

Odtud dostaneme

$$F_A = -\frac{\Delta\mu_A}{\Delta x}$$

a podle (4.23)

$$v_A = B_A \cdot F_A = -B_A \cdot \frac{\Delta\mu_A}{\Delta x}.$$

S ohledem na (4.22) pak

$$c_A \cdot v_A = -c_A \cdot B_A \cdot \frac{\Delta\mu_A}{\Delta x} = -D_A \cdot \frac{\Delta c_A}{\Delta x},$$

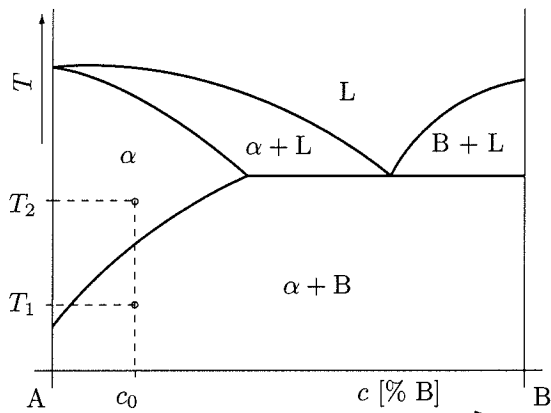
takže

$$D_A = c_A \cdot B_A \cdot \frac{\partial\mu_A}{\partial c_A}. \quad (4.24)$$

Chemický potenciál μ_A představuje přírůstek

$$\Delta U = \Delta Q + \Delta W + \mu_A \cdot dn_A + \mu_B \cdot dn_B,$$

o který by se zvětšila vnitřní energie tuhého roztoku složek A a B transportem hmoty, jímž by podíl složky A vzrostl (z n_A na $n_A + dn_A$) o jednu grammolekulu za předpokladu, že roztok by během difuze nespoteboval (neuvolnil) žádné teplo ΔQ , aniž by spotřeboval nebo vykonal nějakou práci ΔW změnou svých vnějších parametrů, přičemž by



Obr. 4.11: Rozpuštění složky B v tuhém roztoku α o nominálním obsahu c_0 % B zvýšením teploty z T_1 na T_2 a naopak rozpad tuhého roztoku α o nominálním obsahu c_0 % B snížením teploty z T_2 na T_1

$\mu_B \ll \mu_A$. Chemický potenciál μ_A určuje změnu energie v závislosti na látkovém množství (počtu molů) komponenty A. Je tedy v jistém smyslu veličinou analogickou elektrickému potenciálu φ , popřípadě gravitačnímu potenciálu Φ : v elektrostatice určuje veličina $\varphi \cdot \delta e$ změnu elektrostatische energie následkem změny náboje („elektrického množství“) δe , v gravitačním poli má analogický význam součin $\Phi \cdot \delta m$ gravitačního potenciálu Φ a změny množství hmoty δm . Podobně jako u jiných veličin, které mají charakter potenciálu, není důležitá absolutní hodnota chemického potenciálu μ_A , ale její rozdíl ve dvou různých stavech systému, který ten potenciál charakterizuje. A jestliže například gravitační potenciál v různých evropských městech tradičně porovnáváme s gravitačním potenciálem na hladině Středozemního moře, vztahujeme také chemický potenciál daného systému (například chemický potenciál μ_A složky A tuhého roztoku tvořeného komponentami A a B) ve zkoumaném stavu k chemickému potenciálu μ_A^0 složky A tohoto roztoku ve stavu, který jsme si (dohodou, konvencí) zvolili jako základní, nazvali jej standardní a označili ho indexem $()^0$. Rozdíl $\mu_A - \mu_A^0$ se v termodynamice vyjadřuje také pomocí veličiny

$$a_A = e^{\frac{\mu_A - \mu_A^0}{kT}}, \quad (4.25)$$

kteřou nazýváme aktivita. Aktivita komponenty A je úměrná její koncentraci c_A

$$a_A = c_A \cdot \gamma_A; \quad (4.26)$$

tato úměrnost však obecně není lineární, tj. součinitel γ_A , který označujeme jako aktivní koeficient, závisí obecně na koncentraci c_A komponenty A

$$\gamma_A = \gamma_A(c_A).$$

Vyjádříme-li nyní chemický potenciál μ_A složky A pomocí vztahů (4.25) a (4.26) v kategoriích aktivity a aktivního koeficientu této složky

$$\mu_A = \mu_A^0 + kT \cdot \ln a_A = \mu_A^0 + kT \cdot \ln(c_A \cdot \gamma_A) = \mu_A^0 + kT \cdot (\ln c_A + \ln \gamma_A),$$

můžeme vztah (4.24) přepsat do tvaru

$$D_A = c_A B_A \frac{\partial \mu_A}{\partial c_A} = kT B_A \frac{\partial \ln a_A}{\partial \ln c_A} = kT B_A \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_A}{\partial \ln c_A} \right).$$

Pro hustotu toku J_A složky A tedy platí

$$J_A = -D_A \frac{\partial c_A}{\partial x} = -c_A B_A \frac{\partial \mu_A}{\partial c_A} \cdot \frac{\partial c_A}{\partial x} = -c_A B_A \frac{\partial \mu_A}{\partial x}. \quad (4.27)$$

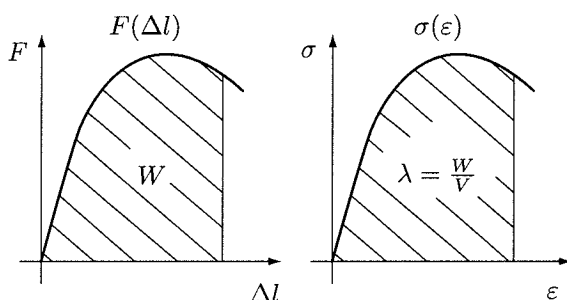
Vzhledem k závislosti (4.24) parciálního koeficientu difuze složky A na koncentračním gradientu chemického potenciálu $\partial \mu_A / \partial c_A$ není hnací silou difuze (J_A) složky A gradient $\partial c_A / \partial x$ její koncentrace c_A , ale gradient $\partial \mu_A / \partial x$ jejího chemického potenciálu μ_A . Což vysvětluje jak to, že jednou (např. při rozpouštění složky B v tuhém roztoku α o nominálním obsahu c_0 % B zvýšením teploty z T_1 na T_2 – viz obr. 4.11) probíhá difuze proti gradientu koncentrace (ze 100 % B v precipitátu na c_0 % B v tuhém roztoku), zatímco jindy (jmenovitě při rozpadu tuhého roztoku α o nominálním obsahu c_0 % B snížením teploty z T_2 na T_1 – viz opět obr. 4.11) probíhá difuze po gradientu koncentrace z c_0 % B ve výchozím homogenním tuhém roztoku na 100 % B v precipitátu.

5 Mechanické vlastnosti pevných látek

5.1 Základní pojmy

Základní mechanické vlastnosti pevných látek jsou pružnost, tvárnost, pevnost a houževnatost. Pružnost je schopnost pevných látek měnit působením vnějších sil svůj tvar (deformovat se), a to vratně (elasticky), tj. po odlehčení se vrátit do původního tvaru. Tvárnost je schopnost pevných látek trvale (nevratně) se působením vnějších sil deformovat (schopnost plastické deformace); neschopnost plastické deformace označujeme jako křehkost. Pevnost je odolnost pevných látek vůči trvalému porušení celistvosti (lomu), vyjádřená napětím, při kterém k lomu dojde. Houževnatost je pak odolnost pevných látek vůči trvalému porušení celistvosti (lomu), vyjádřená prací, kterou je třeba pro zlomení vykonat. Pro různé aplikace se vyžadují odlišné kombinace těchto vlastností. Během výroby je pro daný materiál žádoucí, aby byl dobře tvářitelný a ne příliš pevný, ve finálním výrobku pak aby plastické deformaci vzdoroval a byl co nejpevnější.

Odezvu pevných látek na mechanické zatěžování budeme ilustrovat tahovou (trhací) zkouškou. Tato zkouška se provádí na zkušebních tyčích, jež se upnou do čelistí zkušebního stroje a podrobí se stoupajícímu zatěžování v tahu. Účinkem působící síly, vyvozené zkušebním strojem, se tyč (vzorek) prodlužuje a zároveň zužuje, až se přetrhne.



Obr. 5.1: Pracovní diagram „zatížení-protažení“, vyjádřený v hodnotách tahové síly F a prodloužení Δl (a), resp. v hodnotách smluvního napětí σ a relativního prodloužení ε (b)

Výsledkem tahové zkoušky je grafické znázornění závislosti tahové síly F na prodloužení $\Delta l = l - l_0$, kde l resp. l_0 je aktuální resp. počáteční délka vzorku (zkušební tyče), tzv. tahový čili zatěžovací nebo též pracovní diagram $F = F(\Delta l)$. Často se výsledek

tahové zkoušky zakresluje také jako smluvní pracovní diagram, což je závislost $\sigma = \sigma(\varepsilon)$ tzv. smluvního napětí

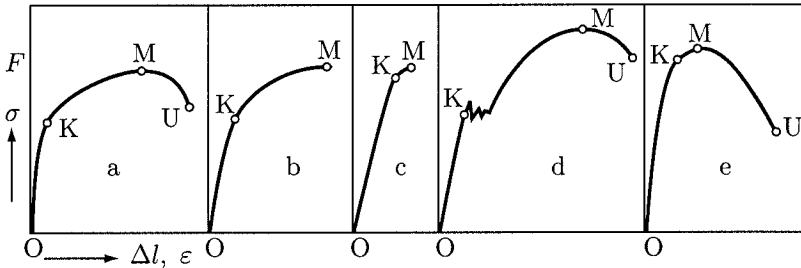
$$\sigma = \frac{F}{A_0}, \quad (5.1)$$

kde A_0 je počáteční průřez vzorku, na počátečním (relativním) prodloužení

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0} = \frac{l - l_0}{l_0} \quad (5.2)$$

(viz obr. 5.1). Jednotkou napětí je 1 pascal = 1 Pa = 1 N m⁻² (1 MPa = 10⁶ Pa = 1 N mm⁻²). (Smluvní) pracovní diagram se tomuto grafickému znázornění říká proto, že plocha omezená čarou $F(\Delta l)$ je přetvárná práce W tahové síly F a plocha omezená křivkou $\sigma(\varepsilon)$ je hustota přetvárné práce $\lambda = W/V$ (velikost přetvárné práce v jednotce objemu V). Diagram zkoušky v tahu je pro různé látky rozdílný. Nejběžnější typy tahových diagramů jsou znázorněny na obr. 5.2. Diagram začíná přibližně přímkovou částí O–K. V této partii je napětí úměrné poměrnému prodloužení a po odlehčení tyč nabude původní délku (deformace je vratná). Říkáme, že v oblasti O–K se materiál deformuje pružně podle Hookova zákona

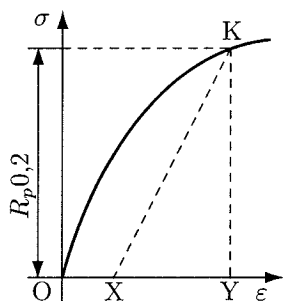
$$\sigma = E \cdot \varepsilon. \quad (5.3)$$



Obr. 5.2: Nejběžnější typy smluvních pracovních diagramů v souřadnicích $F - \Delta l$ resp. $\sigma - \varepsilon$

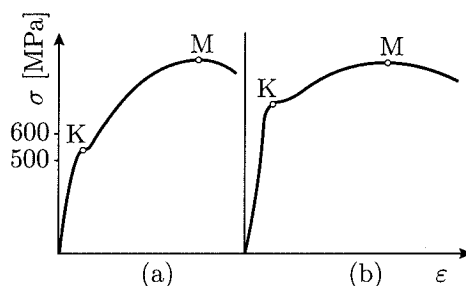
Veličinu E , která je směrnicí počáteční přímkové části pracovního diagramu, nazýváme (Youngův) modul pružnosti v tahu. Pro ocel je hodnota E rovna $210 \cdot 10^9$ Pa = 210 GPa. Při dalším zvyšování napětí deformace přestává být vratná; nastupuje plastická deformace, tzn., že po odlehčení se tyč na svou původní délku už nevrátí, ale zůstane trvale zdeformovaná. Napětí, při kterém trvalá deformace $\Delta l = l - l_0$ nabude 0,2 % původní délky zkušební tyče l_0 (takže poměrná trvalá deformace dosáhne hodnoty $\varepsilon = 0,002$), se nazývá smluvní mez kluzu $R_{p0,2}$ (obr. 5.3). Mez kluzu je nejdůležitější mechanická vlastnost, protože charakterizuje odolnost pevných látek proti vzniku plastické deformace. U strojních dílů a konstrukcí je vznik plastické deformace při namáhání nepřijatelný, a proto se hodnota meze kluzu používá jako základní kritérium pro výpočet dovoleného namáhání. Přechod z elastické na elasticko-plastickou deformaci může být více nebo méně výrazný (srovnej pracovní diagramy na obr. 5.2a, 5.2b), někdy dokonce dochází k náhlé plastické deformaci při konstantním nebo i klesajícím napětí (obr. 5.2d). Po překročení meze kluzu odpor materiálu k deformaci roste až do bodu M, kde tahová síla dosahuje největší hodnoty před přetržením zkušební tyče. Smluvní napětí, které odpovídá tomuto maximálnímu zatížení, nazýváme pevnost v tahu (mez pevnosti) R_m . Pro ocele nabývá R_m hodnot (400 ÷ 2000) MPa. Je to základní mechanická charakteristika materiálu určená zkouškou tahem, podle které se klasifikují a porovnávají materiály;

pro konstrukční výpočty se hodí méně, protože nic neříká o odolnosti materiálu vůči plastické deformaci. Často se označuje zjednodušeně jako pevnost.

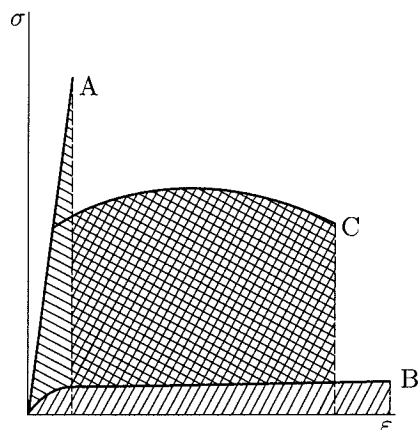


Obr. 5.3: Smluvní mez kluzu $R_{p0,2}$, určená z trvalé deformace pod zatížením, je definována jako napětí, při kterém trvalá (plastická) deformace $\varepsilon_p = 0,002$ (0,2 %). Elastická (pružná, vratná) deformace $\varepsilon_v = XY$, celková (elasticko-plastická) deformace $\varepsilon_c = OY = \varepsilon_p + \varepsilon_v$.

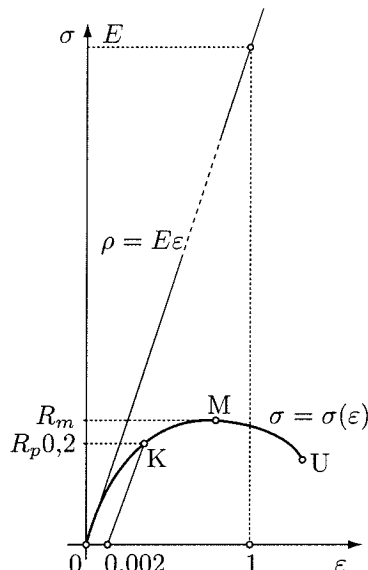
Úsek K–M smluvního pracovního diagramu pevné látky je měrou její tvářitelnosti: čím je ten úsek delší, tím lépe lze látku tvářet. Materiál, jehož diagram je uveden na obr. 5.2b, je možno plasticky zdeformovat více (aniž by došlo k porušení celistvosti) než materiál charakterizovaný diagramem je na obr. 5.2c. Tvářitelnost však záleží nejen na délce úseku K–M, ale i na rozdílu hodnot napětí v bodech M a K, tj. na rozdílu $R_m - R_{p0,2}$ dvou nejdůležitějších napětových charakteristik, které určujeme z pracovního diagramu, meze pevnosti R_m a meze kluzu $R_{p0,2}$. Tento rozdíl představuje zpevnění materiálu vlivem jeho plastické deformace (tzv. deformační zpevnění): o kolik musíme během plastické deformace zvýšit napětí, abychom dosáhli meze pevnosti. Na obr. 5.4 jsou znázorněny smluvní pracovní diagramy dvou vzorků oceli jednoho a téhož prvkového složení, které mají stejnou pevnost v tahu, ale v důsledku rozdílného tepelného zpracování se liší mezí kluzu. Ocel, jejíž pracovní diagram je na obr. 5.4 vlevo, se vlivem plastické deformace zpevňuje více než ocel, jejíž pracovní diagram je na obr. 5.4 vpravo. Po dosažení bodu M se začne zkušební tyč náhle v některém průřezu zužovat a síla, potřebná pro další deformaci, začíná klesat. V bodě U dojde k porušení zkušební tyče (viz obr. 5.2a, 5.2d a 5.2e). Na smluvním pracovním diagramu některých materiálů partie M–U chybí v tom smyslu, že body M a U splývají. U těchto materiálů dochází k porušení při maximální zatěžující síle a nenastává místní zužování před roztrhnutím (obr. 5.2b, 5.2c). K bodu U na smluvním pracovním diagramu se vztahují dvě důležité deformační charakteristiky (charakteristiky tvárnosti) zkoušeného materiálu, totiž tažnost a kontrakce.



Obr. 5.4: Vlivem různého tepelného zpracování (stav normalizovaný – a, stav zušlechťený – b) se změnil poměr meze kluzu $R_{p0,2}$ k pevnosti oceli (R_m).



Obr. 5.5: Pracovní diagram materiálu, který je pevný, ale má malou schopnost plastické deformace (A); materiálu, který je sice málo pevný, zato je ale schopen velké plastické deformace během tváření (B); materiálu s optimální kombinací pevnosti a tvárnosti při maximální houževnatosti (C).



Obr. 5.6: Youngův modul pružnosti v tahu E je 100krát až 1000krát větší než smluvní mez kluzu $R_{p0,2}$, resp. mez pevnosti R_m .

Tažnost A je definována jako poměr (trvalého) prodloužení $\Delta L = L_u - L_0$ měřené délky zkušební tyče po přetržení (L_u) k počáteční měřené délce L_0

$$A = \frac{L_u - L_0}{L_0} = \frac{\Delta L}{L_0}.$$

Kontrakce je pak poměr rozdílu $S_0 - S_u$ počáteční a nejmenší plochy příčného průřezu zkušební tyče po přetržení (S_u) k počáteční ploše průřezu S_0

$$Z = \frac{S_0 - S_u}{S_0}.$$

Deformační charakteristiky, které kvantifikují plasticitu materiálu, vyjadřují rozsah plastické deformace, již materiál snese bez porušení, což je důležité pro řadu technologických operací jako válcování, tažení, lisování apod. Tvárnost materiálu je však důležitá a svým způsobem užitečná i při provozu. Je sice pravda, že by k trvalé deformaci strojního dílu za provozu dojít nemělo, přesto je tvárný materiál proti materiálu o stejné pevnosti, ale křehkému, tj. neschopnému plastické deformace, vždy vhodnější, neboť je bezpečnější při náhlém přetížení, kdy v nebezpečných místech může napětí vystoupit nad předpokládanou mez. Je-li v takovém případě materiál tvárný, vyrovnává špičkové napětí místní plastickou deformací, čímž se zamezí tvoření trhlin. Proto je pro konstrukci vždy lepší materiál pevný a tvárný než materiál sice pevný, ale křehký. Za tím účelem se pevné látky klasifikují podle rozličných kritérií, jež zahrnují jejich napětově-deformační charakteristiky. Sem patří tzv. jakostní čísla, např. $R_m + Z$, $R_m \cdot A$ nebo $R_m + 5 \cdot A$. Integrální charakteristikou tohoto druhu je plocha pod křivkou smluvního pracovního diagramu

(obr. 5.1), která vyjadřuje velikost energie W spotřebované na jednotkový objem zkušební tyče pro její plastickou deformaci a lom

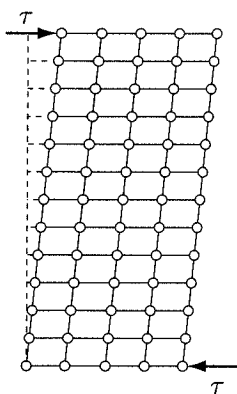
$$\frac{W}{V} = \int_{\varepsilon=0}^A \sigma d\varepsilon, \quad (5.4)$$

kde V je objem zkušební tyče a $A = (L_u - L_0)/L_0$ je tažnost. Tuto veličinu nazýváme houževnatost; jednotkou houževnatosti je J m^{-3} . Houževnatost má význam nejen v oblasti namáhání konstrukčních materiálů jako žádoucí mechanická vlastnost, která charakterizuje jejich schopnost absorbovat energii vnějšího zatěžování (obr. 5.5), ale i v technologii zpracování kovů tvářením jako míra deformačního odporu kovu vůči plastické deformaci, který je nežádoucí. Kovy, které mají (při dobré plasticitě) malou houževnatost, lze totiž snadno tvářet, lisovat, ohýbat apod. s vynaložením malé síly, jakož i malé energie.

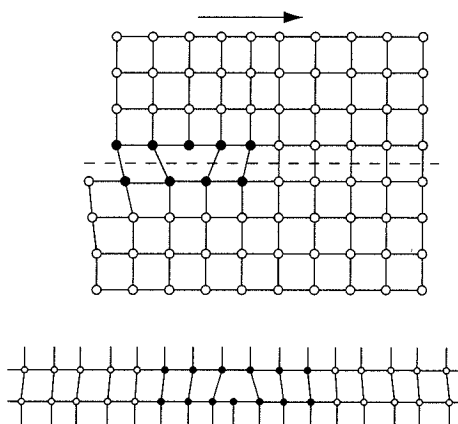
Deformace pevné látky vlivem mechanického zatěžování, kterou představuje křivka OKMU smluvního pracovního diagramu $\sigma = \sigma(\varepsilon)$, je mnohem větší než deformace $\varepsilon = \sigma/E$ vypočtená z Hookova zákona $\sigma = E \cdot \varepsilon$ extrapolací počáteční přímkové části pracovního diagramu pro $\sigma \ll R_m$ (obr. 5.6). Modul pružnosti v tahu E je 100krát až 1000krát větší než smluvní mez kluzu $R_{p0,2}$, resp. mez pevnosti R_m . Čím to je, že při malém zatížení, kdy je deformace pružná (vratně), odolává materiál mechanickému zatěžování 100krát až 1000krát lépe než při dalším zvyšování napětí, kdy nastupuje plastická (nevratná, trvalá) deformace, resp. porušení celistvosti (přetržení, lom) zkušební tyče?

5.2 Úloha dislokací

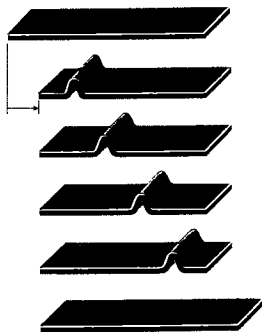
Příčinou nízké odolnosti pevné látky vůči plastické deformaci je odlišnost mechanismu plastické deformace od způsobu, jímž se realizuje pružná, elastická deformace. Zatímco elastická deformace pevné látky je homogenní, globální a děje se simultánním, synchronizovaným pohybem všech jejích atomů (obr. 5.7), plastická deformace je velice heterogenní, lokální. Je koncentrována do relativně malého počtu velice omezených



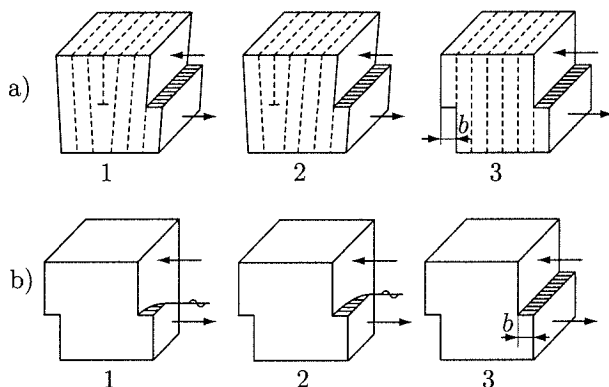
Obr. 5.7: Elastická deformace pevné látky účinkem tečné síly τ se děje simultánním, synchronizovaným pohybem všech jejích atomů.



Obr. 5.8: Vysunutí atomů z regulární polohy je při plastické deformaci zkoncentrováno do úzce vymezených oblastí, dislokací, které se přesouvají skrze pevnou látku postupně. Jako černé kroužky jsou označeny atomy tvořící tzv. jádro dislokace.



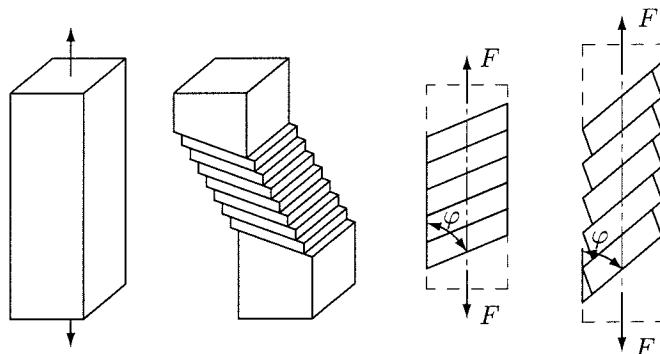
Obr. 5.9: Dislokace se během plastické deformace pohybuje v pevné látce podobně jako záhyb na koberci při jeho postupném posouvání po podlaze



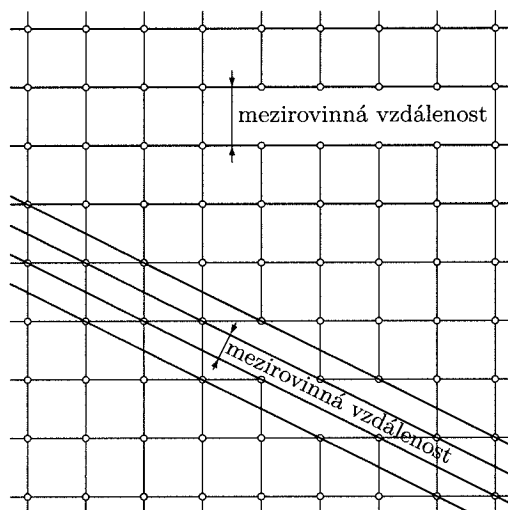
Obr. 5.10: Plastická deformace se realizuje postupným pohybem hranové (a) resp. šroubové (b) dislokace (malého lokalizovaného čárového strukturálního defektu) skrze krystal.

oblastí, tzv. dislokací, v nichž jsou atomy vlivem vnějšího zatížení vymístěny (dislokovány), zatímco 99 % až 999 % objemu pevné látky se při plastické deformaci vůbec nepřetváří, ale pouze přenáší posunutí jako tuhé těleso. Dislokace se přitom skrze pevnou látku přesouvají postupně (obr. 5.8), plastická deformace je tedy na rozdíl od deformace elastické procesem sekvenčním. Při každém „elementárním kroku“ plastické deformace, tj. při posunutí dislokace o jednu atomovou vzdálenost, se musí překonat vazby jenom mezi několika málo atomy v „jádro“ oné dislokace (tj. v úzké oblasti, v rámci níž jsou při plastické deformaci atomy dislokovány, vymístěny, tedy vysunuty ze svých regulárních poloh – obr. 5.8). To vyžaduje mnohem menší energii než „elementární posunutí“ o jednu meziatomovou vzdálenost elasticky deformovaného tělesa, při níž je nutné překonat vazby mezi všemi sousedními atomy tělesa naráz (obr. 5.7). Je to asi jako při posouvání těžkého koberce po podlaze, které si můžeme usnadnit tak, že koberec posunujeme postupně po jednotlivých „vlnkách“ (obr. 5.9).

V závislosti na tom, zda se jedná o dislokaci hranovou (obr. 3.6) nebo šroubovou (obr. 3.8), se proces, kterým se plastická deformace realizuje, liší, výsledek je však stejný. V obou případech jde o skluz v rovině, která je určena Burgersovým vektorem a dislokační čarou, jež je však v případě hranové dislokace k Burgersovu vektoru kolmá, zatímco v případě šroubové dislokace je s Burgersovým vektorem rovnoběžná (obr. 5.10). Pozor-



Obr. 5.11: Plastická deformace se realizuje smykem (kluzem), i když je vnější namáhání tahové.

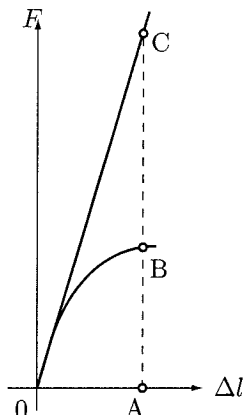


Obr. 5.12: Skluz, kterým se realizuje plastická deformace, probíhá přednostně na rovinách s velkou retikulární hustotou.

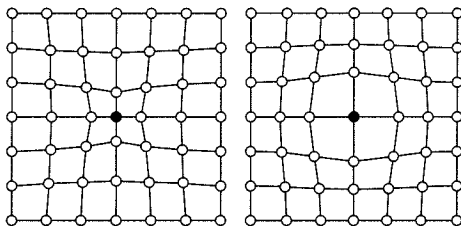
hodné je, že se plastická deformace realizuje vždy kluzem, a to i když je vnější namáhání tahové (obr. 5.11).

Nejčastěji probíhá skluz podél rovin, které mají největší retikulární hustotu atomů (tj. nejvíce atomů na jednotku plochy). Retikulární hustota je totiž přímo úměrná mezirovinné vzdálenosti; čím větší je plošná hustota atomů na rovinách dané osovy, tím větší musí být vzdálenost mezi rovinami osovy, neboť počet atomů v objemové jednotce je konstanta (obr. 5.12). A čím větší je vzdálenost mezi dvěma rovnoběžnými rovinami, které po sobě při smýkání kloužou, tím méně se budou přitahovat a tím snazší (energeticky méně náročný) kluz bude. Což souvisí s tím, že síla, jíž na sebe působí dva atomy, ubývá se šestou až dvanáctou mocninou jejich vzájemné vzdálenosti, tj. mnohem rychleji než gravitační, elektrická nebo magnetická síla mezi makroskopickými objekty.

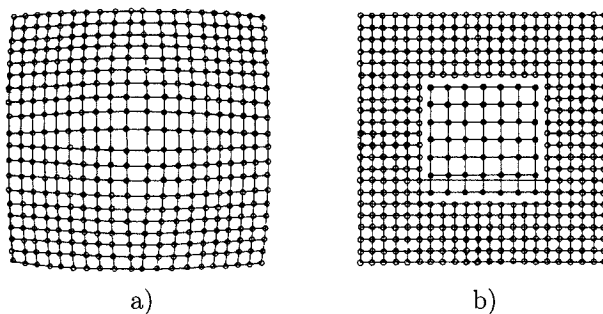
K přechodu elastické deformace (vratné) na deformaci plastickou (nevratnou) dochází při rostoucím zatížení proto, že plastická deformace je energeticky méně náročná než deformace elastická (obr. 5.13). Plastická deformace se realizuje pohybem dislokací,



Obr. 5.13: Práce nezbytná k elastické deformaci, znázorněná plochou trojúhelníka OCA v diagramu „zatížení – protažení“, je mnohem větší než práce nezbytná pro deformaci plastickou (plocha pod křivkou OB). F je tahová síla, Δl je prodloužení.



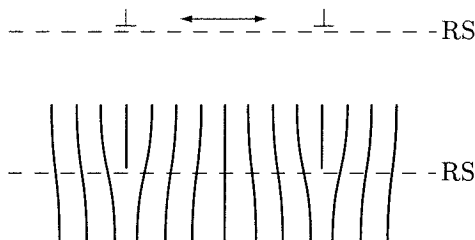
Obr. 5.14: Deformace (ideální) krystalové struktury v okolí cizího atomu, která brání pohybu dislokací.



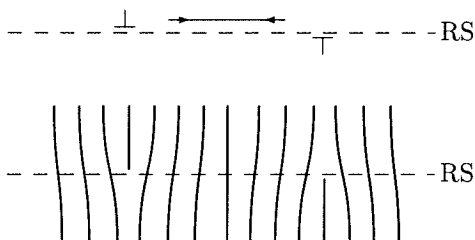
Obr. 5.15: Deformace okolní struktury je v případě koherentního segregátu (a) větší a její průchodnost pro dislokace horší než v případě segregátu nekoherentního (b).

a proto, chceme-li plastickou deformaci potlačit (při exploataci výrobků z „pevných“ látek si arci nepřejeme, aby se trvale deformovaly), musíme pohybu dislokací bránit. Jestliže však plastickou deformaci potřebujeme (při tváření kovů či plastů), musíme naopak pohyblivost dislokací podpořit.

Pohybu dislokace brání hranice krystalitů tvořících polykrystalický agregát pevné látky, cizí atomy (substituční nebo intersticiální), shluky cizích atomů (segregáty) a cizí



Obr. 5.16: Rovnoběžné hranové dislokace s toutéž rovinou skluzu RS se odpuzují, jestliže jejich nadbytečné poloroviny leží v tomtéž poloprostoru vymezeném RS.



Obr. 5.17: Rovnoběžné hranové dislokace s toutéž rovinou skluzu RS, jejichž nadbytečné poloroviny leží v opačných poloprostorech vymezených RS, se přitahují.

fáze vyloučené v matričních krystalitech, zejména však ostatní dislokace, se kterými uvažovaná dislokace interaguje. Každý průchod rozhraním krystalků vyžaduje restrukturalizaci dislokace, a tedy komplikaci jejího pohybu. Čím menší je velikost krystalků d , tím častěji se dislokace musí restrukturalizovat a tím větší musí být napětí $R_{p0,2}$ pro nastartování a udržení plastické deformace ve smyslu dosažení smluvní meze skluzu. Příslušný vzorec vyjadřující tuto závislost

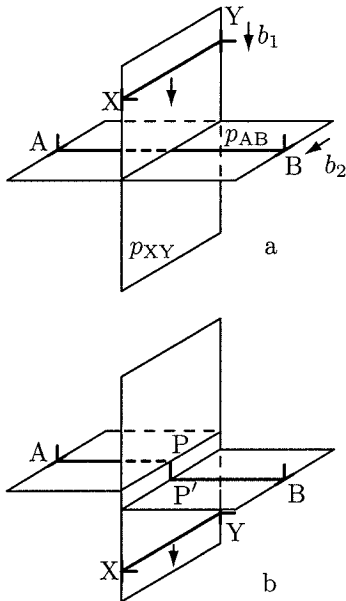
$$R_{p0,2} = \sigma_i + \frac{k_y}{\sqrt{d}}$$

se nazývá Hallův–Petchův vztah; σ_i představuje napětí nezbytné pro pohyb dislokace v rámci jednoho (dokonalého) krystalku s ideální strukturou, tzv. Peierlsovo–Nabarrovo napětí, k_y pak součinitel úměrný napětí, které je potřebné pro to, aby dislokace překonala rozhraní mezi dvěma krystalky.

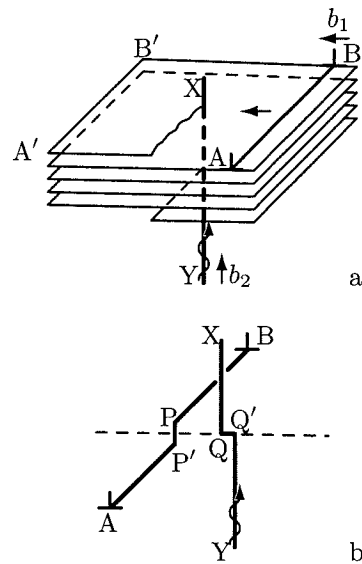
Překážkou pro pohyb dislokace mohou být i různé defekty, odchylky od ideální struktury uvnitř jednoho krystalu, např. cizí (příměsové) atomy (obr. 5.14). V důsledku toho, že jsou menší (nebo větší) než atomy matrix, deformují příměsové atomy svá okolí a dislokace, která tudíž při svém skluzu prochází, musí svou strukturu této změně přizpůsobit. To ovšem vyžaduje práci, tedy energii navíc, kterou je třeba dodat, aby dislokace kolem cizího atomu mohla „proklouznout“. Ještě větší překážkou pro pohyb dislokace krystalem jsou shluky atomů, segregáty, které se v krystalu tvoří při rozpadu tuhých roztoků. Když segregát roste, jeho okolí se stále více deformuje a pro dislokace se stává čím dál tím hůře průchodné až do okamžiku, kdy segregát ztratí s maticí souvislost (koherenci). Tím deformace zmizí a průchodnost okolí teď už nekoherentního segregátu pro dislokace se opět skokem zlepší (obr. 5.15). Příměsové atomy se také shlukují kolem dislokační čáry hranové dislokace (obr. 3.6), kde jsou volné prostory a vytvářejí kolem ní tzv. Cottrellovu atmosféru. Tím se sníží energie krystalu, ale dislokace je atmosférou zakotvena. Má-li

se pohybovat, musí s sebou vléci i svoji Cottrellovu atmosféru, a to vyžaduje zvýšené napětí.

Zcela zásadním faktorem, který omezuje pohyblivost dislokací, je jejich vzájemné působení s ostatními dislokacemi. Dislokace vznikají plastickou deformací: čím větší je deformace, tím více je dislokací v jednotkovém objemu a tím obtížnější je další plastická deformace. Chceme-li, aby materiál dobře odolával plastické deformaci, hodně ho plasticky zdeformujeme. Mluvíme pak o deformačním nebo dislokačním zpevnění. Tvárnost materiálu se tvářením vyčerpává. Průměrná hustota dislokací je 10^{14} na m^2 (řezu kolmého k dislokačním čarám); maximální hustota dislokací pak $10^{16} m^{-2}$: větší hustota dislokací nebyla zjištěna. Na první pohled by se to mohlo zdát jako velké číslo, ve skutečnosti to však není až tak mnoho. Počítáme-li, že kolem jedné dislokační čáry (v řezu na dislokační čáru kolmém), je 10–100 atomů, které se přenášení plastické deformace aktivně účastní (v tzv. jádru dislokace), bude celkový počet atomů, aktivně angažovaných při plastické deformaci (maximálně) 10^{17} – $10^{18} m^{-2}$, tj. pouze 1 ‰ až 1 % celkového počtu (10^{20}) atomů na m^2 . Což je v souladu s tím, že mez kluzu $R_p 0,2$ je 1 ‰ až 1 % Youngova modulu pružnosti v tahu.



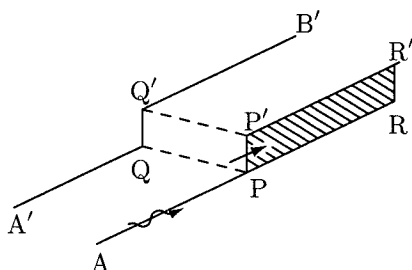
Obr. 5.18: Protnutí dvou hranových dislokací, jejichž Burgersovy vektory jsou na sebe kolmé: a – dislokace XY se pohybuje ve své rovině skluzu p_{XY} až do střetnutí s dislokací AB, která se pohybuje ve své rovině skluzu p_{AB} ; b – dislokace XY protнула dislokaci AB, na které přitom vznikl schod PP' , což můžeme chápat jako důsledek posunutí roviny p_{AB} , ke kterému došlo protnutím dislokace AB dislokací XY.



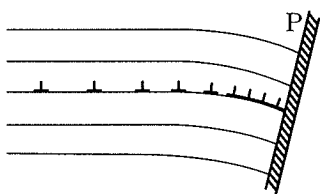
Obr. 5.19: Protnutí hranové dislokace AB se šroubovou dislokací XY: a – dislokace AB se pohybuje ve své rovině skluzu až do protnutí šroubové dislokace XY; b – po protnutí se šroubovou dislokací už konce A a B hranové dislokace AB neleží v jediné rovině, ale na dvou (sousedních) listech spirálovité plochy, tvořící strukturu krystalu v oblasti šroubové dislokace XY. Na obou dislokacích vznikne protnutím skok.

Dislokace vzájemně omezují svou pohyblivost jednak působením na dálku, tj. aniž mezi nimi dojde k bezprostřednímu kontaktu, prostřednictvím napěťových polí, která

kolem sebe generují, a to tak, že se buď odpuzují (obr. 5.16) nebo přitahují (obr. 5.17), jednak tím, že se při svém pohybu střetávají, protínají (tj. dojde mezi nimi k bezprostřednímu kontaktu). Na obr. 5.18 je znázorněno protnutí dvou hranových dislokací, jejichž Burgersovy vektory jsou na sebe kolmé. Hranová dislokace XY s Burgersovým vektorem b_1 klouže v rovině p_{XY} a přitom protne jinou hranovou dislokaci AB s Burgersovým vektorem b_2 , která se pohybuje kluzem v rovině p_{AB} . V důsledku toho vznikne na dislokaci AB jakýsi schod či skok PP', který je rovnoběžný s Burgersovým vektorem b_1 dislokace XY a má výšku (reprezentovanou délkou úsečky PP'), rovnou velikosti b_1 tohoto vektoru. Skok PP' prodlužuje dislokaci AB a tím zvyšuje její energii (která je délce dislokace úměrná). Pro toto zvýšení energie je třeba vykonat práci, což pohyb dislokace AB ztěžuje. Při protnutí hranové dislokace s dislokací šroubovou vznikne na šroubové dislokaci skok QQ', který je kolmý k jejímu Burgersovu vektoru (obr. 5.19). Tento skok má tedy charakter hranové dislokace a jako takový se může pohybovat skluzem pouze v rovině, která je určena jeho dislokační čarou (QQ') a Burgersovým vektorem b_2 , tj. ve směru dislokační čáry „mateřské“ šroubové dislokace (obr. 5.20). Šroubová dislokace se však pohybuje skluzovým pohybem kolmo ke své dislokační čáře (obr. 5.10). A proto hranový skok, který na šroubové dislokaci vznikl v důsledku toho, že ji protнула nějaká jiná dislokace, pohyb uvažované šroubové dislokace blokuje. Rozumí se pohyb ve skluzové rovině určené dislokační čarou a Burgersovým vektorem dislokace.



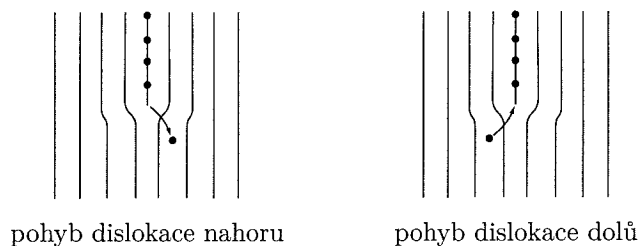
Obr. 5.20: Pohyb šroubové dislokace se skokem PP'. Burgersův vektor šroubové dislokace je označen šipkou. Z toho plyne, že skok PP' představuje hranový úsek, který se může pohybovat skluzem pouze v rovině PP'R'R. Má-li se šroubová dislokace pohnout z polohy APP'R' do polohy A'QQ'B', musí se skok PP' posunout o vektor \vec{PQ} . To se však nemůže realizovat skluzem, ale šplháním. Šplhání je však velice pomalé, což zmenšuje mobilitu šroubové dislokace.



Obr. 5.21: Překážka P (např. hranice zrna) brání dislokacím ve skluzu. Proto se v malé oblasti před překážkou zkoncentruje velké množství (jader) dislokací, „ohnisek aktivního odporu“ namáhaného tělesa proti nominálnímu, globálnímu zatížení. Lokální napětí v této malé oblasti tím velice vzroste a může zde vyvolat vznik trhliny.

Pro odblokování šroubové dislokace APP'R', znázorněné na obr. 5.20, a její přesunutí do polohy A'QQ'B' se musí krajní řada „vložené“ poloroviny hranového skoku PP' postupně nahrazovat vakacemi, anebo se k ní musí postupně připojovat atomy z okolních míst. Tento hranový skok tedy musí začít „šplhat“ či „lézt“ po částech, po jednotlivých atomech, a to ve směru kolmém ke své skluzové rovině. Takovýto pohyb je podmíněn difuzí, a proto jej označujeme jako difuzní pohyb dislokací (obr. 5.22).

Protože se realizuje difuzí, závisí šplhání dislokací silně na teplotě a stává se významným za poměrně vysokých teplot $T > 0,3T_m$; T_m je teplota tavení a vyjadřuje se



Obr. 5.22: Šplhání (lezení, difuzní pohyb) dislokací

stejně jako T v Kelvinech; také se říká, že homologická teplota T/T_m je větší než 0,3). Rychlost šplhání je (při tomtéž napětí) o několik dekadických řádů menší než rychlost skluzu. Ztráta odolnosti materiálu vůči plastické deformaci za zvýšených teplot, ať už je nežádoucí (pomalé nicméně trvalé tečení neboli creep strojních dílů a konstrukcí v energetice) anebo žádoucí (při tváření), je často způsobena právě šplháním dislokací, jejichž skluzový pohyb je při nižších teplotách zablokován protínáním.

Pohyblivost dislokací ve vnitřní struktuře pevných látek je důležitá nejen jako princip – mechanismus jejich tvárnosti, ale též jako ochrana před prasknutím, ztrátou celistvosti. Protože zatěžování klade odpor jen nepatrný zlomek (1 ‰ až 1 %) objemu plasticky deformované pevné látky (v jádrech dislokací), je také mez kluzu $R_p 0,2$ pevné látky nízká, rovná nepatrnému zlomku (1 ‰ až 1 %) jejího modulu pružnosti v tahu. Těleso jako celek se tedy namáhání „nevzepře“, ale podvolí (plastickou deformací) již při malém zatížení F , a proto nepraskne. Ovšem pouze za předpokladu, že dislokace jsou pohyblivé a v důsledku toho se mohou v tělese rozložit rovnoměrně. Jestliže je pohyb dislokací brzděn tak, že se jich v nějaké malé oblasti Ω (na malé plošce A) nashromáždí mnoho (obr. 5.21), jestli tedy velkou část (byť malého) zatížení F ponese (velmi) malá ploška A , bude lokální napětí $\sigma = F/A$ v oblasti Ω tak velké, že tam může vyvolat vznik trhliny, jejímž růstem se posléze rozlomí celé těleso.

5.3 Mechanická pevnost

Mechanická pevnost „pevných“ látek se odvozuje od tzv. kohézní síly, kterou spolu v pevných látkách „drží“ jednotlivé atomy. Je silně závislá na tom, jak jsou atomy v pevné látce jako celku uspořádány. Hlavním činitelem, který ovlivňuje odolnost pevné látky vůči lomu, jsou (mikro-)necelistvosti (drobné inherentní poruchy celistvosti, trhliny, dutiny, póry, řediny), jež jsou (bohužel) v její struktuře vždy přítomné. Vznikají při tuhnutí nebo kondenzaci pevné látky z taveniny, roztoku, páry či plazmatu nebo při přeměně z nějaké jiné pevné látky překrystalizací, rekrystalizací, slinutím či blastézou (růstem nových fází), vlivem mechanickým, tepelným či radiací. Kdyby žádné mikro-necelistvosti ve struktuře pevné látky neexistovaly, rovnala by se její mez pevnosti R_m zhruba desetina Youngova modulu pružnosti v tahu E . Ve skutečnosti je však pevnost pevných látek v tahu o dva až tři dekadické řády menší než modul pružnosti v tahu (obr. 5.6). Je dána rovnováhou mezi snížením, uvolněním elastické deformační energie W_e , k němuž dochází při porušování celistvosti zatíženého tělesa, a zvýšením energie W_s povrchu trhliny, která přitom vzniká a roste: odvozuje se z podmínky

$$W_e = W_s \quad (5.5)$$

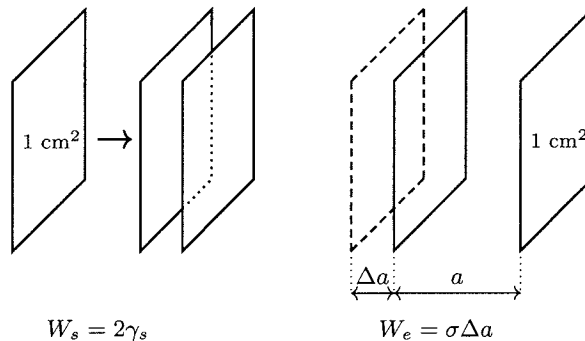
Zřejmě je

$$W_s = 2 \cdot \gamma_s, \quad (5.6)$$

kde γ_s je povrchová energie 1 cm² volného povrchu trhliny, tj. povrchové napětí pevné látky (protože trhlina vznikající porušením celistvosti tělesa má dva povrchy). Dále pak

$$W_e = \sigma \cdot \Delta a,$$

kde σ je napětí (tj. vnější síla působící na 1 cm² povrchu pevné látky), jehož (jejímž) vlivem došlo k elastickému prodloužení délky a o přírůstek Δa (obr. 5.23).



Obr. 5.23: Práce W_s vynaložená na vznik 1 cm² volného povrchu; energie elastické deformace W_e uvolněná vznikem trhliny, tj. prodloužením výšky a hranolu, jehož základna má plošný obsah 1 cm², o Δa ; γ_s je povrchová energie 1 cm² volného povrchu trhliny, tj. povrchové napětí pevné látky a σ je napětí, tj. vnější síla, jejímž působením na 1 cm² povrchu pevné látky proti směru šipky došlo k akumulaci elastické deformační energie W_e .

Vzhledem k platnosti Hookova zákona

$$\sigma = E \cdot \frac{\Delta a}{a},$$

kde E je modul pružnosti v tahu, bude

$$W_e = \sigma \cdot \Delta a = \sigma \cdot \frac{\sigma a}{E} = \frac{\sigma^2 a}{E}. \quad (5.7)$$

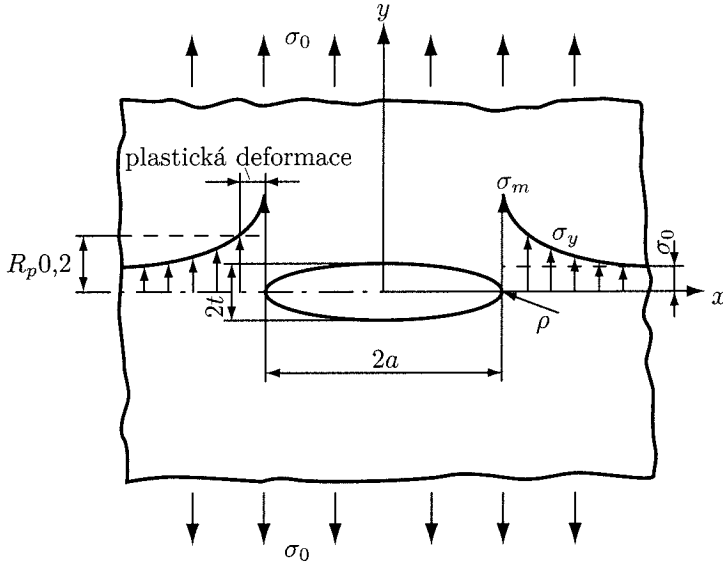
Dosadíme-li vztahy (5.6) a (5.7) do rovnice (5.5), dostaneme

$$\frac{\sigma^2 \cdot a}{E} = 2\gamma_s \quad (5.8)$$

a odtud pro mez pevnosti R_m , tj. napětí $\sigma = \sigma_{(W_e=W_s)}$, při kterém dojde k porušení celistvosti

$$R_m = \sigma_{(W_e=W_s)} = \sqrt{\frac{2\gamma_s E}{a}}. \quad (5.9)$$

V případě trhliny o délce $a = 0,1 \text{ mm} = 10^{-4} \text{ m}$, s níž musíme i u velmi kvalitního materiálu pro strojní díly počítat, dostáváme pro ocel ($E = 210 \text{ GPa} = 210 \cdot 10^9 \text{ N/m}^2$



Obr. 5.24: Široká deska s centrální eliptickou trhlinou o délce $2a$, šířce $2t$ a poloměru křivosti na špičce trhliny ρ ; σ_0 – nominální (globální) napětí, σ_y – lokální napětí ve směru osy y . Lokální napětí σ_y nabývá svého maxima σ_m na špičce trhliny. Od úrovně lokálního napětí $R_{p0,2}$ dochází před špičkou trhliny k plastické deformaci.

a $\gamma_s = 1,8 \text{ J/m}^2$) mez pevnosti $R_m \doteq 100 \text{ MPa}$ o tři dekadické řády menší než modul pružnosti v tahu E . A čím delší jsou inherentní necelistvosti (trhliny), tím je pevnost menší. Pevnost materiálu je tedy omezena velikostí inherentních trhlin.

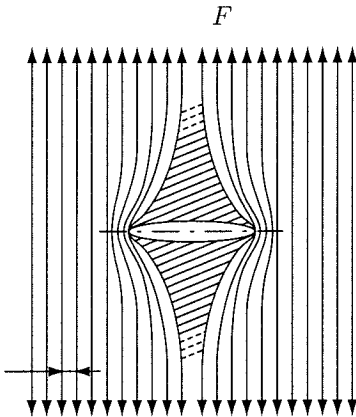
Velmi také záleží na tom, jak ostrá je špička trhliny (obr. 5.24). Zde dochází k lokálnímu zvýšení (zesílení, koncentraci) napětí, které roste s křivostí (klesá s poloměrem křivosti) špičky trhliny (obr. 5.25). Siločáry – fiktivní trajektorie zkušebního tělíska, pohybujícího se v poli vnější zatěžující síly F , jejichž hustota je úměrná lokálnímu napětí – jsou totiž v okolí trhliny (necelistvosti) značně vychýlené z přímého směru (materiál není v oblasti necelistvosti schopen napětí přenášet), u špiček trhliny jsou proto zahuštěné, podobně jako napnuté struny vychýlené palcem kytaristy. Zahuštěním siločar dochází k lokálnímu zesílení vnějšího nominálního napětí na špičce trhliny a snížení mechanické pevnosti materiálu. Tomuto jevu říkáme vrubový účinek; poměr

$$K_t = \frac{\sigma_m}{\sigma_0}$$

maximálního koncentrovaného napětí σ_m a nominálního napětí σ_0 , který toto zesílení vyjadřuje, se nazývá součinitel koncentrace napětí. Závisí na tvaru trhliny, a proto se mu někdy také říká tvarový součinitel. Pro centrální eliptickou trhlinu v široké desce (obr. 5.24) je součinitel koncentrace napětí

$$K_t = \frac{\sigma_m}{\sigma_0} = 2 \cdot \sqrt{\frac{a}{\rho}} \quad (5.10)$$

nepřímo úměrný odmocnině z poloměru křivosti ρ kořene (špičky) trhliny. Čím je trhlina ostřejší (ρ menší), tím je zesílení nominálního napětí na její špičce vrubovým účinkem větší.



Obr. 5.25: Jak dochází na špičce trhliny (neclivosti) ke koncentraci napětí (zahuštění siločar). Materiál nad trhlinou a pod ní (vyšrafované oblasti zředěných siločar) není vystaven zatížení; nachází se v napětovém „stínu“ (protože trhlina zatížení nemůže přenášet).

Odolnost pevné látky vůči lomu (mez pevnosti R_m) roste s její schopností plasticky se deformovat. Vedle energie $2\gamma_s$ nově vznikajícího povrchu trhliny se v případě tvárných látek k hodnotě W_s v rovnici (5.5) přičítá ještě energie W_P místní plastické deformace, která lom doprovází:

$$W_e = W_s + W_P.$$

Budeme-li W_P chápat jako důsledek zvýšení měrné energie povrchu γ_s o odpovídající příspěvek γ_P , dospíváme k tzv. efektivní měrné povrchové energii

$$\gamma_{ef} = \gamma_s + \gamma_P. \quad (5.11)$$

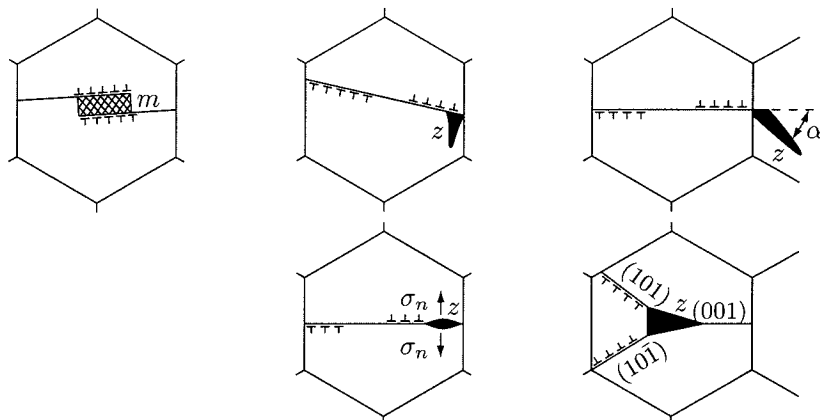
Zatímco pro křehké látky (např. sklo) je $\gamma_P < \gamma_s$ (plastická deformovatelnost křehkých látek je malá), u látek tvárných (jako jsou kovy či plasty) je γ_P o několik dekadických řádů větší než γ_s . Jestliže (v tomto případě) γ_P oproti γ_s zanedbat nemůžeme, dostaneme místo rovnice (5.8) obecnější vztah

$$\frac{\sigma^2 \cdot a}{E} = 2 \cdot (\gamma_s + \gamma_P) \quad (5.12)$$

a vzorec (5.9) pro mez pevnosti nabude tvaru

$$R_m = \sigma_{(W_e=W_s+W_P)} = \sqrt{\frac{2 \cdot \gamma_{ef} \cdot E}{a}} = \sqrt{\frac{2 \cdot (\gamma_s + \gamma_P) \cdot E}{a}}. \quad (5.13)$$

Čím větší je schopnost pevné látky plasticky se deformovat a přeměnou na W_P spotřebovávat elastickou deformační energii uvolňovanou při tvorbě trhliny, tedy čím větší je γ_P , tím větší bude mez pevnosti R_m . Na rozdíl od hodnoty γ_s , která se s teplotou příliš nemění, je část γ_P efektivní měrné povrchové energie, spojená s lokální plastickou deformací při vzniku trhliny a jejím šířením před čelem trhliny, teplotně citlivá. Při velmi nízkých teplotách je $\gamma_P = 0$ a potom $\gamma_{ef} = \gamma_s$, ale při vzrůstu teploty na teplotu místnosti je γ_{ef} až o tři dekadické řády vyšší než γ_s . A právě to vysvětluje, proč je materiál za nízkých teplot křehký (plastická deformace je zablokována a porušování materiálu se děje lomem) a za vyšších teplot (kdy tepelné fluktuace již jsou s to uvolňovat zablokované dislokace a aktivovat jejich zdroje) se materiál stává tvárný. Řídicím faktorem přechodu materiálu z křehkého do houževnatého stavu je destrukce vazby mezi dislokacemi a jejich Cottrellovými atmosférami příměsových atomů (tepelnou aktivací).



Obr. 5.26: Nakupením hranových dislokací (znak \top resp. \perp) může vzniknout zárodek trhliny „z“ nebo mikroředina „m“. Šestiúhelník vyznačuje hranice krystalu, čáry uvnitř šestiúhelníku jsou stopy rovin, podél nichž došlo ke skluzu dislokací; některé skluzové roviny jsou specifikovány Millerovými indexy, σ_n je vnější normálové napětí a šipka označuje jeho směr.

Zvýšení teploty (a s tím spojený nárůst difuzivity) usnadní též šplh dislokací, který je hlavním mechanismem restrukturalizace a rozvolnění rigidních dislokačních konfigurací vzniklých protínáním. Roste γ_P a tím i mez pevnosti R_m daná vztahem (5.13)

$$R_m = \sqrt{\frac{2(\gamma_s + \gamma_P) E}{a}}$$

Za ještě vyšší teploty však bude dislokací (a jiných strukturních defektů) už tolik a stanou se tak pohyblivé, že jejich interakcí začnou vznikat a růst necelistvosti (obr. 5.26): z „protilomového léku“ se stane „jed“; poroste velikost trhlín a a pevnost R_m začne klesat. Mez pevnosti R_m klesá také tehdy, když vzroste rychlost zatěžování natolik, že na ni dislokace už nejsou schopny operativně reagovat. Tím pevná látka ztrácí schopnost absorbovat elastickou deformační energii W_e uvolňovanou při porušování tělesa konverzí na energii W_P lokální plastické deformace. Hodnota γ_P ze vztahu (5.11) klesne na nulu a spolu s ní se sníží i hodnota

$$R_m = \sqrt{\frac{2(\gamma_s + \gamma_P) E}{a}}$$

K zablokování plastické deformace v pevné látce uvnitř nějakého tělesa může dojít také proto, že těleso je příliš velké. Redukcí W_p , a tím i γ_P , dojde i v takovém případě ke snížení meze pevnosti R_m – viz (5.13).

Souhrnně řečeno: odolnost pevné látky vůči lomu je tím větší, čím

- menší jsou v ní trhliny
- tupější jsou jejich špičky,
- vyšší (ale ne zas příliš vysoká) je teplota,
- pomalejší je zatěžování,

- menší je zatěžované těleso.

Hovořit o pevnosti oceli 12050, mosazi Ms60, duralu, korundo-baddeleyitové keramiky či jiné pevné látky je smysluplné pouze tehdy, když přesně popíšeme nejen složení, ale i strukturu této látky (jak velké a jak ostré jsou v ní trhliny), udáme rozměry tělesa z této látky vyrobeného, jež ty vlastnosti má vykazovat, a specifikujeme, za jakých podmínek (za jaké teploty, v jakém geometrickém uspořádání, v jakém prostředí a jakou rychlostí) bude uvažované těleso mechanicky zatěžováno. Z rovnice (5.13) vyplývá, že při známé teplotě, rychlosti a prostředí zatěžování (a zanedbáme-li vliv toho, jak ostré jsou špičky inherentních trhlin) není charakteristickou mechanickou vlastností pevné látky, která určuje její odolnost vůči lomu, mez pevnosti R_m , ale kritická kombinace zatěžovacího napětí σ a délky trhliny a , totiž $\sigma\sqrt{a}$. Veličina

$$K \left[\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2} \right] = \sigma\sqrt{a},$$

resp.

$$K = Y\sigma\sqrt{a},$$

kde Y je bezrozměrný faktor, jenž závisí na geometrii zatěžovaného tělesa a geometrii trhliny, se nazývá „součinitel intenzity napětí“. Pomocí této veličiny lze podmínku pro porušení celistvosti (lom) pevné látky vyjádřit jako požadavek, aby součinitel intenzity napětí K dosáhl své kritické hodnoty

$$K_C = Y (\sigma\sqrt{a})_C = \sqrt{2(\gamma_s + \gamma_P) E}, \quad (5.14)$$

pro kterou se vžil označení „lomová houževnatost“. Lomová houževnatost K_C je tedy k součiniteli intenzity napětí K reálného tělesa (s trhlínami) v podobném vztahu jako mez pevnosti R_m k napětí σ v hypotetickém tělese bez trhlin. Směrná hodnota lomové houževnatosti pro ocel je $50 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$.

Dodatek 5.A Lomová mechanika

Porušit celistvost tělesa z pevné látky znamená zvětšit povrch (tělesa) o lomovou plochu, která při (jeho) porušování vzniká. To jest přemístit některé atomy z vnitřku pevné látky na její povrch. Na povrchu mají atomy pevné látky větší energii než uvnitř. Tedy lázat těleso znamená zvyšovat jeho energii; a k tomu účelu je třeba vnější silou (napětím σ) vykonat práci. Což se stane oddálením atomů v ploše vznikající trhliny (obr. 5.27), tedy deformací. Jde-li o deformaci elastickou, bude pro nastevnění (pootevření) trhliny o délce $2r$ (obr. 5.28) nutné vykonat práci

$$A = \frac{b\sigma^2}{E} \cdot r^2 \approx \frac{\sigma^2 r^2}{E},$$

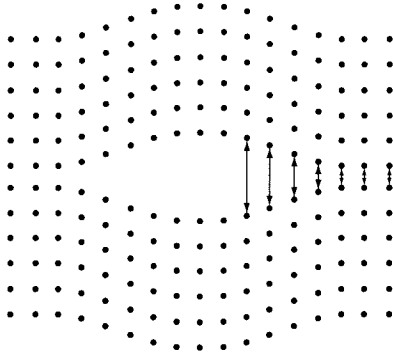
kde E je Youngův modul pružnosti uvažované látky v tahu a součinitel úměrnosti b závisí na tvaru a orientaci trhliny.

Je-li délka trhliny $2r$ malá, bude energie

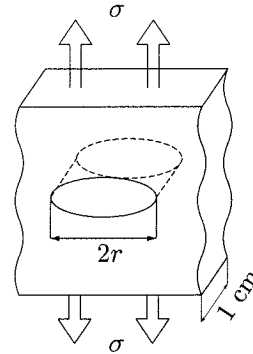
$$W_e = A = \frac{b\sigma^2}{E} \cdot r^2 \approx \frac{\sigma^2 r^2}{E}$$

elastické deformace, vložená do tělesa účinkem vnějšího napětí σ , menší než energie

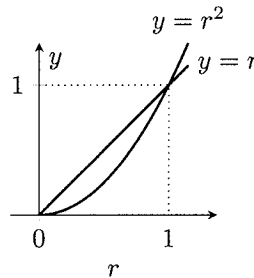
$$W_s = c \cdot \gamma_s \cdot r \approx \gamma_s \cdot r$$



Obr. 5.27: Při tvorbě trhliny dochází k oddalování atomů v její ploše.



Obr. 5.28: Trhlina pronikající skrz velkou desku o jednotkové tloušťce



Obr. 5.29: Pro velmi malá r jest $r^2 \ll r$, zatímco pro velmi velká r je $r^2 \gg r$.

povrchu nastevřené (pootevřené) trhliny, kde γ_s je povrchové napětí té pevné látky a součinitel úměrnosti c je dán geometrií trhliny. Pro velká r bude W_e naopak větší než W_s , jelikož pro velmi malá r je $r^2 \ll r$, zatímco pro velmi velká r je $r^2 \gg r$ (obr. 5.29). Z toho důvodu energie

$$W = W_s - W_e$$

zatěžovaného (a vlivem zatěžování praskajícího) tělesa v závislosti na velikosti trhliny

$$W = W(r) = c\gamma_s r - \frac{b\sigma^2}{E} \cdot r^2 \quad (5.15)$$

nejdříve roste a potom klesá (obr. 5.30). Až do svého maxima

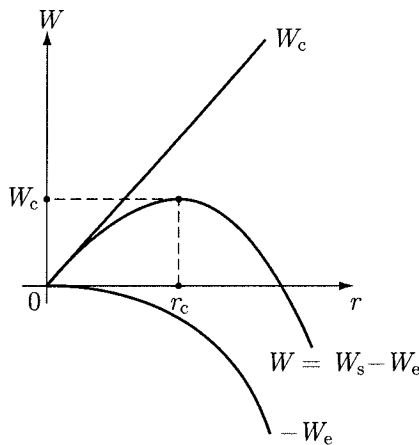
$$W_c = W(r_c) = \frac{c^2}{4b} \cdot \frac{\gamma_s^2 E}{\sigma^2}, \quad (5.16)$$

kterého dosahuje při kritické délce trhliny

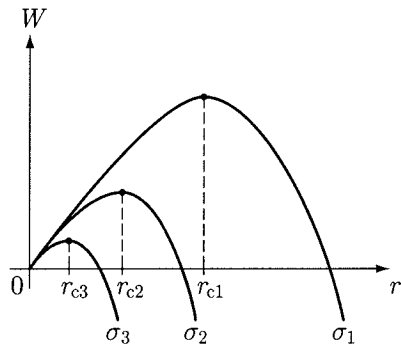
$$2r_c = \frac{c}{b} \cdot \frac{\gamma_s E}{\sigma^2}, \quad (5.17)$$

energie zvětšující se trhlina roste; trhlina se samovolně nezvětšuje a při odtížení tělesa se opět uzavře; říkáme, že růst trhliny je stabilní. Teprve když trhlina nabude nadkritické délky

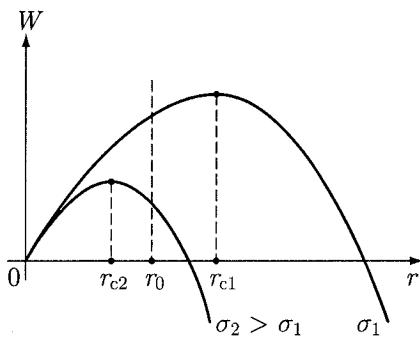
$$2r \geq 2r_c,$$



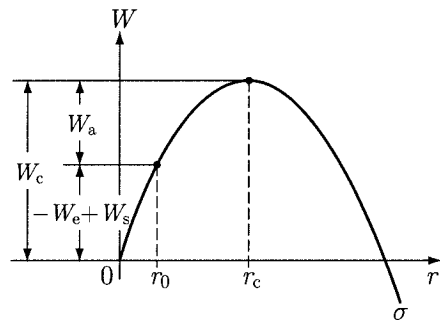
Obr. 5.30: Závislost elastické (W_e), povrchové (W_s) a celkové energie $W = W(r) = W_s - W_e$ zatěžovaného (a vlivem zatěžování praskajícího) tělesa na velikosti trhliny (o délce $2r$)



Obr. 5.31: Křivky vyjadřující celkovou energii W (součet elastické a povrchové energie) tělesa zatěžovaného napětím σ_1, σ_2 a σ_3 ($\sigma_1 < \sigma_2 < \sigma_3$). Čím větší je zatěžující napětí σ_i , tím menší je délka kritické trhliny $2r_{ci}$ ($i = 1, 2, 3$).



Obr. 5.32: Závislost energie tělesa W na délce trhliny $2r$ pro dvě různá zatížení σ_1, σ_2 . Trhlina o délce $2r_0$ je podkritická při zatížení σ_1 a nadkritická při zatížení $\sigma_2 > \sigma_1$; $2r_{c1}$ je kritická délka trhliny při zatížení σ_1 , $2r_{c2}$ je kritická délka trhliny při zatížení σ_2 .



Obr. 5.33: Ke zlomení tělesa zatíženého napětím σ s podkritickou trhlinou o aktuální délce $2r_0$ může vedle elastické energie (W_e) a povrchové energie (W_s) přispět i aktivační energie W_a čerpaná z teplotních kmitů pevné látky (fononů) nebo její plastické deformace (dislokací); $2r_c$ je kritická délka trhliny, $W_c = W(r_c)$.

začne její energie při rostoucí délce trhliny klesat: trhlina se bude samovolně zvětšovat, a to i při klesajícím zatěžujícím napětí σ . Takovýto růst trhliny, který označujeme jako nestabilní, má za následek, že těleso záhy praskne. Čím větší je zátěžné napětí σ , tím menší je kritická délka trhliny

$$2r_c = \frac{c}{b} \cdot \frac{\gamma_s \cdot E}{\sigma^2},$$

při níž dojde k lomu (obr. 5.31).

Trhlina o délce $2r_0$, která je při napětí σ_1 podkritická

$$2r_0 < 2r_{c1} = \frac{c}{b} \cdot \frac{\gamma_s E}{\sigma_1^2},$$

takže integritu tělesa neohrožuje, se při zvýšení napětí na hodnotu $\sigma_2 > \sigma_1$ může stát nadkritická

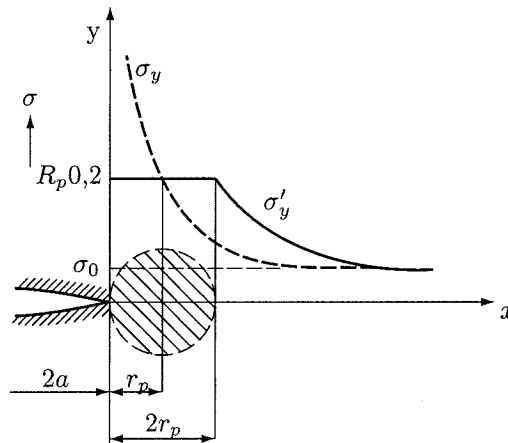
$$2r_0 > 2r_{c2} = \frac{c}{b} \cdot \frac{\gamma_s E}{\sigma_2^2}$$

a těleso praskne (obr. 5.32). Napjaté těleso se může také přetrhnout, aniž by se zvyšovalo napětí, kterým je zatíženo, či prodlužovaly jeho (vesměs podkritické) vnitřní trhliny. Aktivační energii W_a pro porušení celistvosti může totiž dodat teplo (fonony, tepelné kmity pevné látky) nebo plastická deformace (dislokace). Velikost této energie je přímo úměrná rozdílu kritické a aktuální velikosti trhliny $2r_c - 2r_0$ (obr. 5.33). Čím větší je tento rozdíl, tím menší je pravděpodobnost, že (tím déle bude trvat než) fluktuací fononů nebo/a dislokací dojde k akumulaci energie $W_a = W_c + W_e - W_s$ nezbytné pro přetržení tělesa bez zvyšování jeho napětí a/nebo prodlužování jeho inherentních trhlin.

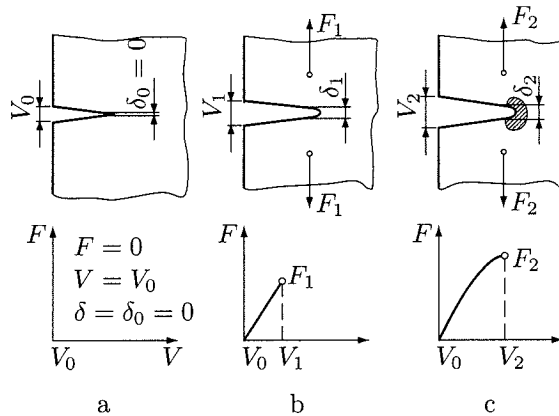
Dodatek 5.B Plastická deformace a lom

Interakcí dislokací s dalšími nehomogenitami struktury pevné látky (intersticiálními či substitučními atomy, cizorodými fázemi, hranicemi jednotlivých krystalků polykrystalického agregátu) a samozřejmě také vzájemnou interakcí dislokací dochází při plastické deformaci k absorpci elastické energie vytvářené v zatěženém tělese vnějším napětím. To zvyšuje odolnost pevné látky vůči lomu: místo toho, aby se těleso z té pevné látky vyrobené vnějším napětím přetrhlo (rozlomilo), „pouze“ se nevratně zdeformuje (a většinou přestane konat svou funkci).

Ale jako alternativa k lomu se plastická deformace většinou považuje za přijatelnější. Plastická deformace však zvyšuje odolnost pevné látky vůči lomu také tím, že otupuje čelo trhliny a tím zmenšuje její vrubový účinek. Koncentrací napětí totiž může před čelem



Obr. 5.34: Vznik plastické zóny na čele trhliny; σ'_y je rozložení na čele trhliny po nevratném přetvoření (plastifikaci) materiálu (pevné látky), tedy po vytvoření plastické zóny.



Obr. 5.35: Otupení kořene trhliny vznikem plastické zóny; a – stav bez zatížení, b – při zatížení silou F_1 , při které nastává jen elastické rozevření čela trhliny V_1 , c – při síle F_2 dochází ke vzniku plastické zóny v čele trhliny.

trhliny vzniknout zóna plastické deformace, přestože je nominální napětí σ_0 hluboko pod mezí kluzu

$$\sigma_0 \ll R_p 0,2.$$

Lokální zesílení napětí $\sigma_y - \sigma_0$ vrubovým účinkem před čelem trhliny ubývá s odmocninou vzdálenosti x od trhliny

$$\sigma_y - \sigma_0 \sim \frac{1}{\sqrt{x}}$$

(obr. 5.34), takže s přibližováním k čelu trhliny by v ideálně elastickém tělese napětí rostlo nade všechny meze. V reálném tělese však překročí σ_y ve vzdálenosti r_p mez kluzu $R_p 0,2$ a dojde k plastické deformaci. Na čele trhliny vznikne (vyšrafovaná) plastická zóna, která napětí větší než $R_p 0,2$ nepřenáší. A navíc se plastickou deformací čelo trhliny otupí (obr. 5.35), jeho poloměr křivosti ρ vzroste a hodnota součinitele koncentrace napětí

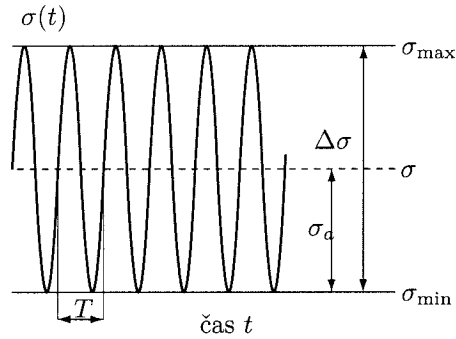
$$K_t = 2 \cdot \sqrt{\frac{a}{\rho}}$$

klesne.

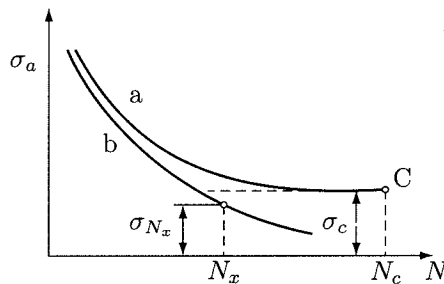
Dodatek 5.C Únava

Pevné látky odolávají kmitavému (cyklickému) zatěžování mnohem hůře než statickému zatížení nebo zatěžování monotonnímu, které se v laboratorních podmínkách používá při obvyklých tahových zkouškách. Tak například ocel zpravidla vydrží při kmitavém zatěžování sotva 50 % napětí R_m , jež snese při zatěžování monotonním.

Trvá to ovšem nějakou dobu, než se materiál při proměnném zatěžování, často hluboko pod mezí kluzu, zlomí. Tato doba, totiž počet N zátěžných cyklů, které je zkoušené těleso schopno snášet než dojde k jeho porušení, je tím větší, čím menší je amplituda cyklického zatěžování σ_a (obr. 5.36). Vypadá to, že opakované zatěžování byť nevelkým napětím dokáže pevnou látku „unavit“ a její odolnost vůči porušení posléze překonat. A proto tento jev označujeme jako „únava“. Studium únavových vlastností pevných látek



Obr. 5.36: Pravidelné střídavé kmitavé namáhání s amplitudou napětí σ_a

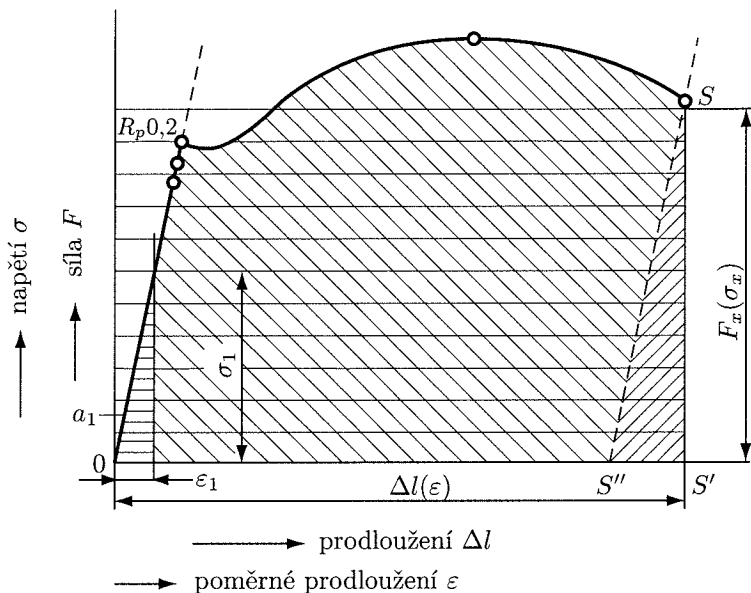


Obr. 5.37: Wöhlerovy křivky dvou různých typů pevných látek

má velký praktický význam. Ukazuje se totiž, že mnoho strojních dílů a konstrukcí je za provozu vystaveno proměnnému zatěžování (třeba vibracemi, které se mohou přenášet i na velkou vzdálenost) a 90 % všech poruch strojních dílů a konstrukcí je způsobeno únavou (tedy nikoli přetížením). Odolnost pevné látky vůči cyklickému zatěžování charakterizuje tzv. únavová či Wöhlerova křivka, získaná určením počtu cyklů N do porušení v závislosti na amplitudě σ_a zatěžovacího cyklického namáhání. Na obr. 5.37 jsou nakresleny dva charakteristické typy Wöhlerových křivek, které popisují chování různých materiálů (pevných látek) při cyklickém namáhání. Křivka *a* je typická tím, že po klesající části nastává její ohyb do partie, která se asymptoticky blíží nějaké nenulové mezní hodnotě σ_c , již nazýváme mez únavy. Tuto asymptotickou část je možno považovat za rovnoběžnou s osou počtu cyklů N . Představuje největší amplitudu cyklického zatěžování σ_a , při kterém ještě nenastane porušení ani po prakticky neomezeném počtu cyklů.

Takový tvar má Wöhlerova křivka oceli a slitin na bázi titanu. Křivka *b* nemá horizontální asymptotickou část a amplituda zatěžovacího napětí σ_a plynule klesá s růstem počtu cyklů, takže k prasknutí dojde po dostatečně velkém počtu cyklů při jakkoli malé hodnotě σ_a . Takto se chová většina slitin na bázi hliníku, mědi či hořčíku. U křivky typu *b* nelze definovat mez únavy předcházejícím způsobem. Místo toho se zavádí tzv. časovaná mez únavy jako amplituda zatěžovacího napětí σ_{N_x} , při které dojde k únavovému lomu po N_x cyklech. Anebo se alternativně deklaruje únavová životnost při amplitudě zatěžovacího napětí $\sigma_a = \sigma_{N_x}$ jako počet cyklů N_x do lomu při tomto zatížení.

Při monotonním zatěžování je práce, kterou je třeba vykonat, má-li dojít k deformaci a lomu namáhaného tělesa, dána plochou pod křivkou pracovního diagramu (obr. 5.1).



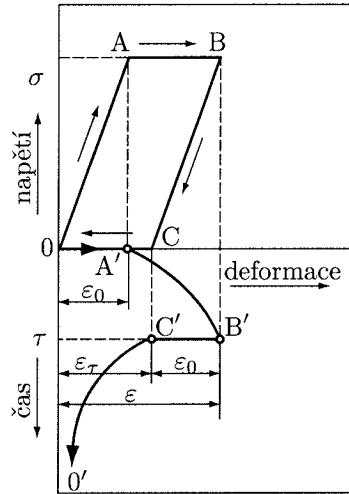
Obr. 5.38: Stanovení přetvárné práce z pracovního diagramu zkoušky v tahu

Z toho se na pružnou (vratnou) deformaci vynaloží jen jedna část, daná plochou trojúhelníka $SS'S''$ v pravé části obr. 5.38.

V technické praxi je materiál obvykle zatěžován hluboko pod mezí kluzu $R_{p0,2}$ a v tom případě je spotřebovaná práce dána plochou zašrafovaného pravoúhlého trojúhelníka v levé části obr. 5.38. Při odlehčení se těleso vrátí do původního tvaru a přitom tuto energii, vloženou do něj (elastickou) deformací, zase spotřebuje. Do tělesa se tedy jeho jednorázovou a dočasnou (ideálně) elastickou deformací žádná energie nevloží. Skutečná deformace reálných těles zatěžovaných pod mezí kluzu však není ideálně elastická, ale anelastická (viskoelastická). Nenastává totiž okamžitě po zatížení tělesa, ale s určitým časovým zpožděním. A to způsobuje, že po odlehčení (anelasticky deformovaného) tělesa v něm určitá energie zůstane. Při každém cyklu proměnného zatěžování tělesa se do něj ukládá stále nová a nová energie a jejím hromaděním roste potenciál, který se pak využije na vykonání práce spojené s únavovým poškozením a posléze s lomem cyklicky namáhaného tělesa. Princip anelastických změn při pružném namáhání reálné pevné látky, kterým se říká též dopružování, znázorňuje obr. 5.39. Příмка OA představuje zatížení σ , při kterém vzniká okamžitá pružná deformace

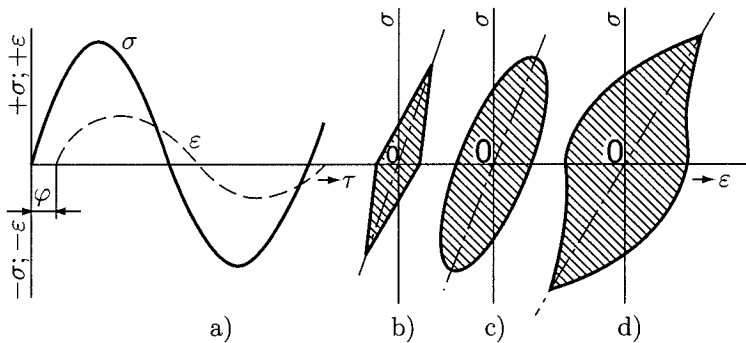
$$\varepsilon_0 = \frac{\sigma}{E},$$

kde E je modul pružnosti dané pevné látky v tahu. Úsečka AB odpovídá působení kontaktního zatížení za dobu τ , během níž se uskutečňuje časově závislá deformace ε . V bodě B po uplynutí času τ nastává odlehčení na $\sigma = 0$, přičemž deformace klesne o okamžitou hodnotu ε_0 . V bodě C je těleso úplně odlehčené, ale má přitom ještě zbytkovou deformaci ε_τ . Tato část celkové pružné deformace pak po odlehčení ubývá s postupně se zmenšující rychlostí. V důsledku dopružování (anelasticity) bude deformace ε při opakovaném namáhání tělesa opožděna za přivedeným napětím σ o fázový posuv φ (obr. 5.40). V průběhu jedné periody namáhání vznikne v souřadnicích $\sigma - \varepsilon$ hysterézní smyčka, jejíž



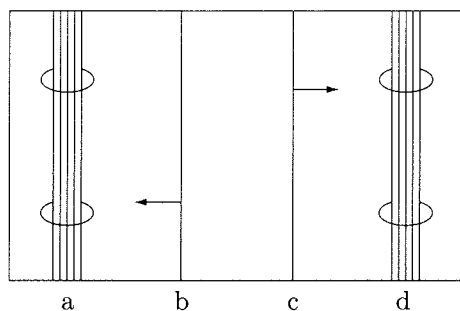
Obr. 5.39: Princip dopružování

plocha w je úměrná energii rozptýlené v pevné látce během jednoho zatěžovacího cyklu (viz obr. 5.1).



Obr. 5.40: Fázový posuv φ mezi napětím σ a deformací ϵ (a) a charakteristické tvary hysterezních smyček při rostoucí amplitudě cyklického zatěžování (b), (c) a (d), jako τ je označen čas.

Energie, vkládaná při cyklickém namáhání do zatěžovaného tělesa popsaným způsobem, v něm vyvolá kmitavý pohyb dislokací sem a tam v rytmu zatěžování. Při takovém pohybu spolu dislokace interagují mnohem živěji než při statickém nebo monotonním zatěžování. Určitou formou interakce dvou dislokací (protínáním) může dojít k omezení jejich pohyblivosti (imobilizaci). Když se pak s takovou dvojicí znehybněných dislokací protne nějaká další, třetí dislokace, je pravděpodobnost její imobilizace větší, než když se protne s jednou soliterní dislokací. Znehybněné dislokace se hromadí na určitých místech a tím se pole dislokací strukturalizuje, dichotomizuje na „políčka“ (mozaikové bloky) s relativně nízkou hustotou volně pohyblivých dislokací a rozhraní mozaikových bloků, tvořená shlukem znehybnělých dislokací, jejichž hustota je na tomto rozhraní vysoká (obr. 5.41). A tato mozaiková struktura pole dislokací začne hrubnout např. tak, že bloky s nižší zbytkovou hustotou pohyblivých dislokací (tj. bloky, které mají nižší energii,



Obr. 5.41: Strukturalizace pole dislokací vlivem cyklického zatěžování. Shluky *a, d* s vysokou hustotou znehybněných dislokací oddělují oblasti (mozaikové bloky) s nízkou hustotou volně pohyblivých dislokací *b, c*.

protože nejen dislokace, ale i každý jiný strukturní defekt energii bloku zvyšuje) budou postupně stravovat energeticky bohatší bloky, v nichž je zbytková hustota pohyblivých dislokací vyšší. Při hrubnutí mozaikové struktury se ve zvětšujících se blocích hromadí parakrystalické distorze (viz Dodatek 3.A). Energie mozaikové struktury se tím zvyšuje, což nakonec způsobí její desintegraci, rozpad na jemnější bloky, čímž nahromaděná pnutí odrelaxují.

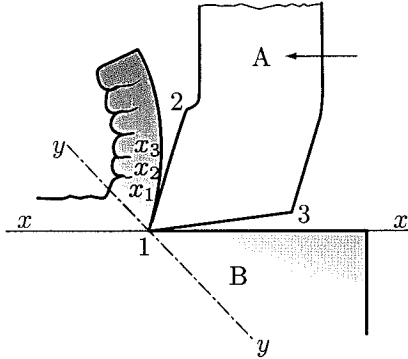
Zjemněním mozaikové struktury však vzroste její povrchová energie (Dodatek 3.D) a struktura v důsledku toho začne opět hrubnout atd. Během opakovaného rozpadu a opětného růstu (rekrytalizace) mozaikových bloků se zvětšuje pravděpodobnost, že ve struktuře vznikne nadkritická necelistvost a cyklicky zatěžované těleso posléze praskne únavovým lomem. Ke vzniku nadkritické necelistvosti tedy není třeba vysokého zatěžovacího napětí; necelistvost vznikne jako chyba procesu opakované rekrytalizace (rekonfigurace) mozaikové struktury během cyklického zatěžování.

Přestože se cyklické zatěžování děje pod mezí kluzu, hrají při únavovém poškozování klíčovou úlohu dislokace a strukturalizace, specifická nerovnoměrnost jejich rozložení uvnitř pevné látky. Jestliže nerovnoměrnost rozložení deformace (a její koncentrace v jádrech dislokací) je příčinou nízké odolnosti pevné látky vůči plastické deformaci, pak — obdobně — nerovnoměrnost rozložení dislokací a jejich koncentrace v rozhraních mozaikových bloků je příčinou toho, že napětí, při kterém dochází k únavovému lomu — nejnebezpečnější formě porušení celistvosti pevné látky — je mnohem menší než mez kluzu, tedy napětí, při kterém se látka začne plasticky deformovat.

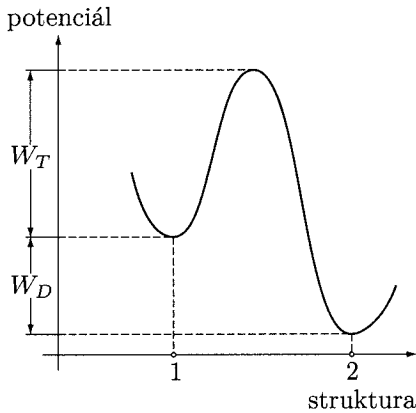
Dodatek 5.D Tváření a rekrytalizace

Dojde-li k plastické deformaci nebo rozlomení tělesa, pak těleso, resp. pevná látka, ze které je vyrobeno, ztratí své užitné a funkční vlastnosti. Říkáme, že pevná látka nebo těleso z ní vyrobené se dostaly do mezního stavu. Ve svém škodlivém účinku na sebe deformace a lom často *navazují*, vzájemně se *doplňují* (interakcí mezi dislokacemi, resp. interakcí dislokací s jinými strukturními defekty mohou vznikat a následně růst zárodečné trhliny; při proměnném zatěžování dochází protínáním ke vzniku rigidních dislokačních konfigurací a k dichotomizaci struktury, což je předpokladem dalšího rozvoje únavových procesů, které posléze vyústí v lom) nebo *vymezují* (vznikem plasticky deformované zóny před čelem trhliny a jeho otupováním se odolnost pevné látky vůči lomu zvyšuje). Z hlediska výrobní technologie je však schopnost pevných látek plasticky se deformovat, resp. dovolit porušení celistvosti oddělováním částic nebo částí, jejich svrchovaně žádoucí vlastností, která umožňuje tváření resp. obrábění pevných látek řezáním. Tváření je založeno na schopnosti pevných látek (zejména kovů a plastů) snášet

velké plastické deformace bez porušení soudržnosti. Tvářecí technologie vyžaduje větší drahé výrobní nástroje, což je jeden z charakteristických znaků, jimiž se odlišuje od technologie obrábění.



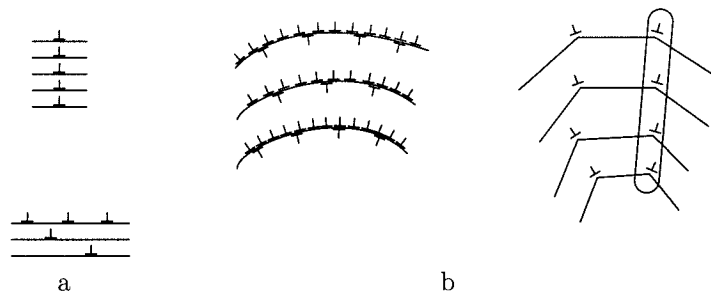
Obr. 5.42: Pro obrobiteľnosť je dôležité, aby sa ľahko porušoval nejen opracovávaný polotovár, ale i tříška, ktorá sa pritom odděluje.



Obr. 5.43: Jak se mění potenciál (energie) deformované pevné látky v průběhu její rekrytalizace (potenciálový profil rekrytalizačního procesu); 1 – zdeformovaná struktura s velkou hustotou dislokací; 2 – vyžíhaná, rekrytalovaná struktura s malou hustotou dislokací; W_T – rekrytalizační teplo pro překonání vazeb, které mezi dislokacemi vznikly jejich protínáním při plastické deformaci; W_D – energie, která byla do pevné látky vnesena její plastickou deformací, a která se následně uvolňuje rekrytalizací.

Na běžných obráběcích strojích můžeme vyrobít i součásti složitěho tvaru pomocí nástrojů standardního provedení tak, že z výchozího materiálu (pevné látky) odstraníme postupně určité části, jež se přemění na třísky. Tento postup je sice zdoluhavý a spojený s velkou ztrátou materiálu, avšak má tu výhodu, že potřebné nástroje jsou poměrně levné. Tvářením můžeme zhotovit určité výrobky mnohem rychleji, buď jedinou operací, nebo několika za sebou následujícími operacemi, avšak s dražšími nástroji. Při obrábění je důležité, aby se snadno porušoval nejen obrobek, ale i tříška, která přitom vzniká (obr. 5.42). Plastická deformovatelnost (tvářitelnost) obráběného materiálu je nežádoucí, neboť způsobuje, že oddělované třísky jsou plynulé, což snižuje pracovní výkon a může poškodit obrobek popř. nástroj.

Tvářením (plastická deformace) pevných látek se uskutečňuje prostřednictvím lineárních defektů jejich struktury, dislokací. Množství dislokací během tvářením vzrůstá. Jejich interakcí se materiál zpevňuje a jeho schopnost dále se plasticky deformovat ubývá. Chceme-li ve tvářením pevné látky přesto pokračovat, musíme ji zahřát (žíhat), aby došlo k tzv. rekrytalizaci. Rekrytalizace je proces, jehož hnací silou je energie defektů (hlavně dislokací), které byly do struktury vneseny plastickou deformací, a jenž spočívá v postupném odstraňování těchto defektů. Teplo, dodané při rekrytalizačním žíhání, uvolní vazby, které mezi dislokacemi jejich protínáním při plastické deformaci vznikly,

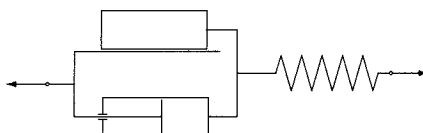


Obr. 5.44: Snížení energie soustavy hranových dislokací tím, že se tyto dislokace uspořádají nad sebou (a). Polygonizace původně zakřivených skluzových rovin vede ke vzniku buněčné (celulární) dislokační struktury (b).

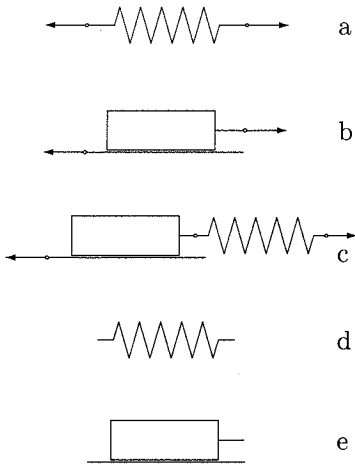
a tím rekrytalizaci odstartuje (obr. 5.43). V prvním stadiu rekrytalizace se dislokace vnesené deformací ve struktuře ještě zachovávají, ale velice se změnilo jejich rozložení a ke snížení energie (deformované a takto částečně rekrytalované) pevné látky dojde právě v důsledku této redistribuce. Uspořádají-li se například hranové dislokace, původně rozložené chaoticky, nad sebou tak, jak je to znázorněno na obr. 5.44a, pak každá z nich svou „nadbytečnou polorovinou“ poodstrčí od sebe sousední roviny s touto polorovinou rovnoběžné tak, že přitom usnadní (sníží energii pro) vložení „nadbytečné poloroviny“ druhé dislokace, jež je v uspořádané formaci dislokací hned nad ní. K redistribuci dislokací dochází také v těch mikrooblastech deformované pevné látky, kde v důsledku přebytku dislokací jednoho znaménka došlo k ohybu skluzových rovin, což je konfigurace energeticky náročná. Proto se při rekrytalizaci dislokace po svých skluzových rovinách přemísťují a přitom se část z nich vyruší a část uspořádá do rovinných útvarů. V důsledku toho vznikne polygonální (buněčná, celulární) struktura, v jejíchž stěnách je zabudováno mnoho dislokací, zatímco uvnitř mnohostěnných buněk je dislokací naopak velmi málo (obr. 5.44b). Energie se tím v celkovém objemu pevné látky sníží a vzniklé buňky, v nichž je nyní velmi málo defektů, se stanou zárodky nových dokonalých krystalů, které později, v průběhu druhého stadia rekrytalizace, postupně nahradí strukturu zdeformovanou.

Dodatek 5.E Anelasticita

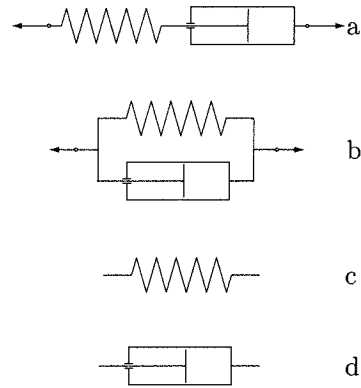
Deformace není jednorázový akt, následující okamžitě po zatížení tělesa, ale proces, který se odehrává v průběhu více nebo méně dlouhého časového úseku po zatížení. Na rozdíl od ideálních elastických materiálů, ideálních plastických materiálů či ideálních elasticko-plastických materiálů, jejichž odezva na zatěžování je analogická funkci mechanických modelů na obr. 5.46, jsou reálné materiály viskoelastické (obr. 5.47), visko-



Obr. 5.45: Mechanický model elasticko-viskoplastického (obecně anelastického) materiálu



Obr. 5.46: Mechanické modely ideálního elastického materiálu (a), ideálního plastického materiálu (b) a ideálního elasticko-plastického materiálu (c) jsou kombinací pružiny (d) a třecího členu (e).



Obr. 5.47: Mechanické modely viskoelastického materiálu (a) resp. (b) jsou kombinací pružiny (c) a tlumiče – pístu pohybujícího se ve válci s kapalinou (d).

plastické nebo obecně elasticko-viskoplastické či anelastické (obr. 5.45). Anelasticita je výrazným rysem deformace termoplastů a vlastnosti pevných látek, která je příčinou jevu, jemuž říkáme vnitřní útlum. Mechanismem anelasticity jsou totiž lokální nevratné přesuny atomů, ke kterým ve struktuře pevné látky dochází vlivem zatížení. Tyto přesuny vyžadují určitý čas a čas také vyžaduje (více nebo méně úplný) návrat atomů do původní polohy, který je v důsledku toho zpožděný resp. utlumený.

Dodatek 5.F Hnací síla trhliny

Trhlina v tělese snižuje množství elastické energie, jež lze do tělesa jeho zatížením vložit. Pro případ znázorněný na obr. 5.28 je toto snížení úměrné druhé mocnině délky trhliny r

$$W_e = A \cdot r^2.$$

Sílu

$$G = \frac{\Delta W_e}{\Delta r} = 2A \cdot r,$$

která ze zatíženého tělesa jeho elastickou energii při zvětšování trhliny odčerpává, nazýváme hnací silou trhliny. Číselně představuje uvolnění (snížení) elastické deformační energie tělesa, ke kterému by došlo prodloužením trhliny o délkovou jednotku.

Prodlužováním trhliny se však zároveň zvětšuje její povrch, čímž se povrchová a tím i celková energie tělesa zvyšuje. Pro uvažovaný případ je toto zvýšení úměrné délce trhliny r

$$W_S = 2(\gamma_S + \gamma_P) \cdot r = B \cdot r$$

(kde γ_S je povrchové napětí a γ_P je práce nezbytná pro prodloužení trhliny o délkovou jednotku plastickou deformací). Proti zvětšování (povrchu) trhliny tedy působí brzdná síla

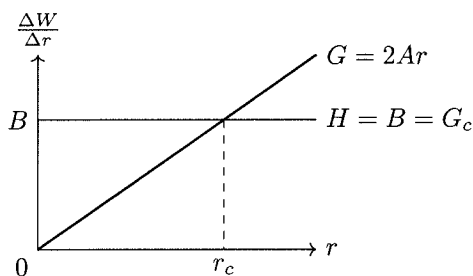
$$H = \frac{\Delta W_S}{\Delta r} = B,$$

kteřá je na velikosti trhliny nezávislá a tedy pro dostatečně malá r větší než hnací síla trhliny G . Malé trhliny proto nerostou. Aby došlo k lomu, musí být trhlina dost velká, totiž

$$r \geq r_c = \text{kritická velikost trhliny}$$

(viz obr. 5.48) a tedy

$$G \geq B = G_c = 2(\gamma_S + \gamma_P) = \text{kritická hodnota hnací síly trhliny.}$$

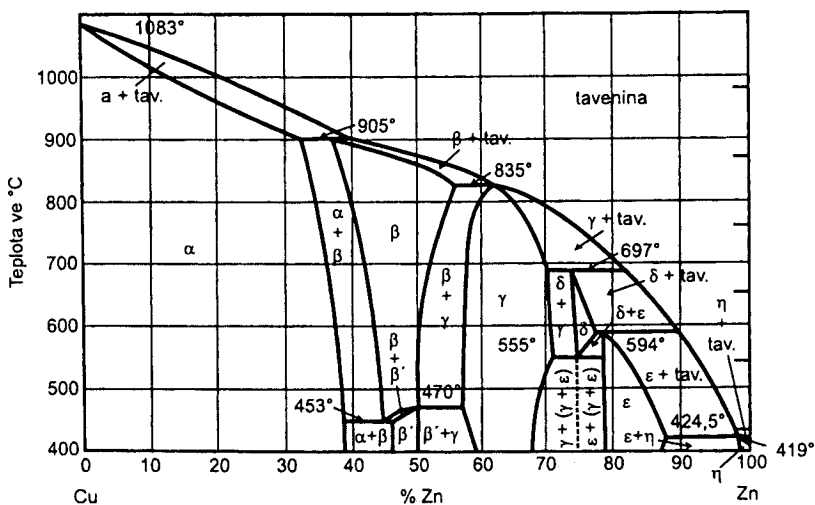


Obr. 5.48: Hnací síla trhliny G roste s její velikostí, zatímco síla H , která růstu trhliny brání, je na velikosti trhliny nezávislá.

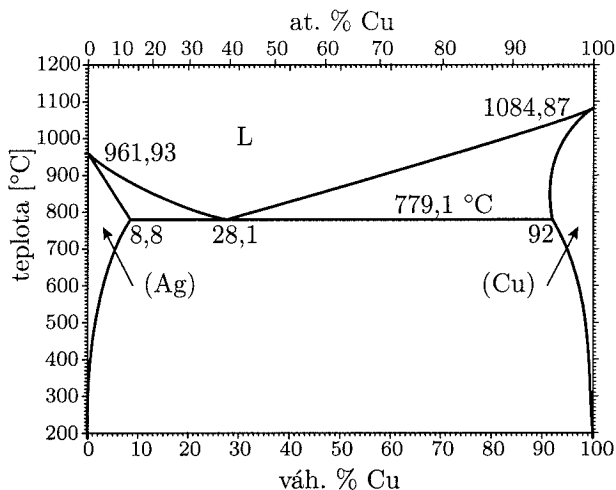
6 Tuhé roztoky a tepelné zpracování

6.1 Homogenní a heterogenní slitiny

Slitina dvou kovů, složek A a B, je buď homogenní, nebo heterogenní. Heterogenní slitina je směsí homogenních částí, fází, jež mají různou strukturu a vlastnosti. Fáze jsou od sebe odděleny mezifázovým rozhraním. Homogenní slitina je jednofázová, je to tuhý roztok kovů A a B. Tuhým roztokům někdy také říkáme směsné krystaly či směsné fáze a tvorbu tuhého roztoku označujeme jako vzájemné rozpouštění kovů A a B. Šířka koncentračního intervalu homogenity tuhého roztoku může být různá. Tuhé roztoky se širokými intervaly homogenity (jako jsou třeba směsné fáze α či γ v systému Cu-Zn na obr. 6.1) nazýváme někdy bertolidy, zatímco tuhé roztoky s úzkými intervaly homogenity (jako je třeba slitina δ v systému Cu-Zn na obr. 6.1) označujeme jako daltonidy či intermetalické sloučeniny. Alternativou rozpustnosti (tvorby tuhých roztoků, kupříkladu α nebo β v systému Cu-Zn na obr. 6.1) je „nerozpustnost“, to znamená, že přidávek prvku A k fázi β vede ke vzniku nové fáze γ , která s fází β koexistuje v určitém poměrném zastoupení (vznikne směs fází $\beta + \gamma$) (například dvojfázová oblast $\alpha + \beta$ v systému Cu-Zn



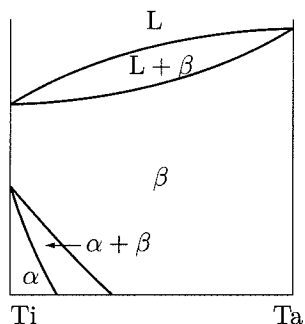
Obr. 6.1: Fázový (stavový) diagram Cu-Zn; jednotlivé tuhé fáze tohoto systému jsou označeny řeckými písmeny.



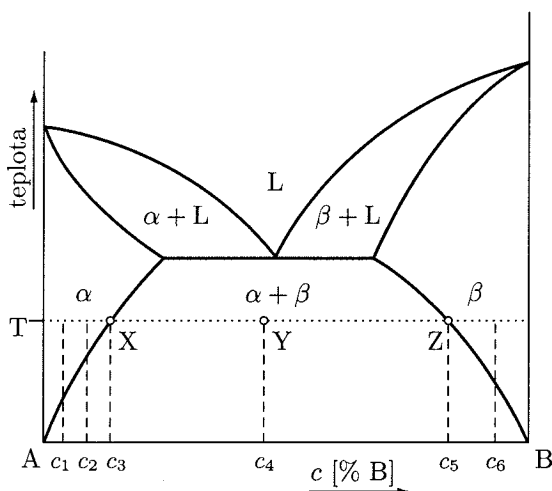
Obr. 6.2: Z fázového diagramu Ag-Cu je zřejmé, že rozpustnost mědi ve stříbře i rozpustnost stříbra v mědi se s rostoucí teplotou zvětšují. Tuhý roztok mědi ve stříbře je označen symbolem (Ag), tuhý roztok stříbra v mědi symbolem (Cu).

na obr. 6.1). To, zda vznikne nový tuhý roztok nebo směs fází, zda se tuhý roztok (jedna fáze) rozpadne na směs fází či nikoli, závisí na charakteru vzájemné interakce atomů složek příslušného systému, které mohou být vůči sobě vzájemně indiferentní nebo se mohou přitahovat či odpuzovat, ale také na teplotě, tlaku a dalších vnějších faktorech.

Tak například slitina obsahující 38 % zinku v mědi je při pokojové teplotě tuhým roztokem α (jedinou, směšnou fází), ale při teplotě 700 °C je tvořena směsí $\alpha + \beta$ (viz obr. 6.1). Často se však naopak rozpustnost (např. rozpustnost mědi ve stříbře nebo stříbra v mědi – viz obr. 6.2) s rostoucí teplotou zvětšuje. Zejména tehdy, když vliv teploty zastíní vliv prvkového složení (zastoupení komponent) slitiny. Tvorba tuhého roztoku je totiž entropicky výhodná. Ať už spočívá v tom, že nějaký atom matričního kovu A nahrazujeme atomem rozpouštěného kovu B (v tom případě mluvíme o substitučním tuhém roztoku) nebo v tom, že atomy rozpouštěného kovu B vkládáme do mezer mezi atomy matričního kovu A (když se jedná o intersticiální tuhý roztok), zhoršuje se tímto zásahem do struktury její uspořádanost, tj. zvyšuje se její entropie. A protože příroda „miluje“ nepořádek, vysokou entropii, a to tím více, čím vyšší je teplota, rozpustnost se s teplotou zvětšuje. Vedle rozpadu ($\alpha \rightarrow \alpha + \beta$) se může tuhý roztok α (prvku B ve fázi α) také uspořádat. Strukturální typ matrice α se nezmění, ale atomy prvku B nebudou v matici α rozmístěny náhodně, jak je tomu v „obyčejném“ (neuspořádaném) tuhém roztoku, nýbrž pravidelně, podle určité zákonitosti. Vznikne hyperstruktura – uspořádaný tuhý roztok ($\alpha \rightarrow \alpha'$). Mapou fázového složení systému (slitin) A–B v závislosti na zastoupení komponent a teplotě je tzv. fázový neboli stavový či stavovkový diagram (obr. 6.1). Vedle rozložení oblastí existence tuhých fází (tuhých roztoků a jejich směsí) je na něm zakreslena též oblast existence taveniny, tj. tekuté fáze, která se tradičně označuje písmenem „L“ resp. „l“ (liquidus). A samozřejmě také případných alotropních (polymorfních) modifikací komponent (např. Ti- α a Ti- β na obr. 6.3). Obsahuje-li slitina, jejíž fázový diagram je znázorněn na obr. 6.4, c_1 resp. c_2 případně c_3 % komponenty B, pak je při teplotě T homogenní, tvořená jedinou fází α , totiž tuhým roztokem c_1 resp. c_2 případně c_3 % komponenty (příměsí) B ve složce (rozpouštědle) A. Jestliže tato slitina obsahuje



Obr. 6.3: Fázový diagram Ti-Ta; titan se vyskytuje ve dvou alotropních modifikacích (má dvě krystalické fáze) Ti- α a Ti- β , tantal tvoří jedinou krystalickou fázi (která je v diagramu kvůli přehlednosti označena jako β).



Obr. 6.4: Vysvětlení pákového pravidla na příkladu fázového diagramu slitiny složené z komponent (kovů) A a B, v tuhém stavu částečně rozpustných s eutektickou přeměnou

c_6 % komponenty B, je při teplotě T opět homogenní, tvořená jedinou fází, v tomto případě fází β , což je tuhý roztok komponent A a B obsahující c_6 % komponenty B. Když uvažovaná slitina obsahuje c_4 % komponenty B, je při teplotě T heterogenní: tvoří ji YZ/XZ fáze α , v níž je c_3 % komponenty B a XY/XZ fáze β s c_5 % komponenty B.

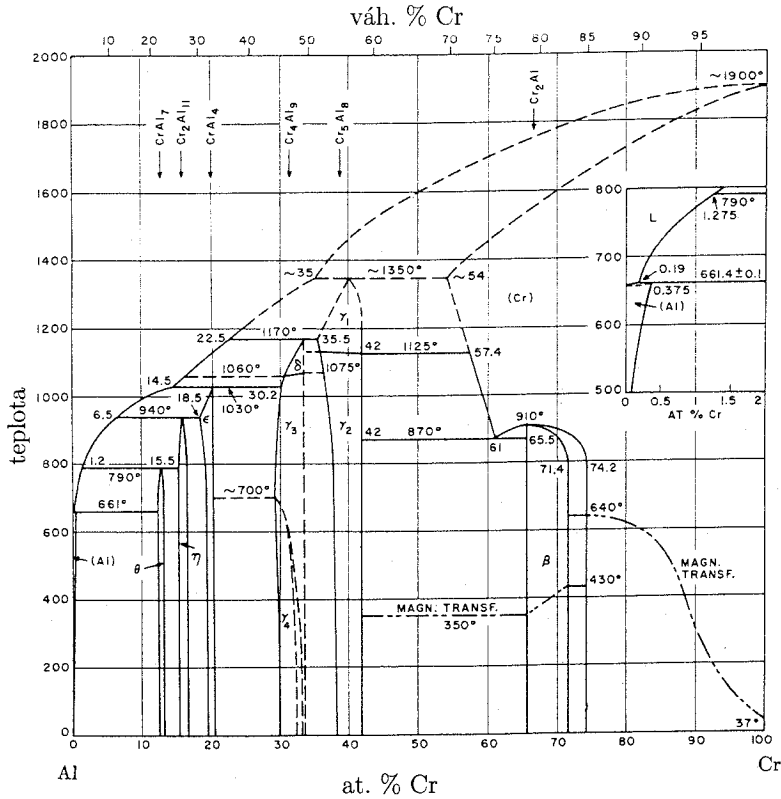
Tato bilance vyjadřuje tzv. pákové pravidlo a vychází z následující úvahy: je-li m kilogramů uvažované slitiny tvořeno směsí m_α kilogramů fáze α a m_β kilogramů fáze β , pak

$$m \cdot c_4 = (m_\alpha + m_\beta) \cdot c_4 = m_\alpha \cdot c_3 + m_\beta \cdot c_5,$$

takže

$$\frac{m_\alpha}{m_\beta} = \frac{c_5 - c_4}{c_4 - c_3} = \frac{YZ}{XY},$$

$$\frac{m_\alpha}{m} = \frac{c_5 - c_4}{c_5 - c_3} = \frac{YZ}{XZ},$$



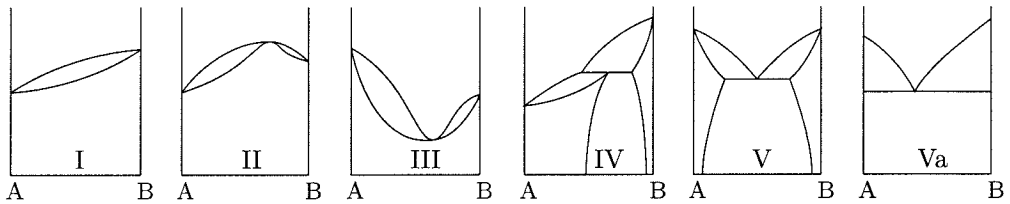
Obr. 6.5: Fázový (stavový) diagram systému Al-Cr

$$\frac{m_{\beta}}{m} = \frac{c_4 - c_3}{c_5 - c_3} = \frac{XY}{XZ}$$

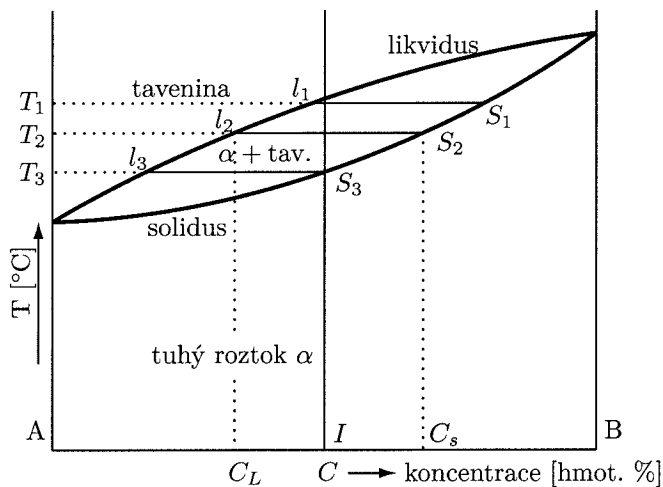
Fázové (stavové) diagramy různých systémů se více nebo méně liší a některé jsou i dost složité (obr. 6.5). Nicméně lze vysledovat několik málo topologických vzorů, které se jako části fázových diagramů různých systémů často opakují – tzv. Roozeboomovy typy binárních fázových (stavových či stavojevných) izobarických diagramů (obr. 6.6). Izobarické se těm diagramům říká proto, že popisují stavy příslušného systému při konstantním tlaku.

V literatuře najdeme také fázové diagramy ternární (pro soustavy tří komponent), kvaternární i složitější. Popíšeme nyní změny, ke kterým dochází ve fázovém složení slitiny se stavovým (stavojevným) diagramem podle obr. 6.7 v souvislosti s měnící se teplotou.

Při tuhnutí slitiny o složení I se začnou při teplotě odpovídající bodu l_1 z homogenní taveniny vylučovat krystaly tuhého roztoku α . Složení tuhé fáze odpovídá v tomto okamžiku bodu S_1 , složení tekuté fáze bodu l_1 . Klesne-li teplota slitiny I na teplotu T_2 , je v rovnováze tuhá fáze o složení odpovídajícím bodu S_2 a tekutá fáze o složení odpovídajícím bodu l_2 . To znamená, že při poklesu teploty z T_1 na T_3 se mění složení tuhé fáze podle křivky solidu ($S_1 - S_3$) a složení tekuté fáze podle křivky likvidu ($l_1 - l_3$). Likvidus a solidus udávají složení tekuté a pevné fáze systému A-B, které jsou za určité teploty spolu v rovnováze.

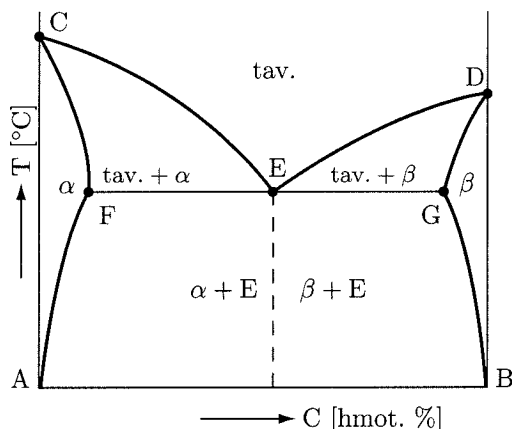


Obr. 6.6: Roozeboomovy typy binárních fázových (stavových) diagramů: I – s úplnou vzájemnou rozpustností složek, II – s úplnou vzájemnou rozpustností složek a s maximem, III – s úplnou vzájemnou rozpustností složek a s minimem, IV – s částečnou vzájemnou rozpustností složek a s peritektickou přeměnou, V – s částečnou vzájemnou rozpustností složek a s eutektickou přeměnou, Va – s úplnou vzájemnou nerozpustností složek a s eutektickou přeměnou



Obr. 6.7: Fázový (stavový) diagram dvou kovů (A a B), které jsou v tuhém i tekutém stavu vzájemně dokonale rozpustné.

V řadě systémů se setkáváme s eutektickou přeměnou. Na obr. 6.8 se váže k bodu označenému písmenem E (eutektický bod). Likvidus zde má dvě větve CE a DE, které se protínají v eutektickém bodě, jímž prochází horizontální, tzv. eutektická přímka (eutektikála) FEG. Solidus tvoří rovněž dvě větve CF a DG a eutektikála FEG. Teploty tuhnutí čistých složek A, B jsou přísadou druhé složky snižovány. Křivky likvidu klesají od teploty tání obou složek a protínají se v bodě E, který představuje slitinu s nejnižší teplotou tání (eutektická teplota). Název eutektický byl utvořen z řečtiny, eu = dobře, tektikos = zpracovatelný, v tomto smyslu dobře tavitelný. Slitina v tomto složení krystalizuje jako mechanická směs dvou tuhých roztoků, kterou nazýváme eutektikum. Při ochlazování zůstává tavenina složení X homogenní až do teploty likvidu T_1 (obr. 6.9). Přímka rovnoběžná s (horizontální) osou úseček, tzv. konoda, ukazuje složení koexistujících fází, tj. taveniny (1) a krystalů tuhého roztoku α složení (2). Při dalším ochlazování se složení taveniny mění podle křivky likvidu 11'4E a složení koexistujících krystalů podle křivky solidu. Při dosažení teploty bodu 3 (teplota T_2) tavenina vymizí (poslední stopy měly složení dané bodem 4), systém je při dalším ochlazování až do bodu 5 homogenním tuhým roztokem (α).

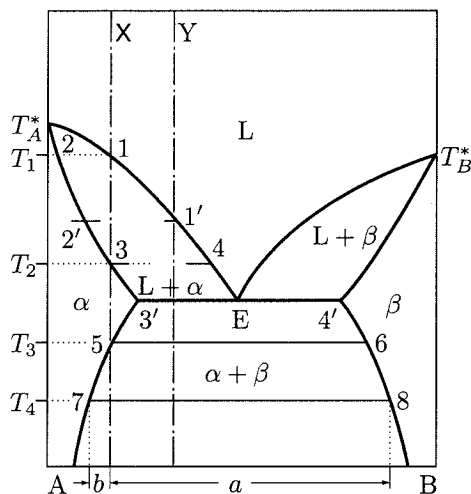


Obr. 6.8: Fázový (stavový) diagram dvou kovů v tuhém stavu částečně rozpustných s eutektickou přeměnou

Pod teplotou bodu 5 (teplota T_3) je však již rozpustnost složky B v pevných roztocích α menší než je obsah B v soustavě X a dochází k odmišení fáze β (pevného roztoku bohatšího na složku B) o složení bodu 6. Při dalším ochlazení se složení koexistujících pevných fází (tuhých roztoků) α a β mění podle křivek 5–7 resp. 6–8, takže při teplotě T_4 budou v rovnováze tuhé roztoky složení 7 a 8 v poměru úseků a a b . Přitom pevný roztok α představuje jedinou fázi, která má strukturu krystalu složky A, obsahuje však jistý podíl složky B. Tento podíl se může měnit v určitých mezích, vyznačených čarou solidu (T_A^* až bod 3' a dále přes body 5 a 7). Podobně tuhé roztoky β jsou fází s krystalovou strukturou složky B obsahující podíl složky A. Krystalizace taveniny složení Y začíná opět při dosažení teploty likvidu (bod 1'). Při dosažení teploty T_E bude tavenina složení E v rovnováze s tuhým roztokem 3'. Složení taveniny E však představuje průsečík dvou čar likvidu, tj. tavenina E může obstát v rovnováze se dvěma druhy tuhých roztoků, a to složení 3' a 4'. Nazýváme ji taveninou eutektickou (a bod E eutektikem). Při dosažení teploty T_E koexistují tedy v rovnováze tři fáze (dva druhy krystalů 3' a 4' a tavenina složení E). Teplota se nebude měnit, pokud se nezmění počet fází. K poklesu teploty dojde až po vymizení taveniny, kdy vedle sebe zůstanou pouze dva druhy tuhých roztoků α a β , jejichž složení se dále bude měnit podél čar 3'57 a 4'68.

Kovů se v přírodě vyskytuje jen několik desítek, ale fází, které nalzáme v jejich slitinách, jsou tisíce. A tyto fáze mají obecně proměnlivé prvkové složení. Variabilita fázového složení je tedy velká a týká se zejména tuhých fází (pevných látek), tj. relativně nízkých teplot. Vysoká teplota totiž homogenizuje, neboť bourá nadmolekulární struktury (mísitelnost kapalných fází bývá málokdy omezená, v plynné fázi je vždy neomezená) i molekuly. Ale i v rámci tuhého agregátního stavu způsobují často změny teploty dané slitiny fixního prvkového složení rozličné fázové transformace a tím i změny vlastností slitiny. Toho se využívá při tepelném zpracování. Teplota ovlivňuje potenciální energii vzájemného působení atomů komponent slitiny (zda a jak velice se ty atomy budou přitahovat či odpuzovat) a tím i energii U , již nabývá slitina daného prvkového složení při různém složení fázovém. Kromě toho určuje teplota T váhu entropického členu $T \cdot S$ Helmholtzovy funkce (volné energie)

$$F = U - T \cdot S,$$



Obr. 6.9: Změny fázového složení při ochlazení slitiny dvou kovů v tuhém stavu částečně rozpustných s eutektickou přeměnou

kteřá rozhoduje o termodynamické výhodnosti fázového složení uvažované slitiny (ve smyslu, že přednost má fázové složení s minimální hodnotou F). A teplota spolurozhoduje i o tom, jak rychle se slitina o fázovém složení FS1 s volnou energií F_1 ztransformuje na nové fázové složení FS2, které má menší volnou energii $F_2 < F_1$. Teplota T je totiž přímo úměrná střední kinetické energii $k \cdot T$ tepelného pohybu (kmitů) atomů, pomocí níž se musí výchozí fázová struktura FS1 nejdříve rozbourat, dezintegrovat na základní stavební součásti, z nichž se teprve potom nová, termodynamicky výhodnější struktura FS2 bude moci sestavit. Rychlost metasomatózy, fázové transformace z FS1 na FS2, je přímo úměrná tzv. Boltzmannovu faktoru

$$\exp\left(-\frac{F_a}{kT}\right),$$

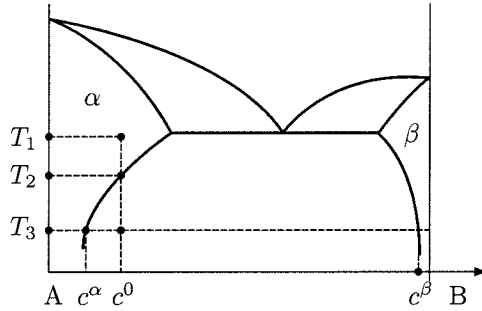
kde F_a představuje práci nezbytnou pro rozbourání výchozí fázové struktury FS1, $k = 1,4 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1} = 8,6 \cdot 10^{-5} \text{ eV K}^{-1}$.

6.2 Precipitace

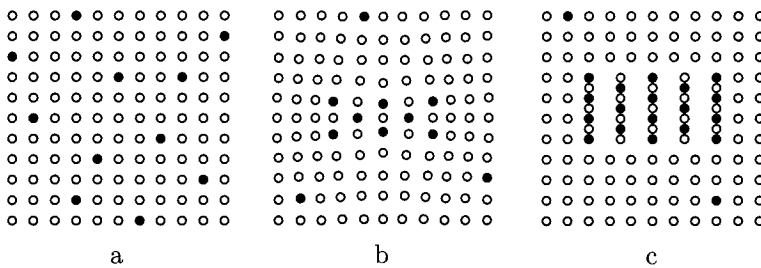
Často používaným způsobem tepelného zpracování je řízené ochlazení slitiny z jednofázové do dvojfázové oblasti příslušného fázového diagramu. Pomalým ochlazením tuhého roztoku α obsahujícího c^0 % komponenty B a $(1 - c^0)$ % komponenty A z teploty T_1 na teplotu T_3 (viz obr. 6.10) se tato homogenní slitina rozpadne na směs fáze α obsahující (už nikoli c^0 % ale) c^α % komponenty B a fáze β obsahující c^β % komponenty B. Poměr hmotností m_α/m_β těchto dvou fází bude podle pákového pravidla

$$\frac{m_\alpha}{m_\beta} = \frac{c^\beta - c^0}{c^0 - c^\alpha}.$$

Mluvíme o odmíšení neboli precipitaci (vyloučení, vysrážení) „druhé“, cizorodé fáze (precipitátu) β v matici výchozího, homogenního tuhého roztoku α , jehož složení, vyjádřené obsahem komponenty B, se přitom změnilo. Je-li ochlazení rychlé, nestačí se atomy



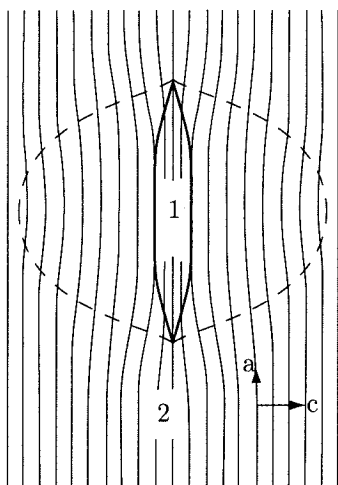
Obr. 6.10: Rozpad (precipitace z) tuhého roztoku α v důsledku zmenšení rozpustnosti příměsi (komponenty) B ve složce A (jako rozpouštědla)



Obr. 6.11: Stadia rozpadu tuhého roztoku; a – přesycený tuhý roztok, b – koherentní přechodný precipitát, c – nekoherentní rovnovážný precipitát, \circ – atom rozpouštědla A, \bullet – atom příměsi B

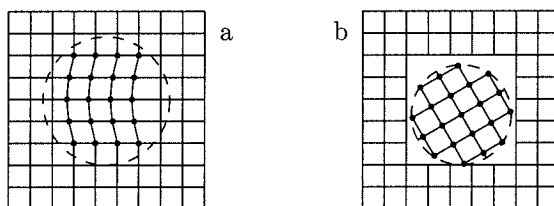
komponent A a B včas náležitě přemístit a místo „řádného“ precipitátu β , jehož složení a množství odpovídá fázovému diagramu, vznikne jakýsi přechodný precipitát β' , který má obecně jiné složení a jinou strukturu než precipitát β . Pokud bychom dost dlouho počkali (ale to „dost dlouho“ může znamenat staletí i tisíciletí!), přechodný precipitát β' by se posléze překonfiguroval, jeho struktura by se přestavěla do „řádné“ podoby β . Proto označujeme „řádný“ precipitát jako „precipitát rovnovážný“ a o přechodném precipitátu říkáme, že je nerovnovážný. Jako „rovnovážné“ tedy označujeme stavy, jež se ustálí po dostatečně dlouhé době, resp. jsou výsledkem dostatečně pomalého procesu. Fázové (stavové, stavojevné) diagramy popisují právě takové rovnovážné stavy, a proto jim také říkáme „rovnovážné diagramy“. Přechodné, tj. nerovnovážné precipitáty, vznikající rychlým rozpadem tuhých roztoků (a mající omezenou dobu trvání), představují metastabilní stavy a na fázových diagramech znázorněny (zachyceny) nejsou. Při pomalém ochlazení z teploty T_1 na teplotu T_3 (viz obr. 6.10) se atomy příměsi B v maticím tuhém roztoku α (rozpuštědla A) postupně uspořádávají a posléze vytvoří v kombinaci s atomy rozpouštědla A rovnovážný precipitát β , který je od maticího tuhého roztoku α zřetelně oddělen a jehož struktura může být od struktury maticího tuhého roztoku α dosti odlišná – říkáme, že precipitát je (s maticí) nekoherentní (obr. 6.11c). Je-li ochlazení z teploty T_1 na teplotu T_3 velmi rychlé, atomy B zůstanou mezi atomy A distribuovány (rozloženy) tak, jak tomu bylo za teploty T_1 . K odměšení tedy vůbec nedojde. Slitina zůstane homogenní, jednofázová a vysokoteplotní fáze α se zachová (je petrifikována) jako metastabilní stav velmi rychle ochlazené slitiny – přesycený tuhý roztok (obr. 6.11a). Přechodný precipitát β' vzniká při středních rychlostech ochlazení. Jeho struktura se sice od struktury maticího tuhého roztoku α liší, ale ne zásadně; ří-

káme, že přechodný precipitát je (s matričním tuhým roztokem) koherentní (obr. 6.11b). A v důsledku toho vzniká v jeho okolí v matričním tuhém roztoku elastická deformace, která je překážkou pohybu dislokací, což materiál zpevňuje (obr. 6.12).



Obr. 6.12: V okolí koherentního přechodného precipitátu vzniká elastická deformace, která je překážkou pohybu dislokací a zpevňuje materiál.

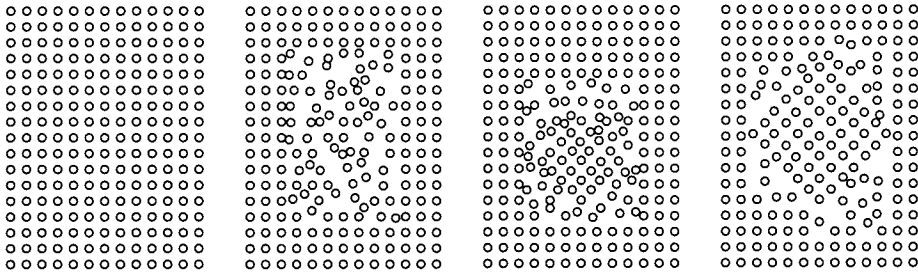
Nekoherentní, rovnovážný precipitát vazbu na matici α ztrácí, a proto ji ve svém okolí nemůže elasticky deformovat (obr. 6.13). Je tedy mnohem menší překážkou pro pohyb dislokací a v důsledku toho materiál zpevňuje mnohem méně než precipitát koherentní. Odmíšení je proces, jenž se odvíjí v závislosti na režimu ochlazování rozpadajícího se tuhého roztoku. V jeho průběhu se atomy příměsi B v matričním tuhém roztoku α stále výrazněji shlukují, segregují (v některých místech jejich koncentrace roste, jinde naopak klesá) a přitom může postupně vzniknout i několik přechodných precipitátů, které se následně přeměňují jeden v druhý. Přechodným precipitátům proto také někdy říkáme segregáty nebo Guinierovy–Prestonovy zóny (na počest učenců, kteří zkoumali rozpad tuhého roztoku mědi v hliníku), či předprecipitační stadia.



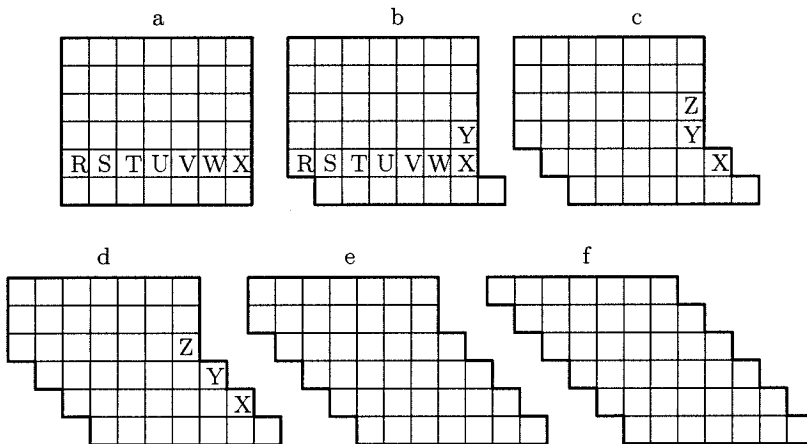
Obr. 6.13: Koherentní (a) a nekoherentní (b) zárodek precipitující fáze v rozpadajícím se tuhém roztoku

Je-li rychlost ochlazení tuhého roztoku velká, může také místo odmíšení dojít k martenzitické transformaci, tj. výchozí tuhý roztok se přemění na tzv. martenzit. Martenzitická transformace je strukturální přeměna, při níž se atomy nepřemisťují chaoticky, jako při difuzi (obr. 6.14), ale koordinovaně – „úsporně“, aby se dala realizovat i v režimu „nouze o energii“, vyvolané náhlým snížením teploty, tj. „přiškrcením“ zdroje energie

(teplotních kmitů atomů) pro strukturální přestavbu slitiny nezbytné. Martenzitická transformace struktury (a) na strukturu (f) se děje podle obr. 6.15. Atom X (na obr. 6.15a) „zatlačí“ zprava na atom W a ten se v důsledku toho přesune na místo atomu V, který tím zatlačí do polohy, kde stál původně atom U atd., až se celá řádka atomů RSTUVWX posune „o jedno místo“ doleva. Spolu s ní se „sveze“, posune doleva celá vrstva atomů, která na řádce RSTUVWX spočívá (obr. 6.15b).



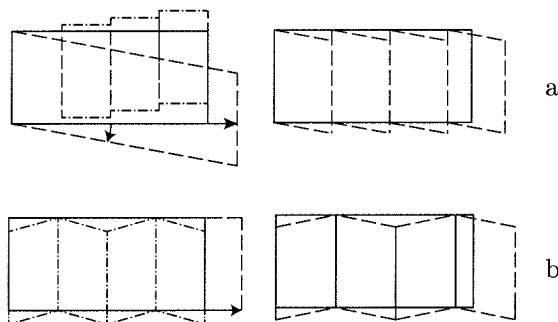
Obr. 6.14: Rozpad (odmíšení) tuhého roztoku, v němž se při pomalém ochlazování vylučuje (precipituje) nová fáze neuspořádanými přesuny difundujících atomů.



Obr. 6.15: Energeticky úsporná martenzitická transformace struktury rychle ochlazovaného tuhého roztoku koordinovanými přesuny atomů

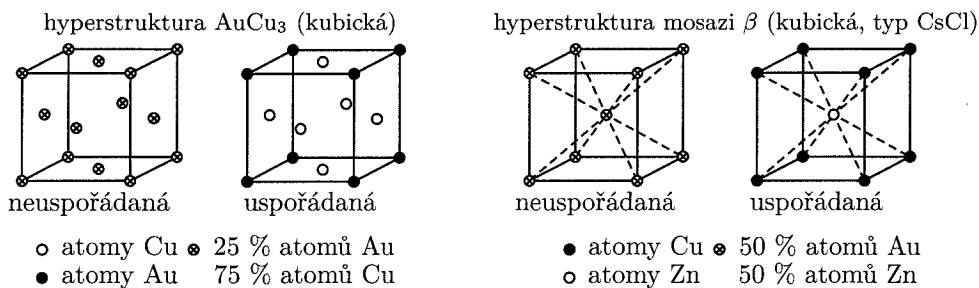
Pak se posune doleva řádka atomů, v níž první místo zprava zaujímá atom Y a s ní opět celá vrstva krystalu, která na této řádce spočívá (obr. 6.15c) atd. Tento způsob strukturální přeměny tuhého roztoku vyžaduje mnohem méně přesunů atomů, a spotřebuje tedy mnohem menší energii než odmíšení precipitací. Nově vznikající martenzit se svou strukturou od struktury okolního matričního tuhého roztoku liší, a proto na něj „tlačí“ jako rakovinový nádor na okolní zdravou tkáň. Říkáme, že vzniká (elastické) transformační napětí, které je tím větší, čím větší část matričního tuhého roztoku se na martenzit přeměnila. Když napětí překročí určitou mez, dojde k trvalé deformaci, ustříhnutí či usmýknutí rostoucího krystalu martenzitu, čímž se nahromaděné transformační napětí uvolní nebo alespoň odlehčí. A takto zlomený a posunutý krystal martenzitu roste dál a přitom znovu vzniká transformační napětí a zvětšuje se tak dlouho, až to krystal martenzitu opět zlomí a posune atd., jak je znázorněno na obr. 6.16. Vznikající

martenzit je posléze tvořen tenkými destičkami, které jsou buď rovnoběžné a vzájemně vůči sobě ve styčné rovině posunuté, nebo po dvojicích vůči sobě pod stejným úhlem skloněné a jako harmonika složené (v krystalografii se takto zdeformovaný krystal označuje jako „zdvočatělý“). Rozhraní mezi destičkami, z nichž je martenzit složen, jsou překážkou pohybu dislokací. A protože tyto destičky jsou tenké, je rozhraní – překážek pro pohyb dislokací, jímž se realizuje plastická deformace – mnoho. V důsledku toho martenzit, vznikající rychlým ochlazením — kalením — plastické deformaci vzdoruje, je tuhý (tvrdý). K jeho tvrdosti přispívá též zbytkové transformační napětí, pokud při vzniku jednotlivých desek martenzitu smykem či dvojitěním zcela neodrelaxovalo.



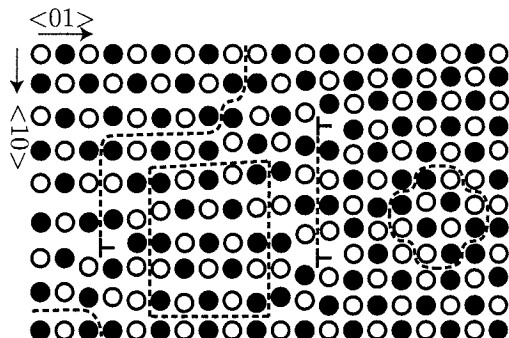
Obr. 6.16: Transformační napětí, nahromaděné při přeměně rychle ochlazeného tuhého roztoku v martenzit, způsobí deformaci martenzitického krystalu a jeho rozčlenění na tenké desky smykem (stříhem) – (a), nebo zdvojitěním (vytvořením dvojčat) – (b).

Jevem, v jistém smyslu opačným k rozpadu tuhého roztoku, je jeho uspořádání. Uspořádáním se mění vlastnosti tuhých roztoků, a proto je tento proces záměrně vyvoláván tepelným zpracováním. V neuspořádaném tuhém roztoku jsou různé druhy atomů rozloženy náhodně v uzlech krystalové mřížky. Tak například při složení AB je každý uzel mřížky obsazen (se stejnou pravděpodobností a bez rozdílu) atomem A nebo atomem B. V některých tuhých roztocích, které jsou při vysokých teplotách neuspořádané, může dojít pomalým ochlazením z vysokých teplot nebo popouštěním (žiháním) při nižších teplotách k uspořádání, vzniku hyperstruktury, kdy se atomy jednoho druhu (A) přemístí do určitých mřížkových uzlů a atomy druhého druhu (B) do jiných mřížkových uzlů (obr. 6.17).



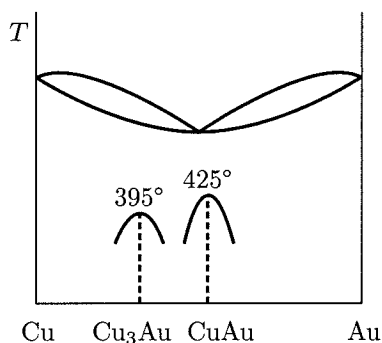
Obr. 6.17: Hyperstruktura AuCu_3 a CuZn

Že v tuhých roztocích může dojít k uspořádání, objevil N. Kurnakov roku 1914. Začalo to potížemi, které měl při zhotovování drátků ze slitiny mědi a zlata. Při žihání

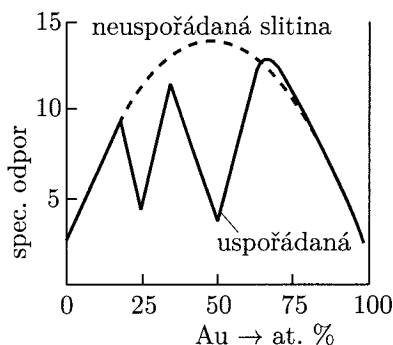


Obr. 6.18: Pohyb dislokací v (částečně) uspořádaném tuhém roztoku vede k rekonstrukci antifázových rozhraní. To vyžaduje práci, tedy zmenšuje pohyblivost dislokací oproti případu, kdy tuhý roztok uspořádaný není; ● = atomy A; ○ = atomy B.

drátků o složeních kolem Cu_3Au a CuAu se zpevnění vzniklé tažením drátu (rekrytalizací) neodstranilo, naopak žhání způsobilo ještě další zkřehnutí (zmenšení tažnosti) drátu. Došlo totiž k uspořádávání, a to snižuje pohyblivost dislokací, jak je to vysvětleno na obr. 6.18 pro rovinný model struktury AB. V uspořádaném stavu jsou čtyřmi nejbližšími sousedy atomu A atomy B a obráceně. V reálném materiálu je krystal uspořádaného tuhého roztoku složen z oblastí (domén), které jsou dokonale uspořádané (mají hyperstrukturu) a jsou odděleny plochami (na našem obrázku křivkami), podél nichž je uspořádání nejbližších sousedů narušeno. Střídání atomů ABAB... je u sousedních domén opačné (má opačnou „fázi“), a proto mluvíme o antifázových doménách a jejich hranice nazýváme antifázovým rozhraním. Antifázová rozhraní mohou vzniknout např. v procesu uspořádávání, kdy se dvě rostoucí domény setkávají „nesprávným způsobem“.



Obr. 6.19: Stavový diagram soustavy Cu-Au. Při složeních kolem Cu_3Au a CuAu dochází v tuhém roztoku zlata v mědi k uspořádávání.



Obr. 6.20: Vliv uspořádávání slitin mědi a zlata, k němuž došlo změnou složení, na jejich elektrický odpor ($10^{-6} \Omega \text{ cm}$).

Jak je z obrázku patrné, povede pohyb dislokací v takovémto materiálu k rekonstrukci antifázových rozhraní, což samozřejmě spotřebuje práci, a tedy sníží pohyblivost dislokací oproti případu, kdy se dislokace pohybují neuspořádaným tuhým roztokem, kde žádná antifázová rozhraní neexistují. Uspořádání snižuje entropii tuhého roztoku,

a proto při určité kritické teplotě T_K mizí (při zvyšování teploty) resp. vzniká (při snižování teploty). Tak třeba u systému Cu-Au jsou kritické teploty uspořádávání tuhých roztoků CuAu a Cu₃Au 425 °C a 395 °C (viz obr. 6.19). Uspořádáním tuhých roztoků se mění nejen jejich tvárnost, ale i jiné mechanické vlastnosti a také vlastnosti elektrické (obr. 6.20), magnetické a tepelné. Pokud se týče tepelného zpracování, pak se jednak setkáváme s rozrušením pořádku při setrvání na teplotě nad T_K , jednak s aktivací uspořádání zakaleného, z vysoké teploty rychle ochlazeného (neuspořádaného) tuhého roztoku při setrvání na teplotě pod T_K . Jak už jsme se zmínili, hyperstruktury mohou existovat jedině za dostatečně nízkých teplot, protože entropie uspořádaného stavu je nižší než entropie stavu neuspořádaného. S rostoucí teplotou vliv entropického faktoru roste a pořádek ve struktuře klesá, nad určitou teplotou T_K je uspořádání tuhého roztoku náhodné, hyperstruktura zmizí.

Dodatek 6.A Termodynamika

Mimořádně významnou charakteristikou fyzikálně chemických dějů je energie skrytá v pohybech atomů, elektronů a v jejich vzájemné vazbě. Nazýváme ji vnitřní energií. Vnitřní energii plynů určuje translační kinetická energie pohybujících se molekul, rotační a vibrační energie atomů uvnitř molekul a potenciální energie elektronů a atomů, jež závisí na jejich uspořádání v molekule. U pevných a kapalných látek je vnitřní energie dána převážně energií atomů nebo molekul, kmitajících okolo rovnovážných poloh, jejich rotační a vibrační energií. Energetický obsah látky (soustavy) pak určuje její vlastnosti (stav). Množství energie, jež soustava přijímá nebo vybavuje, závisí jen na jejím okamžitém stavu a nezávisí na způsobu, kterým bylo toho stavu dosaženo; říkáme, že vnitřní energie U je stavovou veličinou. Tato energie může být přenesena, změněna (dU) buď jako práce (dW), tedy makroskopickým pohybem (posunutím) soustavy jako celku proti účinku sil (mechanických, elektrických, magnetických aj.), které na systém působí z vnějšku, nebo změnou dn počtu n vnitřních částic systému (tuto chemickou složku změny vnitřní energie systému píšeme ve tvaru μdn , kde μ je tzv. chemický potenciál), případně jako teplo (dQ), tj. mikroskopickými interakcemi částic (včetně fotonů) tepelným kontaktem. To vyjadřuje první princip termodynamiky

$$dU = dQ + dW + \mu dn,$$

kde dU = změna vnitřní energie systému při daném procesu; dW = práce spotřebovaná systémem během procesu v důsledku změny jeho vnějších parametrů; μdn = chemická složka změny vnitřní energie systému v důsledku změny dn počtu n jeho vnitřních částí, ke které dojde během procesu, μ = chemický potenciál; dQ = dodané teplo = změna vnitřní energie systému, která nesouvisí se změnou jeho vnějších parametrů ani počtu jeho vnitřních částic. V případě, že soustava obsahuje k komponent o počtu částic n_1, n_2, \dots, n_k , které se změně z n_ν na $n_\nu + dn_\nu$, je chemická (složka změny) energie systému

$$\sum_{\nu=1}^k \mu_\nu dn_\nu,$$

kde μ_ν je chemický potenciál ν -té složky. Celková práce $-dW$, vykonaná systémem během procesu v důsledku změny jeho vnějších parametrů V (objemu) a $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_l$

$$-dW = P dV + \sum_{j=1}^l \Lambda_j d\lambda_j,$$

kde P je tlak, λ_j zobecněné souřadnice (vnější parametry) a Λ_j zobecněné síly, které těmto zobecněným souřadnicím odpovídají. Vnějším parametrem (zobecněnou souřadnicí) může být třeba povrch S tělesa tvořeného danou fází a tomu odpovídá jako zobecněná síla povrchové napětí σ . Práce, kterou povrchové napětí vykoná při změně povrchu o dS , je σdS . Na rozdíl od práce $P dV$, kterou vykoná tlak P při změně objemu dV a kterou nazýváme „objemová práce“, práci vykonanou jinými zobecněnými silami (například povrchovým napětím) nazýváme „užitečná práce“. Jinými příklady „užitečné práce“ je práce $\frac{1}{2}\vec{E} d\vec{D}$ vykonaná elektrickým polem \vec{E} (zobecněná síla) při změně elektrické indukce \vec{D} (která figuruje jako zobecněná souřadnice) o $d\vec{D}$ nebo práce $\frac{1}{2}\vec{H} d\vec{B}$ vykonaná magnetickým polem \vec{H} (zobecněná síla) při změně magnetické indukce \vec{B} (jež zde hraje úlohu zobecněné souřadnice) o $d\vec{B}$. Obecná formulace prvního principu termodynamiky je

$$dU = dQ - P dV - \sum_{j=1}^l \Lambda_j d\lambda_j + \sum_{\nu=1}^k \mu_\nu dn_\nu. \quad (6.1)$$

Zahřívá-li se materiál izochoricky, tj. při stálém objemu V a nedochází-li přitom k látkové výměně ($n_\nu = \text{const}$) ani ke změně dalších vnějších parametrů, zobecněných souřadnic λ_j , veškeré přivedené teplo dQ se spotřebuje na vzrůst jeho vnitřní energie

$$dU = dQ,$$

neboť se nekoná žádná vnější práce

$$-dW = P dV + \sum_{j=1}^l \Lambda_j d\lambda_j = 0.$$

A tak můžeme vnitřní energii U monitorovat měřením její tepelné kapacity při stálém objemu (a vnějších parametrech λ_j , jakož i chemickém složení n_ν)

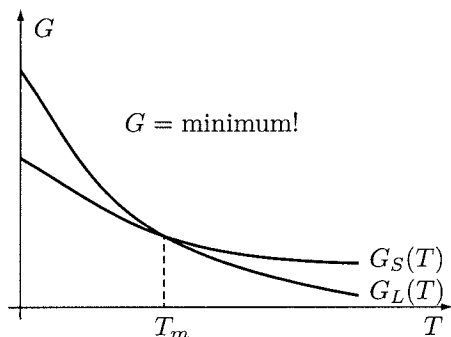
$$C_V = \frac{dQ}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V, \lambda_j, n_\nu}.$$

Tepelnou kapacitu vztaženou na 1 kg nazýváme měrnou tepelnou kapacitou, vztahuje-li se tepelná kapacita na jeden gramatom (grammolekulu) látky, nazývá se atomovou (nebo molární) tepelnou kapacitou. Měřením teplotní závislosti tepelných kapacit dostáváme hodnoty jistých kritériálních funkcí (termodynamických potenciálů) určujících průběh procesů. Tak například tání a tuhnutí (krystalizace) dané látky, tj. přechod ze stavu kapalného do stavu pevného (a obráceně) proběhne (při konstantním tlaku) za teploty T_m (bod tuhnutí resp. tání), při které se izobaricko-izotermický potenciál (Gibbsova funkce, volná entalpie) kapalně a pevné fáze rovnají (viz obr. 6.21)

$$G_L(T_m) = G_S(T_m);$$

$G_L(T)$ = izobaricko-izotermický potenciál tekuté fáze (likvidus), $G_S(T)$ = izobaricko-izotermický potenciál pevné fáze (solidus).

Látka bude (při konstantním tlaku a dané teplotě) v takové fázi, při které je G menší. Zahřívá-li se materiál izobaricky, tj. při stálém tlaku (a nedochází-li přitom k látkové výměně ani ke změně dalších vnějších parametrů zobecněných souřadnic λ_j), pak přitom vykoná pouze práci objemovou $\Delta W = -P\Delta V$. Přivedené teplo Q se tedy vynaloží na



Obr. 6.21: Tání a tuhnutí, tj. přechod ze stavu pevného (S) do stavu kapalného (L) a obráceně; T_m – bod tání (tuhnutí). Látka je v takové fázi, jíž (při dané teplotě a tlaku) odpovídá menší (minimální) hodnota izobaricko-izotermického potenciálu G .

vzrůst vnitřní energie systému ΔU a vykonání objemové práce $-P\Delta V$. Podle prvního principu termodynamiky

$$\Delta U = Q - P\Delta V,$$

tj.

$$U_2 - U_1 = Q - P(V_2 - V_1),$$

čili

$$(U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1) = Q.$$

Veličina $U + PV$, jejíž změna představuje teplo Q_P dodané při izobarickém procesu ($P, \lambda_j, n_\nu = \text{const}$), se nazývá entalpie a označuje se písmenem H :

$$H = U + PV,$$

$$Q_P = H_2 - H_1.$$

Entalpie má tedy při izobarických procesech obdobný význam jako vnitřní energie při procesech izochorických. Tepelná kapacita při konstantním tlaku

$$C_P = \frac{dQ_P}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P, \lambda_j, n_\nu} \quad (6.2)$$

Je-li vztažena na 1 kg, nazýváme ji měrnou tepelnou kapacitou při stálém tlaku, je-li vztažena na jeden gramatom (grammolekulu) materiálu, nazývá se atomovou (molární) tepelnou kapacitou při stálém tlaku.

Teplo je druh energie, který je zvláštní tím, že může přejít (změnit se) na vnitřní energii materiálu mikroskopickými interakcemi aniž by docházelo ke změně makroskopických parametrů nebo chemického složení. Teplo tedy „oslovuje“ pohybový stav molekul (částic) tvořících materiál přímo na mikroskopické úrovni, „vlastním jazykem“ mikrostruktury. A proto má teplo zásadní význam při zpracování, ovlivňování vlastností materiálu, jež jsou určeny především pohybovým stavem jeho mikročástic. Tato specifická přednost, kterou má teplo v porovnání s ostatními druhy energie, je na druhé straně vyvažována určitou nevýhodou, totiž omezením konvertibility tepla na jiné druhy energie, jako jsou např. energie mechanická nebo elektrická. Všechny tyto druhy energie se totiž dají beze zbytku převést na teplo. Obrácená přeměna tepelné energie na jiné druhy energie je však možná jen za určitých omezujících předpokladů. Toto omezení spočívá v tom, že teplo nemůže samovolně přecházet z tělesa chladnějšího na těleso teplejší. Aby celková bilance zařízení na přeměnu tepla v práci končila trvalým získáváním práce na úkor

tepla, musí mít teplo možnost přecházet z tělesa teplejšího na těleso chladnější. Jen část tepla, odebraného přitom teplejšímu tělesu, se dá proměnit v práci a zbytek tepla se odevzdá chladnějšímu tělesu. Tím, že teplo přešlo z vyšší teploty na nižší, částečně pozbylo svou schopnost měnit se v jiné druhy energie. Říkáme, že došlo k degradaci energie. To teplo, jež může být přijato systémem od zdroje, který má teplotu T , aby zvýšilo energii systému o hodnotu ΔU , která se může přeměnit na práci ΔW , je v ideálním případě úměrné teplotě zdroje

$$\Delta U = \Delta Q = T \cdot \Delta S. \quad (6.3)$$

Součinitel této úměrnosti ΔS , který je měrou degradace tepelné energie, vyjadřuje změnu jisté stavové funkce systému S , zvané entropie, ke které při změně tepla v práci dochází. Z rovnic (6.2) a (6.3) vyplývá

$$\frac{\Delta S}{\Delta T} = \frac{C_P}{T}$$

a odtud definiční vztah pro určení entropie S na základě kalorimetrických měření teplotní závislosti specifického tepla

$$S(T_2) = S(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_P}{T} dT. \quad (6.4)$$

Zkušenosti konstruktérů tepelných strojů, které ukazují, že práce ΔW vykonaná reálnými tepelnými stroji je menší než ideální, a proto také teplo ΔQ , které lze přeměnit v práci, je menší než v ideálním případě, byly posléze kanonizovány jako druhý základní princip termodynamiky:

$$\Delta Q \leq T \cdot \Delta S. \quad (6.5)$$

Protože $\Delta Q \geq 0$, můžeme ten zvláštní charakter tepla, který je vyjádřen druhým principem termodynamiky, formulovat slovy „entropie roste“. Všechny procesy, v nichž se významně projevuje mikrostruktura hmoty, se řídí zákonem zmenšující se (minimální) energie, ale také zákonem zvětšující se (maximální) entropie. Ukazuje se, že entropie je měrou neuspořádanosti vnitřní (mikro)struktury látek. A že tedy to, že entropie (při spontánních přírodních procesech) roste, je způsobeno tím, že mikrostruktura látek se (při spontánních přírodních procesech) rozuspořádává. Což ilustruje například skutečnost, že entropie ideálního plynu při izotermické expanzi roste. Energie molekul ideálního plynu totiž závisí jen na teplotě, takže při izotermickém procesu (a neměnných vnějších parametrech $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_l$ i neměnném chemickém složení $n_\nu = \text{const}$) se jeho vnitřní energie nemění

$$0 = dU = T dS - P dV. \quad (6.6)$$

S ohledem na stavovou rovnici (jednoho molu) ideálního plynu

$$P = \frac{RT}{V},$$

kde R je plynová konstanta ($R = 8,3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), dostáváme z rovnice (6.6)

$$0 = dU = T dS - \frac{RT}{V} dV,$$

takže

$$dS = \frac{R}{V} dV \quad \text{a} \quad \Delta S = R \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = R \cdot \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Expanzí plynu ($V_2 > V_1$) se jeho entropie zvětší ($\Delta S > 0$) a jeho mikrostruktura se stane méně uspořádaná: zvětší se počet možností, jak rozmístit molekuly plynu (ve větším objemu). Také když přilijeme do nádoby s vodou, v níž plavou kousky ledu, horkou vodu (o teplotě T), část (nebo všechen) led se rozpustí a mikrostruktura systému (toho, co je v nádobě) se tudíž stane méně uspořádaná. Molekuly H_2O jsou totiž ve vodě méně uspořádané než v ledu (což je látka krystalická). Protože se přitom žádná práce změnou vnějších parametrů nevykonala a také nedošlo ke změně chemického složení, využilo se veškeré teplo ΔQ přilité horké vody pouze na zvýšení entropie soustavy ΔS ($\Delta Q = T\Delta S > 0$). I v tomto případě je tedy zvýšení entropie soustavy doprovázeno zhoršením uspořádanosti její mikrostruktury.

Spojme-li první a druhý princip termodynamiky (6.1) a (6.5), dostaneme pro změnu dF funkce $F = U - TS$, která se nazývá volná energie nebo také Helmholtzova funkce systému,

$$\begin{aligned} dF &= d(U - TS) = dU - T dS - S dT \\ &= dQ - P dV - \sum_{j=1}^l \Lambda_j d\lambda_j + \sum_{\nu=1}^k \mu_\nu dn_\nu - T dS - S dT \\ &\leq T dS - P dV - \sum_{j=1}^l \Lambda_j d\lambda_j + \sum_{\nu=1}^k \mu_\nu dn_\nu - T dS - S dT \\ &= -P dV - S dT - \sum_{j=1}^l \Lambda_j d\lambda_j + \sum_{\nu=1}^k \mu_\nu dn_\nu. \end{aligned}$$

Z toho vyplývá, že Helmholtzova funkce je při neměnném chemickém složení ($n_\nu = \text{const}$) izochoricko ($V = \text{const}$) – izotermickým ($T = \text{const}$) potenciálem, tj. veličinou, která vyjadřuje (potenciální) schopnost systému vykonat změnou svých vnějších parametrů $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_l$ (užitečnou) práci $\sum_{j=1}^l \Lambda_j d\lambda_j$.

Ta se totiž za oněch podmínek (izochoricko-izotermickým procesem při neměnném chemickém složení) může realizovat pouze na úkor (tedy poklesem) Helmholtzova potenciálu $-dF_{V,T,n_\nu}$:

$$\sum_{j=1}^l \Lambda_j d\lambda_j \leq -dF_{V,T,n_\nu}.$$

Jestliže systém během izochoricko-izotermického procesu žádnou užitečnou práci nevykoná a se svým okolím si žádnou hmotu nevymění, může přitom v jeho vnitřní (mikro)strukturu dojít jen k takové rekonfiguraci atomů, při níž se Helmholtzův potenciál systému sníží

$$dF_{V,T,\lambda_j,n_\nu} \leq 0.$$

Podobně dostaneme pro změnu dG funkce

$$G = H - TS = U + PV - TS, \quad (6.7)$$

která se nazývá volná entalpie nebo také Gibbsova funkce systému,

$$\begin{aligned} dG &= d(U + PV - TS) = dU + P dV + V dP - T dS - S dT \\ &= dQ - P dV - \sum_{j=1}^l \Lambda_j d\lambda_j + \sum_{\nu=1}^k \mu_\nu dn_\nu + P dV + V dP - T dS - S dT \leq \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &\leq T dS - P dV - \sum_{j=1}^l \Lambda_j d\lambda_j + \sum_{\nu=1}^k \mu_\nu dn_\nu + P dV + V dP - T dS - S dT \\ &= V dP - S dT - \sum_{j=1}^l \Lambda_j d\lambda_j + \sum_{\nu=1}^k \mu_\nu dn_\nu. \end{aligned} \quad (6.8)$$

Z toho vyplývá, že Gibbsova funkce je při neměnném chemickém složení ($n_\nu = \text{const}$) izobaricko ($P = \text{const}$) izotermickým ($T = \text{const}$) potenciálem. Veličinou vyjadřující (potenciální) schopnost systému vykonat změnou svých vnějších parametrů $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_l$ (užitečnou) práci $\sum_{j=1}^l \Lambda_j d\lambda_j$.

Ta se totiž za uvedených podmínek (izobaricko-izotermickým procesem při neměnném chemickém složení) může realizovat pouze na úkor (tedy poklesem) Gibbsova potenciálu $-dG_{P,T,n_\nu}$:

$$\sum_{j=1}^l \Lambda_j d\lambda_j \leq -dG_{P,T,n_\nu}.$$

Jestliže systém během izobaricko-izotermického procesu žádnou užitečnou práci nevykoná a se svým okolím si žádnou hmotu nevymění, může přitom v jeho vnitřní (mikro)strukturu dojít jen k takové rekonfiguraci atomů, při níž se Gibbsův potenciál systému sníží

$$dG_{P,T,\lambda_j,n_\nu} \leq 0. \quad (6.9)$$

Izochorické jsou procesy, které probíhají při konstantním objemu, např. v autoklávu. Častěji se setkáváme s procesy izobarickými, které pracují při konstantním tlaku, např. „na vzduchu“ (při tlaku cca 1 atmosféry = 100 kPa). Pevné látky (a také kapaliny) jsou v podstatě nestlačitelné, a proto je pro reakce v pevných látkách (pro reakce mezi pevnými látkami nebo mezi pevnými a kapalnými látkami) jedno, zda pracujeme s potenciály Gibbsovými nebo Helmholtzovými. Pouze tehdy, když vstupují „do hry“ plyny, musíme mezi Gibbsovými a Helmholtzovými potenciály rozlišovat.

Hodnoty termodynamických potenciálů látek určujeme v závislosti na teplotě (která je mírou kinetické energie mikročástic, z nichž je látka složena – atomů, molekul, jejich fragmentů, klastrů atd.) v kalorimetru. Těleso z dané látky vyrobené ohříváme v kalorimetru a měříme, jak velkou (zpravidla elektrickou) energii musíme na ohřev jednoho kilogramu té látky vynaložit, aby se její teplota zvýšila o 1 °C; v případě, že měříme „v pleněru“ („outdoorově“), je to tepelná kapacita při stálém tlaku C_P . Z rovnice (6.2)

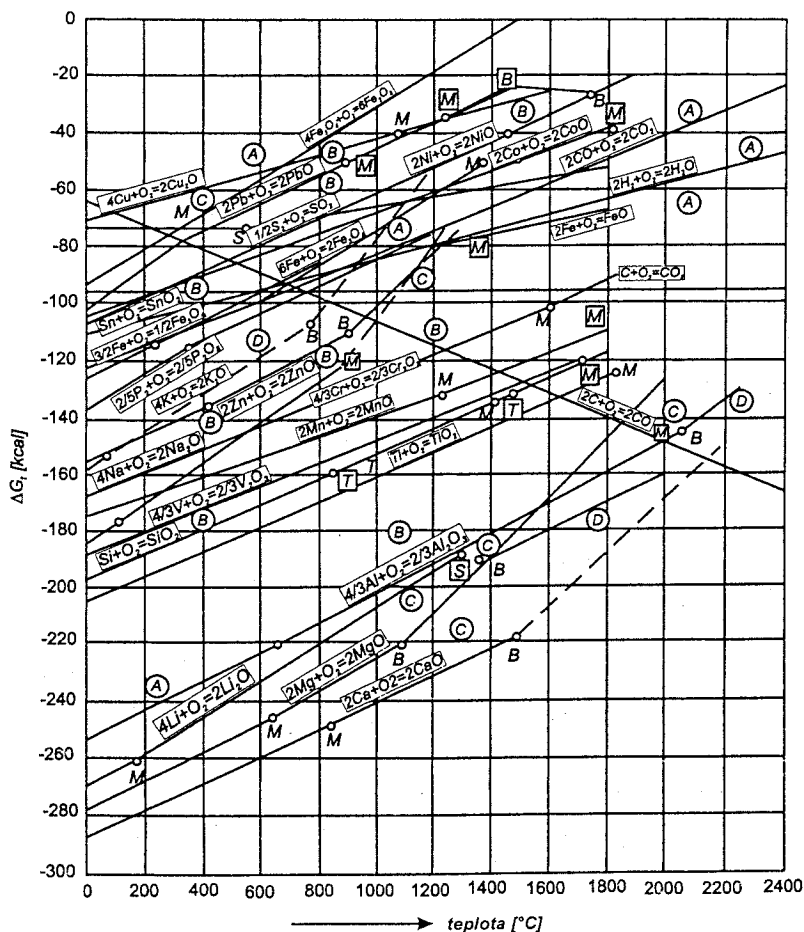
$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$$

vyplývá pro entalpii $H(T_2)$ při teplotě T_2

$$H(T_2) = H(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} C_P(T) dT,$$

kde $H(T_1)$ je entalpie při jakési základní (vztažné) teplotě, od které jsme měrné teplo začali měřit. Podobně můžeme na základě rovnice (6.4)

$$S(T_2) = S(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_P(T)}{T} dT$$



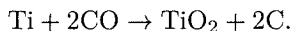
Obr. 6.22: Změna volné entalpie (Gibbsova termodynamického potenciálu) ΔG doprovázející vznik oxidů (zkoušování oxidických rud koksem); cal = 4,2 J

ze změřené teplotní závislosti tepelné kapacity $C_P(T)$ vypočítat, jak se s teplotou mění entropie $S(T)$. Hodnoty $G(T)$ Gibbsova termodynamického potenciálu, které vypočítáme z hodnoty entalpie $H(T)$ a entropie $S(T)$ pomocí rovnice

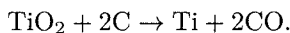
$$G(T) = H(T) - T \cdot S(T), \quad (6.7^*)$$

jsou tabelovány např. v knize I. Barin, O.Knacke: *Thermochemical properties of inorganic substances*, Springer, Berlin 1973. Využití tabelovaných hodnot termodynamických potenciálů ilustruje diagram na obr. 6.22; je jím znázorněna změna ΔG volné entalpie (Gibbsovy funkce) G , doprovázející vznik různých oxidů v závislosti na teplotě. Slouží např. metalurgům ke zjištění, při jaké teplotě se zkoušejí různé rudy (redukuje se různé kovy z jejich oxidických rud) uhlíkem (koksem): při konstantním tlaku P , dané teplotě T a neměnných hodnotách vnějších parametrů soustavy λ_j proběhne ta reakce (rekonfigurace atomů vnitřní mikrostruktury), při které je ΔG menší (nejmenší) – viz (6.9).

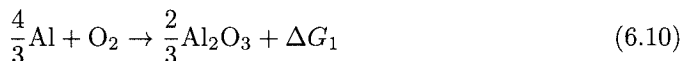
Tak např. při teplotách pod 1600 °C titan redukuje oxid uhelnatý na uhlík a sám přitom oxiduje na TiO₂



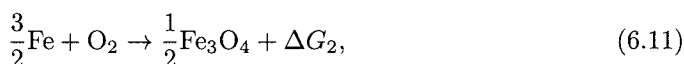
Při vyšších teplotách naopak probíhá zkujňování oxidu titaničitého uhlíkem, který se spaluje na oxid uhelnatý



Z diagramu na obr. 6.22 je ale také vidět, že změna ΔG Gibbsova termodynamického potenciálu při oxidaci hliníku

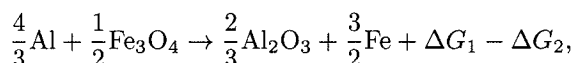


je (za všech teplot) menší než při oxidaci železa

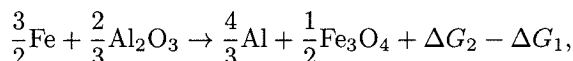


$$\Delta G_1 < \Delta G_2. \quad (6.12)$$

A proto hliník může z Fe₃O₄ vyredukovat železo (tzv. aluminotermickou reakcí). Přitom kyslíkem, který se takto z oxidu železa uvolnil, zoxiduje Al na Al₂O₃ podle rovnice



jež vznikla odečtením (6.11) od (6.10). Změna volné entalpie $\Delta G_1 - \Delta G_2$, ke které přitom dojde, je podle vztahu (6.12) záporná. Opačná reakce, totiž redukce hliníku z Al₂O₃ železem podle rovnice

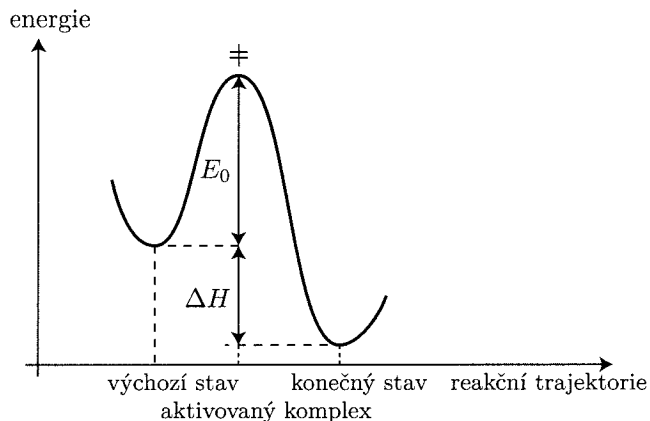


jež vznikne odečtením (6.10) od (6.11), není možná, neboť změna volné entalpie $\Delta G_2 - \Delta G_1$, ke které by přitom došlo, je podle vztahu (6.12) kladná.

Dodatek 6.B Kinetika

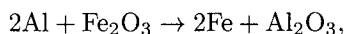
Termodynamické potenciály (Gibbsova rep. Helmholtzova funkce), určené na základě kalorimetrických měření tepla (kinetické energie pohybu mikročastic), které dané látky mohou (v závislosti na teplotě) pojmout, určují směr izobaricko-izotermických resp. izochoricko-izotermických procesů. Nic však neříkají o rychlosti, již tyto procesy budou probíhat. (Což je ovšem velmi důležitý technologický aspekt, jehož my, úspěšní lidé, při své omezené životnosti, musíme dbát.)

Disciplínu, která se časovým průběhem procesů zabývá, nazýváme kinetika. Ústřední koncepcí kinetiky je teze o „aktivovaném komplexu“: k reakci mezi látkami (jejich molekulami) nedochází nikdy přímo, ale právě přes tzv. aktivovaný komplex. Je to energeticky bohatý celek, agregát, který částice reaktantů utvoří plynulými změnami svých souřadnic v první fázi reakce. Tento komplex je nestabilní, dochází v něm k přerozdělování energie, staré módy zanikají a nové vznikají. Po určité přechodné době se aktivovaný komplex v druhé fázi reakce rozpadne na reakční produkty. Aktivovaný komplex má určitou kritickou konfiguraci, tj. určité meziatomové vzdálenosti, určité frekvence vibrací



Obr. 6.23: Energetický profil reakční cesty. Reakční teplo ΔH je termodynamickou charakteristikou reakce, určuje její směr; aktivační energie E_0 je kinetickou charakteristikou reakce, určuje její rychlost.

a určitý přebytek energie ve srovnání s výchozími látkami. Jeden z vnitřních molekulárních stupňů volnosti aktivovaného komplexu (kritický modus, rozkladná vibrace) vede k jeho usměrněnému rozkladu. Energetický průběh (profil) reakční cesty od výchozího stavu přes aktivovaný komplex (tradičně označovaný symbolem \ddagger) do stavu konečného je charakterizován dvěma číselnými parametry: aktivační energií E_0 a reakčním teplem ΔH (obr. 6.23). Tyto dvě veličiny spolu přímo nesouvisí. Reakční teplo ΔH vyjadřuje termodynamickou charakteristiku reakce (rozdíl termodynamických potenciálů výchozího a konečného stavu). Najdeme ho v termodynamických tabulkách a záleží jen na (ideální) molekulární a krystalové struktuře reaktantů. Aktivační energie E_0 je naopak ryze kinetickou charakteristikou reálné struktury reaktantů. Závisí na jejich disperzním stavu („velikosti zrna“), vnitřním napětí a strukturních defektech (poruchách jejich krystalové struktury). Toto zdánlivě jednoduché schéma má zásadní význam pro pochopení a vysvětlení latentní dynamiky reakcí. Vybroušený diamant může ležet staletí na vzduchu, aniž se s ním cokoli stane, byť při sloučení s kyslíkem vytvoří oxid uhličitý CO_2 , který je stabilnější než směs $\text{C} + \text{O}_2$. I grafit je stabilnější než diamant, přesto k přeměně diamantu na grafit běžně nedochází. Na rozdíl od toho se kovový (bílý) cín přemění na nízkoteplotní modifikaci (šedý cín) při teplotách pod $13\text{ }^\circ\text{C}$ tak snadno, že tato „morová nákaza“ nebezpečně ohrožuje sbírky cínového nádobí v nevytápěných musejních prostorech. Ostatně i výbušná směs uhlovodíků se vzduchem se ve válci výbušného motoru samovolně nevznítí, tedy k reakci nedojde, byť je termodynamicky výhodná (žádoucí). Záleží na velikosti aktivační bariéry E_0 , která může zabránit realizaci i tak termodynamicky výhodné reakce jako je



při které se uvolňuje velké množství reakčního tepla ΔH (aluminotermická reakce). Velikost aktivační bariéry závisí na struktuře aktivovaného komplexu a lze ji ovlivnit katalyzátory, díky nimž se reakce urychlí o mnoho dekadických řádů, aniž by vstupovaly do materiálové bilance (aniž by se zabudovávaly do reakčních produktů).

Aby tedy došlo k reakci (přechodu systému z výchozího, termodynamicky méně výhodného stavu do konečného stavu, který je termodynamicky výhodnější), musíme sys-

tému dodat aktivační energii E_0 . Ta se většinou čerpá z rezervoáru, kterým je teplo v systému deponované, tedy kinetické energie (pohybujících se) mikročástic, z nichž je systém složen. Tato energie je úměrná teplotě systému T . V podstatě se jedná o to, že se náhodnými interakcemi molekul, jejich fragmentů, klastrů a agregátů na místě, kde má vzniknout aktivovaný komplex, zvýší energie natolik, že to umožní přebudovat výchozí atomovou konfiguraci systému na energeticky náročnější konfiguraci aktivovaného komplexu. Půjde-li např. o reakci izobaricko-izotermickou, bude to vyžadovat zvýšení Gibbsova potenciálu systému o $\Delta G = E_0$. Pravděpodobnost takové fluktuace, a tedy rychlost reakce při teplotě T je určena Boltzmannovým faktorem

$$\exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right), \quad (6.13)$$

který je pro reakci kvantitativním vyjádřením energetické bilance mezi „má dáti“ (E_0) a „dal“ (RT). Veličina $R = 8,3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ je plynová konstanta ze stavové rovnice $PV = RT$ jednoho molu ideálního plynu. Také hodnoty Gibbsova termodynamického potenciálu G , resp. aktivační energie E_0 , jsou ve vzorci (6.13) vztaheny k jedné gram-molekule a vyjadřují se v joulech

$$\exp\left(-\frac{\Delta G [J]}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{E_0 [J]}{RT}\right). \quad (6.14)$$

Chceme-li je vztáhnout na jednu molekulu, pak Gibbsovův potenciál, resp. aktivační energii, vyjadřujeme v elektronvoltech ($1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$) a místo plynové konstanty R píšeme Boltzmannovu konstantu $k = \frac{R}{N} = 1,4 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1} = 8,6 \cdot 10^{-5} \text{ eV K}^{-1}$. Boltzmannův faktor je potom

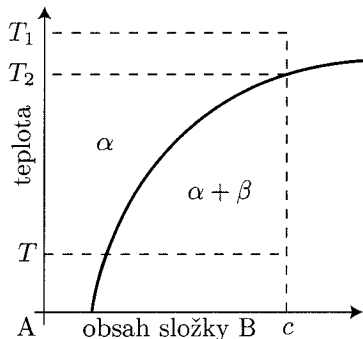
$$\exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) = \exp\left[-\frac{(\Delta G/N)}{(R/N)T}\right] = \exp\left(-\frac{\Delta G [\text{eV}]}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{E_0 [\text{eV}]}{kT}\right), \quad (6.15)$$

kde $N = 6 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ je Avogadrovo číslo. Střední hodnota kinetické energie jedné molekuly systému závisí na jeho (mikro)strukturu a na teplotě. Její směrný odhad je kT , což při 300 K představuje 0,025 eV. Vzhledem k tomu, že aktivační energie E_0 většiny procesů, které probíhají na zemském povrchu, se pohybují mezi (1–10) eV, plyne z toho, že jejich rychlost se zvětšuje (2–3)krát při zvýšení teploty o 10 °C. Toto, tzv. van't Hoffovo pravidlo má překvapivě široký obor platnosti.

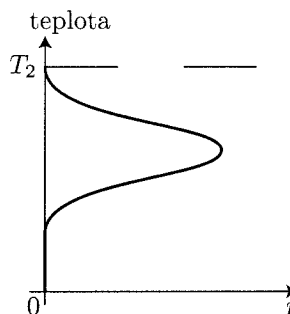
Jako konkrétní ilustraci prezentovaných abstraktních principů proberme termodynamické a kinetické aspekty vytvrzování tuhého roztoku precipitací (obr. 6.24), což je fázová přeměna (transformace), která má velký význam při tepelném zpracování pevných látek. Při teplotě T_1 je tuhý roztok, obsahující c % složky B, homogenní, tvořený fází α a při poklesu teploty pod T_2 se začne rozkládat a precipituje v něm fáze β . Té bude nakonec tím více, čím nižší je teplota precipitace (T) než teplota T_2 na křivce maximální rozpustnosti B v tuhém roztoku α pro dané složení (c). Potud termodynamika. Kinetika, tedy teplotní závislost $r(T)$ rychlosti precipitace r (rozpadu tuhého roztoku α) je však složitější. Platí pro ni (viz Dodatek 2.B)

$$r \sim \exp\left(-\frac{\Delta G_A + \Delta G_{\max}}{RT}\right), \quad (6.16)$$

kde ΔG_A je volná entalpie, potenciál nezbytný pro aktivaci difuze, jíž se rozpad tuhého roztoku realizuje, a ΔG_{\max} je práh aktivační bariéry, kterou je nutno překonat při vzniku



Obr. 6.24: Podstatou tepelného zpracování, které se označuje jako vytvrzování, je precipitační rozpad tuhého roztoku.



Obr. 6.25: Teplotní závislost rychlosti r rozpadu tuhého roztoku pod teplotou T_2 maximální rozpustnosti při daném prvkovém složení

nové fáze β . Hodnota ΔG_A je málo závislá na teplotě a pro teplotní závislost ΔG_{\max} platí přibližně

$$\Delta G_{\max} \sim \frac{1}{(T_2 - T)^2}, \quad (6.17)$$

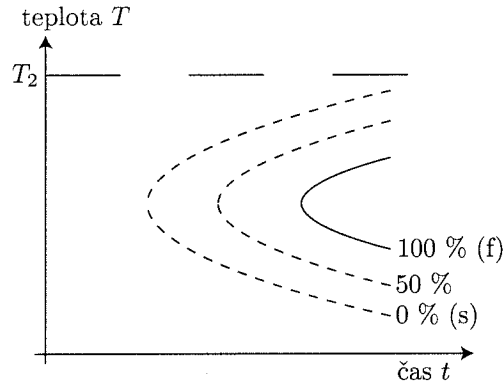
takže teplotní závislost precipitační rychlosti má tvar, který je znázorněn na obr. 6.25. Rychlost precipitace je nulová při teplotách $\geq T_2$ a malá při teplotách dostatečně nižších než T_2 . Mezi těmito dvěma teplotními extrémy pak precipitace nabývá největší rychlosti. Za teploty T jenom málo nižší než T_2 se totiž vytrácí hnací síla rozpadu tuhého roztoku, takže jeho aktivační bariéra ΔG_{\max} (aktivační bariéra rozpadu tuhého roztoku) vzrůstá nade všechny meze

$$\lim_{T \rightarrow T_2} \Delta G_{\max} = \lim_{T \rightarrow T_2} \frac{1}{(T_2 - T)^2} = +\infty$$

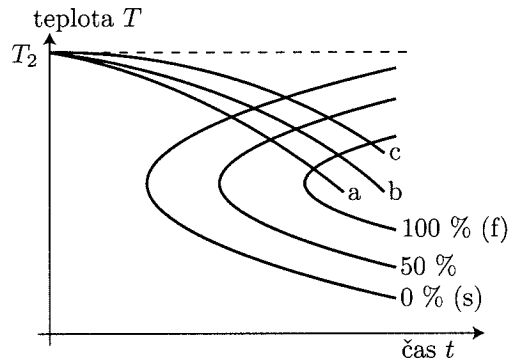
(srovnej Dodatek 2.B) a rychlost precipitace (6.16)

$$\lim_{T \rightarrow T_2} r = \lim_{T \rightarrow T_2} \exp\left(-\frac{\Delta G_{\max}}{RT}\right) = 0$$

klesá k nule. Při snižování teploty se sice bude aktivační bariéra ΔG_{\max} snižovat, ale současně se bude (a to ještě rychleji) zmenšovat také (střední hodnota kinetické) energie teplotního pohybu atomů (molekul, jejich fragmentů, klastrů a agregátů), pomocí níž je bariéra překonávána. Takže rychlost precipitace fáze β při nízkých teplotách opět klesá k nule. Z praktických důvodů je výhodnější než rychlost procesu (rozpadu tuhého roztoku) vypočítat (znázornit, zakreslit) dobu, za kterou reakce nastartuje (t_0 nebo t_s), či proběhne do konce (t_{100} nebo t_f) nebo se realizuje na p % (t_p). Takovýmto kinetickým závislostem se pak říká vzhledem k jejich charakteristickému tvaru C-křivky (obr. 6.26). Obecně mluvíme o transformačních diagramech (time-temperature-transformation diagrams, TTT curves). Nastavíme teplotu T a měříme čas T , za který transformace (reakce) proběhne (na dohodnutých p %). „Bezinerciální“ řízení teploty je technicky obtížné, a proto se často místo TTT diagramů používají CCT diagramy (continuous-cooling-transformation diagrams). Tak třeba pro rozpad tuhého roztoku jsou to dva soubory křivek, z nichž jeden vyjadřuje stupeň proběhlého rozpadu (0 %, 50 %, ..., 100 %) a druhý režim ochlazování, tj. časovou závislost teploty slitiny (obr. 6.27).



Obr. 6.26: C-křivky vyjadřující dobu t , za kterou při dané teplotě T proběhne rozpad tuhého roztoku; 0 % (s) znamená začátek rozpadu (start), 50 % resp. 100 % (f) znamená, že rozpad proběhl na 50 % resp. 100 % (finish) rovnovážného podílu precipitátu; T_2 je nejnižší teplota odpovídající úplné rozpustnosti při daném prvkovém složení tuhého roztoku.



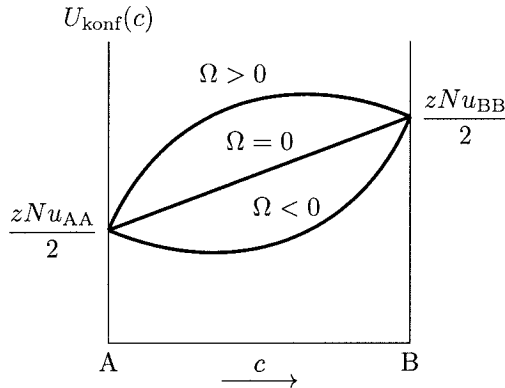
Obr. 6.27: CCT diagram, vyjadřující, jak dlouho při daném režimu chladnutí trvá, než se tuhý roztok začne rozpadat (0 %), resp. se rozpadne na 50 % či 100 % rovnovážného podílu precipitátu. Křivka a odpovídá nejrychlejšímu chlazení a křivka c nejpomalejšímu chlazení.

Dodatek 6.C Termodynamické potenciály a fázové diagramy

Fázový (stavový) diagram znázorňuje jaké je fázové složení (stav) slitiny kovů (složek) A a B v závislosti na jejich poměrném zastoupení (vyjádřeném například koncentrací c komponenty B) a teplotě T . Mapuje stav slitiny a její odezvu na teplotní aktivaci (to, jak se stav slitiny mění dodaným resp. odevzdaným teplem). Což je vyjádřeno termodynamickým potenciálem slitiny $F(c, T) = U - T \cdot S$.

Vnitřní energie slitiny U má vibrační a konfigurační složku

$$\begin{aligned}
 U &= U_{\text{vibr}} + U_{\text{konf}} = \int_0^T C_V dT + zN \left[\frac{1}{2} (1-c)^2 u_{AA} + \frac{1}{2} c^2 u_{BB} + c(1-c) u_{AB} \right] \\
 &= \int_0^T C_V dT + zN \left[\frac{1}{2} (1-c) u_{AA} + \frac{1}{2} c u_{BB} + c(1-c) \Omega \right],
 \end{aligned}$$



Obr. 6.28: Koncentrační závislost konfigurační vnitřní energie binární slitiny kovů A a B v případě kladného, nulového a záporného Guggenheimova potenciálu Ω

kde

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

je tepelná kapacita při konstantním objemu, z je koordinační číslo a N je celkový počet atomů slitiny (v případě, že se jedná o jeden mol a molární tepelnou kapacitu, je N rovno Avogadrovu číslu); u_{AA} , u_{BB} a u_{AB} je vazebná energie (atomový interakční potenciál) mezi atomy AA, BB a AB a jako Ω je označen Guggenheimův potenciál

$$\Omega = u_{AB} - \frac{u_{AA} + u_{BB}}{2}.$$

Je-li $\Omega > 0$, pak $u_{AB} > \frac{u_{AA} + u_{BB}}{2}$ a slitina má tendenci k rozpadu (segregaci): aby stejné atomy byly nakupeny pospolu. V případě, že $\Omega < 0$, jest $u_{AB} < \frac{u_{AA} + u_{BB}}{2}$ a slitina má tendenci k uspořádání (promíchání) sousedních atomů: aby atomy A měly za své nejbližší sousedy atomy B a nejbližšími sousedy atomů B aby byly atomy A. Koncentrační závislost konfigurační vnitřní energie (obr. 6.28) není tedy lineární, ale (obecně) kvadratická. A to konvexní v případě, že interakční potenciál u_{AB} mezi různými atomy je vyšší než střední hodnota interakčního potenciálu $\frac{u_{AA} + u_{BB}}{2}$ mezi stejnými atomy a konkávní v případě opačném.

Také entropie slitiny S má vibrační a konfigurační složku

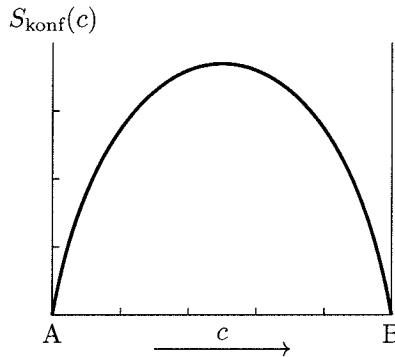
$$S = S_{\text{vibr}} + S_{\text{konf}}.$$

Pro vibrační složku entropie bylo v Dodatku 6.A odvozeno, že

$$S_{\text{vibr}} = \int_0^T \frac{C_P}{T} dT,$$

kde C_P je tepelná kapacita při konstantním tlaku. Konfigurační složka entropie slitiny S_{konf} je pak měrou neurčitosti vnitřního (mikroskopického) uspořádání slitiny: počtu způsobů, jimiž lze uspořádáním jednotlivých atomů jejich komponent A a B realizovat makroskopický stav slitiny. Souvislost mezi tímto počtem způsobů, kterému se říká termodynamická pravděpodobnost Γ a konfigurační entropií slitiny S_{konf} vyjadřuje Boltzmannův vztah

$$S_{\text{konf}} = k \cdot \ln \Gamma,$$



Obr. 6.29: Koncentrační závislost konfigurační entropie [J/K] binární slitiny kovů A a B

kde k je Boltzmannova konstanta. Platí totiž, že entropie S souboru, který je složen ze dvou částí

$$S = S_1 + S_2,$$

kde jsme jako S_1 a S_2 označili entropie těch částí. A jeho termodynamická pravděpodobnost

$$\Gamma = \Gamma_1 \cdot \Gamma_2,$$

jestliže Γ_1 a Γ_2 jsou termodynamické pravděpodobnosti těch jeho dvou částí. Označíme-li počet atomů A ve slitině $N_A = N \cdot (1 - c)$ a počet atomů B ve slitině $N_B = N \cdot c$, pak

$$\Gamma = \frac{N!}{N_A! N_B!}$$

a konfigurační entropie slitiny

$$S_{\text{konf}} = k \cdot \ln \frac{N!}{N_A! N_B!} = k \cdot (\ln N! - \ln N_A! - \ln N_B!).$$

S použitím Stirlingova aproximačního vzorce

$$x! \doteq \left(\frac{x}{e}\right)^x$$

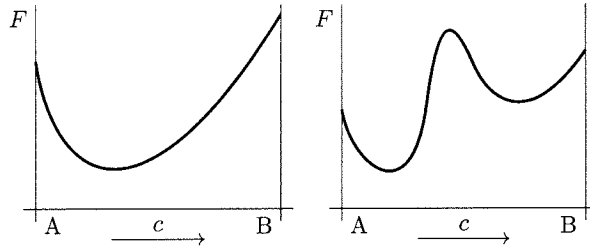
pak dostáváme pro koncentrační závislost konfigurační entropie slitiny

$$\begin{aligned} S_{\text{konf}} &\doteq k \cdot (N \ln N - N_A \ln N_A - N_B \ln N_B) \\ &= kN \cdot \left\{ \ln N - (1 - c) \ln [(1 - c) N] - c \ln (cN) \right\} \\ &= -kN \cdot [(1 - c) \ln (1 - c) + c \ln c] \end{aligned}$$

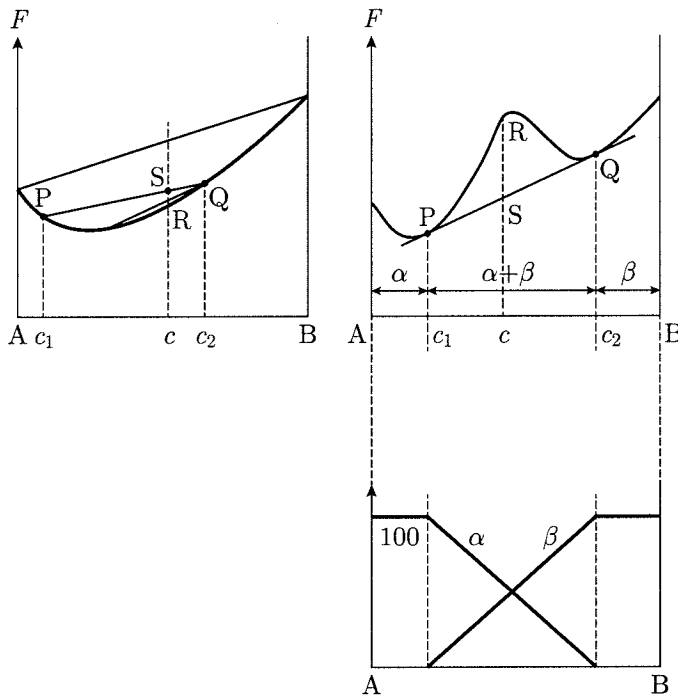
(obr. 6.29).

Koncentrační závislost izochoricko-izotermického termodynamického potenciálu (Helmholtzovy funkce) slitiny

$$\begin{aligned} F = F(c) = U - T \cdot S &= \int_0^T C_V dT - T \int_0^T \frac{C_P}{T} dT + \\ &+ zN \cdot \left[\frac{1}{2} (1 - c) u_{AA} + \frac{1}{2} c u_{BB} + c(1 - c) \Omega \right] + kNT \cdot [(1 - c) \ln (1 - c) + c \ln c] \end{aligned}$$

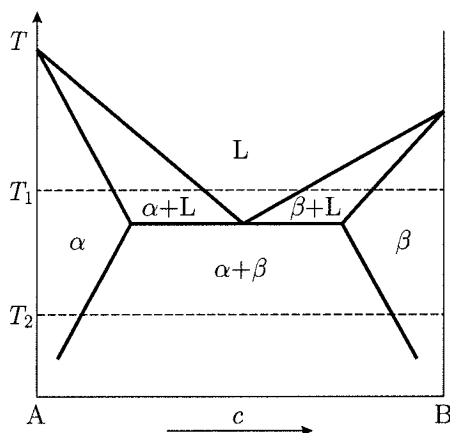


Obr. 6.30: Koncentrační závislost termodynamického potenciálu $F = F(c)$ binární slitiny kovů A a B: U – typ (vlevo), má-li slitina tendenci k uspořádání (např. v systému Fe–Ni) a W – typ (vpravo), má-li slitina tendenci k rozpadu (např. v systému Fe–Cr).

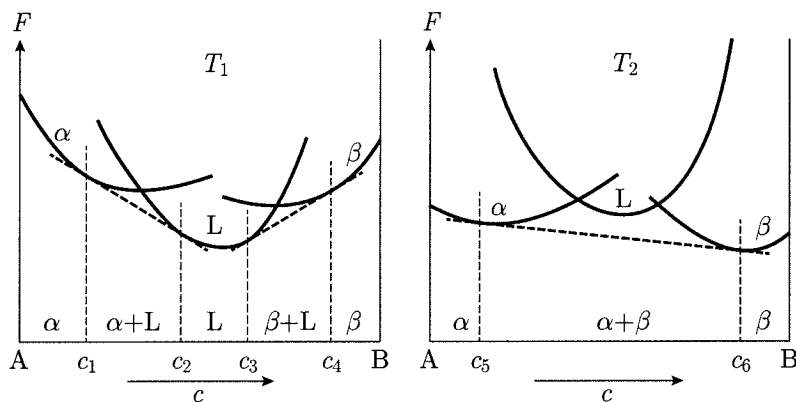


Obr. 6.31: Koncentrační závislost termodynamického potenciálu při určité teplotě v případě úplné vzájemné rozpustnosti kovů A a B: slitiny tvoří spojitou řadu tuhých roztoků (nahore vlevo) a v případě omezené rozpustnosti: slitiny tvoří terminální tuhé roztoky α a β , oddělené dvofázovou oblastí (nahore vpravo); kvantitativní zastoupení fází α a β v dvofázové oblasti znázorňuje diagram dole vpravo (pákové pravidlo): na horizontální ose je vynesena koncentrace kovu B, na vertikální ose pak procentuální podíly fází α a β .

je znázorněna na obr. 6.30. Je-li Guggenheimův potenciál slitiny $\Omega < 0$ (má-li slitina tendenci k uspořádání), pak je koncentrační závislost termodynamického potenciálu F konkávní („typu U“), neboť konkávní je v tom případě jak koncentrační závislost vnitřní energie slitiny U (obr. 6.28), tak i záporně vzaté entropie S (viz obr. 6.29). Je-li však Guggenheimův potenciál slitiny $\Omega \gg 0$ (jev-li slitina výraznou tendenci k rozpadu), pak bude koncentrační závislost vnitřní energie slitiny U konvexní (obr. 6.28) a superposicí



Obr. 6.33: Fázový (stavový) diagram eutektického systému A–B s vyznačenými teplotami T_1 a T_2



Obr. 6.34: Koncentrační závislost termodynamického potenciálu (Helmholtzovy funkce) kapalné fáze (L) a obou tuhých roztoků α a β systému A–B při dvou teplotách T_1 a T_2 , vyznačených na fázovém diagramu v obr. 6.33

Známe-li koncentrační závislosti $F_i = F_i(c, T)$ termodynamických potenciálů fází, jež se v uvažovaném systému vyskytují v určitém intervalu teplot T , můžeme na základě toho nakreslit pro tento teplotní obor jeho fázový diagram. Mějme například eutektický binární systém A–B, v němž se vedle fáze kapalné (L) vyskytují dva terminální tuhé roztoky α a β (obr. 6.33). Na obr. 6.34 jsou znázorněny koncentrační závislosti termodynamických potenciálů kapalné fáze $F_L(c)$ a obou tuhých roztoků $F_\alpha(c)$ a $F_\beta(c)$ toho systému při teplotách T_1 a T_2 . Z náčrtu je patrné, že při teplotě T_1 je v koncentračním oboru $(0, c_1)$ stabilní tuhá fáze α , v koncentračním oboru (c_2, c_3) fáze kapalná a v oboru $(c_4, 1)$ tuhá fáze β ; v koncentračním oboru (c_1, c_2) je systém směsí fáze kapalné a fáze α , v oboru koncentrací (c_3, c_4) pak směsí kapalné fáze a tuhého roztoku β . Při teplotě T_2 je fáze α stabilní v koncentračním intervalu $(0, c_5)$ a fáze β v intervalu koncentrací $(c_6, 1)$; v koncentračním oboru (c_5, c_6) je systém směsí tuhých roztoků α a β a kapalná fáze se při této teplotě vůbec nevyskytuje. Což odpovídá fázovému (stavovému) diagramu na obr. 6.33.

7 Elektrony v pevných látkách

7.1 Drudeho (klasický) model volných elektronů v kovech (1900)

Tento model aplikuje klasickou kinetickou teorii plynů na plyn vodivostních elektronů, které se pohybují mezi nepohyblivými kladnými částicemi – kationty. Vychází se z následujících předpokladů:

- Jsou uvažovány pouze srážky elektronů s ionty, vzájemné srážky elektronů se zanedbávají,
- Elektrony jsou ve všech směrech zcela volné, mezi jednotlivými srážkami na ně nepůsobí žádné síly, pohybují se v poli s konstantním potenciálem, pohyb lze popsat zákony klasické kinetické teorie plynů.
- Při srážce je elektron rozptylován s náhodnou rychlostí do náhodných směrů, velikost rychlosti je úměrná teplotě v daném místě.
- Pravděpodobnost srážky za jednotku času je $1/\tau$, kde τ je tzv. relaxační doba neboli střední doba mezi dvěma srážkami; vzdálenost \bar{l} (střední volná dráha), kterou elektron při svém pohybu za čas τ urazí, má hodnotu 10^{-1} nm.

Vyjádříme-li střední kinetickou energii pohybu elektronu vztahem

$$\frac{m(\bar{v})^2}{2} = \frac{3}{2}kT,$$

bude střední kvadratická rychlost chaotického tepelného pohybu

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}, \quad (7.1)$$

kde $m = 9 \cdot 10^{-31}$ kg je hmotnost elektronu, $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ JK⁻¹ Boltzmannova konstanta a T termodynamická teplota. Po dosazení číselných hodnot dostaneme při teplotě $T = 273$ K rychlost $\bar{v} = 112$ km s⁻¹.

Pokud by se elektrony chovaly jako ideální plyn, musí být při $T = 0$ K v klidu. Jejich celková energie je potom dána jen potenciální energií. V případě předpokládaného konstantního potenciálu tedy pouze energií potřebnou k překonání sil udržujících elektron v kovu, tj. výstupní práci.

Jestliže na kov vložíme elektrické pole intenzity E , začne se chaotický pohyb volných elektronů měnit na pohyb usměrněný podél siločar pole. Výsledkem působení bude elektrický proud hustoty

$$I = neu, \quad (7.2)$$

kde n je koncentrace volných elektronů (počet volných elektronů v jednotce objemu), e náboj elektronu ($1,602 \cdot 10^{-19}$ C) a u unášivá (driftová) rychlost získaná elektronem podél siločar elektrického pole v době mezi srážkami za dobu τ .

Připomeňme, že proudovou hustotou I rozumíme elektrický náboj, který projde za jednotku času jednotkovou plochou.

Koncentrace elektronového plynu n je pro většinu kovů 10^{22} cm $^{-3}$ (10^{28} m $^{-3}$), tj. přibližně o tři řády vyšší než jsou hustoty částic v klasickém plynu za normální teploty a tlaku.

Síla F o velikosti $ma = eE$ působící na elektron po dobu τ jeho pohybu po střední volné dráze \bar{l} mu uděluje zrychlení $a = \frac{eE}{m}$. Za dobu τ vzroste unášivá rychlost u z hodnoty 0 až k určité maximální $u_{\max} = a\tau = \frac{Ee\tau}{m}$. Budeme-li pohyb mezi dvěma srážkami považovat za rovnoměrný se střední rychlostí $u = u_{\max}/2 = \frac{Ee\tau}{2m}$, potom po dosazení za u do vztahu (7.2) dostaneme

$$I = neu = \frac{ne^2E\tau}{2m}, \quad (7.3)$$

tj. Ohmův zákon, podle něhož je hustota elektrického proudu úměrná intenzitě působícího elektrického pole.

Obecně platí, že při slabých a středně silných polích je rychlost chaotického tepelného pohybu elektronu mnohem větší než rychlost získaná působením pole. Při proudové hustotě 14 A mm $^{-2}$ (14 C s $^{-1}$ · 10^2 cm $^{-2}$) je např. u mědi, která má koncentraci volných elektronů $n = 8,5 \cdot 10^{22}$ cm $^{-3}$, unášivá rychlost u pouze $0,1$ cm s $^{-1}$. Střední doba τ mezi dvěma srážkami bude proto na intenzitě pole E prakticky nezávislá.

Jelikož $\bar{v} \gg u$, můžeme psát $\bar{v} + u \approx \bar{v}$, a tedy

$$\tau \approx \frac{\bar{l}}{\bar{v}}. \quad (7.4)$$

Po dosazení (7.4) do (7.3) máme

$$I = \frac{Ene^2\bar{l}}{2m\bar{v}}.$$

Poměr

$$\sigma = \frac{I}{E} = \frac{ne^2\bar{l}}{2m\bar{v}}$$

je elektrická vodivost a reciproká veličina

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{2m\bar{v}}{ne^2\bar{l}} \quad (7.5)$$

elektrický odpor.

Dosadíme-li do (7.5) střední kvadratickou rychlost \bar{v} ze vztahu (7.1), máme

$$\rho = \frac{2\sqrt{3mkT}}{ne^2\bar{l}}. \quad (7.5a)$$

Z toho vyplývá, že elektrický odpor je tím menší, čím větší je koncentrace elektronů n i střední volná dráha \bar{l} ; zároveň má však vzrůstat s druhou odmocninou z teploty.

Co Drudeho model umožnil vysvětlit?

- Podstatu elektrické vodivosti kovů.
- Podstatu tepelné vodivosti kovů; na základě empirických poznatků o cca tisíckrát vyšší tepelné vodivosti kovů než izolantů dospěl Drude k závěru, že za přenos tepla odpovídají především volné elektrony.
- Wiedemannův–Franzův zákon z roku 1853, podle něhož je poměr tepelné κ a elektrické σ vodivosti při dané teplotě pro všechny kovy přibližně konstantní:

$$\frac{\kappa}{\sigma} = 3 \left(\frac{k}{e} \right)^2 T.$$

- Příčinu elektrického odporu kovů a Ohmův zákon.
- Neprůhlednost kovů; světelné paprsky kovy neprojdou, protože se jejich energie spotřebuje na kmity volných elektronů.

Kde klasická teorie např. selhává?

- Teplotní závislost elektrického odporu $\rho \sim T^{\frac{1}{2}}$ (7.5a) je v rozporu s experimentem; ve skutečnosti odpor kovů vzrůstá s teplotou lineárně. Tento problém se odstraní zavedením jiné střední volné dráhy elektronu; v reálném krystalu dochází k rozptylu elektronů na nehomogenitách struktury navzájem vzdálených desítky nm, tedy stokrát více, než je vzdálenost mezi ionty v kovech.
- Vypočtená tepelná kapacita kovů nesouhlasí s experimentem. Podle klasické fyziky by se tato veličina měla skládat z tepelné kapacity mřížky a elektronového plynu. Ve skutečnosti je příspěvek elektronového plynu zanedbatelný. K popisu chování elektronového plynu bude třeba teorie založená na kvantově mechanických principech.

Příčinu některých rozdílných závěrů Drudeho modelu a empirie lze hledat ve ztotožnění elektronového a ideálního plynu.

- Pohyb elektronového plynu je chaotický jen bez elektrického pole. Po vložení pole se tepelný pohyb superponuje s pohybem usměrněným. U ideálního plynu, tvořeného nenabitými částicemi, není unášivý pohyb pozorován.
- Hustota elektronového plynu je o tři řády vyšší než (za normálních podmínek) hustota plynu ideálního

7.2 Sommerfeldův (kvantový) model volných elektronů v kovech (1928)

Model německého teoretického fyzika Arnolda Sommerfelda (1868–1951) je založen na stejných předpokladech jako model Drudeho (elektrony se pohybují nezávisle na sobě v poli konstantního potenciálu iontů a ostatních elektronů) až na to, že Maxwellovo–Boltzmannovo rozdělení energií elektronů je nahrazeno rozdělením Fermiho–Diracovým,

tj. na každé energetické hladině mohou být podle Pauliho principu pouze dva elektrony s opačným spinem.

Sommerfeld modeloval kov jako potenciálovou jámu o délce krystalu L_x , kde se nacházejí dovolené diskrétní energetické hladiny. Jejich hustota D (počet stavů připadajících na jednotkový interval energie E) je úměrná druhé odmocnině z E , tj.

$$D(E) \sim \sqrt{E}; \quad (7.6)$$

grafickým znázorněním této funkce je parabola

Veličina $D(E) \cdot dE$ udává počet stavů, kterým v jednotce objemu přísluší energie z intervalu od E do $E + dE$.

Každý stav může být obsazen dvěma elektrony s opačným spinem. Máme-li N elektronů, pak jimi bude obsazeno $N/2$ hladin; poslední hladina obsazená při $T = 0$ K se nazývá Fermiho mez E_F .

Skutečné obsazení dovolených stavů $N(E)$ dostaneme násobením hustoty stavů $D(E)$ pravděpodobnostní funkcí $f(E)$; vzhledem k Pauliho principu bude v součinu ještě faktor 2:

$$N(E) = 2D(E) \cdot f(E), \quad (7.7)$$

kde

$$f(E) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E-E_F}{kT}\right) + 1} \quad (7.8)$$

je Fermiho-Diracova funkce udávající pravděpodobnost, že stav s energií E bude v tepelné rovnováze obsazen elektronem.

Ze vztahu (7.8) vyplývá:

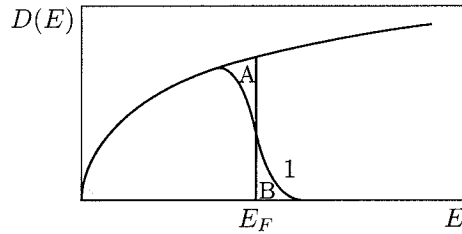
$$\begin{aligned} \text{Při } T = 0 \text{ a } E > E_F & \text{ je } f(E) = 0, \\ E < E_F & f(E) = 1, \\ T > 0 \text{ a } E \gg E_F & f(E) = 0, \\ E \ll E_F & f(E) \cong 1, \\ E = E_F & f(E) = 0,5. \end{aligned}$$

Při $T = 0$ (resp. $T \rightarrow 0$) odděluje Fermiho hladina obsazené energetické stavy od prázdných, při $T > 0$ je to hladina obsazená s pravděpodobností $1/2$. Poznamenejme, že hodnota E_F se s rostoucí teplotou mírně zmenšuje.

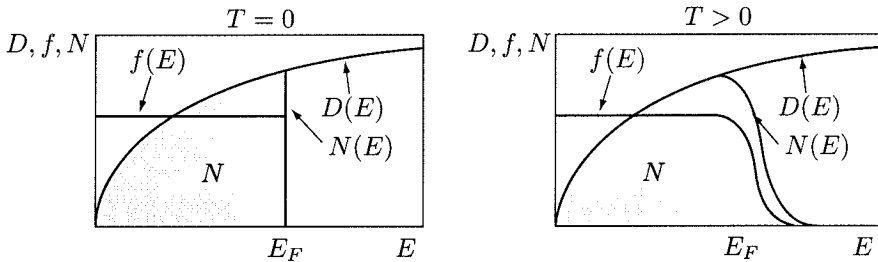
Závislosti $D(E)$, $f(E)$ a $N(E)$ jsou graficky znázorněny na obr. 7.1 a 7.2. Při teplotě $T = 0$ jsou vodivostními elektrony obsazeny všechny stavy s energiemi $E < E_F$, zatímco stavy s energiemi $E > E_F$ jsou prázdné. Se zvyšováním teploty kinetická energie elektronového plynu vzrůstá, některé hladiny – při $T = 0$ prázdné, se zaplňují, jiné – původně zaplněné, jsou prázdné.

Tyto závěry lze také znázornit v trojrozměrném prostoru hybností, kde se částice zobrazí jako bod P o souřadnicích p_x, p_y, p_z . Celková velikost jeho hybnosti je charakterizována velikostí p polohového vektoru \mathbf{p} vedeného do P(p_x, p_y, p_z) z počátku souřadnic. V případě N částic s různými hybnostmi vznikne v prostoru hybností N bodů. Čím má částice menší hybnost, tím blíže k počátku se její obraz v prostoru hybností nachází. Protože bez vnějšího pole je celková energie částice rovna její kinetické energii E , platí

$$E = \frac{1}{2}m \cdot v^2 = \frac{p^2}{2m} = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m}. \quad (7.9)$$



Obr. 7.1: Závislost hustoty D elektronových stavů volných elektronů na energii E při teplotě $T = 0$ a při $T > 0$, kdy část elektronů přejde z oblasti A do oblasti B; šedá oblast odpovídá stavům zaplněným při $T = 0$.



Obr. 7.2: Fermiho–Diracova funkce $f(E)$, funkce hustoty dovolených stavů $D(E)$ a funkce hustoty elektronů $N(E)$ pro $T = 0$ a $T > 0$

Uvažujme objem kovu tvaru krychle o hraně L a objemu $V = L^3$, v němž se volně a ve všech směrech pohybují vodivostní elektrony.

Podle klasické teorie plynů by se elektronový plyn stejně jako obyčejný plyn měl při $T = 0$ koncentrovat s nekonečně velkou hustotou na hladině, kde jsou hybnost (i energie) nulové, tj. v počátku souřadnic. To je však v rozporu s kvantovou statistikou, podle níž musí být respektována omezení vyplývající z Heisenbergových relací neurčitosti $\Delta x \cdot \Delta p \geq \hbar = h/2\pi$ (čím větší je neurčitost Δx souřadnice polohy, v níž se částice nachází, tím přesněji, tj. s menší neurčitostí Δp , bude možné zjistit její hybnost, a tedy i směr pohybu a kinetickou energii) a z Pauliho vylučovacího principu; Planckova konstanta $h = 6,6261 \cdot 10^{-34}$ Js, redukovaná Planckova konstanta $\hbar = 1,0546 \cdot 10^{-34}$ Js.

Je-li např. neurčitost polohy elektronu ve směru osy x rovna velikosti krystalu L , tj. $\Delta x = L$, zatímco hybnost p_x, p_y, p_z změříme s minimální nepřesností, bude platit $\Delta x \cdot \Delta p_x = L \cdot \Delta p_x = \hbar$, takže $\Delta p_x = \hbar/L$. Obdobné výrazy dostaneme pro $\Delta p_y, \Delta p_z$. Je-li neurčitost změření hybnosti ve směru každé osy \hbar/L , pak u krychle o hraně L může být neurčitost změření hybnosti p znázorněna objemem $\hbar^3/L^3 = \hbar^3/V$. Prostor hybností si tedy lze představit vytvořený z malých buněk o délce hrany \hbar/L a objemu \hbar^3/V .

Každá taková buňka reprezentuje jeden možný elektronový stav, v němž podle Pauliho principu mohou být pouze dva elektrony lišící se orientací svých spinů. Při teplotě 0 K jsou tedy v buňce nacházející se v počátku souřadnic pouze 2 elektrony z celkového počtu N . Všechny ostatní volné elektrony mají energii nenulovou, v objemu V zaujímají $N/2$ energetických hladin až k určité hodnotě $E_{\max} = E_F$. To znamená, že soubor N elektronů má při $T = 0$ K značnou kinetickou energii. Jelikož v důsledku náhodného pohybu volných elektronů jsou buňky v prostoru hybností obsazovány vzhledem k počátku symetricky, tvoří obsazené stavy koule se středem v počátku souřadnic, tzv. Fermiho

kouli. Maximální možná energie elektronů při $T = 0$ K (stavy na povrchu koule o poloměru p_{\max}) je Fermiho energie E_F . Přiřazení elektronů k nějakému určitému stavu není možné, protože elektrony neustále interagují jak s ionty, tak i mezi sebou; v konkrétním kvantovém stavu se tedy nacházejí jen velmi krátce.

Jakých hodnot nabývá Fermiho energie?

Objem všech obsazených hladin (objem všech buněk uvnitř Fermiho koule) je součinem objemu jedné buňky \hbar^3/V a počtu hladin $N/2$:

$$\frac{\hbar^3 N}{V} \frac{1}{2} = \frac{4}{3} \pi p_{\max}^3,$$

takže

$$p_{\max} = \hbar \sqrt[3]{\frac{3N}{8\pi V}}.$$

Dosadíme-li p_{\max} do (7.9), máme

$$E_F = \frac{p_{\max}^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{3N}{8\pi V} \right)^{\frac{2}{3}}. \quad (7.10)$$

Pro jednoduchost se dále omezíme na jednovalenční atomy, tj. předpokládáme, že v objemu V je stejný počet N atomů jako volných elektronů.

Jestliže označíme koncentraci elektronů $n = N/V$ a objem náležející jednomu atomu $r_0^3 = V/N$ (r_0 je meziatomová vzdálenost, resp. délka hrany krychle o objemu V/N), přejde (7.10) do tvaru

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{3n}{8\pi} \right)^{\frac{2}{3}} \approx \frac{\hbar^2}{8m} n^{\frac{2}{3}} = \frac{\hbar^2}{8mr_0^2}. \quad (7.11)$$

Dosadíme-li číselné hodnoty, získáme energii těch elektronů, kterými jsou při $T = 0$ K obsazeny nejvyšší energetické hladiny. Je zřejmé, že E_F , resp. poloměr Fermiho koule, nezávisí na celkovém objemu kovu, ale pouze na koncentraci n volných elektronů a na meziatomové vzdálenosti r_0 . Zvýší-li se objem kovu V i celkový počet N elektronů (koncentrace n zůstane stejná), vzroste pouze počet energetických stavů (hladin) $N/2$; hladiny se *zahustí*.

Příklady hodnot E_F vyjádřených v eV a v $\text{J} \cdot 10^{19}$ ($\text{eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{J}$): Li (4,74; 7,58), Na (3,16; 5,05), K (2,06; 3,30), Rb (1,79; 2,86), Cs (1,53; 2,44), Cu (7,10; 11,4), Ag (5,52; 8,83), Au (5,56; 8,90).

Je zřejmé, že maximální energie elektronů při $T = 0$ K je mnohem větší než střední tepelná energie při $T \neq 0$ K; za pokojové teploty je tato energie $\frac{3}{2}kT = 1,5 \cdot (8,617 \cdot 10^{-5} \text{ eV K}^{-1}) 293 \text{ K} = 1,5 \cdot 0,025 \text{ eV} = 0,0375 \text{ eV}$.

Vzdálenost mezi sousedními energetickými hladinami závisí na objemu krystalu. Tak např. u Cu, kde je elektronová hustota $n = 8,5 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$, bude v objemu $V \approx \text{cm}^3$ vzdálenost mezi hladinami cca $7 \text{ eV} / 8 \cdot 10^{22} \approx 10^{-22} \text{ eV}$; u krystalu s objemem $V \approx \text{m}^3$ má tato vzdálenost hodnotu 10^{-28} eV . (Připomeňme, že koncentrace obyčejného plynu při 20°C a normálním tlaku je $n \approx 10^{19} \text{ cm}^{-3}$.)

Jakou hodnotu má střední energie volného elektronu při $T = 0$ K?

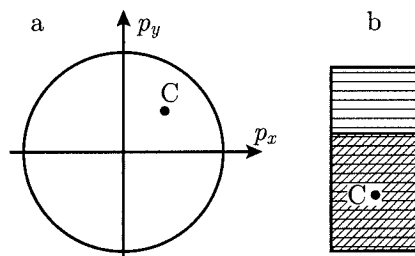
Při teplotě $T = 0$ K je celkový počet N elektronů s energiemi od $E = 0$ do E_F vyjádřen plochou pod křivkou $N(E)$ na (obr. 7.2), tj.

$$\int_0^{E_F} EN(E) dE = \int_0^{E_F} E2D(E)f(E) dE.$$

Výpočet vede k hodnotě $\frac{3}{5}NE_F$. Střední energie jednoho elektronu při $T = 0$ K bude N krát menší, tedy $\frac{3}{5}E_F \approx E_F$.

Jaké bude obsazení kvantových stavů v blízkosti Fermiho hladiny při $T \neq 0$?

Uvažujme prostor hybností a v něm kružnici (obr. 7.3) znázorňující Fermiho hladinu, tj. hranici obsazených kvantových stavů při $T = 0$ K. Podle klasické teorie by při vzrůstu teploty měly svou energii zvýšit všechny elektrony současně. Podle kvantové teorie je při nepatrném zvýšení teploty pravděpodobnost přechodu elektronu z kvantových stavů uvnitř Fermiho koule blízká nule. K pochopení tohoto závěru uvažujme elektron v bodě C (obr. 7.3b). Protože všechny energetické stavy kolem bodu C jsou obsazené, může elektron přejít pouze do stavů mimo Fermiho kouli. K tomu je však třeba velký vzrůst energie. Celkem snadno mohou tento přechod uskutečnit elektrony z blízkosti Fermiho povrchu, pro něž stačí k přechodu na nejbližší volné hladiny jen malá energie.



Obr. 7.3: Řez Fermiho koule (a) a jeho zobrazení rovinným diagramem (b)

Nepříliš velký vzrůst teploty bude mít vliv pouze na elektrony s energií blízkou k Fermiho energii E_F . Další růst teploty povede k většímu vzbuzení elektronů a k jejich přechodu na vyšší energetické hladiny; tím se uvolní hladiny uvnitř Fermiho koule.

Ohřev kovu tedy musí vést ke změně tvaru křivky $N(E)$. Při malých hodnotách energie E křivky $N(E)$ pro $T = 0$ K i $T > 0$ splývají (obr. 7.2), při energiích poněkud menších než E_F se objevují neobsazené kvantové stavy, z nichž elektrony přešly na hladiny energií $E > E_F$. Dalším zvýšením teploty kovu se uvolní ještě nižší hladiny.

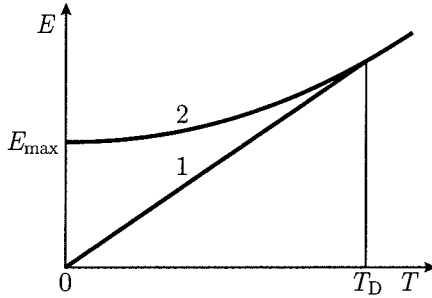
Povrch Fermiho koule, který při $T = 0$ K odděluje obsazené hladiny od prázdných, se s růstem teploty *rozmazává*, tj. v prostoru hybností přestává být ostrou hranicí mezi obsazenými a prázdnými stavy. V blízkosti $T = 0$ K má elektronový plyn vlastnosti zcela odlišné od plynu klasického, nazývá se *degenerovaný*.

S růstem teploty degenerace postupně mizí. Při teplotách $T \approx 10^4$ K se elektronový plyn změní na nedegenerovaný (všechny elektrony budou přijímat tepelnou energii současně) a Fermiho rozdělovací funkce přejde ve funkci Maxwelllovu–Boltzmannovu

$$f = e^\alpha \frac{1}{e^{\frac{E}{kT}}},$$

kde f je funkce určující střední počet částic o energii E , e^α je normovací faktor.

Střední kinetická energie elektronů (v případě klasického elektronového plynu) $E = \frac{3}{2}kT$, tj. průběh $E(T)$ je lineární; při $T = 0$ K je $E = 0$, při $T = 293$ K (20°C) je $E = 0,0375$ eV. Rozdíl mezi závislostí $E(T)$ u klasického a kvantového elektronového plynu je patrný z obr. 7.4.



Obr. 7.4: Závislost $E(T)$ u klasického elektronového plynu (1) a elektronového plynu kvantového (2). Při teplotách vyšších než T_D (teplota degenerace) závislosti (1) a (2) splývají.

Příčinou degenerace je vysoká koncentrace volných elektronů v kovech a jejich silná interakce. Kritická koncentrace elektronů, nad níž je plyn degenerovaný, má při pokojové teplotě hodnotu řádu $10^{21} \text{ cm}^{-3} = 10^{27} \text{ m}^{-3}$.

V polovodičích je v důsledku malé koncentrace elektronového plynu (10^{12} cm^{-3} až 10^{18} cm^{-3}) teplota degenerace T_D nízká (0,004 K až 35,6 K), což dovoluje elektronový plyn popisovat při všech teplotách (s výjimkou velmi nízkých) pomocí klasické (Maxwellovy–Boltzmannovy) statistiky.

Jak přispívají volné elektrony k tepelné kapacitě kovů?

Při růstu teploty nastanou změny pouze v tenké povrchové vrstvě Fermiho koule (tloušťky kT) obsahující elektrony, které mohou po tepelném vzbuzení přejít do vyšší (nezaplňené) energetické hladiny.

V intervalu energií od 0 do E_F je $N/2$ energetických hladin. Za předpokladu konstantní hustoty hladin D (ve skutečnosti je ovšem $D(E) \sim \sqrt{E}$) bude jejich vzájemná vzdálenost

$$\Delta E = \frac{E_F}{N/2}.$$

Ve vrstvě tloušťky kT pod povrchem Fermiho koule je počet hladin

$$\frac{kT}{\Delta E} = \frac{kTN}{2E_F},$$

na nichž může být $2(kTN/2 \cdot E_F) = kTN/E_F$ elektronů.

Budeme-li předpokládat, že z tohoto počtu přejde mimo Fermiho kouli jen polovina $\Delta N = kTN/2 \cdot E_F$ a dosadíme-li za kT při pokojové teplotě T (300 K) hodnotu 0,025 eV a za E_F energii 3–10 eV, potom poměr $\Delta N/N = kT/2E_F = 0,0042$ – $0,0012$, tj. méně než 1 %.

Protože při tepelném vzbuzení absorbuje každý elektron energii řádově $(3/2)kT$, bude energie E absorbovaná celkovým počtem $\Delta N = kTN/2E_F$ elektronů rovna

$$E = \frac{3}{2}kT \frac{NkT}{2E_F}.$$

Tepelná kapacita (při konstantním objemu V) jednoho molu kovu, jehož každý atom uvolní do elektronového plynu jeden elektron, je

$$C_V^{\text{el.plyn}} = \frac{dE}{dT} = \frac{3}{2}N \frac{k^2T}{E_F} = \frac{3}{2}R \frac{kT}{E_F} \quad (7.12)$$

($R = kN = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ je plynová konstanta; $N \dots$ Avogadrovo číslo, $k \dots$ Boltzmannova konstanta), tepelná kapacita klasického plynu

$$C_V^{\text{klas.plyn}} = \frac{dE}{dT} = \frac{d(\frac{3}{2}NkT)}{dT} = \frac{3}{2}Nk = \frac{3}{2}R. \quad (7.13)$$

Porovnáním vztahů (7.12) a (7.13) vyplývá, že tepelná kapacita elektronového plynu je při běžných teplotách podstatně menší než tepelná kapacita plynu klasického. Příspěvek elektronového plynu k tepelné kapacitě kovů je méně než 1 % příspěvku kmitů iontů krystalové mřížky. Při velmi nízkých teplotách (např. u Cu pod 3 K) dominuje naopak příspěvek elektronového plynu.

7.3 Pásový model elektronové struktury pevných látek

7.3.1 Vznik pásové struktury

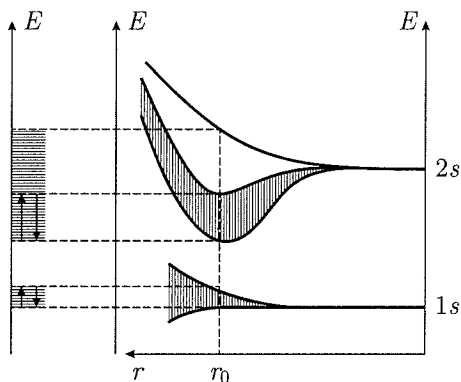
Modely volných elektronů (Drudeho i Sommerfeldův) sice umožňují pochopit takové vlastnosti kovů jako je např. tepelná a elektrická vodivost, Hallův jev, nebo tepelná kapacita, nevysvětlují však rozdíl mezi kovy, polokovy, polovodiči a izolanty. K pochopení těchto rozdílů je třeba model volných elektronů rozšířit tak, aby zahrnoval periodicitu mřížky krystalů. Řešení Schrödingerovy rovnice pro elektron, který se pohybuje v periodickém potenciálovém poli, vede k závěru, že v krystalech existují *dovolené* a *zakázané* pásy energií.

Ke vzniku pásového modelu elektronové struktury pevných látek přispěli především švýcarský fyzik Felix Bloch (1905–1983) a francouzský fyzik Léon Brillouin (1889–1969).

Energetické pásy pevné látky jsou obdobou energetických hladin atomu. Elektron v pevné látce může mít jen ty energie, které leží uvnitř těchto energetických pásů.

Kvalitativní představu o jejich vzniku můžeme získat, budeme-li uvažovat soustavu navzájem se přibližujících izolovaných atomů. Když se jejich elektronové obaly začnou překrývat, rozštěpí se energetické hladiny v pásy. Počet hladin v pásu je stejný jako počet interagujících atomů. Šířka pásu je při rovnovážné vzdálenosti r_0 atomů u určitého kovu stálá (nezávisí na objemu kovu) a nabývá hodnot 1–10 eV. S růstem počtu atomů se hustota hladin v pásu zvyšuje; pro objem 1 cm^3 (10^{22} atomů) a šířku pásu 10 eV dostaneme rozdíl energií ΔE dvou hladin velmi malý, pouze 10^{-21} eV. Vzhledem k tomu lze považovat pás za kvazispojité. Po dalším přibližování atomů se na pásy začínají štěpit i vnitřní hladiny.

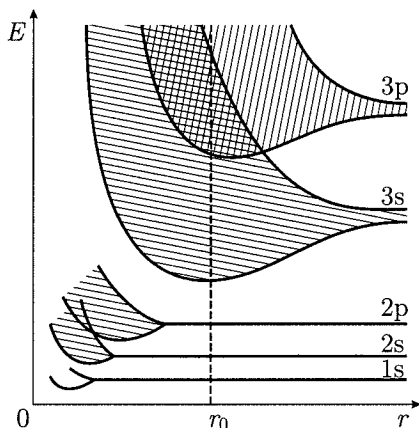
Obsazování dovolených energetických pásů v pevných látkách se řídí stejnými principy jako obsazování energetických hladin v atomech:



Obr. 7.5: Rozštěpení energetických hladin a grafické znázornění odpovídající pásové struktury (levá část obrázku) u Li, kde elektronovou strukturu atomu tvoří 2 elektrony ve stavu 1s a 1 elektron ve stavu 2s; pás 1s je proto zaplněn zcela, pás 2s pouze z poloviny.

- Elektrony zaplňují jednotlivé hladiny v pásu tak, aby měly co nejmenší energii.
- Při zaplňování pásu elektrony se uplatňuje Pauliho princip – do *dovoleného* pásu o N hladinách může být umístěno nejvýše $2N$ elektronů.
- Teprve po úplném obsazení energeticky nižšího pásu je elektrony obsazován pás s vyšší energií.

Tyto zásady však platí jen v případě, že v dané soustavě nedochází k velkému tepelnému pohybu ani nepůsobí jiné fyzikální vlivy vyvolávající excitaci elektronů. Takového stavu lze dosáhnout při teplotě 0 K, pokud na uvažovanou látku nepůsobí elektromagnetické záření.



Obr. 7.6: Rozštěpení energetických hladin sodíku v závislosti na meziatomové vzdálenosti r

Na obr. 7.5 a 7.6 je znázorněno, jak se změní energetické spektrum izolovaných atomů Li a Na ve spektrum pásové. Oba tyto druhy atomů mají po jednom valenčním elektronu. U Li je to elektron 2s, u Na elektron 3s (obr. 7.5 a 7.6).

Diskutujeme podrobněji sodík s elektronovou strukturou $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ (obr. 7.6). Vzájemným sblížením sodíkových atomů dojde nejprve ke kontaktu prázdných hladin 3p, potom se začnou překrývat i hladiny valenčních elektronů 3s. Tyto dva typy hladin se proto rozštěpí nejdříve. S dalším poklesem vzdálenosti r mezi atomy rozšíření pásů 3p a 3s poroste, až se nakonec oba pásy překryjí a vznikne společný pás 3(s-p) nazývaný *hybridní*; v něm už nelze elektronu jednoznačně přiřadit stav 3s nebo 3p. Je tedy zřejmé, že zatímco v izolovaném atomu sodíku ve stavu 3p žádné elektrony nejsou, v krystalickém sodíku má část elektronů vlastnosti charakteristické pro stavy 3p.

Od určité hodnoty r se začnou štěpit i hladiny náležející vnitřním elektronům 2p, 2s, 1s.

Vložíme-li sodík do elektrického pole, mohou valenční elektrony od něj získat dodatečnou (kinetickou) energii, přejít na sousední volné podhladiny v pásu 3s, resp. 3(s-p), a podílet se na vzniku elektrického proudu.

Překrytí pásu valenčních elektronů s pásem prázdným dovoluje např. vysvětlit, proč jsou dvouvalenční prvky Be (s elektronovou strukturou $1s^2 2s^2$), Mg ($1s^2 \dots 3s^2$), Ca ($1s^2 \dots 4s^2$), Sr ($1s^2 \dots 5s^2$), Ba ($1s^2 \dots 6s^2$), Ra ($1s^2 \dots 7s^2$) vodiči elektrického proudu, i když jejich vnější slupky mají po dvou elektronech, a poslední pás je tedy zcela zaplněný.

Jiné poměry jsou např. v diamantu, kde atom uhlíku má elektronovou strukturu $1s^2 2s^2 2p^2$ a mezi posledním obsazeným pásem a nejbližším prázdným pásem je pás *zakázaných* energií o šířce cca 5,5 eV. To znamená, že elektronu v krystalu diamantu je třeba dodat energii nejméně 5,5 eV, aby mohl přes zakázaný pás přejít na prázdné hladiny dovoleného pásu a přispívat k elektrické vodivosti. Dodat potřebnou energii je možné např. zvýšením teploty. Jenomže tepelné energii $kT = 5,5$ eV odpovídá příliš vysoká teplota $T = 64000$ K.

Stejně tak není snadné ani dodání potřebné energie pomocí elektrického pole. (Bylo by třeba pole o intenzitě cca 10^{10} krát větší, než je intenzita postačující k vyvolání značného proudu v sodíku.) Diamant je proto *izolantem*.

Podobnou krystalovou strukturu jako diamant mají také např. křemík nebo germanium. Jejich zakázaný pás je však při $T = 0$ K mnohem užší: 1,12 eV u Si a 0,66 eV u Ge. Za nízkých teplot se proto chovají jako izolant, při pokojové teplotě mohou však některé elektrony získat dostatečnou energii, překonat zakázaný pás a přejít do povoleného (*vodivostního*) pásu. (U Si bez příměsí a v tepelné rovnováze je při $T \approx 300$ K hustota elektronů ve vodivostním pásu $\approx 10^{10}$ cm⁻³.) Při působení elektrického pole budou proto krystaly Si i Ge vést malý elektrický proud, velikost jejich elektrického odporu je mezi hodnotami odporu izolantů a vodičů; jsou zařazeny mezi *polovodiče*.

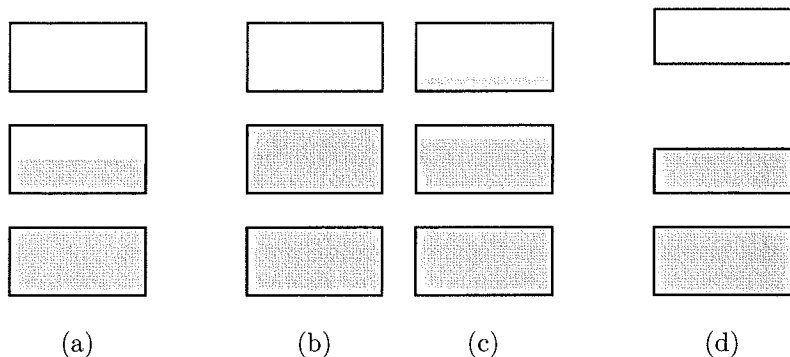
7.3.2 Klasifikace pevných látek podle pásové struktury

Elektrické vlastnosti pevné krystalické látky jsou určeny strukturou energetických pásů (pásovou strukturou) a obsazením energetických pásů elektrony (obr. 7.7).

Je-li energetický pás při teplotě 0 K zaplněn elektrony jen zčásti (např. pás 2s u Li nebo 3s u Na), vzniká konfigurace charakteristická pro látky, které mají dobrou elektrickou vodivost (kovy). Takový pás bývá označován jako pás *vodivostní*.

Nejvyšší energetický pás, který je při teplotě 0 K elektrony zcela naplněn, se nazývá *valenční*; elektrony v něm nejsou volně pohyblivé, látka není elektricky vodivá.

Pokud má zakázaný pás šířku větší než cca 3,5 eV, nedokáže ani značný tepelný pohyb v mřížce excitovat elektrony z valenčního pásu do pásu prázdného (*vodivostního*). Látka s takto uspořádanými pásy je i za vysokých teplot *izolant*.



Obr. 7.7: Schéma zaplnění energetických pásů u kovů (a), polovodičů při $T = 0$ (b), polovodičů při $T > 0$ (c) a izolantů (d)

Je-li šířka zakázaného pásu menší než cca 3,5 eV, mohou některé elektrony vlivem tepelného pohybu (fluktuační energie) nebo vlivem jiné excitace přejít z valenčního pásu do pásu vodivostního. Takové látky se nazývají *vlastní polovodiče*.

7.3.3 Polokovy

Typickými vlastnostmi *kovů* je vysoký (kovový) lesk, neprůhlednost, kujnost a těžnost, dobrá elektrická i tepelná vodivost. Určit přesnou hranici mezi kovy a nekovy není snadné. V periodické soustavě lze oblasti kovů a nekovů oddělit zhruba úhlopříčkou procházející od boru přes křemík, arzen a telur k astatu. Prvky umístěné vpravo od této úhlopříčky včetně vodíku a vzácných plynů jsou *nekovy*. Ke kovům tak patří zhruba 5/6 všech prvků. Prvky nacházející se podél uvedené úhlopříčky (germanium, antimon, bizmut, selen, telur) se některými vlastnostmi podobají nekovům (jsou většinou křehké a nejsou kujné), z hlediska elektrické vodivosti ale patří k vodičům (vodivost je nízká, lze ji však zvýšit ohřevem nebo příměsí jiného prvku). Jsou označovány *polokovy*.

Podle jiné definice polokovy rozumíme krystalické pevné látky, které mají zakázaný pás buď o nulové šířce, nebo šířce srovnatelné s energií kT odpovídající pokojové teplotě, popř. látky s malým překryvem valenčního a vodivostního pásu. Je zřejmé, že některé polokovy (Si, Ge) jsou využívány jako polovodiče. Fosfor, cín i další prvky se vyskytují v modifikaci nekovové (šedý cín) i kovové (bílý cín).

7.3.4 Polovodiče

a) Vlastní polovodiče

Charakter zaplnění energetických pásů vlastních (*intrinzičních*) polovodičů, tj. dokonalých polovodivých krystalů bez poruch a příměsí, je při teplotě 0 K stejný jako u izolantů: valenční pás mají zcela obsazený a vodivostní zcela prázdný, odlišná je však šířka zakázaného pásu ΔE . Např. Ge má ΔE jen 0,66 eV, $\Delta E(\text{Si}) = 1,12$ eV, $\Delta E(\text{GaSb}) = 0,8$ eV, $\Delta E(\text{GaAs}) = 1,4$ eV. Při teplotě 0 K nejsou v polovodiči žádné volné elektrony, které by mohly vést proud. Vlivem teploty nebo jiné vnější příčiny může však elektron získat dostatečnou energii (nejméně ΔE) a přejít do vodivostního pásu. Pokud nepůsobí elektrické pole, bude se elektron ve vodivostním pásu pohybovat libovolným směrem. Elektrický proud vznikne teprve, když bude na krystal vloženo elektrické pole.

Elektrony, které přejdou do vodivostního pásu, zanechají po sobě ve valenčním pásu *díry* – neobsazené kvantové stavy. Tento proces se nazývá *generace páru elektron–díra*. Spadne-li do vzniklé díry nějaký volný elektron, *elektron* a *díra* rekombinují, pár zanikne; vznikne však nová díra atd. Přestože díra jako reálná částice neexistuje, je užitečné jí přiřadit podobné vlastnosti jako má elektron, avšak opačný náboj.

Ve vlastních polovodičích mohou tedy elektrický proud za teplot $T > 0$ K přenášet jednak volné elektrony ve vodivostním pásu (každý elektron přenáší náboj $-e$), jednak (v opačném směru) pohyblivé díry ve valenčním pásu (náboj $+e$). Pro obě tyto částice se užívá název *nosiče* nebo *nositelé* náboje. Protože současně s volným elektronem vzniká i pohyblivá díra, jsou koncentrace elektronů i děr stejné. Popsaný mechanismus vodivosti čistého polovodiče se nazývá *vlastní (intrinziční) vodivost*.

Intrinziční koncentrace nosičů je při 300 K u Si 10^{16} m^{-3} (10^{10} cm^{-3}), u Ge 10^{19} m^{-3} (10^{13} cm^{-3}); tato veličina však závisí silně na teplotě.

Vlastní polovodiče jsou tedy při teplotách kolem 300 K vodiči elektrického proudu. Rozsah jejich měrných elektrických odporů je cca 10^{-2} až $10^9 \Omega \text{ cm}$; dobré vodiče mají měrný odpor $< 10^{-6} \Omega \text{ cm}$, izolanty $> 10^{14} \Omega \text{ cm}$.

Připomeňme, že měrný elektrický odpor ρ je definován jako odpor vodiče jednotkové délky (m, cm) a jednotkového průřezu (m^2 , cm^2); $[\rho] = \Omega \text{ m}^2 \text{ m}^{-1} = \Omega \text{ m}$.

b) Nevlastní polovodiče

Volné elektrony, resp. kladné díry lze do polovodiče dostat také pomocí příměsí. I malé množství příměsí (tisíciny procenta) může vést k dostatečně velkému vzrůstu vodivosti. Tento postup, kdy se do základního materiálu přidávají atomy cizích prvků, nazýváme *dotování* nebo *dopování* či *legování*. Příměsí vstupují do krystalové mřížky nejčastěji jako substituční atomy.

Polovodič typu N Bude-li v krystalové mřížce atom čtyřmocného prvku, např. Si, Ge, nahrazen atomem pětimocného prvku (např. P, As, Sb), pak čtyři z jeho valenčních elektronů se účastní kovalentní vazby se sousedními atomy; pátý — nadbytečný — bude ke svému *mateřskému* atomu vázán jen velmi slabě a po přijetí velmi malé (aktivační) energie se může podílet na vedení elektrického proudu. Typická hodnota aktivační energie ΔE je pro běžné příměsí v Si asi 0,05 eV. Při pokojové teplotě jsou téměř všechny atomy příměsí ionizovány, vznikají kladné ionty příměsí (v mřížkových polohách) a volné elektrony. Pětimocné příměsí se nazývají *donory*; dodávají elektrony do vodivostního pásu.

V pásovém diagramu vytvářejí donorové atomy lokální donorovou hladinu v zakázaném pásu těsně pod dnem vodivostního pásu (obr. 7.8a). V polovodiči typu *N* (s elektronovou vodivostí) převažují jako nosiče proudu elektrony; nazýváme je proto *majoritní nosiče*.

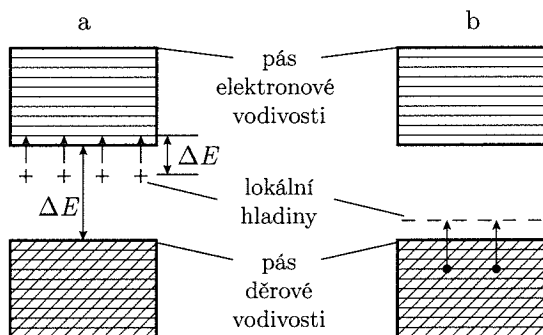
Polovodič typu P Nahradíme-li v krystalové mřížce atom čtyřmocného prvku atomem trojmocného prvku (např. B, Al, Ga, In), účastní se všechny tři jeho valenční elektrony vazeb se sousedními atomy; čtvrtá vazba zůstane neúplná. Tento neobsazený kvantový stav se chová jako díra. Stačí však jen malá energie (u Si cca 0,05 eV), aby některý elektron z horní hladiny valenčního pásu neúplnou vazbu trojmocného atomu zaplnil. Díra vzniklá ve valenčním pásu se může pohybovat a ve vnějším elektrickém poli umožňuje vedení proudu. Trojmocné příměsí se nazývají *akceptory* (přijímají elektrony z valenčního pásu), v pásovém diagramu vytvářejí akceptorovou hladinu s energií těsně nad stropem

valenčního pásu (obr. 7.8b). Již za pokojové teploty jsou téměř všechny akceptorové příměsi ionizovány a ve valenčním pásu vzniknou díry, které jako nosiče proudu v polovodiči typu *P* převažují (jsou majoritními nosiči).

Vodivost příměsových polovodičů typu *N* i *P* se nazývá souhrnně *nevlastní* (*extrinziční*).

Kromě nevlastní vodivosti má i nevlastní polovodič vlastní vodivost.

Polovodič typu *N* obsahuje také díry vznikající působením teploty, jsou to *vlastní* nosiče náboje. V polovodiči typu *N* jsou díry menšinovými (minoritními) nosiči náboje, v typu *P* jsou naopak vlastními, avšak minoritními, nosiči náboje volné elektrony.



Obr. 7.8: Schéma pásů polovodičů elektronového (a) a děrového (b) typu

Protože koncentrace minoritních nosičů (děr v polovodičích *N* a elektronů v polovodičích *P*) s teplotou vzrůstá, je jejich přítomnost v polovodičových součástkách většinou nežádoucí; existence minoritních nosičů způsobuje, že příměsové polovodiče mají rozsah správné činnosti teplotně omezený.

Při zvyšování koncentrace příměsí se donorové nebo akceptorové hladiny štěpí, vznikají pásy příměsí. Velká koncentrace příměsí se projeví splnutím akceptorové hladiny s valenčním pásem a donorové hladiny s vodivostním pásem; polovodič se potom chová jako kov (degenerovaný polovodič).

c) Přechod PN

Sama o sobě příměsová vodivost velký význam nemá, pozoruhodné jevy však vznikají, je-li v polovodičovém krystalu vytvořen speciálními technologickými procesy (nikoliv mechanickým spojením) z jedné strany polovodič s elektronovou vodivostí (s převahou volných elektronů) a z druhé polovodič s vodivostí děrovou (s převahou děr). Oblast styku dvou polovodičů opačných typů vodivosti se nazývá přechod *PN*.

Usměrňovací jev polovodičů – polovodičová dioda Typickou vlastností přechodu *PN* je jeho usměrňovací účinek. Zatímco v jednom směru jím proud může procházet, v opačném směru nikoliv. Mohou nastat tři případy:

a) Přechod *PN* není připojen ke zdroji napětí, tj. $V = 0$.

V oblasti styku obou polovodičů se část elektronů z oblasti *N* dostane neuspořádaným tepelným pohybem do oblasti *P* a část děr z oblasti *P* přejde do oblasti *N*. Volné elektrony rekombinují s dírami, takže se kolem přechodu *PN* vytvoří nevodivá oblast (tenká vrstva o šířce několika tisíců mm bez volných nábojů, která

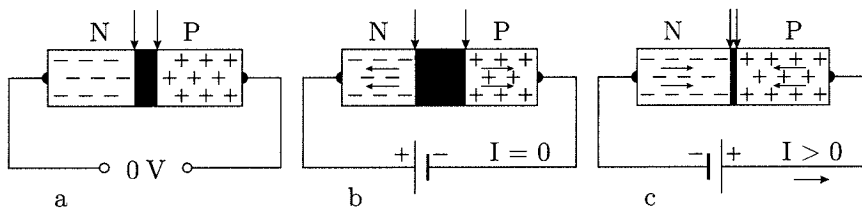
působí jako izolant). Zbylé nepohyblivé kladné ionty v polovodiči N a záporné v polovodiči P vyvolají na přechodu PN vznik elektrického pole bránícího přechodu elektronů z místa jejich nadbytku (oblast N) do místa nedostatku (oblast P).

b) Přechod PN v závěrném směru.

Připojíme-li k polovodiči P záporný pól a k polovodiči N kladný pól zdroje, budou se volné náboje působením elektrických sil od přechodu PN vzdalovat, oblast bez volných nábojů se rozšíří, její odpor vzroste a proud I přechodem PN neprochází ($I = 0$). Nevodivá oblast bez volných nábojů se nazývá hradlová vrstva.

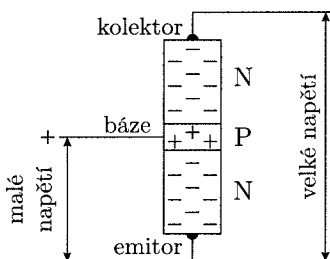
c) Přechod PN v propustném směru.

Připojíme-li k polovodiči P kladný pól zdroje a k polovodiči N pól záporný, budou volné elektrony působením elektrických sil přecházet přes přechod PN ke kladnému pólu, zatímco díry k pólu zápornému. Hradlová vrstva prakticky zanikne a její odpor se výrazně zmenší. Takto zapojeným přechodem proud prochází ($I > 0$).



Obr. 7.9: Usměrnovací jev

Zesilovací jev polovodičů – tranzistor Polovodičové součástce, která má dva přechody PN , dali její objevitelé John Bardeen, William Bradford Shockley a Walter Houser Brattain jméno tranzistor. Jeho vnější oblasti se nazývají emitor a kolektor, střední část, obvykle velmi tenká (řádově μm), je báze. Tyto tzv. bipolární tranzistory jsou vyráběny v modifikacích NPN (emitor je polovodič typu N , bázi polovodič P a kolektor opět polovodič N) a PNP , které lze v obvodech zapojit třemi způsoby: se společnou bází, se společným kolektorem a se společným emitorem.



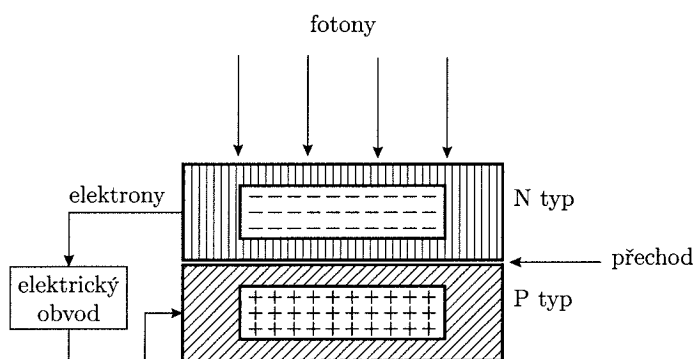
Obr. 7.10: Tranzistorový jev

Uvažujme nyní tranzistor NPN v zapojení se společným emitorem.

- Při malém napětí mezi emitorem a bází přejdou volné elektrony z emitoru přes přechod do báze.

- Vzhledem k malé tloušťce báze v ní bude dírami zachycena jen nepatrná část elektronů, většina pokračuje přes přechod báze–kolektor do kolektoru, k němuž je přitahuje velké kladné napětí.
- Velmi malé napětí v obvodu emitor–báze vyvolává proud I_B , který je příčinou mnohem většího proudu I_C v obvodu emitor–kolektor. Tranzistor působí jako zesilovač proudu. Poměr $I_C : I_B$ (proudový zesilovací činitel tranzistoru) nabývá hodnot v rozmezí 10 až 1000.

Fotovoltaický jev polovodičů – fotovoltaický článek Základem fotovoltaického (solárního nebo slunečního) článku je plátek krystalického křemíku typu P , na jehož horní ploše se difuzí fosforu vytvoří vrstvička polovodiče typu N . Mezi oběma vrstvami vznikne přechod PN .



Obr. 7.11: Fotoelektrický článek

Při osvětlení této velkoplošné polovodičové diody předají fotony svou energii atomům horní vrstvy N krystalové mřížky a uvolní z nich elektrony. Přechod PN však nedovolí, aby vrstvu N opustily, a proto se v ní hromadí. Elektrony uvolněné světlem ve vrstvě P naopak přes přechod PN procházet mohou, takže celkový počet volných elektronů v N dále roste. Nahromaděním elektronů v N vzniká mezi horní a spodní vrstvou elektrické napětí. Připojíme-li mezi horní a spodní kontakt fotočlánek spotřebič, vytvoříme uzavřený elektrický obvod; elektrony nahromaděné v horní vrstvě přecházejí přes spotřebič ke spodnímu kontaktu, obvodem začne procházet elektrický proud. Energie dopadajícího světla se změnila přímo na energii elektrickou.

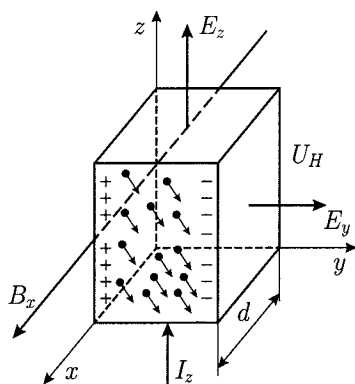
7.4 Hallův jev

Američan Edwin Herbert Hall (1855–1938) ještě za svých studií na univerzitě (1879) dokázal, že je možné pomocí magnetického pole vychylovat volné elektrony ve vodiči; jev lze pozorovat jak u kovů (Hall použil zlato), tak u polovodičů.

Vložíme-li vodivou destičku tloušťky d , kterou protéká ve směru osy z elektrický proud I_z , do magnetického pole s indukcí b_x , kolmou na směr z , pak ve třetím směru y , který je na směry x i z kolmý, naměříme potenciálový rozdíl U_H (obr. 7.12).

Toto tzv. Hallovo napětí lze určit ze vztahu

$$U_H = R_H \frac{I_z B_x}{d}, \quad (7.14)$$



Obr. 7.12: Schéma Hallova experimentu

kde

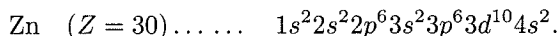
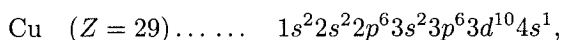
$$R_H = \frac{1}{en}; \quad (7.15)$$

n je koncentrace volných elektrických nábojů e .

Součinitel R_H , nazývaný Hallova konstanta, umožňuje stanovit typ vodivosti polovodiče. Pro elektrony je znaménko R_H záporné (polovodič typu N), pro díry naopak kladné (polovodič typu P). Kovy mají znaménko R_H většinou záporné, což odpovídá elektronové vodivosti. Kladné znaménko charakterizuje u některých kovů (např. Fe, Co, Zn, Cd, Be) převahu děrové vodivosti nad elektronovou.

7.5 Barva kovů

Pásovou teorií je možné vysvětlit také některé zákonitosti barvy kovů a slitin. Uvažujme např. mosaz (slitinu Cu-Zn). Její barva se v závislosti na obsahu mědi mění od červené (čistá měď) přes žlutou (proměnné koncentrace mědi a zinku) až k šedobílé (čistý zinek). Elektronová struktura

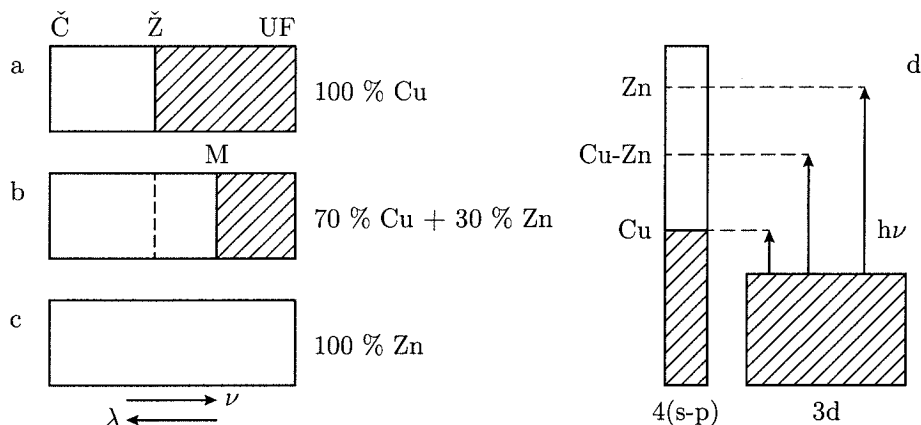


Budeme-li předpokládat, že se energetické pásy 4s a 4p překrývají, můžeme valenční pás označit 4(s-p). Protože atom zinku má dvojnásobný počet valenčních elektronů než atom Cu, bude růst koncentrace atomů Zn ve slitině Cu-Zn doprovázen růstem koncentrace elektronů v pásu 4(s-p). Jak se tato veličina mění, je schematicky znázorněno na obr. 7.13 pro tři různé koncentrace atomů Zn.

Předpokládejme, že absorpce světla v uvažované slitině je důsledkem přechodu elektronů z pásu 3d na volné hladiny pásu 4(s-p).

1. U čisté mědi je velikost energie potřebné k takovému přechodu znázorněna na obr. 7.13 d nejkratší šipkou. Tento předpoklad splňují vlnové délky (energie kvant) ze žluté (Ž) nebo modré (M) části spektra. Z dopadajícího záření nebudou tedy absorbovány, tj. z povrchu se odrazí, jen delší vlnové délky (méně energetické fotony); proto má čistá měď červenou (Č) barvu.

2. Ve slitině Cu-Zn, např. 70 % (obj.) Cu + 30 % Zn, koncentrace elektronů, a tedy i energie nejnižší volné hladiny v pásu 4(s-p) vzroste. Z dopadajícího světla budou absorbovány jen velmi krátké vlnové délky (kratší než má modrá (M) část spektra). Ostatní se od povrchu odrazí. Barva slitiny bude žlutočervená až žlutá.
3. Aby elektron přešel u čistého Zn na volné hladiny pásu (s-p), musí mu být dodána energie fotonu z ultrafialové (UF) části spektra. V takovém případě se všechny viditelné vlnové délky odrazí, povrch budeme vnímat jako šedobílý.



Obr. 7.13: K objasnění barvy kovů a slitin; šrafováním jsou na obr. a, b vyznačeny ty části dopadajícího spektra, jejichž vlnové délky v odraženém světle chybí.

7.6 Elektrické vlastnosti kovů

Podle kvantové elektronové teorie se na elektrické vodivosti nepodílejí všechny volné elektrony, ale jen ty, jejich energie je blízká k Fermiho energii. Koncentrace elektronů n a střední kvadratická rychlost \bar{v} se proto vztahují k elektronům s energií blízkou k E_F . Jak už bylo uvedeno, mění se Fermiho rozdělení při změně teploty jen velmi málo, takže kromě m , e a k můžeme ve vztahu

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{2m\bar{v}}{ne^2\bar{l}} = \frac{2\sqrt{3mkT}}{ne^2\bar{l}} \quad (7.16)$$

považovat za konstanty také n a \bar{v} . Závislost odporu na teplotě by tedy mohla být ovlivněna teplotní závislostí střední volné dráhy \bar{l} . Jenomže tou je podle předcházejících úvah vzdálenost mezi dvěma sousedními ionty ($\bar{l} \approx 10^{-10} \text{ m} = 10^{-1} \text{ nm}$), což je ale veličina považovaná za teplotně nezávislou.

Problém lze vyřešit tak, že pohyb vodivostních elektronů krystalem nahradíme šířením elektronových vln o délce λ dané de Broglieho vztahem

$$\lambda = \frac{h}{mv}, \quad (7.17)$$

kde Planckova konstanta $h = 6,6 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$, hmotnost elektronu $m = 9 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$.

Dosadíme-li za v např. střední kvadratickou rychlost \bar{v} , kterou má elektron s energií E_F u mědi ($E_F = 11,4 \cdot 10^{-19}$ J), tj. $\bar{v} = 1600 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$, dostaneme délku elektronové vlny $\lambda = 46 \text{ nm}$. To je ovšem hodnota $\approx 10^2$ krát větší než vzdálenosti iontů Cu v krystalové mřížce; mřížkový parametr $a_{Cu} = 0,36 \text{ nm}$.

Aby se elektronová vlna při průchodu látkovým prostředím rozptýlila, tj. v původním směru šíření její intenzita klesla (došlo k absorpci energie), musí být délka vlny souměřitelná se vzdáleností rozptylových center. Při velmi malých vzdálenostech center k rozptylu nedojde, vlna se bude šířit bez překážek.

U dokonalých krystalů má rozptyl elektronových vln původ pouze v lokálních fluktuacích hustoty, jejichž příčinou jsou tepelné kmity iontů. Při ohřevu krystalu se v důsledku neuspořádaných výchylek iontů poruší periodicitu hustoty, vzniknou oblasti s menší nebo větší hustotou než je hodnota střední. Kov lze potom chápat jako souhrn mikroskopických objemů s nehomogenní hustotou a rozměry zpravidla většími než vlnová délka vodivostních elektronů. Díky tomu mohou tyto mikroobjemy být účinnými centry rozptylu. Při nízkých teplotách je amplituda tepelných kmitů malá; malé budou i fluktuace hustoty, rozptyl elektronových vln na nich, a tedy i elektrický odpor ρ . Ve svých důsledcích vede tato představa k lineární závislosti $\rho(T)$.

U reálných krystalů se kromě tepelného pohybu iontů na vzniku nerovnoměrností hustoty podílejí také příměsové atomy a deformace způsobené technologií výroby kovu i jeho mechanickým, tepelným aj. zpracováním.

Celkový elektrický odpor ρ , který klade krystalová struktura pohybujícímu se toku elektronů (šíření elektronových vln), je charakterizován vztahem

$$\rho = \rho_T + \rho_n + \rho_d,$$

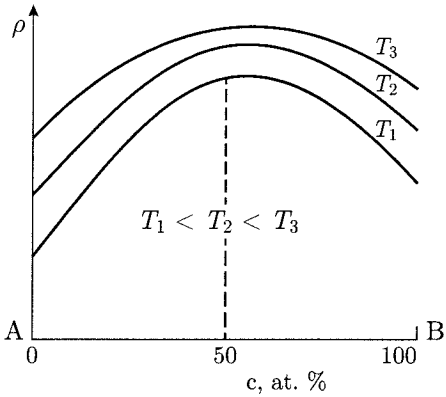
známým jako Matthiessenovo pravidlo. (Britský chemik a fyzik Augustus Matthiessen žil v letech 1831–1870.)

Symbole ρ_T , ρ_n a ρ_d jsou zde označeny teplotně závislá složka odpovídající rozptylu elektronové vlny na nehomogenitách hustoty generovaných tepelných kmitů atomů, teplotně nezávislá složka odpovídající existenci příměsových atomů a teplotně nezávislá složka odpovídající deformacím.

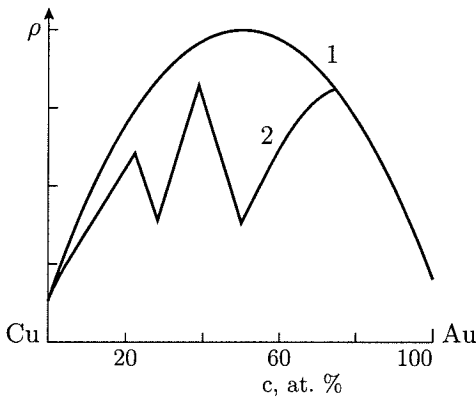
Vzhledem k tomu je rozptyl elektronových vln na kmitajících iontech při nízkých teplotách nevýznamný, zatímco rozptyl na příměsových atomech a jiných strukturních poruchách se stává dominantní. Tyto *netepelné* jevy jsou odpovědné za tzv. zbytkový odpor při $T = 0$. Jeho velikost může být u různých vzorků téhož kovu rozdílná, protože závisí na obsahu nečistot a stupni deformace (poškození) krystalové stavby. Čím je vzorek čistší a dokonalejší, tím menší je jeho zbytkový odpor. Znečištěním se odpor zvýší, a to i v případě, že příměs sama (např. Ag, $\rho = 1,6 \cdot 10^{-8} \Omega \text{ m}$) má menší odpor než základní kov (např. Cu, $\rho = 1,8 \cdot 10^{-8} \Omega \text{ m}$).

Elektrický odpor tuhých roztoků, zvláště neuspořádaných se dvěma nebo i více druhy atomů, má vyšší hodnoty než výchozí čisté složky. To je důsledek porušení periodicity struktury (různé ionty se liší nábojem i rozměry). U spojitě řady tuhých roztoků bude elektrický odpor tím větší, čím více se roztok svým složením liší od čistých výchozích složek (obr. 7.14). V soustavách AB je maximální odpor pozorován zpravidla při koncentraci $c = 50 \%$ (at.). Pokud vzniknou při určitých koncentracích složek A, B uspořádané tuhé roztoky, elektrický odpor poklesne. Např. u soustavy Cu-Au jsou pozorována minima odpovídající vzniku uspořádaných struktur CuAu a Cu₃Au (obr. 7.15).

Podstatný vliv (cca 10–15 %) na elektrickou vodivost kovů má velikost krystalků. Největší vzrůst elektrického odporu je pozorován v případě, kdy rozměry jedné fáze (např. přidané do matrice) jsou srovnatelné s délkou elektronových vln.



Obr. 7.14: Závislost měrného odporu ρ slitiny AB na koncentraci složek A a B při různých teplotách T



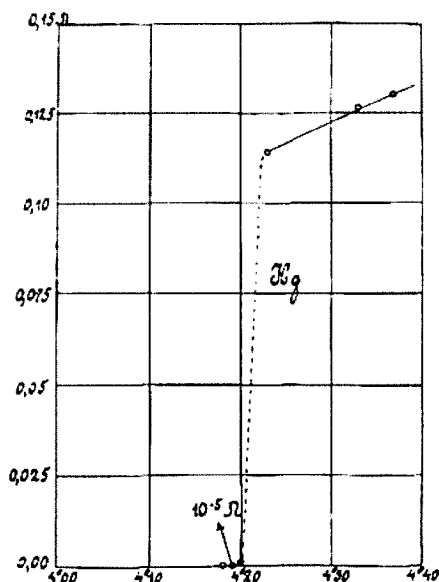
Obr. 7.15: Závislost měrného odporu ρ tuhého roztoku Cu-Au na koncentraci jednotlivých složek; 1 – neuspořádaný roztok, 2 – hyperstruktura

Elektrický odpor kovů a slitin je ovlivňován také vnějšími silami, které vyvolávají elastickou nebo plastickou deformaci. Pokud síla působí proti směru tepelných kmitů iontů (jako např. při všestranném tlaku), pravděpodobnost vzniku fluktuací hustoty klesá, odpor se u většiny kovů zmenšuje. Tahem se naopak vzdálenosti iontů zvětšují, elektrický odpor vzrůstá. Příkladem technologie vedoucí k plastické deformaci kovů může být jejich rychlé ochlazení (kalení), kdy vznikají kromě jiných poruch také tepelná zbytková napětí.

Dodatek 7.A Supravodivost

7.A.1 Nízkoteplotní supravodivost

Nizozemský fyzik Heike Kamerlingh Onnes (1853–1926), kterému se (1908) podařilo za teploty $T = 4,22$ K zkapalnit helium, zjistil v roce 1911 při experimentech s čistými kovy, že elektrický odpor rtuti při $T = 4,27$ K a běžném atmosférickém tlaku prudce klesá na méně než $10^{-5} \Omega$ (obr. 7.16). Když o dva roky později přijímal (za výzkumy vlastností látek při nízkých teplotách, které vedly kromě jiného k výrobě kapalného helia) Nobelovu cenu, nazval toto vymizení elektrického odporu *supravodivost*. Připomeňme, že rtuť zvolil z toho důvodu, že ji mohl opakovanými destilacemi dokonale zbavit všech nečistot, které by mohly být příčinou zbytkového odporu.



Obr. 7.16: Přechod rtuti do supravodivého stavu; závislost elektrického odporu R (Ω) rtuti na teplotě T (K), kterou Heike Kamerlingh-Onnes naměřil v roce 1911.

Teplotu T_C , při níž se látka stává supravodivou, nazýváme *kritickou*; její hodnota závisí na konkrétním materiálu. Příklady T_C (K): In...3,405, Sn...3,722, Ta...4,47, Pb...7,196, Zn...7,86, Nb...9,25. Pod kritickou teplotou už materiál neklade průchodu proudu žádný odpor. Připojíme-li cívku ze supravodivého materiálu ke zdroji proudu, proud v ní poteče (a bude v okolí budit magnetické pole), i když zdroj odpojíme.

Než se roku 1957 podařilo podstatu supravodivosti uspokojivě vysvětlit, byla postupně zjištěna řada jejích vlastností:

Supravodiče se nevyznačují pouze ideální vodivostí, ale také svým diamagnetickým chováním.

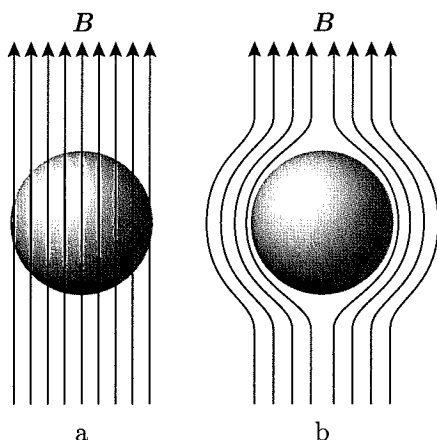
Supravodiče I. druhu (výhradně kovy) v silných magnetických polích (při hodnotách magnetické indukce větších než kritická hodnota b_C) své supravodivé vlastnosti ztrácejí; supravodič vytlačuje vnější magnetické pole ze svého objemu a stává se ideálním diamagnetikem (obr. 7.17). Tento jev, objevený v roce 1933 německými fyziky Waltherem Meissnerem (1882–1974) a Robertem Ochsenfeldem (1901–1993), je známý jako jev *Meissnerův* (nebo Meissnerův–Ochsenfeldův).

Kritická teplota T_C závisí na indukci b magnetického pole, v němž se vodič nachází (obr. 7.18). Dosáhne-li indukce b větší hodnoty než je kritická velikost b_C , likviduje se supravodivost sama.

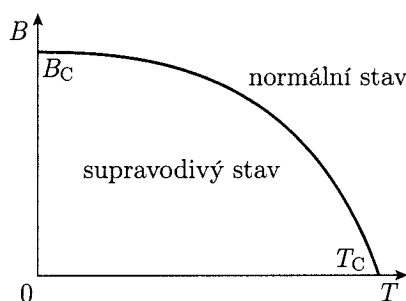
Fyzikálně (teoreticky) není možné, aby supravodičem protékal nekonečně velký proud o hustotě J . Protože se průchodem proudu vytváří kolem vodiče magnetické pole, může jeho indukce dosáhnout hodnoty větší než b_C . Podmínky pro existenci supravodivého stavu lze tedy souhrnně zapsat

$$T < T_C, \quad B < B_C, \quad J < J_C.$$

Supravodiče II. druhu (nejrůznější slitiny kovů i kompozitní materiály obsahující Cu a nekovové složky) mají supravodivé vlastnosti i v magnetických polích o indukci stokrát i vícekrát větší než je tomu u I. typu. Supravodiče tohoto typu dokonale odstíní jen malá okolní pole, v případě větších polí je odstínění jen částečné. Nejsou tedy ideálními



Obr. 7.17: Meissnerův jev; a) $T > T_C$, b) $T < T_C$



Obr. 7.18: Závislost kritické indukce B_C na teplotě T

diamagnetiky. Příklady: Nb_3Sn ($T_C = 18\text{--}18,3$ K), Nb_3Aln ($T_C = 18,7$ K), Nb-Ti ($T_C = 8\text{--}10$ K).

Izotopický jev je experimentálně zjištěná změna kritické teploty T_C supravodiče s izotopickým složením jeho atomů (relativní hmotností M). Např. u Hg je $T_C \dots 4,185\text{--}4,146$ K, $M \dots 199,5\text{--}203,4$. Teoreticky bylo odvozeno, že $T_C \sim \frac{1}{\sqrt{M}}$.

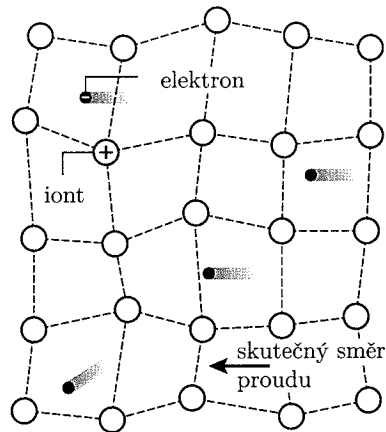
Teorie BCS

Američané John Baarden (1908–1991), Leon Cooper (*1930), John Schrieffer (*1931) vypracovali v roce 1957 mikroskopickou teorii supravodivosti. O patnáct let později (1972) za ni dostali Nobelovu cenu za fyziku.

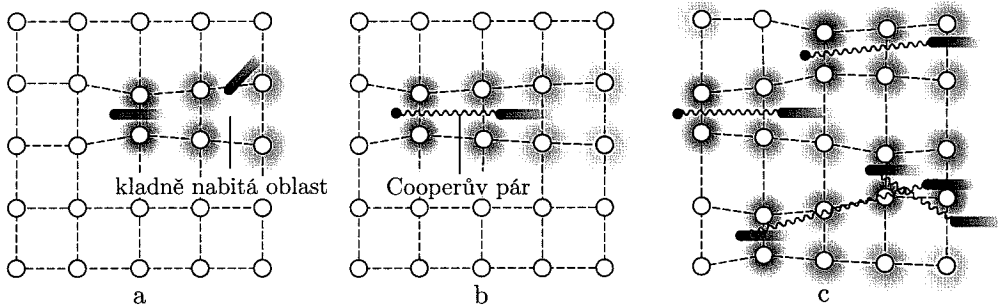
Podle BSC-teorie je podstatou supravodivosti (rozumí se nízkoteplotní supravodivosti) taková interakce volných elektronů a fononů (kmitů krystalové mřížky), která vede k párování elektronů – vzniku vázaných dvojic elektronů, tzv. Cooperových párů.

U vodičů v normálním stavu je elektrický odpor způsoben rozptylem elektronů (elektronových vln) na překážkách (kmitech mřížky, příměsích a mřížkových poruchách) při průchodu krystalem pod vlivem elektrického pole (obr. 7.19).

Při teplotách nižších než T_C si lze představit následující mechanismus interakce volných elektronů s kladně nabitými ionty lokalizovanými (téměř stacionárními) v krystalové mřížce:



Obr. 7.19: Podstatou elektrického odporu vodičů je rozptyl elektronů na kmitech mřížky, příměsích a mřížkových poruchách.

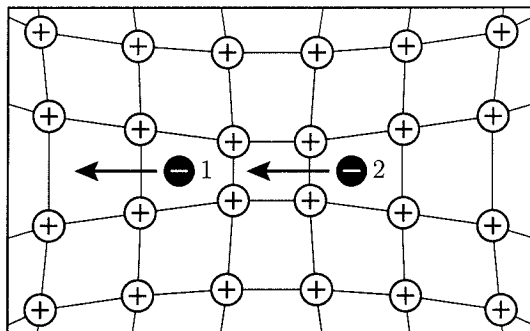


Obr. 7.20: Nízkoteplotní supravodivost; a) Průchod elektronů krystalovou mřížkou při $T < T_C$, b) Cooperovy páry, c) Supravodivost

Průchod záporně nabitého elektronu mezi kladnými ionty vyvolá jejich sblížení (deformaci mřížky). Tím jsou vytvořeny příznivé podmínky pro postup dalšího elektronu – ten je do vzniklé oblasti s vyšší hustotou kladného náboje přitahován (obr. 7.20a). Dvojice elektronů se nazývá Cooperův pár (obr. 7.20b, 7.21). Ta část energie prvního elektronu, kterou mřížka spotřebuje na svou deformaci, je mřížkou celá předána druhému elektronu Cooperova páru. Díky této *elektron-fononové interakci* se pár pohybuje mřížkou, aniž při tom (jako celek) ztrácí svou energii. Při teplotách nižších než T_C budou všechny volné elektrony *spárovány*.

Dvojice elektronů (fermionů) s poločíselnými spiny opačných orientací můžeme chápat jako částice s výsledným nulovým spinem (bosony). Pro ně však neplatí Fermiho vylučovací princip; mohou být tedy všechny ve stejném, a tedy i v základním (energeticky nejvýhodnějším) kvantovém stavu.

Pokud při libovolně nízkých teplotách coulombovské odpuzování elektronů převládá nad jejich přitahováním, díky němuž vznikají Cooperovy páry, bude mít látka (kov nebo slitina) obyčejné vlastnosti. Převládnou-li při teplotě T_C přitažlivé síly nad odpudivými, přejde látka do supravodivého stavu.



Obr. 7.21: Vznik Cooperových párů

U takových materiálů jako je např. měď nebo zlato, volné elektrony s mřížkou kladných iontů prakticky neintegrují, takže Cooperovy páry nevzniknou; velmi dobré vodiče proto zpravidla nejsou supravodiči.

7.A.2 Vysokoteplotní supravodiče (materiály s kritickou teplotou T_C nad 30 K)

Počátkem roku 1986 Němec Johannes George Bednorz (*1950) a Švýcar Karl Alexander Müller (*1927) zjistili, že sloučenina La-Ba-Cu-O má kritickou teplotu $T_C = 35$ K. Tento objev (vyznamenaný v roce 1987 Nobelovou cenou za fyziku) se stal impulsem k hledání supravodivých vlastností u keramických materiálů, které se do té doby považovaly za izolanty. Krátce potom (1987) byl u materiálu na bázi Y-Ba-Cu-O zjištěn přechod do supravodivého stavu při teplotách kolem 100 K, tj. nad bodem varu dusíku (77 K). Místo drahého heliového chladicího systému mohl být použit běžný systém s kapalným dusíkem. Mechanismus vysokoteplotní supravodivosti není ještě objasněn.

Příklady využití supravodivosti

Efektivní přenos elektrické energie, supravodivé magnety, elektrické generátory, supravodivé kvantové interferenční detektory (*SQUID* – *Superconducting QUantum Interface Device*) – vysoce citlivá zařízení na měření změn magnetického pole, supravodivá levitace aj.

Magneticky levitující vlak – *MAGLEV*, termín odvozený z *MAGnetic LEVitation* – má na bocích svých vagonů supravodivé cívky vytvářející vysoké magnetické pole, které při pohybu vlaku indukuje v měděných cívkách na bocích *kolejiště* elektrické proudy. Pole, které je proudy vytvářeno, interaguje s magnetickým polem supravodivých cívek tak, že se vlak vznáší asi 5–10 cm nad zemí. Šanghajský *MAGLEV* urazí vzdálenost 30 km ze středu města k letišti průměrnou rychlostí kolem 250 km/h za cca 7 minut; maximální dosažená rychlost činila 501 km/h. Protože supravodivé cívky jsou vyrobeny z klasických materiálů, musejí se chladit kapalným heliem; provoz je velmi drahý.

8 Tepelné vlastnosti pevných látek

8.1 Tepelná kapacita

Tepelná kapacita je skalární veličina charakterizující makroskopickou soustavu. Vzroste-li teplota T soustavy přijetím elementárního tepla δQ o δT , pak je její tepelná kapacita $C = \delta Q / \delta T$. Tato veličina obecně závisí nejen na teplotě soustavy, ale i na způsobu, jakým změna jejího stavu při přijetí tepla probíhá. Zpravidla se stanovuje za konstantního objemu nebo tlaku. Podle toho je rozlišována tepelná kapacita při stálém objemu C_V , nebo stálém tlaku C_p .

Platí, že

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V,$$

což je parciální derivace vnitřní energie U dané uzavřené soustavy podle termodynamické teploty T při konstantní hodnotě jejího objemu.

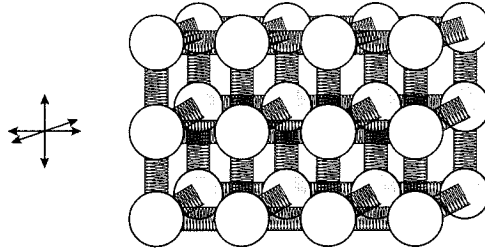
Tepelná kapacita soustavy složené z několika makroskopických částí se rovná tepelné kapacitě všech jejích částí. Jednotkou tepelné kapacity je J/K.

Měrná tepelná kapacita c je rovna podílu tepelné kapacity C daného množství homogenní látky (látky, která má z makroskopického hlediska ve všech místech stejné vlastnosti) a jeho hmotnosti m . Měrná tepelná kapacita při stálém objemu $c_V = C_V / m$, měrná tepelná kapacita při stálém tlaku $c_p = C_p / m$; jednotkou měrné tepelné kapacity je J/(kg K). U pevných látek a kapalin je zpravidla určována měrná tepelná kapacita při stálém tlaku, která se však od měrné tepelné kapacity při stálém objemu obvykle liší jen velmi málo.

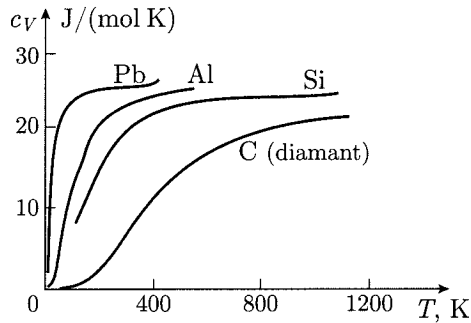
8.2 Klasický (Dulongův–Petitův) model tepelné kapacity

Uvažujme krystal jako soustavu pravidelně uspořádaných částic (atomů, iontů, molekul) kmitajících kolem svých rovnovážných poloh (obr. 8.1); při dané teplotě mají všechny stejnou střední energii. Zvýší-li se teplota, vzroste amplituda kmitů a tím i celková (kinetická + potenciální) energie soustavy. Protože každá částice může kmitat ve třech směrech, je její pohyb určen 3 souřadnicemi polohy a 3 složkami hybnosti; má tedy 6 stupňů volnosti.

Podle ekvipartičního teorému na každý stupeň volnosti částice připadá střední hodnota tepelné energie $E = 1/2 kT$. Jeden mol krystalu (N částic) absorbuje energii $E = 6N(1/2 kT) = 3NkT$.



Obr. 8.1: Krystal jako systém $3N$ harmonických oscilátorů; každý atom může kmitat ve třech směrech.



Obr. 8.2: Experimentální hodnoty tepelné kapacity v závislosti na teplotě pro Pb, Al, Si a diamant

Molární tepelná kapacita při konstantním objemu V je

$$c_V = \frac{\partial E}{\partial T} = 3Nk = 3R \approx 25 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}, \quad (8.1)$$

kde N je Avogadrovo číslo, k je Boltzmannova konstanta a $R = Nk = 8,3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ je univerzální plynová konstanta.

Tento tzv. Dulongův–Petitův zákon, stanovený v roce 1819 empiricky, platí však až nad jistou teplotou (obr. 8.2). Při vysokých teplotách, v oblasti $T \rightarrow 0 \text{ K}$ i pro $T = 0 \text{ K}$ je v rozporu s experimentem.

8.3 Kvantové teorie tepelné kapacity

8.3.1 Einsteinova aproximace

Předpoklady Einsteinovy teorie:

- Atomy (ionty) v krystalové mřížce se chovají jako navzájem neinteragující harmonické oscilátory.
- Všechny oscilátory kmitají se stejnou frekvencí ν .
- Spektrum možných energií není spojitě, ale kvantované v jednotkách $h\nu$.
- Počet oscilátorů v jednom molu látky je $3N$, kde N je Avogadrovo číslo.

- Střední energii kvantového oscilátoru udává Planckův vztah

$$E = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}. \quad (8.2)$$

Einstein nahradil klasické lineární oscilátory, jejichž střední energie byla v celém oboru teplot vyjádřena vztahem $E = 3kT$, oscilátory kvantovými. Předpokládal, že atomové (iontové) oscilátory kmitají se stejnou frekvencí a že jejich energie může nabývat pouze kvantovaných hodnot. Jinými slovy: kvantový oscilátor kmitající s frekvencí ν bude absorbovat nebo vyzařovat pouze energii v jednotkách nebo násobcích kvant $h\nu$. Energie iontů krystalové mřížky se tedy s teplotou mění diskrétně, vzdálenost mezi sousedními energetickými hladinami je $h\nu = \text{const}$. Při klesající teplotě klesají i energie částic a v blízkosti $T = 0$ K budou mít všechny svou nejnižší možnou energii $E_0 = 1/2h\nu$ nazývanou *nulová*. Existence této *netepelné* energie je zcela v souladu s Heisenbergovými relacemi neurčitosti. Kdyby se totiž při $T = 0$ K pohyb iontů zcela zastavil, bylo by možné přesně stanovit jak jejich polohu, tak i hybnost.

Celková vnitřní energie 1 molu pevné látky je tedy

$$3NE = 3N \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \quad (8.3)$$

a odpovídající tepelná kapacita

$$c_V = 3R \left(\frac{h\nu}{kT} \right)^2 \frac{e^{\frac{h\nu}{kT}}}{(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1)^2}. \quad (8.4)$$

Zavedeme-li Einsteinovu teplotu $\Theta_E = h\nu/k$, potom

$$c_V = 3R \left(\frac{\Theta_E}{T} \right)^2 \frac{e^{\frac{\Theta_E}{T}}}{(e^{\frac{\Theta_E}{T}} - 1)^2}. \quad (8.5)$$

Při vysokých teplotách ($kT \gg h\nu$) můžeme použít aproximaci $e^{\frac{h\nu}{kT}} = 1 + \frac{h\nu}{kT}$ (Taylorův rozvoj), takže $c_V = 3R$, tj. Dulongova-Petitova hodnota.

Při nízkých teplotách ($kT \ll h\nu$) je $e^{\frac{h\nu}{kT}} \gg 1$, a tedy

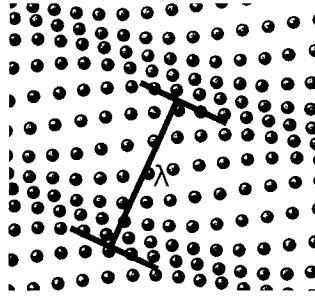
$$c_V = 3R \left(\frac{h\nu}{kT} \right)^2 e^{-\frac{h\nu}{kT}}. \quad (8.6)$$

Pokles c_V při teplotách blízkých k $T = 0$ K je exponenciální, pro velmi nízké teploty $c_V \rightarrow 0$.

8.3.2 Debyeova teorie

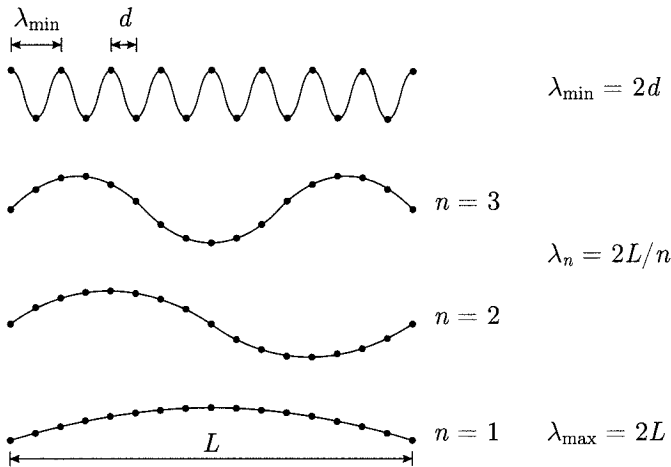
Einsteinův model zdokonalil Peter Debye předpokladem, že kmity atomů jsou vázané, tj. oscilátory nemají jedinou frekvenci ν (celková energie není $3N$ násobkem energie jednoho oscilátoru), ale celé spektrum od 0 až do maximální ν_{\max} . Počet různých vibrací je ovšem jako v předcházejících modelech rovný trojnásobku počtu atomů. (Hodnotě ν_{\max} odpovídá perioda $1/\nu_{\max}$.)

Střední hodnota energie oscilátoru je podle Debyeho dána stejným vztahem jako v Einsteinově modelu. Protože se elastické rozruchy v krystalu šíří rychlostí zvuku v_s ,



Obr. 8.3: Schéma vibrační vlny šířící se krystalem

mluvíme o akustických kmitech mřížky.¹ Vlivem vazbových sil bude vysunutí jednoho nebo více atomů z rovnovážných poloh doprovázeno vznikem vln šířících se mřížkou. Jedna taková vlna o délce λ je na obr. 8.3.

Obr. 8.4: Možné délky akustických vln v krystalu tvaru krychle o hraně L

Počet stojatých vln nemůže být nekonečný (v takovém případě by látka měla nekonečnou energii), ale $3N$. Nejmenší možná hodnota vlnové délky (λ_{\min}) je dvojnásobkem rovnovážné vzdálenosti d mezi sousedními atomy, největší vlnová délka (λ_{\max}) je dána rozměrem uvažovaného tělesa, např. krychle o hraně L (obr. 8.4).

Místo kmitů $3N$ atomů lze tedy uvažovat $3N$ elastických stojatých vln s kvantovanou energií; kvantum této energie se nazývá fonon. (Název *fonon* vznikl z řečtiny: $\varphi\omega\nu\eta$... phonē = hlas). Jeho energie je $h\nu$ a hybnost $p = E/v_s = h\nu/v_s$; h ... Planckova konstanta, ν ... kmitočet vlny, v_s ... rychlost vlny rovná rychlosti zvuku v tělese.

¹ Připomeňme, že zvuk je mechanické elastické vlnění. Ve vzduchu se jeho šíření popisuje podélnými vlnami (vibrace částic jsou paralelní se směrem šíření), v pevných látkách rozlišujeme kromě vln podélných také další způsoby (módy) šíření; kmitají-li částice kolmo ke směru šíření, jde o vlny příčné. (Mód, z latinského *modus* = způsob, režim.) V pevných látkách je rychlost v_s šíření zvuku řádově 10^3 až 10^4 m s^{-1} (např. u oceli při 20°C je rychlost $v_s = 5000\text{--}6000$ m s^{-1}) a meziatomová vzdálenost $d \approx 10^{-1}$ nm, takže $\nu_{\max} \approx 10^{13}$ až 10^{14} Hz ($\lambda_{\min} \approx 10^{-10}$ m = v_s/ν_{\max})

Stejně jako foton (částice elektromagnetického pole) patří i fonon mezi bosony, tj. chová se podle Boseho-Einsteinova rozdělení; foton má spin 1, fononu je přiřazena hodnota 0.

Fonon není skutečnou částicí, pro svůj vznik a existenci potřebuje nějaké prostředí. Je to kvazičástice vibrační krystalové mřížky, kvazičástice netlumeného zvukového pole v pevné látce, vibrační kvantum šířící se krystalovou mřížkou. (Vibrace v krystalové mřížce se mohou přenášet od buňky k buňce a vytvářet tak dojem pohyblivé částice.)

Fonony interagují jak mezi sebou, tak s jinými částicemi (např. vodivostními elektrony) nebo s různými poruchami krystalové struktury (vakance, příměsi, dislokace atd.) a zcela nebo zčásti jim předávají svou energii.

Fonony mají významný vliv nejen na tepelnou kapacitu, ale např. i na tepelnou a elektrickou vodivost. V izolantech jsou určujícím faktorem pro mechanismus přenosu a vedení tepla, resp. tepelnou (ne)vodivost.

Za uvedených předpokladů je možné celkovou energii systému N kmitajících atomů vyjádřit vztahem

$$E = 9N h \nu_{\max} \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^4 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx, \quad (8.7)$$

kde $x = \frac{h\nu}{kT}$ a $\Theta_D = \frac{h\nu_{\max}}{k}$; Θ_D je tzv. Debyeova teplota.

Uvažujme dále případy vysokých a nízkých teplot. Pro vysoké teploty $T \gg \Theta_D$ nabývá integrační proměnná x v integrálu (8.7) pouze malých hodnot $x \ll 1$, takže výraz ve jmenovateli lze nahradit $e^x - 1 \approx 1 + x - 1 = x$. Potom

$$\int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \approx \int_0^{\Theta_D/T} x^2 dx = \frac{1}{3} \left(\frac{\Theta_D}{T} \right)^3,$$

a tedy

$$E \approx 3NkT.$$

Tomu odpovídá tepelná kapacita $c_V = 3Nk = 3R$, tedy Dulongův–Petitův zákon.

Při nízkých teplotách, kdy $T \ll \Theta_D$, může být horní mez přibližně nahrazena nekonečnem:

$$\int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \approx \int_0^{\infty} \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \frac{\pi^4}{15} \approx 6,49;$$

(Toto řešení lze najít v tabulkách.) Energie krystalu je potom

$$E \approx \frac{3}{5} \pi^4 Nk \frac{T^4}{\Theta_D^3}$$

a tepelná kapacita

$$c_V = \frac{12}{5} \pi^4 Nk \frac{T^3}{\Theta_D^3}, \quad (8.8)$$

čili $c_V \sim T^3$, což je v souladu s experimentem.

Příklady hodnot Θ_D (K): Li (344), C–diamant (2230), Na(158), Al(428), Si(645), Fe(470), Cu(343), Ge(374), Ag(225), W(400), Au(165), Pb(105).

Debyeova teorie platí stejně u kovů jako u nekovů, protože nepočítá s tepelným pohybem volných elektronů. Existence volných elektronů se sice při pokojové teplotě na tepelné kapacitě neprojevuje (tepelná kapacita elektronového plynu je cca 100krát menší než tepelná kapacita iontů), za vysokých nebo naopak velmi nízkých teplot však vzniká situace zcela odlišná. V prvním případě se význam elektronové složky zvyšuje s růstem teploty, v druhém případě s jejím poklesem. Při teplotách pod 4 až 5 K elektronová tepelná kapacita dokonce převládá nad iontovou.

Planckovo účinkové kvantum

Záření emitované absolutně černým tělesem obsahuje elektromagnetické vlny různých vlnových délek λ , resp. různých frekvencí ν . Intenzita I záření se mění jak s teplotou T , tak s frekvencí ν .

Až do prosince 1900 byly pro závislost $I(T, \nu)$ k dispozici dva vztahy: Rayleighův–Jeansův, vycházející z vlnového charakteru záření a platný pouze pro malé hodnoty frekvencí,² a Wienův, který uvažoval korpuskulární povahu záření a s experimentem souhlasil naopak jen při vyšších hodnotách ν .

Když vyzařovací zákon pro dokonale černé těleso odvozoval Max Planck³, předpokládal, že záření je emitováno velkým množstvím malých oscilátorů (kmitajících elektrických nábojů) ve stěnách tělesa. Ty však nevyzařují libovolné energie E , ale jen násobky $h\nu$, tj. $E_n = nh\nu$; $n = 0, 1, \dots$, $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ Js je Planckovo účinkové kvantum (Planckova konstanta)⁴. Toto základní kvantum energie (minimální hodnota energie dané frekvence) bylo později nazváno foton. Protože jednotlivá kvanta jsou velice malá, jeví se nám záření jako spojité.

Čtrnáctý prosinec roku 1900, kdy Planck na zasedání Německé fyzikální společnosti přednesl přednášku *Zur Theorie des Gesetzes der Energieverteilung in Normalspektrum* (*K teorii zákona rozdělení energie v normálním spektru*), je pokládán za den vzniku kvantové fyziky.

Sám Planck kvantovou hypotézu zpočátku považoval jen za vhodný matematický požadavek bez hlubšího fyzikálního smyslu. Její význam vynikl, když Einstein pomocí ní vysvětlil vlastnosti fotoelektrického jevu (1905) a Niels Bohr strukturu atomu (1913).

8.4 Tepelná roztažnost

Při zvyšování teploty se kovy i nekovy roztahují. Střední lineární součinitel tepelné roztažnosti $\bar{\alpha}_l$ lze stanovit ze vztahu

$$l_1 = l_0[1 + \bar{\alpha}_l(T_1 - T_0)], \quad (8.9)$$

kde l_1 a l_0 jsou délky vzorku při teplotách T_1 a T_0 :

$$\bar{\alpha}_l = \frac{l_1 - l_0}{T_1 - T_0} \frac{1}{l_0}. \quad (8.10)$$

Při přechodu ke skutečné hodnotě α_l se musí T_1 blížit k T_0 a l_1 k l_0 :

$$\alpha_l = \frac{dl}{dT} \frac{1}{l_0}. \quad (8.11)$$

² Rayleighův–Jeansův vyzařovací zákon vede k absurdnímu závěru, že intenzita záření má neomezeně růst s kmitočtem. Celková vyzářená energie by tedy nezávisle na teplotě měla být nekonečná.

³ Rozdělení energie u_ν vyzařované černým tělesem je podle Plancka úměrné $\nu^3 / [\exp(h\nu/kT) - 1]$, kde h , k jsou konstanty Planckova a Boltzmannova. Množství energie na jednotku plochy za jednotku času vyzářené v jednotkovém prostorovém úhlu ve frekvenčním intervalu ν a $\nu + d\nu$ dostaneme jako součin $u_\nu \cdot d\nu$.

⁴ Relativní pravděpodobnost, že při teplotě T má oscilátor energii E_n , je vyjádřena Boltzmannovým faktorem $\exp(-E_n/kT)$. Při výpočtu střední energie oscilátoru musíme sečíst součiny $E_n \cdot \exp(-E_n/kT)$ přes všechna n od $n = 0$ do $n = \infty$ a výsledek ještě dělit součtem faktorů $\exp(-E_n/kT)$ přes všechna n . Střední hodnotu energie kvantového oscilátoru udává vztah $h\nu / [\exp(h\nu/kT) - 1]$.

největší přiblížení sousedních atomů, druhá (Δr_2) naopak největší oddálení. Spojnice rovnovážných poloh a , a_1 , a_2 , a_3 znázorňuje závislost růstu meziatomové vzdálenosti na teplotě.

- Tepelná roztažnost krystalů je obecně anizotropní; např. krystal vybroušený do tvaru koule se zahřátím může změnit na elipsoid.
- Dojde-li při ohřevu k alotropickým transformacím, vzniku nových fází apod., součinitel tepelné roztažnosti se prudce změní.

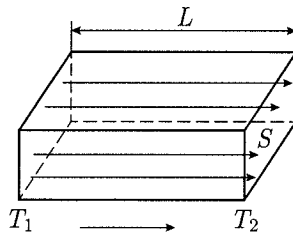
8.5 Tepelná vodivost kovů

Tepelná vodivost kovů charakterizuje schopnost tělesa převádět tepelnou energii od jednoho bodu k druhému, pokud je mezi nimi teplotní rozdíl.

Uvažujme v tělese dvě rovnoběžné roviny ve vzdálenosti L a na nich plochy o velikosti S . Bude-li na jedné ploše udržována teplota T_1 a na druhé T_2 , přičemž $T_1 > T_2$, vznikne tepelný proud (tok) ve směru šipek na obr. 8.6. Za čas τ projde od stěny s vyšší teplotou ke stěně s nižší teplotou teplo

$$Q = \lambda S \tau \frac{T_1 - T_2}{L}, \quad (8.13)$$

kde λ je měrná tepelná vodivost materiálu tělesa (součinitel tepelné vodivosti), experimentálně stanovovaná konstanta udávající množství tepla, které projde plochou 1 m^2 v tělese délky 1 m za 1 s při rozdílu teplot $1 \text{ }^\circ\text{C}$; $[\lambda] = \text{J s}^{-1} \text{ m}^{-1} \text{ K}^{-1} = \text{W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$.



Obr. 8.6: K odvození vztahu (8.13)

Přepíšeme-li (8.13) do diferenciálního tvaru, máme

$$\frac{dQ}{d\tau} = \lambda \frac{dT}{dx} S; \quad (8.14)$$

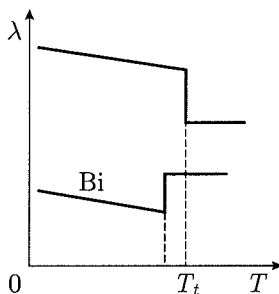
veličina $\frac{dT}{dx}$ je teplotní spád (gradient teploty).

Příklady hodnot λ ($\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) při teplotě $25 \text{ }^\circ\text{C}$: Ag...429, Cu...386, Al...237, železo...80,2, Pb...35,3, sklo...1,35, vzduch (při normálním tlaku)...0,0262.

V praxi má důležitý význam součinitel teplotní vodivosti

$$\alpha^* = \frac{\lambda}{\rho C_V}; \quad (8.15)$$

λ ... měrná tepelná vodivost, ρ ... hustota, c_V ... tepelná kapacita. Součinitel α^* charakterizuje rychlost změny teploty. Čím je jeho hodnota větší, tím bude menší rozdíl teplot v různých částech uvnitř tělesa při stejných podmínkách zahřívání (ochlazování).



Obr. 8.7: Závislost tepelné vodivosti λ kovů na teplotě T ; T_t je teplota tání

Teplotní závislost tepelné vodivosti se dá u kovů obecně vyjádřit vztahem

$$\lambda_T = \lambda_0(1 + \alpha T), \quad (8.16)$$

kde α je teplotní součinitel tepelné vodivosti; jeho hodnota je ve většině případů záporná, protože tepelná vodivost při ohřevu klesá.

Při tání kovů se tepelná vodivost mění skokem (obr. 8.7); pokles je způsoben porušením pravidelné krystalové stavby. Vzrůst, který pozorujeme např. u Bi, má zřejmě původ ve zmenšení objemu při přechodu z tuhého stavu v kapalný a zesílení kovové vazby. U Bi a některých kovů s podobným průběhem $\lambda(T)$ je pozorován také vzrůst elektrické vodivosti.

V oblasti nízkých teplot ztrácí součinitel tepelné vodivosti λ smysl jako jednoznačná charakteristika látky a závisí i na rozměrech konkrétního vzorku. Lze však konstatovat, že při $T < 20$ K nabývá λ u kovů i nekovů maxima; s dalším poklesem teploty $\lambda \rightarrow 0$ (obr. 8.8).

Kovy vedou teplo ve srovnání s jinými pevnými látkami desetkrát i stokrát lépe. Mechanismus přenosu tepla v kovech se spojuje s elastickými kmity iontů v mřížce a s existencí volných elektronů. Proto má tepelná vodivost kovů dvě složky: mřížkovou $\lambda_{mř}$ a elektronovou λ_{el} .

8.5.1 Mřížková tepelná vodivost kovů

V pevných látkách se tepelná energie předává prostřednictvím tepelných kmitů – elastických vln šířících se různými směry. Nejdelsí vlny mají délku $2L$ (L je délka krystalu), nejmenší $2l_a$, kde l_a je vzdálenost sousedních atomů.

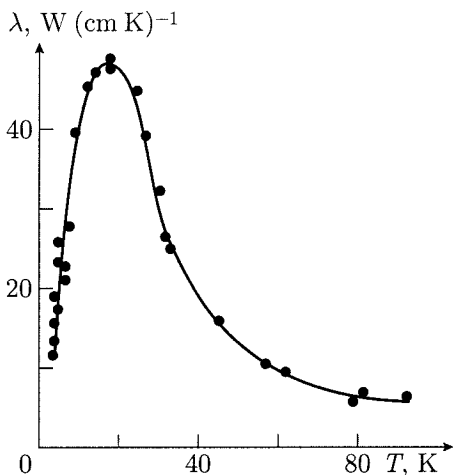
Budeme-li tuhé těleso považovat za spojitě elastické prostředí, jímž se šíří tepelné vlny tvořené kvazičásticemi – fonony, pak musíme připustit rozptyl těchto vln (fononů) mezi sebou i na mřížkových defektech.

Podle Debyeho platí pro mřížkovou tepelnou vodivost vztah

$$\lambda_{mř} \sim c_V \cdot v_s \cdot l, \quad (8.17)$$

kde c_V je mřížková tepelná kapacita (tepelná kapacita fononového plynu), $v_s \dots$ rychlost zvuku v tělese (pro všechny pevné látky $v_s \approx 10^3$ m s⁻¹), l = střední délka volné dráhy fononu mezi dvěma interakcemi (s mřížkovým defektem nebo s fononem).

Dá se ukázat, že při vysokých teplotách ($T > \Theta_D$), kdy $c_V = \text{const}$, je dráha l , a tedy i $\lambda_{mř}$, nepřímo úměrná teplotě T . Při nízkých teplotách je střední volná dráha fononu konstantní, takže jedinou proměnnou veličinou ve vztahu (8.17) zůstane c_V . Protože za nízkých teplot $c_V \sim T^3$, bude i $\lambda_{mř} \sim T^3$.



Obr. 8.8: Průběh $\lambda(T)$ při nízkých teplotách

8.5.2 Elektronová tepelná vodivost kovů

V kovech, kde je vysoká koncentrace volných elektronů, se elektronová tepelná vodivost podílí na celkové tepelné vodivosti mnohem více než vodivost mřížková. Protože existence volných elektronů vede navíc ještě k dodatečnému rozptylu fononů, což význam přenosu tepla fonony rovněž snižuje, je v čistých kovech tepelná vodivost mřížkou podstatně menší (cca 50krát) než elektronová tepelná vodivost.

Pokud připustíme, že v čistých kovech za tepelnou vodivost v podstatě odpovídá elektronový plyn, je poměr elektronové složky tepelné λ_{el} a elektrické vodivosti σ při určité teplotě T univerzální konstantou, tj.

$$\frac{\lambda_{el}}{\sigma} = LT, \quad (8.18)$$

kde L je tzv. Lorenzovo číslo.

Teplotní nezávislost čísla L je známá jako Wiedemannův–Franzův zákon.⁵ Lineární závislost $\frac{\lambda_{el}}{\sigma}$ na teplotě T vyjádřenou vztahem (8.18) objevil roku 1872 dánský matematik a fyzik Ludwig Valentin Lorenz (1829–1891).

Tepelná vodivost monokrystalů s nekubickou mřížkou je anizotropní. Např. u hexagonálního kadmia má vodivost ve směru šestičetné osy hodnotu zhruba dvacetkrát větší než ve směru kolmém k ose. V polykrystalických látkách je tepelná vodivost ovlivněna velikostí zrna; jestliže se velikost zrna zvětšuje, vzrůstá i tepelná vodivost.

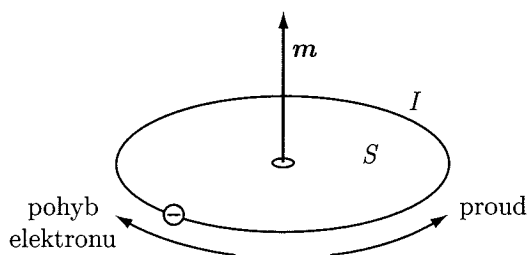
Ve dvousložkových tuhých roztocích tepelná vodivost klesá s růstem koncentrace atomů druhé složky, nejmenší hodnoty nabývá při poměru složek 1:1. Při stlačení kovů tepelná vodivost roste, působením tahového napětí naopak klesá.

⁵ V roce 1853 němečtí fyzici Gustav Heinrich Wiedemann (1826–1899) a Rudolph Franz (1826–1902) empiricky došli k závěru, že poměr tepelné a elektrické vodivosti je při určité teplotě u všech kovů přibližně konstantní

9 Magnetické vlastnosti pevných látek

9.1 Základní pojmy

- *Magnetické pole* je silové pole, jehož zdrojem jsou pohybující se elektrické náboje (elektrický proud), časově proměnné elektrické pole nebo magnetické momenty elektronů v atomech. Makroskopické magnetické pole může existovat ve vakuu i v látce. Budeme je charakterizovat pomocí magnetické indukce \mathbf{B} .
- *Magnetická indukce* \mathbf{B} (hustota magnetického toku) charakterizuje silové účinky magnetického pole na nosič elektrického náboje q . Síla \mathbf{F} (Lorentzova síla) závisí na směru a velikosti rychlosti \mathbf{v} náboje: $\mathbf{F} = q(\mathbf{v} \times \mathbf{B})$. Jednotkou magnetické indukce je *tesla* (T).
- *Magnetický dipól* je rovinná proudová uzavřená smyčka libovolného tvaru protékána elektrickým proudem I a ohraničující plochu S , ke které je přiřazen jednotkový vektor \mathbf{n} její normály. Je doprovázena vlastním magnetickým polem.
- *Magnetický moment* \mathbf{m} (magnetický dipólový moment) je vektorová fyzikální veličina charakterizující magnetické vlastnosti elementárních částic, atomů, zmagetovaných těles i uzavřených vodičů s elektrickým proudem.



Obr. 9.1: Každá elektronová dráha je elementárním magnetem (magnetickým dipólem)

Velikost magnetického momentu \mathbf{m} generovaného proudem I , který prochází rovinnou smyčkou ohraničující plochu S , se rovná

$$\mathbf{m} = I \cdot \mathbf{S}. \quad (9.1)$$

Jednotkou magnetického momentu je $\text{A m}^2 = \text{J T}^{-1}$; orientaci vektoru \mathbf{m} určíme pomocí Ampérova pravidla pravé ruky (obr. 9.1).

Relativní permeabilita μ_r a magnetická susceptibilita χ_m

Uvažujme cívku (solenoid), kterou protéká elektrický proud. Magnetické pole generované proudem uvnitř solenoidu má indukci B_0 . Látka vložená do tohoto pole se zmagnetuje (dojde k její magnetické polarizaci) a vytvoří vlastní přídavné magnetické pole o indukci B_p .

Zmagnetování se projeví vznikem makroskopického magnetického momentu o objemové hustotě M , nazývaným *magnetizace*. Magnetická polarizace může být dočasná (trvá pouze po dobu působení vnějšího magnetického pole), nebo trvalá (trvajících i po zániku budícího pole). Jednotkou *magnetizace* je $A\ m^2/m^3 = A\ m^{-1}$.

Protože se vnější i vnitřní pole superponují, je výsledná indukce v látce

$$B = B_0 + B_p. \quad (9.2)$$

Poměr

$$\mu_r = \frac{B}{B_0} = 1 + \frac{B_p}{B_0} \quad (9.3)$$

je tzv. *relativní permeabilita*; ve vakuu $B_p = 0$, takže $\mu_r = 1$. Bezrozměrná veličina

$$\chi_m = \frac{B_p}{B_0} = \mu_r - 1 \quad (9.4)$$

se nazývá *magnetická susceptibilita*; ve vakuu $\chi_m = 0$. Podle hodnoty μ_r nebo χ_m dělíme látky na diamagnetické ($\mu_r < 1$, $\chi_m < 0$), paramagnetické ($\mu_r > 1$, $\chi_m > 0$), feromagnetické ($\mu_r \gg 1$, $\chi_m \gg 0$).

Relativní permeabilita μ_r vybraných látek

- Relativní permeabilita μ_r *diamagnetik* nezávisí na teplotě ani na vnějším magnetickém poli. Příklady hodnot μ_r :

Bi	0,999 848,
NaCl	0,999 9841,
Cu	0,999 990,
voda	0,999 991.

- Relativní permeabilita μ_r *paramagnetik* nezávisí na vnějším magnetickém poli, je však závislá na teplotě. Příklady hodnot μ_r pro pokojovou teplotu:

Al	1,000 023,
Pt	1,000 264.

- Relativní permeabilita μ_r *feromagnetik* závisí na indukci vnějšího magnetického pole i na teplotě; dosahuje hodnot 10^3 – 10^5 i více.

Susceptibilita χ_m vybraných látek

- Susceptibilita *diamagnetik* χ_m nezávisí ani na indukci vnějšího magnetického pole ani na teplotě. Příklady hodnot χ_m :

dusík	$-0,004 \cdot 10^{-6}$,
helium	$-0,017 \cdot 10^{-6}$,
ethylalkohol	$-7,400 \cdot 10^{-6}$,
voda	$-9,000 \cdot 10^{-6}$,
Cu	$-10,000 \cdot 10^{-6}$,
Bi	$-152,000 \cdot 10^{-6}$.

- Susceptibilita *paramagnetik* χ_m nezávisí na indukci vnějšího magnetického pole, je však funkcí teploty T ; mění se podle Curieho zákona

$$\chi_m = \frac{C}{T}, \quad (9.5)$$

kde C je Curieho konstanta. V kovech se ještě uplatňuje slabý, teplotně nezávislý paramagnetismus volných elektronů. Dále uvedené hodnoty χ_m platí pro $T = 293$ K:

vzduch	$0,37 \cdot 10^{-6}$,
plynný O ₂	$1,80 \cdot 10^{-6}$,
Al	$23,00 \cdot 10^{-6}$,
Cr	$310,00 \cdot 10^{-6}$,
Mn	$810,00 \cdot 10^{-6}$,
chlorid nikelnatý (NiCl ₂)	$1100,00 \cdot 10^{-6}$,
kapalný O ₂	$3620,00 \cdot 10^{-6}$.

- Susceptibilita *feromagnetik* je funkcí teploty a nejednoznačnou funkcí indukce magnetického pole.

Feromagnetiky jsou zejména α -Fe, Co, Ni a jejich slitiny. Existují rovněž feromagnetika složená výhradně z paramagnetických a diamagnetických prvků, tzv. Heuslerovy¹ slitiny, např. Cu₂MnSn. Zahřejeme-li feromagnetikum na určitou teplotu T_C , tzv. Curieho bod, ztrácí skokem vlastnosti feromagnetika a stává se z něj paramagnetikum. U Fe má T_C hodnotu 768 °C, u Ni je $T_C = 358$ °C.

Příbuzné feromagnetikům jsou látky

- *antiferomagnetické*, např. MnO, NiO, CuO, FeS, Cr (do 35 °C) a
- *ferimagnetické* – ferity MeO·Fe₂O₃, kde Me je kovový iont (Fe, Ni, Mg, ...); příkladem je Fe₃O₄, NiO·Fe₂O₃, MgO Fe₂O₃, ...

¹ Friedrich Heusler (1866–1947), německý důlní inženýr a chemik.

Susceptibilita *antiferomagnetik* je podobná jako u paramagnetik. Rozdíl je v teplotní závislosti. Zatímco susceptibilita paramagnetik s rostoucí teplotou klesá, u antiferomagnetik s teplotou roste až do tzv. Néelovy² teploty T_N . Nad ní se látka chová jako paramagnetikum. Příklady hodnot T_N : Cr...35 °C, MnO...-157 °C, NiO...252 °C.

Ferimagnetika jsou zvláštním případem antiferomagnetik. Nad Néelovou teplotou nevykazují žádné magnetické uspořádání, chovají se jako paramagnetika.

U diamagnetických a paramagnetických látek dochází jen k malé magnetické polarizaci, přičemž polarizační pole u diamagnetik je opačného směru než primární pole ve vakuu, kdežto u paramagnetik je směr obou polí stejný. Diamagnetika tedy primární magnetické pole zeslabují, paramagnetika naopak zesilují. U feromagnetik je magnetická polarizace značná a tomu odpovídá velké zesílení primárního magnetického pole.

9.2 Mikroskopický výklad magnetických vlastností látek

Podle hypotézy, kterou vyslovil v roce 1822 Ampère³, jsou elementárními nositeli magnetismu mikroskopické elektrické proudy tekoucí v částicích uvnitř látek. Tato představa se později potvrdila: Za magnetické vlastnosti odpovídá pohyb elektronů v atomech a molekulách, každá elektronová dráha je elementárním magnetem (obr. 9.1).

- Pohyb elektronu po uzavřené dráze kolem jádra reprezentuje proudovou smyčku, které přísluší určitý *orbitální magnetický moment elektronu*; směr orbitálního magnetického momentu elektronu je opačný k *orbitálnímu momentu hybnosti elektronu*.
- Kromě orbitálních charakteristik má elektron ještě *vlastní moment hybnosti* (spin) a opačně orientovaný *spinový magnetický moment*.

Jednotkou elementárního magnetického momentu je *Bohrův magneton* $m_B = 9,27 \cdot 10^{-24} \text{ J T}^{-1}$ rovný spinovému magnetickému momentu elektronu. Spinové magnetické momenty protonů a neutronů v atomovém jádru se vyjadřují v jednotkách *jaderný magneton* $m_N = 5,5 \cdot 10^{-27} \text{ J T}^{-1}$. Protože m_N je 1685krát menší než m_B , můžeme v prvním přiblížení vliv jádra na magnetické vlastnosti atomu zanedbat.

Výsledný magnetický moment \mathbf{m} atomu nebo molekuly je tedy dán vektorovým součtem orbitálních i spinových magnetických momentů všech elektronů v daném atomu či molekule. Orbitální i spinové magnetické momenty mohou být částečně nebo úplně vykompenzovány. Pokud je výsledný magnetický moment nenulový, chová se atom nebo molekula jako elementární magnet.

Příklady magnetických momentů: $m(\text{He}) = 0$, $m(\text{Li}) = 9,27 \cdot 10^{-24} \text{ J/T}$, $m(\text{O}) = 13,9 \cdot 10^{-24} \text{ J/T}$, $m(\text{Yb}^{3+}) = 37,1 \cdot 10^{-24} \text{ J/T}$.

9.2.1 Diamagnetismus

Nulový magnetický moment mají atomy inertních plynů (He, Ne, Ar, Kr, Xe), ionty tvořící mřížku *nepřechodových* kovů (u atomů nepřechodových kovů, např. Al, Zn, Cu, Hg, Bi, jsou všechny hladiny kromě hladiny vnější zcela zaplněny elektrony) nebo sloučeniny, jejichž stavební částice (ionty) se podobají atomům inertních plynů. Ke kompenzaci magnetických momentů může dojít i účinkem vazbových sil. Zatímco atom vodíku

² Louis Néel (1904–2000), francouzský fyzik, laureát Nobelovy ceny za fyziku v roce 1970.

³ André Marie Ampère (1775–1836), francouzský fyzik.

má nenulový magnetický moment, u molekuly vodíku (H_2) se momenty obou elektronů kompenzují.

Vložíme-li látku tvořenou atomy nebo molekulami se zcela vykompenzovanými orbitálními a spinovými magnetickými momenty elektronů do vnějšího magnetického pole o indukci B_0 , budou na jednotlivé elektronové proudové smyčky (orbity elektronu) působit momenty sil, které vyvolají precesi smyček kolem směru B_0 jako u rotujícího setrvačnicku. Tato tzv. Larmorova⁴ precese indukuje orbitální magnetický moment elektronu a přidavné pole opačného směru než B_0 . Výsledné pole má tedy menší indukci než mělo primární pole B_0 ve vakuu. Jakmile vnější pole přestane působit, precesní pohyb a s ním i indukovaný magnetický moment vymizí.

Popsaný mechanismus indukčního působení vnějšího magnetického pole na pohybující se elektrony v atomech nebo iontech je podstatou *diamagnetismu*, který je vlastní všem atomům, iontům i molekulám ve všech skupenstvích látek. Je to však jev relativně slabý a většinou překrytý silnějšími jevy – paramagnetismem nebo feromagnetismem.

U kovů je vedle diamagnetického chování lokalizovaných vnitřních elektronů v atomech třeba počítat ještě s vlivem vodivostních elektronů. Jak ukázal v roce 1930 Lev Davidovič Landau, je vložení kovu do magnetického pole B_0 doprovázeno takovými změnami drah volných elektronů, které vedou rovněž ke zmagnetování kovu ve směru opačném než má B_0 . Tento jev má název *Landauův diamagnetismus volných elektronů*.

9.2.2 Paramagnetismus

Jsou-li orbitální a spinové magnetické momenty atomu vykompenzovány jen částečně, zůstane jeho výsledný moment nenulový. V látce tvořené atomy s náhodně orientovanými permanentními momenty, jejichž vzájemné působení lze zanedbat, je vektorový součet magnetických momentů všech atomů rovný nule. Tento případ charakterizuje paramagnetika.

Pokud takovouto látku vložíme do vnějšího magnetického pole o indukci B_0 , budou se magnetické momenty atomů orientovat do směru B_0 . Stav, kdy jsou momenty všech atomů (molekul) paramagnetika orientovány do směru pole, nazýváme *nasycenou magnetizací*. Při teplotách > 0 K však dezorientační účinek tepelného pohybu způsobuje, že se momenty od směru pole o určitý úhel odchyľují.

Paramagnetismus kovů nezpůsobují jen magnetické momenty iontů krystalové mřížky, ale i volných (vodivostních) elektronů. V roce 1927 Wolfgang Pauli ukázal, že působením vnějšího pole se určitý počet spinových magnetických momentů volných elektronů přeorientovává do směru pole. Pauliho paramagnetismus je na teplotě nezávislý.

Příspěvek paramagnetismu χ_{mP} a diamagnetismu χ_{mL} volných elektronů k susceptibilitě kovů je dán vztahem

$$\chi_{mL} = -\chi_{mP}/3. \quad (9.6)$$

U diamagnetických kovů musí tedy být diamagnetismus iontové mřížky krystalu větší než paramagnetismus volných elektronů.

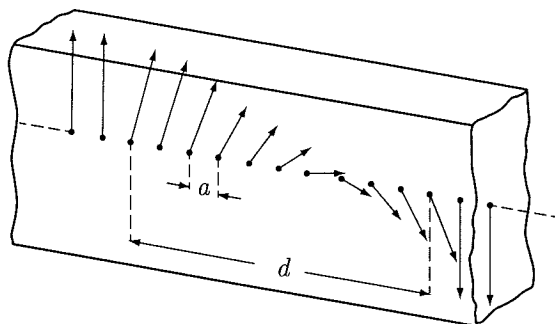
9.2.3 Magnetismus látek se spontánní magnetizací (feromagnetismus, antiferomagnetismus, ferimagnetismus)

Pod určitou mezní (Curieovou nebo Néelovou) teplotou se objem některých monokrystalických nebo polykrystalických látek rozpadá na jistý počet oblastí, tzv. Weiss-

⁴ Joseph Larmor (1857–1942), irský matematik a fyzik.

vých⁵ domén, kde mají atomy i bez přítomnosti vnějšího magnetického pole stejnou orientaci svých magnetických momentů.

Uspořádání v doménách je důsledkem výměnné interakce mezi elektrony částečně zaplněných podhladin.

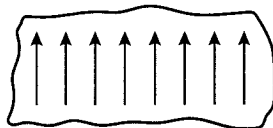


Obr. 9.2: Změna orientace atomových magnetických momentů uvnitř Blochovy stěny; a ... vzdálenost sousedních atomů, d ... šířka stěny

Domény nezmagnetovaného materiálu mají lineární rozměry (podle typu látky) přibližně 10^{-3} – 10^0 mm. U polykrystalických látek tvořících krystalky těchto rozměrů (nebo menších) je každý krystalek samostatnou doménou. Rozhraní mezi dvěma doménami, tzv. Blochova⁶ stěna, má tloušťku několik stovek mřížkových parametrů; v ní dochází k postupnému otáčení vektoru magnetizace o 180° (obr. 9.2). Magnetické domény a Blochovy stěny se uspořádávají tak, aby celková magnetická energie byla minimální.

Podle orientace atomových magnetických momentů v doméně rozlišujeme tři základní druhy magnetických materiálů se spontánní magnetizací: feromagnetika, ferimagnetika, antiferomagnetika.

Feromagnetika atomové magnetické momenty v doméně jsou stejně velké a navzájem rovnoběžné (obr. 9.3). Vektor výsledné magnetizace (součet atomových magnetických momentů) každé domény má tendenci být orientován do určitých krystalografických směrů nazývaných směry snadné magnetizace.



Obr. 9.3: Magnetická doména feromagnetika

Protože feromagnetika jsou charakterizována magnetickým momentem i bez vnějšího pole, není funkcí pole magnetizaci vytvořit, ale působit tak, aby se mohla navenek projevit.

Za feromagnetické vlastnosti však neodpovídají všechny elektrony, ale jen elektrony na nezaplňených hladinách d a f , které mají nevykompenzované magnetické momenty.

⁵ Pierre Ernest Weiss (1865–1940), francouzský fyzik.

⁶ Felix Bloch (1905–1983), švýcarský fyzik, laureát Nobelovy ceny za fyziku v roce 1952.

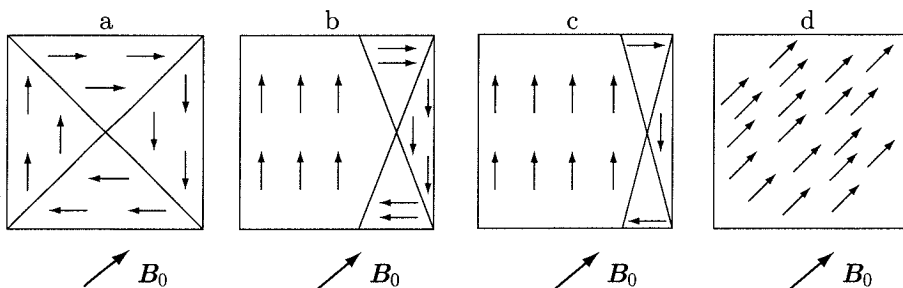
Jelikož příspěvek orbitálních magnetických momentů elektronů k celkové magnetizaci je velmi malý, jsou vnějším polem ovlivňovány především spinové magnetické momenty. Toto kritérium splňují např. přechodové kovy Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni aj. Z obr. 9.4, kde je uvedeno schéma zaplnění kvantových stavů typu 3d v atomech přechodových prvků čtvrté periody, vyplývá, že největší nevykompenzovanost spinů elektronů mají atomy Cr a Mn. Jim proto přísluší maximální magnetický moment.

	3d					4s
Z-19K						↓
20Ca						↓↑
21Sc	↓					↓↑
22Ti	↓	↓				↓↑
23V	↓	↓	↓			↓↑
24Cr	↓	↓	↓	↓	↓	↓
25Mn	↓	↓	↓	↓	↓	↓↑
26Fe	↓↑	↓	↓	↓	↓	↓↑
27Co	↓↑	↓↑	↓	↓	↓	↓↑
28Ni	↓↑	↓↑	↓↑	↓	↓	↓↑
29Cu	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓	↓
30Zn	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑

Obr. 9.4: Spin v základních stavech atomů s protonovými čísly $Z = 19-30$

Nevykompenzovanost spinových magnetických momentů je sice jednou z nutných podmínek feromagnetismu, nikoliv však podmínkou postačující. Feromagnetikem může být látka jen při dostatečně velké hodnotě výměnných sil, které zabezpečují pravidelné uspořádání magnetických momentů. Tento předpoklad splňují při normálních teplotách pouze čtyři čisté prvky, a to α -Fe, Co, Ni a Gd. Jsou-li výměnné síly příliš malé, nemohou tepelnému pohybu konkurovat, vznikne chaotický stav charakteristický pro paramagnetismus.

Hystereze feromagnetik V nepřítomnosti vnějšího pole jsou jednotlivé domény nezmagnetované látky orientovány zcela nahodile, takže výsledná magnetizace uvažovaného tělesa (součet magnetizací všech domén) je nulová (obr. 9.5a). Vložíme-li látku do vnějšího pole, budou se zvětšovat Weissovy domény, jejichž magnetický moment má stejný směr jako magnetická indukce B_0 vnějšího pole, a to na úkor ostatních domén (obr. 9.5b, c).

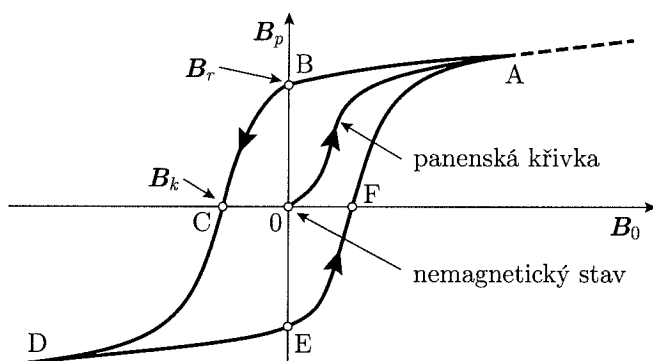


Obr. 9.5: Postupné přeorientování Weissových domén působením vnějšího magnetického pole o indukcii B_0

Další (spojitý) růst indukce b_0 povede k postupnému skokovému uspořádání momentů všech domén rovnoběžně s vnějším polem (obr. 9.5d). Magnetizace při tomto tzv. *technickém nasycení* závisí na teplotě; při Curieově teplotě vymizí. Stáčení magnetických momentů domén je doprovázeno akustickými efekty. Tento jev dostal po svém objeviteli, německém fyzikovi Heinrichu Georgu Barkhausenovi (1881–1956), název Barkhausenův šum.

Protože uspořádání Weissových domén přetrvává i po odstranění vnějšího pole B_0 , závisí magnetizace feromagnetika nejen na tom, jaká je indukce B_0 v daném okamžiku, ale jak se pole B_0 měnilo (vyvíjelo) v historii; mluvíme o *hysterezi*, což je chování specifické právě pro feromagnetika.

Magnetizační křivka (obr. 9.6) znázorňuje závislost indukce B_p přídavného magnetického pole vznikajícího ve feromagnetické látce účinkem vnějšího pole o indukcii B_0 .



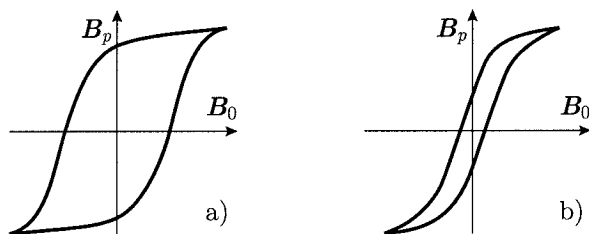
Obr. 9.6: Magnetizační křivka feromagnetika

Prvotní průběh (úsek 0A) charakterizuje tzv. *panenská křivka* vycházející z bodu 0 nezmagnetovaného feromagnetika; získáme je např. tak, že feromagnetickou látku zahřejeme nad Curieho teplotu a pak za nepřítomnosti magnetického pole ochladíme. Indukce B_p se s růstem B_0 rychle zvětšuje až k nasycení (oblast A), kdy jsou všechny Weissovy domény orientovány do směru B_0 .

Při následném snižování indukce vnějšího pole B_0 nebude indukce B_p klesat po křivce A0, ale po AB. Je-li $B_0 = 0$, zůstane látka zmagnetována, udržuje si určitou nenulovou indukcii B_r (obvykle 0,7–1 T) nazývanou *remanentní magnetická indukce* (*remanentní magnetismus*); z feromagnetika se stane permanentní (trvalý) magnet. Chceme-li látku zcela odmagnetovat, je nutné orientaci magnetické indukce B_0 vnějšího pole obrátit a upravit její velikost na hodnotu tzv. *koercitivní magnetické indukce* B_k (bod C). Dalším magnetováním (nasycením v oblasti D atd.) dojdeme k závislosti (uzavřené křivce ABCDEF) známé jako *hysterezní křivka* (*smyčka*).

Hystereze feromagnetik je podmíněna jejich doménovou strukturou. Feromagnetické látky, které mají panenskou křivku s malou strmostí a širokou hysterezní smyčkou (velkou hodnotu b_k) o velké ploše (obr. 9.7a), označujeme jako látky magneticky tvrdé, např. uhlíková ocel (98,1 % Fe, 1 % Mn, 0,9 % C). Jsou vhodné ke zhotovování trvalých magnetů, protože jejich koercitivní magnetická indukce B_k je velká a odmagnetování vyžaduje silná pole. O feromagnetických látkách se strmou panenskou křivkou a úzkou hysterezní smyčkou o malé ploše (obr. 9.7b) říkáme, že jsou magneticky měkké,

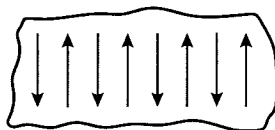
např. železo, transformátorová ocel (96 % Fe, 4 % Si); hodí se k výrobě transformátorových plechů nebo na jádra elektromagnetů. Indukce B_k těchto látek je nízká, proto mohou být odmagnetovány v slabších polích.



Obr. 9.7: Hysterezní křivky magneticky měkkého a magneticky tvrdého feromagnetika

Magnetování feromagnetických látek je doprovázeno změnou jejich objemu – magnetostrikcí. Např. zmagetovaný nikel se ve směru vnějšího pole zkracuje (záporná magnetostrikce), tyč z permalloye (75,5 % Ni, 18 % Fe, 3 % Mo, 0,5 % Mn) naopak prodlužuje (kladná magnetostrikce). Nad Curieho teplotou magnetostrikční jev zaniká společně s feromagnetickými vlastnostmi.

Antiferomagnetika Kromě feromagnetik existují pevné látky tvořené atomy (ionty) s nevykompenzovanými spinovými magnetickými momenty elektronů na vnitřních nezáplněných hladinách, u nichž výměnná interakce vyvolává antiparalelní uspořádání momentů (obr. 9.8). V takovém tělese se magnetické momenty v doméně navzájem vyruší, výsledný vektor magnetizace domény (i celého krystalu) je nulový, látka se makroskopicky chová jako paramagnetikum. Jevo spontánní antiparalelní orientace momentů nazýváme antiferomagnetismus. Většina antiferomagnetik jsou iontové sloučeniny, jako oxidy, sulfidy (MnO , FeO , CoS , MnS ,...) aj.

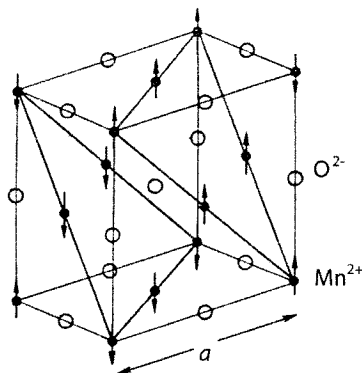


Obr. 9.8: Magnetická doména antiferomagnetika

Soustava stejně orientovaných magnetických momentů tvoří *magnetickou podmřížku*. Antiferomagnetickou strukturu můžeme tedy popsat jako průnik dvou magnetických podmřížek s opačně orientovanými magnetickými momenty stejné velikosti.

Takovéto uspořádání spinových magnetických momentů má např. MnO (obr. 9.9). Momenty iontů Mn^{2+} v rovinách (111) jsou orientovány souhlasně, v sousedních rovinách mají však směr opačný. Výsledný moment bude proto nulový. Parametr mřížky magnetické struktury je dvojnásobný v porovnání s parametrem mřížky krystalové struktury. Při absolutní nule je uspořádání magnetických momentů obou podmřížek ideálního antiferomagnetika přesně antiparalelní.

Spontánní magnetické uspořádání existuje jen pod jistou kritickou teplotou. V případě feromagnetik to je Curieho teplota T_C , u antiferomagnetik a ferimagnetik teplota Néelova T_N , nazývaná někdy také *antiferomagnetický Curieho bod*. Při vyšších teplotách se spontánní polarizace tepelným pohybem naruší, magnetické momenty budou v do-



Obr. 9.9: Magnetická struktura MnO; a – parametr krystalové mřížky

méně orientovány chaoticky, látka přejde do paramagnetického stavu. Pro magnetickou susceptibilitu χ_m potom platí Curieho–Weissův zákon

$$\chi_m = \frac{C}{T - T_C}, \quad (9.7)$$

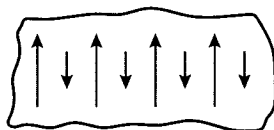
kde C je Curieho konstanta.

Ferimagnetika (ferity) – jsou pevné látky, jejichž výsledná magnetizace je důsledkem neúplné kompenzace antiparalelního uspořádání magnetických momentů. Magnetické momenty v doméně jsou ve dvojicích orientovány antiparalelně, mají však různé velikosti (obr. 9.10). Ferimagnetická struktura je reprezentována (podobně jako struktura antiferomagnetik) dvěma (nebo i větším počtem) antiparalelně orientovanými magnetickými podmřížkami. Protože každá z nich obsahuje momenty jiné velikosti, není výsledný moment vykompenzován. Vektor magnetizace domény je určen součtem rozdílů dvojic magnetických momentů ve směru většího momentu.

Zobecněný vzorec feritů — tuhých roztoků tvořených oxidem železa Fe_2O_3 a oxidem jednoho nebo více kovů — má tvar $\text{M}_x\text{Fe}_y\text{O}_z$; symbolem M je označen jeden z kovových iontů, např. Mn, Co, Ni, Cu, Mg, Zn, Cd aj. Příkladem ferimagnetické látky může být magnetit Fe_3O_4 ($\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$).

Základní předností feritů před feromagnetiky je vysoký elektrický odpor dosahující hodnot o několik řádů vyšších než mají kovová feromagnetika; proto u nich ve střídavém magnetickém poli nedochází vlivem vířivých proudů ke ztrátám energie.

Společným rysem feromagnetického a ferimagnetického uspořádání je existence nenulového výsledného magnetického momentu. Touto skutečností je podmíněno podobné chování obou typů látek ve vnějším magnetickém poli, které může být popsáno hysterezní smyčkou.



Obr. 9.10: Magnetická doména dvoupodmřížkového ferimagnetika

10 Dielektrika

10.1 Izolant a dielektrikum

Elektrický izolant je látka, která neobsahuje žádné volné částice s elektrickým nábojem (ideální izolant, látka absolutně nevodivá), nebo je obsahuje v zanedbatelném množství (reálný izolant, po vložení do elektrického pole vede malý proud).

Dielektrikum je izolant, který se ve vnějším elektrickém poli polarizuje. Protože tuto podmínku nesplňuje jen vakuum (prostor bez hmotných částic), bývají pojmy izolant a dielektrikum navzájem ztotožňovány.

Koncentrace volných nosičů náboje v dielektriku nepřekračuje hodnotu 10^8 cm^{-3} ; rezistivita (měrný elektrický odpor) dobrých dielektrik je alespoň $10^{16} \Omega \text{ m}$, z hlediska pásové teorie pevných látek se za dielektrikum zpravidla považuje látka o šířce zakázaného pásu $> 3 \text{ eV}$.

Je třeba však mít na paměti, že mnohé polovodiče se při nízkých teplotách chovají jako dielektrika a naopak dielektrika za vysokých teplot mají vlastnosti polovodičů.

V technické praxi jsou využívány jak pasivní vlastnosti dielektrik (elektroizolační materiály, materiály sloužící ke zvýšení kapacity kondenzátorů), tak vlastnosti aktivní. Aktivními dielektriky rozumíme např. piezoelektrika, pyroelektrika nebo feroelektrika.

10.2 Vodič a dielektrikum v elektrickém poli

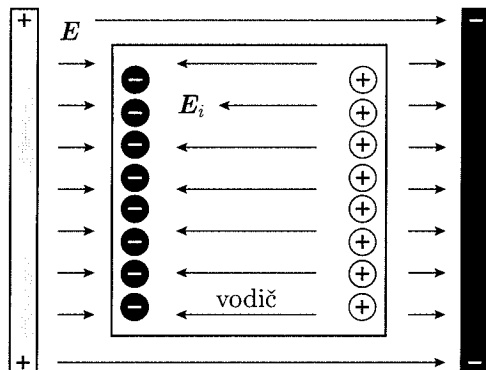
Vložíme-li do elektrického pole \mathbf{E} mezi dvěma nabitými deskami (obr. 10.1) vodič, budou volné elektrony kladnou deskou přitahovány, levá část vodiče se nabije záporně, v pravé bude naopak přebytek kladného náboje.

Indukované náboje vytváří vlastní elektrické pole \mathbf{E}_i opačného směru než je směr \mathbf{E} . Jakmile budou obě pole stejně velká, navzájem se vyruší a transport elektronů ke kraji vodiče ustane, protože na ně nebude působit žádná síla.

Jestliže do elektrického pole vložíme dielektrikum, potom v jeho vnitřku může dojít k přeskupení nabitých částic a vzniku náboje na povrchu.

Elektrická polarizace dielektrika je děj, při němž dochází ke změně rozložení nosičů vázaného náboje; důsledkem je vznik, nebo změna makroskopického elektrického dipólového momentu.

Míra polarizace dielektrika je závislá na velikosti intenzity elektrického pole, do něhož je dielektrikum vloženo. Při překročení určité velikosti intenzity pole budou síly působící na nabitě částice atomu větší než síly, které udržují atomy dielektrika pohromadě. Dielektrikum se tak vnějším polem (přiloženým napětím) poruší a nastane jeho *průraz*; elektrony jsou vytrženy z atomů a mohou přenášet elektrický náboj. *Elektrická pevnost*

Obr. 10.1: Vodič v elektrickém poli intenzity E

dielektrika je charakterizována intenzitou elektrického pole, při níž se materiál stává vodivý. Tato veličina závisí na chemické čistotě, znečištění povrchu, mechanickém namáhání, teplotě, tlaku, vlhkosti prostředí, v němž se dielektrikum nachází, aj. Např. elektrická pevnost slídy je $55\text{--}75 \text{ kV mm}^{-1}$, pro keramiku je udáváno $20\text{--}35 \text{ kV mm}^{-1}$.

Elektrická polarizace P (veličina) vyjadřuje objemovou hustotu celkového elektrického dipólového momentu v daném místě dielektrika (celkový dipólový moment v jednotce objemu); jednotkou elektrické polarizace je $\text{C m/m}^3 = \text{C m}^{-2}$.

Protože v homogenním a izotropním dielektriku bude polarizace P rovnoběžná s intenzitou vnějšího elektrického pole E , je P úměrná E . Dielektrikum, pro něž platí $P = \text{const} \cdot E$, nazýváme *lineární*. Pokud závislost polarizace na intenzitě vnějšího pole není lineární (je vyjádřena hysterezní křivkou), jde o *nelineární* dielektrika.

Uvedme ještě obsah pojmů *izotropní* a *homogenní dielektrikum*.

- *Izotropní dielektrikum* má stejné vlastnosti (stejně vazební síly nábojů) ve všech směrech.
- *Homogenní dielektrikum* má stejné dipóly v různých místech.

Náboj vytvořený polarizací nazýváme *vázaný*, protože jeho existence je svázána s látkou; sám o sobě nemůže existovat. *Vázaný (polarizační) náboj* je tedy elektrický náboj nosiče, který se nemůže pohybovat volně, tj. v mezích makroskopické vzdálenosti, ale jen přemísťovat na vzdálenosti atomárních rozměrů.

Rozlišujeme 3 základní mechanismy polarizace:

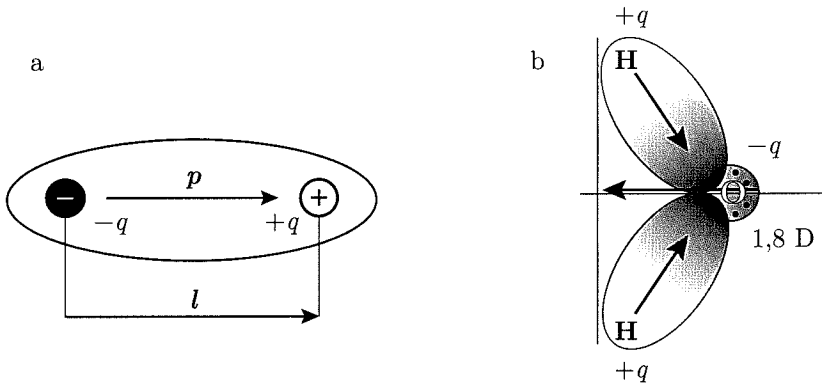
Orientační polarizace

V mnoha materiálech (polárních dielektrikách) jsou molekuly uspořádané tak, že jedna část molekuly nese kladný náboj a druhá část náboj záporný. Tento útvar — elektrický dipól — charakterizujeme pomocí dipólového momentu (obr. 10.2a)

$$p = q \cdot l, \quad (10.1)$$

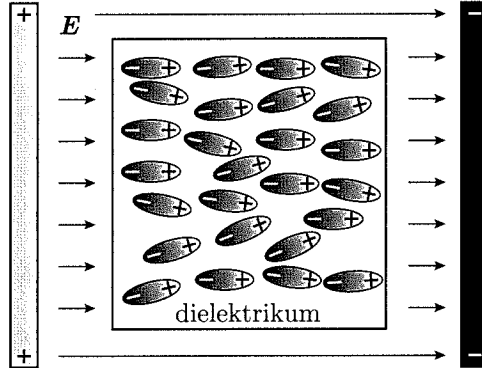
kde l je vzdálenost dvojice nábojů $+q$ a $-q$.

Dipólem je i molekula vody (obr. 10.2b); velikost jejího momentu $p = 6,13 \cdot 10^{-30} \text{ C m}$. Ve starší literatuře se můžeme setkat také s jednotkou *debye* (D), pro níž platí $1 \text{ D} = 3,33564 \cdot 10^{-30} \text{ C m}$.



Obr. 10.2: Dipólový moment (a), molekula vody s naznačeným dipólovým momentem (b)

Tyto dipóly (molekuly) jsou neuspořádané a navenek se neprojevují. Vložíme-li je však do elektrického pole, natočí se tak, aby jejich *kladnější* konec směřoval k záporné desce a *zápornější* k desce kladné (obr. 10.3), tj. aby směr vektorů dipólového momentu molekul byl shodný se směrem intenzity vnějšího elektrostatičeského pole \mathbf{E} . Dielektrikum bude polarizováno. Ve skutečnosti však úplnému vyrovnání dipólů brání chaotický tepelný pohyb molekul, který způsobí, že se vektory dipólových momentů molekul budou od směru intenzity vnějšího pole více nebo méně odchylovat.



Obr. 10.3: Polární dielektrikum v elektrickém poli intenzity \mathbf{E}

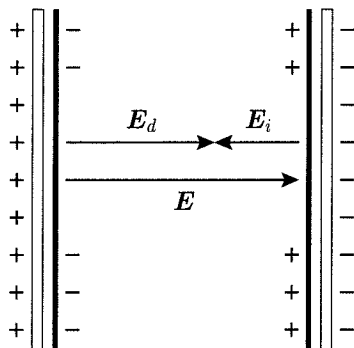
Podobně jako tomu bylo ve vodiči, vznikne i v dielektriku elektrické pole \mathbf{E}_i se směrem opačným než má vnější pole \mathbf{E} ; jeho intenzita bude ale menší. Výsledné elektrické pole v dielektriku je tedy $\mathbf{E}_d = \mathbf{E} - \mathbf{E}_i$ (obr. 10.4).

Poměr velikosti vnějšího elektrického pole \mathbf{E} a výsledného pole v dielektriku \mathbf{E}_d je *relativní permitivita* (často nazývaná *dielektričká konstanta*) dielektrika

$$\varepsilon_r = \frac{E}{E_d} \geq 1. \quad (10.2)$$

Pro vakuum a přibližně pro vzduch $\varepsilon_r = 1$; u některých fází ledu nabývá hodnot až 200.

Vztah (10.2) můžeme vyjádřit slovy: v dielektriku je elektrické pole ε_r krát menší než by bylo (od stejných nábojů) ve vakuu. Relativní permitivita (pro izotropní prostředí

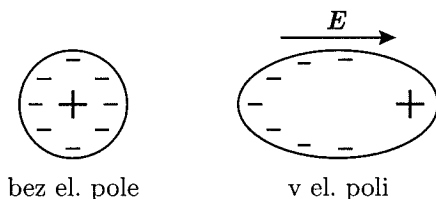


Obr. 10.4: Polarizace polárního dielektrika

je to skalární veličina) vyjadřuje, jak se na zeslabení silových účinků elektrického pole podílí (vzhledem k vakuu) látkové prostředí.

Iontová polarizace

Tímto mechanismem rozumíme přeměnu nepolárních molekul (molekul, v nichž těžiště kladných a záporných nábojů splývají, např. NaCl) na molekuly polarizované (působící navenek jako elektrické dipóly), tj. vzájemné posunutí těžiště kladného elektrického náboje iontů a těžiště záporného elektronového náboje iontů tvořících molekulu např. ve vnějším elektrickém poli.



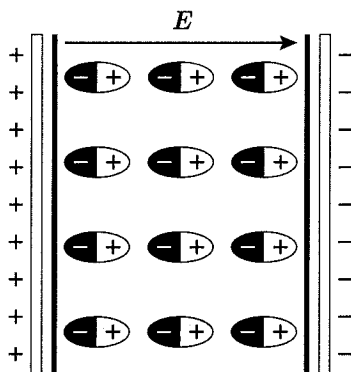
Obr. 10.5: Polarizace molekuly nepolárního dielektrika

Jinými slovy: při iontové polarizaci dojde v molekulách dielektrika ke změnám relativní polohy iontů. Těžiště kladného náboje se posune ve směru a těžiště záporného náboje proti směru vnějšího pole, molekula se *protáhne* ve směru elektrického pole (obr. 10.5). Směr dipólových momentů je shodný se směrem vektoru intenzity tohoto pole a odpovídá situaci, které je ideálně dosaženo u polárních dielektrik (obr. 10.6).

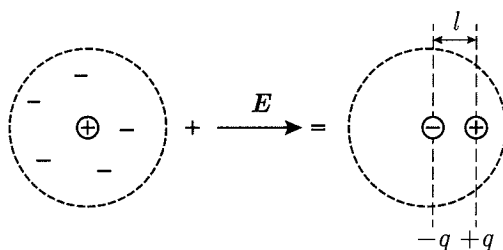
Elektronová (atomová) polarizace

Podstatou tohoto mechanismu je deformace elektronového obalu atomu (např. jednoatomových plynů), tj. vzájemné posunutí těžiště kladného elektrického náboje neseného jádrem atomu (např. He) a těžiště záporného elektrického náboje jeho elektronů. Ve vnějším elektrickém poli se kladné jádro posouvá ve směru intenzity a záporný elektronový náboj se deformuje ve směru opačném. Oba náboje atomu se tedy prostorově od sebe vzdalují, atom je *polarizován*, vzniká elektrický dipól (obr. 10.7).

V pevné látce, která je tvořena trvalými dipóly, přispívají k polarizovatelnosti (míře schopnosti *elektrické polarizace* jednotlivého atomu nebo jednotlivé nepolární molekuly)



Obr. 10.6: Ideálně uspořádané dipóly



Obr. 10.7: Elektronová polarizace

všechny tři mechanismy. Jejich příspěvek je ale různý; např. při rychle proměnných elektrických polích se projeví jen takový mechanismus, který je schopen sledovat rychlé změny elektrického pole.

10.3 Speciální dielektrika

Kromě dielektrik, k jejichž polarizaci dochází působením vnějšího elektrického pole, existují i dielektrika trvale polarizovaná nebo polarizovatelná bez pole.

Elektrety

Název elektret zavedl v roce 1895 Oliver Heaviside¹. Předpokládal, že podobně jako existují v přírodě trvalé magnety, musí existovat i jejich elektrostatické analogie, trvale elektricky polarizovaná dielektrika.

Za objevitele elektretů je považován Japonec Eguchi², který v roce 1925 uveřejnil článek o přípravě elektretu ze směsi 45 % karnaubské pryskyřice, 45 % bílé kalafuny a 10 % včelího vosku. Když směs roztavil a v silném elektrickém poli nechal zatvrdnout, vznikla trvale polarizovaná destička, jejíž povrchové náboje opačného znaménka šlo pozorovat po delší dobu a nebylo je možné ztotožnit s povrchovými náboji vzniklými

¹ Oliver Heaviside (1850–1935), britský matematik, fyzik a elektrotechnik.

² Mototaro Eguchi (1879–1926), japonský fyzik.

třením. Tímto postupem zhotovené elektrety se někdy nazývají *termoelektrety*. Elektrety se vyznačují i piezoelektrickým jevem.

V současné době je elektret definován jako dielektrikum, v němž je elektrická polarizace vyvolána vhodným tepelným zpracováním při současném působení vnějšího elektrostatického pole. Elektrety lze připravit rovněž dlouhodobým působením silného elektrického pole (*elektroelektrety*), současným působením světla a elektrického pole (*fotoelektrety*) nebo bez vnějšího pole, ale ozářením ionizujícím zářením (*pseudoelektrety*).

Dielektrika s piezoelektrickými vlastnostmi

V dielektrických materiálech lze na nosiče náboje působit také mechanickým tlakem (bez elektrického pole). Přitom spolu s deformací krystalové mřížky se posouvají i elektrické náboje v její struktuře. Pokud mřížka nemá střed souměrnosti, vzniká nesympetrické uspořádání náboje charakterizované nenulovým dipólovým momentem.

K tomuto jevu, nazývanému *přímý piezoelektrický jev* (*piezo* je odvozeno z řeckého *piezein... tlačit*), existuje také *obrácený (inverzní) piezoelektrický jev*, který spočívá ve vzniku mechanické deformace generované v látce elektrickým polem; deformaci lze považovat za lineární funkci intenzity vnějšího elektrického pole.

Bez stlačení je piezoelektrická látka elektricky neutrální. Podobně u obráceného piezoelektrického jevu se krystal po *vypnutí* pole vrací do stavu před deformací.

Příkladem látek s piezoelektrickými vlastnostmi (piezoelektrik) je křemen, turmalín, Seignettova³ sůl, BaTiO₃, ZrTiO₃, PbTiO₃.

Vznik mechanické deformace látky po jejím vložení do elektrického pole je pozorován u všech krystalů bez ohledu na to, jsou-li izotropní nebo má-li jejich krystalová mřížka střed souměrnosti. Tento jev, nazývaný *elektrostrikce*, je při stejné hodnotě elektrického pole zřetelně menší než inverzní piezoelektrický jev.

Dielektrika s pyroelektrickými vlastnostmi

Podobně jako mechanickým tlakem lze deformaci krystalové mřížky vyvolat také změnou teploty. Tento jev je známý již od 17. století, kdy bylo pozorováno přitahování částic popela k jednomu konci chladnoucího krystalu turmalínu. Podle řeckého slova *pyr = oheň* byl jev nazýván *pyroelektrický*.

Pyroelektrikum je krystalické dielektrikum se samovolnou (spontánní) vnitřní elektrickou polarizací (polarizací bez přispění např. vnějšího pole); výsledný elektrický dipólový moment je orientovaný do preferovaného směru polární osy souměrnosti (v krystalu musí existovat alespoň jeden směr bez středu souměrnosti).

Při stálé teplotě je povrchový náboj kompenzován nosiči volného náboje z jeho okolí (z vnitřku tělesa a ze vzduchu).

Při zahřátí pyroelektrik vzniká na jejich povrchu elektrický náboj. Odpovídající změna elektrického pole bude pozorovatelná tak dlouho, dokud ji volné náboje nevykompenzují; dipólový moment nejenže vzniká, ale i trvá pouze při změně teploty. Podstata tohoto *pyroelektrického jevu* spočívá v teplotní závislosti spontánní polarizace. Všechny pyroelektrické látky jsou zároveň *piezoelektrické*; obrácené tvrzení ale neplatí.

K pyroelektrickému jevu existuje obrácený jev, nazývaný *elektrokolorický*, projevující se změnou teploty pyroelektrika působením vnějšího elektrického pole.

³ Pierre Seignette (1660–1719), francouzský lékárník, který připravil tzv. *larochellskou sůl* (vinan sodnodraselný, Seignettova sůl), tehdy používanou jako laxativum, nyní v potravinářském průmyslu jako jedno z „ěček“ (E 337).

Feroelektrika

Tato dielektrika, dříve nazývaná seignettoelektrika, vykazují (podobně jako pyroelektrika) spontánní polarizaci i při nulovém vnějším elektrickém poli. Na rozdíl od *obyčejných* pyroelektrik existuje u feroelektrik spontánní polarizace v určitém teplotním intervalu. Jeho krajní body jsou Curieho body, při nichž dochází k přechodu mezi paraelektrickým a feroelektrickým stavem. Při měření teplotní závislosti relativní permitivity se v těchto bodech vyskytují ostrá maxima, hodnota ϵ_r vzroste až o několik řádů. Poprvé bylo toto zvláštní chování pozorováno u Seignettovy soli v rozmezí teplot od $-18\text{ }^\circ\text{C}$ do $24\text{ }^\circ\text{C}$. Při teplotách $T > T_C = 24\text{ }^\circ\text{C}$ spontánní polarizace (trvalý dipólový moment) zaniká, látka přejde do paraelektrické fáze.

Feroelektrika mají v elektrickém poli obdobné vlastnosti jako feromagnetika v magnetickém poli. Směr výsledného vektoru polarizace feroelektrik lze měnit přiložením vnějšího pole. Tato schopnost se vysvětluje existencí doménové struktury feroelektrického krystalu. Vložíme-li feroelektrikum (látku s paralelním uspořádáním dipólových momentů uvnitř jednotlivých domén) do vzrůstajícího elektrického pole intenzity \mathbf{E} , začnou se výsledné vektory polarizace domén natáčet do směru \mathbf{E} , až při určité hodnotě budou s \mathbf{E} rovnoběžné, dojde ke stavu nasycení. Závislost celkového vektoru polarizace na intenzitě \mathbf{E} se nazývá hysterezní křivka.

Požadavky na krystalovou symetrii feroelektrik jsou stejné jako pro pyroelektrický jev. Ve feroelektrické fázi se dielektrikum zpravidla vyznačuje piezoelektrickým i pyroelektrickým jevem. Avšak ne všechna piezoelektrika nebo pyroelektrika mají feroelektrické vlastnosti.

Technicky nejdůležitější feroelektrikum je BaTiO_3 , PbTiO_3 , SrTiO_3 .

Feroelektrika mají velkou relativní permitivitu (řádově 10^4 až 10^5). Používají se k výrobě miniaturních kondenzátorů (pro mobilní telefony), kondenzátorů s elektricky řízenou kapacitou apod. V některých krystalech jsou dipólové momenty v doménách uspořádány antiparalelně. Tato tzv. antiferoelektrika, např. NaNbO_3 , PbZrO_3 , nevykazují spontánní polarizaci a nejeví hysterezi.

Dodatek 10.A Lasery

10.A.1 Obsah nejdůležitějších použitých pojmů

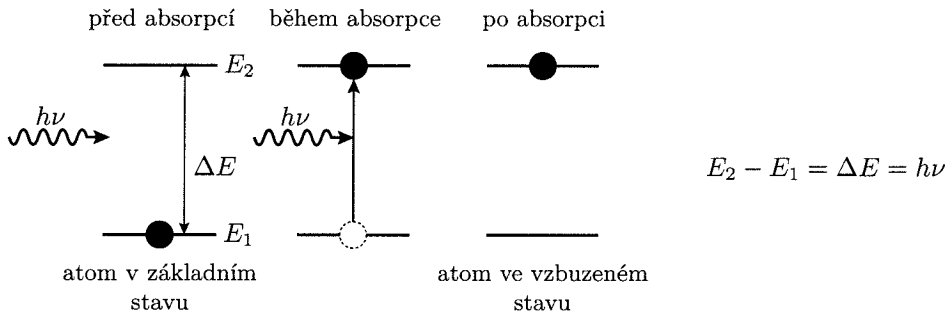
Kvantovou soustavou budeme rozumět systém, jehož chování a interakci s okolím je nutné popisovat zákony kvantové mechaniky. Jsou to objekty atomárních rozměrů, ionty, atomy, molekuly, elektrony atd.

Základní stav kvantové soustavy je stav s nejnižší energií. Není-li soustava vystavena vnějšímu působení, nachází se v základním stavu.

Excitovaný stav kvantové soustavy je stav s energií vyšší než v základním stavu. Energie kvantové soustavy může nabývat různých hodnot z určité množiny povolených stavů. Tato množina tzv. energetických hladin je principiálně diskrétní, avšak v některých případech natolik hustá, že se mluví o kvazispojitém spektru hladin. Excitovaný stav není trvalý, kvantová soustava po čase samovolně přechází do stavu s nižší energií, deexcituje se.

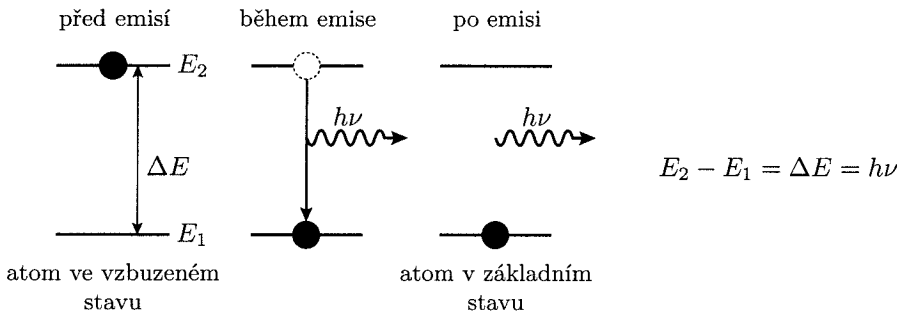
Excitace je děj, při němž kvantová soustava přechází z energeticky nižšího stavu do stavu vyššího. Aby tento jev nastal, musí soustava přijmout energii rovnající se rozdílu energie soustavy před excitací a po ní. Excitace (vzbuzení) lze dosáhnout různými prostředky. Při deexcitaci soustava svou energii uvolňuje.

Absorpce fotonu rozumíme jeho pohlcení při interakci s kvantovou soustavou. Foton zaniká, jeho energie je využita pro excitaci soustavy. Podstatnou vlastností tohoto děje (excitace elektromagnetickým zářením) je to, že energie je kvantovou soustavou pohlcena celá. Jinými slovy: pro kvantovou soustavu v daném stavu musí existovat takový přechod, aby excitační energie byla přesně rovna energii absorbovaného fotonu (obr. 10.8).



Obr. 10.8: Absorpce fotonu

Spontánní emise fotonu je děj opačný absorpci fotonu; nastává v případě, kdy je při deexcitaci uvolněna energie kvantové soustavy formou elektromagnetického záření – fotonu. Podstatou děje je to, že při jednom deexcitačním přechodu je samovolně uvolněn právě jeden foton a jeho energie se beze zbytku rovná rozdílu kvantové soustavy na počátku a na konci děje.



Obr. 10.9: Spontánní emise

Uvažujme pro jednoduchost soustavu se dvěma energetickými hladinami $E_1 < E_2$ (obr. 10.9). Dojde-li při přechodu k vyzáření fotonu o energii $E_2 - E_1 = h\nu$ (h je Planckova konstanta a ν je frekvence záření), mluvíme o *zářivém přechodu* – luminiscenci; látky vykazující luminiscenci se nazývají luminofory.

Vyzářený foton má náhodný jak směr, tak fázi i polarizaci. Pokud se uvolněná energie nezemní na energii zářivou (nenastane samovolná emise fotonu), ale bude absorbována krystalovou mřížkou ve formě tepla, půjde o *nezářivý přechod*.

Luminiscence, fluorescence a fosforescence Pevná tělesa (i kapaliny) vysílají do svého okolí elektromagnetické vlnění, podle teploty buď neviditelné tepelné — infračervené — (relativně nízká teplota), nebo okem viditelné (vysoká teplota). Pokud je ovšem vysílají (emitují), musí je také přijímat (absorbovat, pohlcovat). Když se teplota tělesa vyrovná s okolní teplotou, budou záření vysílané i přijímané navzájem v rovnováze. Rovnovážné záření je popsáno Planckovým vztahem (viz odst. 8.3.1)

Luminiscence je nerovnovážné záření, vysílané tělesem navíc oproti rovnovážnému záření popsanému Planckovým zákonem.

Schopnost luminiscovat není vlastní všem látkám. Neexistuje kritérium, které by dokázalo jednoznačně předpovědět, zda daná látka bude luminiscenci jevit či nikoliv. Obecně však platí, že luminiscují pouze látky, které nevedou příliš dobře elektrický proud, tedy dielektrika a polovodiče. Jelikož vedení elektřiny je důsledkem transportu elektronů, můžeme z toho usoudit, že luminiscence je primárně záležitostí elektronového obalu atomů. Tak např. Cu, Ag, Au, Al neluminiscují, zatímco jejich i velmi jednoduché sloučeniny (Cu_2O , Al_2O_3 , CuCl , AgCl), jež jsou izolátory nebo polovodiči, luminiscenci vykazují

Jestliže je luminiscence definována jako nadbytečné, nerovnovážné záření vzhledem k Planckovu zákonu, pak musí odněkud získávat energii, kterou s sebou ve formě fotonů odnáší. Tato energie se dodává tak zvaným buzením (excitací) luminiscence.

Podle formy energie, která je luminoforu ke vzniku spontánní emise fotonu dodána, rozlišujeme různé druhy luminiscence.

- Fotoluminiscence. Buzení se děje ozářením tělesa světlem, obecně elektromagnetickým zářením. Platí tzv. Stokesův zákon: vlnová délka luminiscence je vždy delší než vlnová délka buzení.
- Elektroluminiscence. Tento typ luminiscence vzniká v důsledku aplikace elektrického napětí a průchodu elektrického proudu látkou – elektrická energie se mění na světelnou. (Nejde ovšem o zahřátí odporového drátu až se rozžhaví do běla, ale o přeměnu ne-termální.) Na elektroluminiscenčním principu pracují tzv. LEDky (Light emitting diode – světlo emitující dioda)
- Chemiluminiscence. Je to nerovnovážné světelné záření, které doprovází některé exotermní chemické reakce; uvolněná energie se neprojeví zahřátím reagující směsi, ale je vyzářena ve formě světla.
- Bioluminiscence. Energie k buzení má původ v exotermních chemických či biologických procesech probíhajících v živé hmotě.
- Katodoluminiscence. Vzniká dopadem svazku elektronů pohybujících se vakuem nebo silně zředěným plynem na luminofor (např. na vnitřní stranu klasické televizní obrazovky).
- Radioluminiscence a rentgenoluminiscence. Buzení se uskutečňuje ozářením látky vysokoenergetickými částicemi (ionizujícím zářením) nebo rentgenovými paprsky.
- Sonoluminiscence. Záření vystupuje z luminoforu, kterým se šíří intenzivní (ultrazvuková) vlna.

- **Mechanoluminiscence.** Budící energie pochází z mechanického působení na pevnou látku. Vzniká-li luminiscence při tření dvou těles, používá se označení triboluminiscence.
- **Krystaloluminiscence.** V tomto případě energie excitace pochází z energie uvolněné při krystalizaci z roztoku.
- **Termoluminiscence.** K vybuzení tohoto typu luminiscence jsou nutné tři kroky: 1) Ochlazení látky na dostatečně nízkou teplotu. 2) Excitace viditelným nebo ultrafialovým zářením. Jsou-li v látce vhodné příměsi nebo defekty, může se v nich část dodané energie zachytit (zamrznout); další část energie vyvolá fotoluminiscenci). 3) Pozvolným zahříváním se nashromážděná (zamrznutá) energie uvolní ve formě světla – termoluminiscenčního záření.

Luminiscence (světélkování) v sobě zahrnuje jak fluorescenci, tak fosfoescenci.

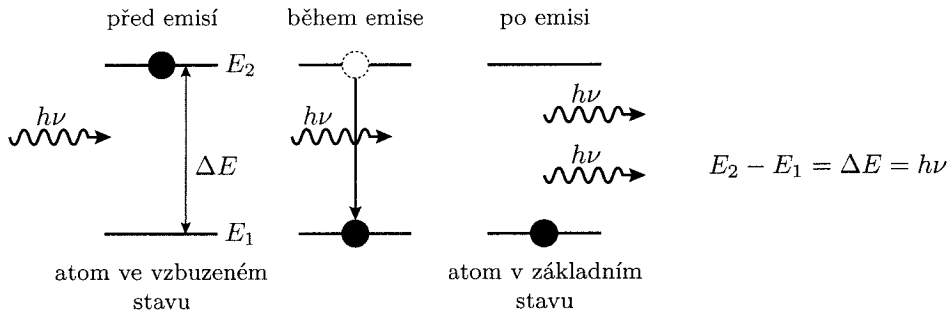
- **Fluorescence** je jev, kdy jisté látky absorbují světlo úzké spektrální oblasti (např. modré světlo) a okamžitě (řádově za dobu 10^{-9} až 10^{-6} s po ukončení ozařování) emitují světlo v jiné spektrální oblasti (např. žluté světlo).
- **Fosforescence** je jev, kdy se pozoruje několik sekund, ale také i několik hodin trvající luminiscence určité látky po jejím předchozím intenzivním ozařování.

Stimulovanou (indukovanou) emisí rozumíme fyzikální děj, při němž foton o energii $h\nu = E_2 - E_1$ dopadající na atom ve vzbuzeném stavu E_2 stimuluje přechod excitovaného elektronu do základního stavu E_1 za současného vyzáření dalšího (stimulovaného) fotonu, který má stejnou vlnovou délku (energií $h\nu$), polarizaci i směr pohybu jako foton stimulující (obr. 10.10). Výsledkem jsou dva fotony stejných vlastností. Takové dva synchronně se pohybující fotony mohou stimulovat jiné dva excitované elektrony k vytvoření dalších dvou identických fotonů, takže v daném směru vzrůstá počet fotonů lavinovitě.

Za normálních okolností se intenzita světla při průchodu látkou snižuje, protože počet atomů v základním stavu je mnohem vyšší než počet atomů v excitovaném stavu (tzv. rovnovážná populace) a dopadající fotony jsou při interakci s atomy látky absorbovány.

Stav, kdy počet elektronů na některé vyšší energetické hladině (E_2) převažuje nad počtem elektronů na nižší hladině (E_1), a je tedy nerovnovážený, označujeme *inverzní populace* (*populace inverze*, *inverze populace*). Lze jí dosáhnout tzv. čerpáním (excitací elektronů na vyšší energetické hladiny). Takový stav látky obohacené energií nazýváme aktivním prostředím. Pokud je na vyšší energetické hladině více elektronů než na základní, stačí pouze malý impuls, např. dopad fotonu, aby elektrony *spadly* zpátky na základní energetickou hladinu při současném vyzáření fotonu; ten může být impulsem pro další stejný proces atd. Výsledkem stimulované emise je zesílení světla. Všechny fotony mají stejnou energii (vlnovou délku) danou rozdílem energií hladin, mezi nimiž k přechodu elektronu došlo.

Laser = **L**ight **A**mplification by **S**timulated **E**mission of **R**adiation (Zesilování světla stimulovanou emisí záření)



Obr. 10.10: Stimulovaná emise

Maser = Microwave Amplification by Stimulated Emission of Radiation.

Fyzikální princip obou těchto zdrojů elektromagnetického záření je stejný, liší se pouze frekvenční oblastí vystupujícího záření (a samozřejmě i technologickými detaily). Maser zesiluje mikrovlny, laser světlo.

Buzení (čerpání) laseru je způsob vytváření a udržování termodynamicky nerovnovážného stavu aktivního prostředí laseru, aby prostředí zesilovalo záření procesem stimulované emise. Je to způsob, jakým se do aktivního prostředí dodává excitační energie.

Aktivní prostředí laseru je systém kvantových soustav schopných účinkem přívodu excitační (budící) energie přejít do excitovaného stavu a setrvat v něm dostatečně dlouhou dobu. Aktivním prostředím laseru mohou být samostatné atomy, ionty či molekuly a jejich směsi (plyn, plazma), periodicky uspořádané skupiny atomů (polovodiče a krystalické izolanty), nebo náhodně uspořádané skupiny atomů či molekul (kapaliny a pevné amorfnní látky – skla).

* * *

V normálním stavu je počet vzbuzených atomů dán Boltzmannovým rozdělením

$$N = N_0 e^{-\frac{E}{kT}},$$

kde N je počet atomů ve vzbuzeném stavu s energií E , N_0 počet atomů v základním stavu, k ... Boltzmannova konstanta, T ... teplota prostředí. Jelikož počet atomů N je malý, bude pravděpodobnost, že foton (elektromagnetická vlna), šířící se prostředím, vyvolá stimulovanou emisi záření, nízká; energie vlny se spotřebuje na vzbuzení atomů. Intenzita I_l klesá exponenciálně podle zákona

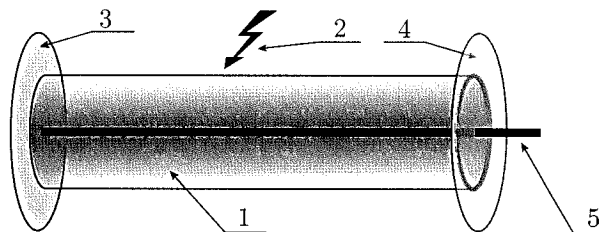
$$I_l = I_0 e^{-a_1 l};$$

I_0 je počáteční intenzita záření, I_l ... intenzita ve vzdálenosti l od počátku, a_1 ... součinitel absorpce aktivního prostředí.

V případě, že vzbuzených atomů N bude více než atomů N_0 v základním stavu (vznikla inverzní populace), převládne proces stimulované emise nad absorpcí a intenzita záření exponenciálně poroste:

$$I_l = I_0 e^{a_2 l};$$

a_2 je součinitel kvantového zesílení.



Obr. 10.11: Hlavní části laseru: aktivní prostředí (1), zdroj budící energie (2), rezonátor tvořený odrazným (3) a polopropustným (4) zrcadlem, laserový paprsek (5)

Laserový rezonátor (obr. 10.11) je soustava minimálně dvou zrcadel sloužících k mnohačetným odrazům fotonů generovaných stimulovanou emisí a tím k lavinovité generaci dalších fotonů. Při překročení prahové výkonové hustoty polopropustného zrcadla dojde k výstupu fotonů z rezonátoru. Paprsek světla generovaný laserem je monochromatický – tvořený fotony stejné energie, polarizovaný a koherentní.

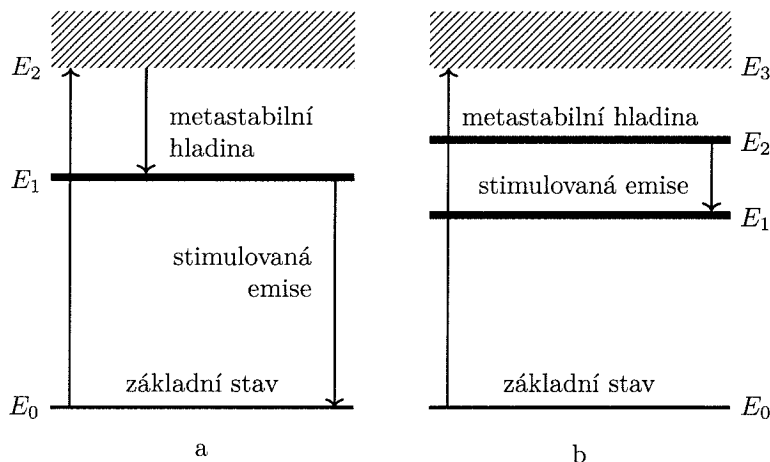
10.A.2 Princip laseru

Zdroj budící energie zabezpečuje, aby aktivní prostředí obsahovalo dostatek kvantových soustav v excitovaném stavu. Když některá kvantová soustava aktivního prostředí přejde *náhodně spontánní emisí* na nižší hladinu, bude uvolněné kvantum stimulovat i další kvantové soustavy k přechodu na nižší energetickou hladinu doprovázenému emisí fotonů. Část fotonů se ovšem může kvantovými soustavami opět absorbovat. Pokud však bude v aktivním prostředí více kvantových soustav v excitovaném stavu (inverze populace hladin), optické záření se řetězovou reakcí zesílí. Spontánní emise bude vzhledem k emisi stimulované zanedbatelná a generované záření nabude jednotné povahy, tj. bude koherentní (fázový rozdíl vln je konstantní) a monochromatické (zabírá velmi úzký interval vlnových délek). K zajištění směrovosti laserového záření je aktivní prostředí formováno do tvaru dlouhého válce umístěného uvnitř optického rezonátoru; záření se tedy v prostoru nešíří všemi směry, ale v úzkém, přesně směřovaném svazku. Fokusační záření na malou plošku lze dosáhnout extrémně vysokých hustot výkonu (cca 10^{14} W/cm²). Po dostatečném zesílení je laserový paprsek z rezonátoru vyveden.

Porovnáme-li laserový paprsek, vyvolaný stimulovanou emisí, se světélkováním luminoforu, vyvolaném spontánní emisí, zjistíme, že laserový záblesk je podstatně kratší, trvá jen 10^{-12} s až 10^{-9} s.

Protože atomy v excitovaném stavu nevydrží dlouho, používají se vícehladinové lasery s tzv. metastabilními stavy; na nich atom *čeká* na srážku s fotonem. Atomů *čekajících* na stimulující fotony přibývá, až se nakonec vytvoří populační inverze. Přechod z excitovaného stavu do stavu metastabilního je nezářivý. U tříhladinového laseru stimulovaná emise fotonu odpovídá přechodu atomu z metastabilního stavu E_1 do základního E_0 . (obr. 10.12a)

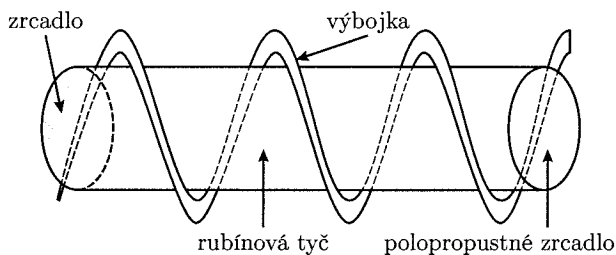
Protože vnější hladina E_2 je rozšířená v energetický pás, může být pro čerpání užito nemonochromatické záření; atom přejde ze základního energetického stavu E_0 do vzbuzeného stavu s energií blízkou E_2 . V něm ale setrvá pouze cca 10^{-8} s a pak přejde nezářivým přechodem do metastabilního stavu E_1 , kde zůstane dostatečně dlouho (10^{-3} s), aby atomů ve vyšším stavu (s energií E_1) bylo více než v základním stavu E_0 (populace inverze).



Obr. 10.12: Schéma tříhladinového (a) a čtyřhladinového (b) laseru

Poznamenejme, že vytvořit inverzní populaci čerpáním z hladiny E_0 přímo na hladinu E_1 není možné; pokud totiž absorpce (excitace) i stimulovaná emise probíhají mezi dvěma hladinami, je rychlost obou procesů stejná. Buzení v takovém případě populaci obou hladin jen vyrovnává, inverze populace se však nevytvoří.

Typickým příkladem tříhladinového laseru je rubínový laser (krystal syntetického rubínu) – korund legovaný asi 0,05 % iontů Cr^{3+} , které jsou zdrojem laserového záření (obr. 10.13).



Obr. 10.13: Schéma rubínového laseru

Buzení zajišťuje výbojka, podobná jako se používá u fotografických blesků. Protějšší konce rubínové tyčinky jsou zbrušeny přesně rovnoběžně a kolmo na osu tyčinky, jeden je postříbřen a tvoří dokonalé zrcadlo (odrazivost až 99,9 %), druhé zrcadlo je částečně propustné. Díky tomu zůstanou po určité době v tyčince jen fotony šířící se ve směru osy, ostatní uniknou bez užitku ven. Rubínový laser generuje záření vlnové délky 694 nm (tmavě červená).

U čtyřhladinového laseru (obr. 10.12b) odpovídá stimulované emisi přechod z metastabilního stavu E_2 do stavu E_1 . Další dva přechody (E_3 to E_2 , E_1 to E_0) jsou nezářivé, uvolněná energie je předána kmitům krystalové mřížky aktivního prostředí laseru. Výhodou čtyřhladinových laserů oproti tříhladinovým je jejich větší účinnost.

10.A.3 Klasifikace laserů

- *Podle povahy a vodivosti aktivního prostředí:* pevnolátkové (izolanty, polovodiče; u polovodičů jde o přechody elektronů mezi vodivostním a valenčním pásem), kapalinové, plynové, lasery využívající svazky nabitých částic, plazmatické aj.
- *Podle způsobu excitace aktivního prostředí na lasery buzené:* opticky (výbojkou, jiným laserem, slunečním světlem), elektrickým polem, chemicky (chemickou reakcí), termodynamicky (zahřátím a ochlazením plynu), dalšími metodami (vysoce energetickým elektronovým svazkem, expanzí horkého plynu, radioaktivním zářením).
- *Podle počtu energetických hladin:* dvou, tří a vícehladinové.
- *Podle režimu práce:* pulzní nebo kontinuální.
- *Podle vyzářované vlnové délky:* submilimetrové, infračervené, lasery v oblasti viditelného světla, ultrafialové, rentgenové.
- *Podle oblasti využití:* výzkumné, měřicí, lékařské, technologické, energetické, vojenské.

10.A.4 Hlavní vlastnosti laserového záření

- Protože jde o elektromagnetické záření, nedochází při jeho působení na objekty k mechanickému kontaktu.
- Šíří se přímočaře rychlostí světla s minimální rozbíhavostí. Může přenášet informace na obrovské vzdálenosti, nachází uplatnění při konstrukci dálkoměrů, nivelačních přístrojů, zabezpečovacích systémů apod.
- Je koherentní. Toho se využívá např. při tvorbě hologramů nebo k soustředění (pomocí vhodné optiky) do nepatrného svazku o průměru pouhých setin milimetru.
- Může přenášet značné množství energie, která se při interakci s prostředím mění na teplo (řezání, vrtání, sváření, povrchové kalení širokého spektra materiálů).
- Je monochromatické a lze ho získat v širokém spektru vlnových délek.
- Může být generováno jako velmi krátké a přitom velmi energetické světelné impulzy, které lze použít pro studium extrémně rychlých dějů a k přesnému měření času a vzdáleností.

10.A.5 Od Einsteinovy předpovědi stimulované emise k Nobelově ceně za zásadní výzkum v oblasti kvantové elektroniky

1917 ... Albert Einstein (1879–1955) předpověděl jev stimulované emise záření.

1928 ... Němečtí fyzikové Rudolph W. Landenburg (1882–1952) a Hans Kopfermann (1895–1963) existenci stimulované emise svým pozorováním potvrdili.

1938 ... Sovětský fyzik Valentin A. Fabrikant (1907–1991) navrhl způsob využití stimulované emise k zesilování světla.

- 1950 ... Francouzský fyzik německého původu Alfred Kastler (1902–1984) navrhl excitovat aktivní prostředí pomocí světelného záření.
- 1952 ... Sovětští fyzikové Nikolaj Basov (1922–2001) a Alexander Prochorov (1916 až 2002) popsali princip maseru fungujícího na základě stimulované emise.
- 1954 ... Američané Charles H. Townes (*1915) a jeho studenti James P. Gordon a Herbert J. Zeiger zkonstruovali první funkční maser, ve kterém vznikalo mikrovlnné záření molekul čpavku..
- 1958 ... Charles H. Townes a Američan lotyšského původu Arthur L. Schawlow (1921 až 1999) navrhli konstrukci optického kvantového generátoru, N. Basov a A. Prochorov vypracovali jeho teorii, Američan Gordon Gould (1920–2005) při studiu excitovaných atomů thalia dospěl k vlastní koncepci *optického maseru*, pro který navrhl označení LASER. Gould je považován za vynálezce laseru.
- 1960 ... Americký fyzik Theodore H. Mainman (1927–2007) zkonstruoval první funkční pevnolátkový (tříhladinový rubínový) laser.
- 1963 ... Indický fyzik C. Kumar N. Patel (*1938) vynalezl laser, kde byl aktivním prostředím plynný oxid uhličitý (CO₂).
- 1964 ... Ch. Townes, N. Basov a A. Prochorov byli vyznamenáni Nobelovou cenou za fyziku za *zásadní výzkum v oboru kvantové elektroniky, který vedl ke konstrukci oscilátorů a zesilovačů založených na principu maserů a laserů.*

Literatura doporučená k dalšímu studiu

- Beiser, A.: *Úvod do moderní fyziky*. Academia, Praha 1975.
- Dekker, A.: *Fyzika pevných látek*. Academia, Praha 1966.
- Fiala, J. – Mentl, V. – Šutta, P.: *Struktura a vlastnosti materiálů*. Academia, Praha 2003.
- Fiala, J. – Kraus, I.: *Povrchy a rozhraní*. Česká technika, Praha 2009, 2016.
- Frank, H.: *Základy fyziky pevných látek* (skriptum). Ediční středisko ČVUT, Praha 1984.
- Frank, H.: *Fyzika a technika polovodičů*. SNTL, Praha 1990.
- Frank, H. – Fiala, J. – Kraus, I.: *Elektronová struktura a reaktivita povrchů a rozhraní*. Česká technika, Praha 2013.
- Grosse, E. – Weissmantel, Ch.: *Der gestörte Kristall*. Urania-Verlag, Leipzig 1979.
- Halliday, D. – Resnick, R. – Walker, J.: *Fyzika*. VUTIUM & Prometheus, Brno – Praha 2000.
- Kittel Ch.: *Úvod do fyziky pevných látek*. Academia, Praha 1985.
- Kraus, I.: *Struktura a vlastnosti krystalů*. Academia, Praha 1993.
- Kraus, I.: *Úvod do fyziky kovů* (skriptum). Vydavatelství ČVUT, Praha 1993.
- Kraus, I. – Ganev, N.: *Technické aplikace difrakční analýzy*. Vydavatelství ČVUT, Praha 2004.
- Kraus, I. – Frank, H. – Kratochvílová, I.: *Úvod do fyziky pevných látek* (skriptum). Česká technika, Praha 2009.
- Moore, W. J.: *Fyzikální chemie*. SNTL, Praha 1981.
- Raab, M.: *Materiály a člověk*. Encyklopedický dům, Praha 1999.
- Vojtěch, D.: *Materiály a jejich mezní stavy*. Vydavatelství VŠCHT, Praha 2010.
- Vrbová, M.: *Lasery a moderní optika – oborová encyklopedie*. Prometheus, Praha 1994.

Přírodovědci, kteří se zasloužili o rozvoj fyziky pevných látek

1. Pierre Louis Dulong

*12. 2. 1785 Rouen (Francie), †19. 7. 1838 Paříž (Francie),

francouzský lékař, fyzik a chemik

Protože mu ve čtyřech letech zemřeli oba rodiče, postarala se o jeho výchovu teta v Auxerre. Střední školu — Lycée Pierre-Corneille — navštěvoval v Rouen, v roce 1801 složil přijímací zkoušky na pařížskou École polytechnique. Původně chtěl být lodním inženýrem, pro velký zájem uchazečů však musel své plány změnit a nastoupit na dělostřeleckou školu (École d'artillerie). Ani vojenská kariéra se ale nestala jeho osudem. Po dvou letech poznal, že je na povinnosti v armádě fyzicky příliš slabý a začal studovat matematiku, fyziku, chemii a nakonec i medicínu; nějaký čas působil jako lékař v pařížské chudinské čtvrti Saint-Marceau.

Kolem roku 1810 přibyla k jeho zájmům botanika a chemie. Při rozhodování, které z těchto přírodních věd dá přednost, byl ovlivněn vědeckými úspěchy francouzských chemiků C. L. Bertholleta⁴ a L. J. Thénarda⁵. V Bertholletově pařížské laboratoři se zabýval přípravou, výzkumem vlastností a využitím chloridu dusitého⁶, kyseliny dusité, fosforečné a štavelové, katalýzou pomocí kovů (spolu s Thénardem), elastickými vlastnostmi kapalin a plynů, přesným měřením teploty aj. Fyzikové a chemici jméno Dulong spojují především s klasickým modelem tepelné kapacity, který zveřejnil v roce 1819 společně se svým vrstevníkem A. T. Petitem (1791–1820)⁷.

Svědky Dulongovy pedagogické a vědecké kariéry byly čtyři instituce: École normale supérieure (1811–1822), École vétérinaire d'Alfort (1813–1822), Faculté des sciences de Paris (1811–1813, 1818–1838) a École polytechnique (1813–1838).

Za významný příspěvek k přírodovědnému poznání ho svým členem zvolily učené společnosti Société d'Arcueil (1807), Académie des sciences (1823, od roku 1832 byl

⁴ Claude-Louis Berthollet (1748–1822), francouzský chemik a politik, zakladatel moderní chemické terminologie, senátor, oblíbenec císaře Napoleona.

⁵ Louis Jacques Thénard (1777–1857), francouzský chemik a politik, profesor na Collège de France a na École polytechnique.

⁶ Při pokusech s touto nebezpečnou výbušninou přišel v roce 1812 o oko a dva prsty na ruce.

⁷ A. T. Petit, P. L. Dulong: *Recherches sur quelques points importants de la théorie de la chaleur*. Annales de chimie et de physique 10, 393–413 (1819).

stálým tajemníkem), Pruská akademie věd (1827, dopisující člen) a Královská švédská akademie věd (1830, zahraniční člen).

* * *

Dulongův–Petitův zákon je empirické pravidlo, podle něhož má molární tepelná kapacita⁸ při konstantním objemu V pro všechny jednoduché pevné látky stejnou hodnotu $25,94 \text{ J K}^{-1}$.

Uvažujme krystal tvořený atomy kmitajícími kolem svých rovnovážných poloh ve třech nezávislých směrech; pohyb atomu lze tedy chápat jako složení tří harmonických oscilátorů.

Podle ekvipartičního teorému (zákonu rovnoměrného rozdělení energie na stupně volnosti) je průměrná energie (kinetická + potenciální) takového pohybu $3kT$, kde T je termodynamická teplota a k Boltzmannova konstanta. Vnitřní energie E krystalu obsahujícího 1 mol látky bude $E = 3NkT$ (N je Avogadrovo číslo), molární tepelná kapacita libovolné krystalické látky by proto měla být přibližně $c_V = \partial E / \partial T = 3Nk = 24,94 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}$. Ve skutečnosti Dulongův–Petitův zákon při nízkých teplotách selhává, a to zejména pro látky tvořené lehkými atomy (s malým protonovým číslem). Odchytky jsou i u kovů, které podle klasických představ obsahují volné elektrony chovající se jako ideální plyn – každý elektron by měl proto přispívat k celkové tepelné energii kovu hodnotou $3 \cdot \frac{1}{2}kT$. I když je volných elektronů řádově stejně jako atomů (iontů), jejich příspěvek k tepelné kapacitě je cca o řád menší.

Teprve Albert Einstein v roce 1906 jako první pochopil, že klíčem k řešení problému může být kvantová mechanika. Einsteinův model, ve kterém tepelná kapacita pevných látek klesá k nule s klesající teplotou exponenciálně, byl později nahrazen přesnějším modelem Debyeovým.

2. Alexis Thérèse Petit

*2. 10. 1791 Vesoul (Francie), †21. 6. 1820 Paříž (Francie),

francouzský fyzik

Plným právem si zasloužil přízvisko *zázračné dítě*. Nebylo mu ani jedenáct let a už kromě věku splňoval všechny požadavky k přijetí na pařížskou École polytechnique. Než patřičně *zestárnul*, doučoval své spolužáky. Na polytechniku nastoupil v roce 1807, za dva roky⁹ ji absolvoval a hned potom na ní začal působit.¹⁰ Zpočátku (1809–1814) byl



Pierre Louis Dulong (1785–1838)

⁸ Molární tepelná kapacita je množství tepla potřebné ke zvýšení teploty 1 molu látky o 1 K. Při přesnějších měřeních se uvádí, při jaké teplotě byla hodnota kapacity stanovena.

⁹ Ve stejném ročníku s ním byl Jean Victor Poncelet (1788–1867), francouzský matematik, mechanik a geometr, zakladatel moderní projektivní geometrie, teorie dynamiky strojů a aplikované mechaniky.

¹⁰ Od roku 1810 kromě toho vyučoval fyziku na pařížském lyceu (Lycée impérial Bonaparte, v roce 1815 přejmenované na Collège royal de Bourbon).

repetitorem přednášené látky z matematické analýzy, mechaniky a fyziky, po penzionování Jeana Hassenfratze¹¹ (1815) se stal profesorem fyziky, nejmladším v celé historii školy.

V roce 1811 obhájil na Faculté des sciences de Paris disertační práci o kapilárních jevech, dalších několik let spolupracoval se svým vrstevníkem Françoisem Aragem.¹² Koncem roku 1815 prý např. oba odmítli do té doby běžně přijímanou představu o korpuskulární povaze světla a přešli k zastáncům teorie vlnové. Společně se také zabývali lomem světla v plynech, zvláště vlivem teploty na index lomu.

Příznivý ohlas o trvalou platnost získaly i Petitovy práce pojednávající o účinnosti parních strojů, o teorii přenosu tepla, metodice měření teploty a o přesném odečítání vertikálních vzdáleností (s Pierrem Louisem Dulongem zkonstruoval v roce 1816 katetometr). V povědomí fyziků a chemiků je ale především díky empirickému pravidlu (Dulongův–Petitův zákon, 1819), podle něhož „molární tepelná kapacita tuhého tělesa tvořeného jedním druhem atomů je rovna trojnásobku plynové konstanty $R = Nk$, tj. $24,94 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ “.

Alexis Thérèse Petit zemřel v osmadvaceti letech na tuberkulózu; příliš brzy, než aby mohl být zvolen do Francouzské akademie věd (Académie des sciences). Zmiňováno je jen jeho členství v Societé Philomatique (1818), posmrtnou poctou bylo rozhodnutí astronomů v roce 1976 dát jednomu z měsíčních kráterů jméno Petit. Roku 1821 uvolněné místo profesora fyziky na École polytechnique obsadil Petitův kolega P. L. Dulong.

3. August Bravais

*23. 8. 1811 Annonay (Francie), †30. 3. 1863 Le Chesnay (Francie),

francouzský fyzik a krystalograf

Středoškolské vzdělání získal na pařížské katolické Collège Stanislas¹³ (1827), vysokoškolské na École Polytechnique (1829–1931), v letech 1832–1840 se jako námořní důstojník – matematik, fyzik, astronom, zeměměřič, geolog a botanik, zúčastnil výzkumných expedic do Alžírsko, Laponska a na Špicberky. Za své publikace z oboru botaniky byl zvolen členem Societé Philomathique¹⁴ a po obhajobě disertace (1835) o stabilitě lodí jmenován v Lyonu doktorem filozofie. Roku 1841 od francouzského námořnictva odešel a vojenskou kariéru vyměnil za akademickou. Zpočátku (1841–1845) byl profesorem astronomie a matematické fyziky v Lyonu, později (1845–1856) přednášel fyziku na École

¹¹ Jean Henri Hassenfratz (1755–1827), francouzský mineralog, fyzik, chemik a politik, první profesor fyziky na École polytechnique.

¹² François Jean Dominique Arago (1786–1853), francouzský matematik, fyzik, astronom a politik, autor pojednání z astronomie, optiky, elektromagnetismu, meteorologie (např. prvního seriózního traktátu o kulovém blesku), fyzického zeměpisu a biografii významných astronomů, fyziků a geometrů. Arago se v roce 1811 oženil s Lucií Carrier-Besombesovou (1788–1820). O čtyři roky později (1815) si Aléxis Petit vzal za manželku Luciinu sestru (1792–1817). Tím se Arago a Petit stali švagry.

¹³ Collège Stanislas (zal. 1804) má od roku 1822 jméno po polském králi Stanislavu Leščinském, pradědečkovi francouzského krále Ludvíka XVIII. (1755–1824).

¹⁴ Societé Philomathique de Paris (zal. 1788) je multidisciplinární sdružení *milovníků vědy*. Řádnými členy této společnosti byli např. Antoine Laurent Lavoisier, Pierre Laplace, Joseph Louis Gay-Lussac, André Marie Ampère, Augustin Louis Cauchy, Augustin Jean Fresnel, Louis Pasteur, Henri Becquerel, Louis de Broglie, čestnými členy Paul Dirac, Werner Heisenberg, Max Planck aj. Bravais se stal členem v roce 1835.

Polytechnique. Dva roky po svém zvolení do Académie des sciences (1854) musel všechny své odborné aktivity ze zdravotních důvodů ukončit. Zemřel předčasně ve věku 52 let.

Spektrum jeho přírodovědných zájmů, získaných výsledků i uveřejněných prací je úctyhodné. Zabýval se teoretickou krystalografií, teorií chyb¹⁵, meteorologií¹⁶, hydrografií (zpracoval vodopis alžírského pobřeží), zemským magnetismem (příčinou polární záře), prováděl různá fyzikální měření¹⁷, má zásluhy o vývoj botanické geografie a další.

* * *

V povědomí fyziků a chemiků je August Bravais zapsán především pojmem *Bravaisova mřížka* – uspořádáním nekonečného počtu bodů, z nichž každý má stejné a stejně orientované okolí. Budeme-li uvažovat trojrozměrný prostor, pak tomuto požadavku vyhovuje 14 mřížek. V každé z nich lze zvolit elementární buňku, která musí splňovat *Bravaisova* kritéria: souměrnost buňky je stejná jako souměrnost mřížky; základní buňka má mít nejvyšší možný počet pravých úhlů nebo stejných úhlů a nejvyšší možný počet stejných hran; objem buňky má být co nejmenší.

Pojednání o systému bodů pravidelně rozložených na rovině nebo v prostoru (*Mémoire sur les systèmes formés par des points distribués régulièrement sur un plan ou dans l'espace*) August Bravais publikoval roku 1850 v *Journal de l'Ecole Polytechnique*.

4. Rudolf Julius Emanuel Clausius

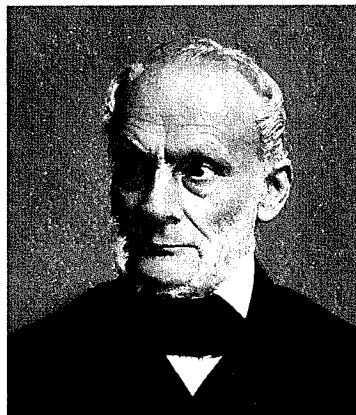
*2. 1. 1822 Koszalin (Polsko),

†24. 8. 1888 Bonn (Německo),

německý fyzik a matematik

Byl šestým synem z osmnácti dětí kozzalinského protestantského pastora a německého školního inspektora. Do gymnázia chodil ve Štětíně, ke studiu matematiky a fyziky si vybral berlínskou univerzitu (1840), doktorskou práci, věnovanou optickým jevům v zemské atmosféře, předložil v Halle (1847). Kromě let 1847–1850, kdy byl gymnaziálním profesorem, působil celý život na vysokých školách; zpočátku v Berlíně (profesor fyziky na Královské dělostřelecké a inženýrské škole a soukromý docent na univerzitě), od roku 1855 v Curychu (profesor Eidgenössische Technische Hochschule), další léta

(1867–1869) ve Würzburgu a nakonec v Bonnu. Mezi mnoha poctami, kterých se mu dostalo, je např. členství v londýnské Královské společnosti (Royal Society of London, 1868), Copleyova medaile (1879) a čestný doktorát würzburšské univerzity (1882).



Rudolf Julius Emanuel Clausius
(1822–1888)

¹⁵ Roku 1846 uveřejnil práci *Analyse mathématique sur les probabilités des erreurs de situation d'un point*.

¹⁶ Byl spoluzakladatelem Société météorologique de France (1852).

¹⁷ Při výstupu na Mont Blanc provedl přesná měření závislosti bodu varu vody na nadmořské výšce.

Je považován za zakladatele *termodynamiky*, která se vyvíjela jako nauka o podmínkách vzájemných přeměn tepelné a mechanické energie¹⁸ a jejímž základem jsou tři principy, tzv. termodynamické věty.

Obsahem *první* věty je zákon zachování energie, *druhá* věta určuje směr předávání tepelné energie, *třetí* věta popisuje chování látek v blízkosti teploty absolutní nuly.

První dvě věty jsou známé i ve znění s pojmy *vnitřní energie* a *entropie*. 1. Teplo dodané do systému se spotřebuje na zvýšení jeho *vnitřní energie* a práci, kterou systém vykoná. 2. *Entropie* vesmíru vzrůstá k maximu. Clausius vyjádřil oba zákony jednou větou: Energie vesmíru zůstává konstantní, ale entropie se snaží dosáhnout maxima.

Připomenout je třeba i další Clausiovy zásluhy o fyziku, např.:

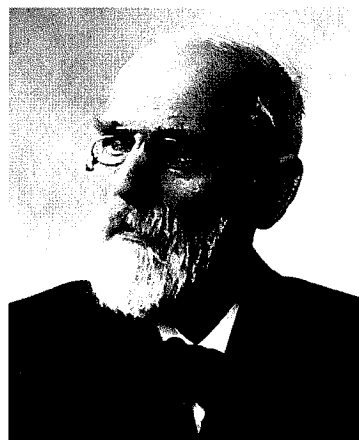
- Aplikoval statistické metody na soustavy s velkým počtem částic; tím se zasloužil o rozvoj kinetické teorie plynů a kinetické teorie tepla.
- Zavedl pojem ideálního plynu a z kinetických představ odvodil jeho stavovou rovnici.
- Nezávisle na Clapeyronovi získal (1851) vztah pro závislost tlaku na teplotě při koexistenci fází v jednosložkové dvoufázové soustavě *kapalina–plyn* a *tuhá fáze–plyn* (tzv. Clausiova–Clapeyronova rovnice).
- Teoreticky zdůvodnil Jouleův zákon.
- Vypracoval termodynamickou teorii termoelektřiny.
- Zavedl představu elektrolytické disociace molekul.

5. Johannes Diderik van der Waals

*21. 11. 1837 Leiden (Nizozemsko),
†8. 3. 1923 Amsterdam (Nizozemsko)

nizozemský fyzik

Nizozemský tesař Jakob van der Waals a jeho žena Elisabetha vychovali z Johanneese Diderika hluboce věřícího, zásadového, pracovitého a cílevědomého člověka, prostředky na synovo středoškolské vzdělání ale v rodině s deseti dětmi chyběly. Zdálo se, že tím je o jeho budoucnosti rozhodnuto. Maturitní vysvědčení bylo totiž nutnou podmínkou k přijetí na univerzitu. Těžko soudit, jestli měl Johannes Diderik už od dětství jasné představy, kam má na životní cestě dojít, jisté však je, že pro své vědomosti i pedagogický talent mohl v patnácti letech být tzv. *žakovským učitelem*. A když později (1862) složil předepsané kvalifikační zkoušky, směl žáky základní školy v Leidenu učit samostatně. O dva roky později (1864) získal na filozofické fakultě leidenské univerzity,



Johannes Diderik van der Waals
(1837–1923)

¹⁸ Jeho nejslavnější práce *Über die bewegende Kraft der Wärme (O hybné síle tepla)*, pojednávající o mechanické teorii tepla, byla publikována v roce 1850.

kteřou navštěvoval (1862–1865) jako mimořádný posluchač, aprobaci k vyučování středoškolské matematiky a fyziky. Tyto předměty pak přednášel od září 1865 v Deventeru, po roce 1866 v Haagu.

Na jeho další kariéru měl rozhodující vliv nový zákon, podle něhož mohli přírodní vědy na univerzitě studovat i uchazeči bez ukončeného klasického středoškolského vzdělání. Jinak by Waals zůstal oblíbeným středoškolským profesorem, mezi laureáty Nobelovy ceny bychom však jeho jméno dnes marně hledali.

Od konce roku 1870, krátce potom, kdy změna legislativy začala platit, se Waals stal na Rijksuniversiteit Leiden řádným posluchačem. Nebyla to jen šťastná shoda okolností, ale především obdivuhodná invence a široké i hluboké znalosti, díky nimž mohl v červnu 1873 předložit doktorskou disertaci *O spojitosti plynného a kapalného stavu (Over de continueit van den gas- en vloeistofoestand)*. Práce vzbudila velkou pozornost van der Walsových nizozemských kolegů, a po překladu do němčiny, angličtiny a francouzštiny ji ocenili i fyzikové v zahraničí. Slavný anglický matematik a teoretický fyzik James Clerk Maxwell (1831–1879) prohlásil, že Waals se zařadil doslova přes noc mezi nejvýznamnější osobnosti přírodních věd.

Téměř všechny vědecké úspěchy, kterých dosáhl, souvisí buď přímo, nebo nepřímo s modelem reálných plynů.

Podle van der Waalsových představ objem molekul není zanedbatelný a molekuly na sebe nepůsobí jen při vzájemných srážkách¹⁹. Zavedením těchto dvou předpokladů do stavové rovnice ideálního plynu dospěl k závislosti mezi teplotou, tlakem a objemem, která platí pro určitou látku ve stavu plynném i kapalném; tyto stavy nejenže přecházejí spojitě jeden do druhého, ale mají stejnou podstatu. Rozdílné vlastnosti plynů a kapalin jsou způsobeny různou vzdáleností molekul a z toho vyplývajícího odlišného uplatnění mezimolekulových sil. Odvozená univerzální rovnice (1873) je známá pod názvem *van der Waalsova*. Z jejího řešení van der Waals později (1880) dospěl k závěru, že pokud má plyn vyšší teplotu, než je tzv. *kritická*, není jeho zkapalnění (zmenšení objemu) ani při sebevětším tlaku možné.

K prvním domácím vyznamenáním doktora filozofie Johannese Diderika van der Waalse patřilo přijetí do Královské nizozemské akademie věd a umění (1875) a v prosinci 1877 jmenování profesorem fyziky nové amsterdamské univerzity. Mezi mnoha poctami, které mu za přínos pro přírodní vědy byly uděleny v cizině, jsou např. čestný doktorát z Cambridge a řádné nebo zahraniční členství v prestižních učených společnostech. V roce 1910 převzal vyznamenání nejcennější, Nobelovu cenu za fyziku *za práce o stavové rovnici plynů a kapalin*.

O van der Waalově soukromí známe jen suchá fakta. Týden potom, kdy byl potvrzen jako profesor v Deventeru (21. září 1865), uzavřel sňatek s osmnáctiletou dcerou truhláře a kloboučnice Annou Magdalenou Smitovou. Ta bohužel v prosinci 1881 podlehla tuberkulóze, takže o výchovu tří dcer a syna musel pečovat sám; znovu se už neoženil. Dcery Jacqueline Elisabeth a Johanna Diderica se staly učitelkami, jedna dějepisu, druhá angličtiny, syn Johannes Diderik van der Waals Jr. vystudoval fyziku a jako profesor ji přednášel na univerzitách v Groningenu (1903–1908) a v Amsterdamu.

¹⁹ Ideální plyn je dokonale stlačitelný, neboť jeho částice můžeme považovat za hmotné body. Reálné částice plynu však zaujímají určitý objem.

U ideálního plynu se předpokládá vzájemné působení částic jen v okamžiku jejich srážek. Ve skutečnosti však na sebe působí molekulárními silami projevujícími se až do určité vzdálenosti mezi sebou jako přitažlivé (*kohezní* nebo *van der Waalsovy*). Tyto síly vytvářejí vnitřní kohezní tlak.

6. Josiah Willard Gibbs

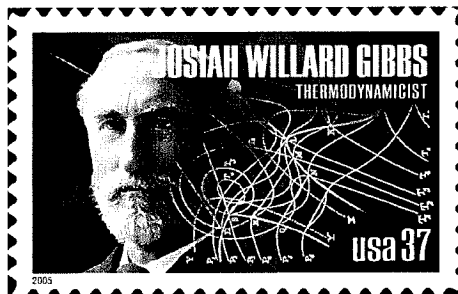
*11. 2. 1839 New Haven (Connecticut, USA), †28. 4. 1903 tamtéž,

americký matematik, fyzik a chemik

Vyrůstal v intelektuální a materiálně dobře zajištěné rodině univerzitního profesora biblických jazyků Josiaha Willarda Gibbse. Jeho předkové patřili k anglickým přistěhovalcům, kteří v polovině sedmáctého století opustili Anglii a usadili se v Bostonu.

Kromě let 1866 až 1869, kdy byl na zkoušené v Paříži, Heidelbergu a Berlíně²⁰, má ve svém životopise jenom New Haven v americkém státě Connecticut. Tam se narodil, na Yaleově univerzitě vystudoval, získal doktorát²¹ a od roku 1863 až do své smrti přednášel. Zpočátku (1863 až 1866) učil jako tutor latinu a přírodní filozofii, později (1871) byl jmenován profesorem (do roku 1880 neplaceným!) matematické fyziky.

Zůstal svobodný, žil u svých dvou starších sester a švagra – knihovníka univerzitní knihovny a redaktora časopisu *Transactions of the Connecticut Academy of Arts and Sciences*. Byl společensky zdrženlivý, nikdy neusiloval o členství ve vědeckých institucích ani o kontakty mimo akademické kruhy. Mnoho kolegů ho osobně vůbec neznalo. Ve škole se nezdržoval, jakmile splnil povinnosti, odcházel do své domácí pracovny. A protože bydlel blízko univerzity, měl málo příležitostí se cestou s někým potkat.



Josiah Willard Gibbs (1839–1903)

Gibbsův přínos exaktním vědám

- Svou první publikaci *Graphical methods in the thermodynamics of fluids* (1873) věnoval geometrické reprezentaci termodynamických veličin.
- V letech 1876 až 1878 uveřejnil v *Transactions of the Connecticut Academy of Arts and Sciences* soubor pojednání se společným názvem *On the equilibrium of heterogeneous substances*.²² Těmito články, které obsahují např. fázové pravidlo (Gibbsův zákon fází) a pojem volná energie (Gibbsova volná energie), se stal zakladatelem chemické termodynamiky.
- Navrhl modelový systém fázového rozhraní, tvořený dvěma objemovými fázemi oddělenými infinitezimálně tenkou rovinou. Hodnoty vlastností ve fázích jsou až k dělicí rovině konstantní, volba dělicí roviny uvnitř nehomogenní oblasti je libovolná. Model vyhovuje zejména pro zakřivená rozhraní.

²⁰ V Paříži chodil na přednášky matematika Josepha Liouvilla (1809–1882), v Berlíně studoval u Augusta Kundta (1839–1894) a Karla Weierstrasse (1815–1897), v Heidelbergu u Gustava Kirchhoffa (1824 až 1887), Roberta Bunsena (1811–1899) a Hermanna Helmholtze (1821–1894).

²¹ Byl první, kdo v USA obhájil (1863) doktorát filozofie z oboru technických věd. Předmětem jeho disertace byl tvar zubů převodových kol. O Gibbsově technickém nadání svědčí i patentová přihláška na zdokonalenou brzdu pro železniční vagóny, kterou podal v roce 1866.

²² Protože sazba Gibbsových článků byla vzhledem k délce textu a množství matematických vztahů velice drahá, museli na ni formou subskripce přispět profesori Yaleovy univerzity i místní obchodníci a podnikatelé.

- Ukázal, že jedním z nejdůležitějších faktorů, které rozhodují o stabilitě pěn, je závislost povrchového napětí roztoku na koncentraci povrchově aktivní látky (látky snižující povrchové napětí); stálost pěny bude největší při složení, kdy je koncentrační gradient povrchového napětí (změna povrchového napětí s koncentrací) maximální.
- Bývá nazýván *otcem vektorové analýzy*. Roku 1881 napsal pro své posluchače učební pomůcku *Elements of vector analysis*; knižní podobu však toto dílo získalo až o dvacet let později.
V roce 1880 pomocí vektorové analýzy určil ze třech pozorování oběžnou dráhu periodické komety objevené americkým astronomem Lewisem A. Swiftem (1820 až 1913).
- Je autorem přepisu Maxwellových rovnic²³ do vektorového tvaru.
- V letech 1882 až 1889 uveřejnil sérii pěti článků o fyzikální optice a elektromagnetické teorii světla.
- Podrobně popsal jev zmíněný už dříve (1848) britským matematikem Henrym Wilbrahamem (1825–1883) projevující se lokálními oscilacemi při aproximaci nespojitých funkcí spojitými funkcemi.
- Odvodil jeden ze základních zákonů statistické fyziky (Gibbsovo rozdělení, 1901), podle něhož lze vypočítat střední hodnotu libovolné veličiny, která závisí na stavu systému. Gibbsova monografie *Elementary principles in statistical mechanics* z roku 1902 je nazývána *biblí statistické fyziky*.

Ve Spojených státech se Gibbsovy práce dočkaly uznání až řadu let po svém uveřejnění. Pro chemiky v nich bylo mnoho matematiky, matematikům se zase zdály příliš fyzikální nebo chemické, technici měli zájem jen o vědecké poznatky rychle využitelné v praxi. Gibbsovy náročné teoretické úvahy nezaujaly dokonce ani Americkou fyzikální společnost natolik, aby mu nabídla své členství.

Do povědomí evropských chemiků, matematiků a fyziků vstoupil Gibbs teprve koncem 19. století, kdy jeho články, uveřejňované v málo rozšířeném časopise *Transactions of the Connecticut Academy of Arts and Sciences*, vyšly v překladu do němčiny (1892) a francouzštiny (1899).

Podle Alberta Einsteina byl Gibbs jedním z neoriginálnějších myslitelů – vědců, kterého Spojené státy daly lidstvu. Gibbsovi američtí kolegové si to však uvědomili jen jednou, v roce 1880, kdy mu udělili Rumfordovu cenu. Evropa byla všímavější: Královská společnost v Londýně ho v roce 1901 *za příspěvek k matematické fyzice* vyznamenala prestižní Copleyovou medailí.

²³ James Clerk Maxwell (1831–1879) své rovnice makroskopické elektrodynamiky poprvé prezentoval koncem roku 1864 v článku *A dynamical theory of the electromagnetic field* (*Dynamická teorie elektromagnetického pole*) v podstatě po složkách v kartézských souřadnicích. Vektorový zápis těchto rovnic pomocí operátorů divergence a rotace, který nezávisle na sobě zavedli Josiah Willard Gibbs a britský matematik a fyzik Oliver Heaviside (1850–1925), pochází až z přelomu 19. a 20. století.

7. Ludwig Eduard Boltzmann

*20. 2. 1844 Vídeň (Rakousko),
†5. 9. 1906 Duino (Itálie),

rakouský fyzik

Byl nejstarší ze třech dětí daňového úředníka Ludwiga Geoga Boltzmann (1802–1859) a Marie Kathariny (1810–1885), dcery salcburského obchodníka s kořením Johanna Christiana Pauernfeinda.²⁴ Tři roky po Ludwigově narození začal být jeho otec služebně povyšován, zároveň však i překládán. Poprvé z Vídně do Salcburku, potom do Welsu v Horních Rakousích a nakonec do Lince. Rodina se vždy stěhovala s ním.

Do řádné školy chodili Ludwig s bratrem Albertem teprve v Linci. Předtím o jejich vzdělání pečovala matka, před vstupem na gymnázium je rok připravoval soukromý učitel. V archivu osmiletého Akademického gymnázia jsou oba vedeni od školního roku 1855–1856. I když matka v roce 1859 ovdověla, postarala se, aby oba synové nemuseli po manželově smrti studium přerušit. V červenci 1863 ale odmaturoval jen Ludwig, mladší Albert několik měsíců předtím (14. února) zemřel.

Když se Ludwig Boltzmann rozhodl jít od podzimu 1863 studovat do Vídně matematiku a fyziku, odešly s ním do metropole i matka se sestrou. Na filozofické fakultě byli jeho učitelé jak známé osobnosti, fyzikové Jozef Maxmilián Petzval (1807–1891) a Andreas von Ettingshausen (1796–1878) nebo chemik Josef Loschmidt (1821–1895), tak mladý slovinský matematik a fyzik Josef Stefan (1835–1893). Ve dvanácti letech (1866) Ludwig studium na vídeňské univerzitě ukončil a obhájil doktorát, další rok (1867) splnil podmínky habilitace z matematické fyziky, složil zkoušky opravňující vyučovat matematiku i fyziku na středních školách a stal se Stefanovým asistentem.

Možná si už v té době začal uvědomovat, že mu krátkozrakost bude při experimentální práci vadit. Naštěstí byl stejně nadaný i pro teorii a pedagogickou činnost. První příležitost, aby o tom přesvědčil, dostal po přímlově Josefa Stefana na univerzitě v Grazu. Ani tentokrát matka nespustila syna z očí a na podzim 1869 spolu s ním rovněž odcestovala do Štýrska.

Hlavní povinnost, přednášet jako mimořádný profesor základní kurs fyziky, plnil v Grazu jen několik měsíců. Jeho hlavním zájmem byla tehdy příprava cesty na univerzity v Heidelbergu a Berlíně, kde se chtěl setkat s profesory Robertem Bunsenem (1811–1899), Gustavem Kirchhoffem (1824–1887) a Hermannem Helmholtzem (1821 až 1894). Svého cíle sice dosáhl, musel ale cestovat dvakrát. Poprvé, v létě 1870, stihl jen Heidelberg. Když přijel do Berlína, vypukla německo-francouzská válka, takže se raději vrátil domů. Stáž v Helmholtzově ústavu uskutečnil teprve o rok později.

V červnu 1873 Boltzmann výuku v Hradci ukončil a od podzimu zahájil ve Vídni přednášky z matematiky. Profesorský plat bral sice na vídeňské univerzitě, Grazu ale zůstal i nadále věrný. Důvody pro to měl alespoň tři: spolupráce s katedrou fyziky, na níž



Ludwig Boltzmann (1844–1906)

²⁴ Oba sourozenci zemřeli předčasně. Bratr Albert (1846–1863) na tuberkulózu, stejnou nemoc jako otec, sestra Hedwiga (1848–1890) podlehla těžké duševní chorobě.

v letech 1869 až 1893 působil; nechtěl přednášet ve Vídni čistou matematiku; známost s Henriettou von Aigentlerovou (1854–1938).

V roce 1876 začalo Boltzmannovo druhé štýrské období. Na univerzitě v Grazu byl jmenován profesorem, vedl katedru experimentální fyziky a jeden rok (1887) ve funkci rektora celou školu. Práce se mu dařila a její výsledky měly mezinárodní ohlas, na návštěvy nebo kratší i delší studijní pobyty za ním přijížděli kolegové a studenti (budoucí slavní učenci) ze zahraničí, např. Wilhelm Ostwald (1853–1932), Walther Nernst (1864 až 1941) nebo Svante Arrhenius (1859–1927). Roku 1885 ho za svého člena přijala rakouská Císařská akademie věd.

Po smrti Gustava Kirchhoffa (17. října 1887) měl možnost jít na berlínskou univerzitu. Nejdříve nabídku přijal, později však změnil názor a tuto výjimečnou příležitost odmítl; místo něho nastoupil Max Planck.

Na podzim 1890 vyměnil Graz za Mnichov. Štýrské město, kde mu v roce 1885 zemřela matka a na jaře 1889 sestra a nejstarší syn, přestal mít rád. Univerzita bavorské metropole, do níž se s rodinou přestěhoval, i tamní vědecká komunita mu vycházely všemožně vstříc: vedl katedru teoretické fyziky, v roce 1891 byl zvolen členem Bavorské akademie, měl nadstandardní materiální podmínky. Přesto už za dva roky napsal Loschmidtovi, že by chtěl zpátky na svou alma mater. Štěstí bylo na jeho straně. Když 7. ledna 1893 zemřel Josef Stefan, stal se jedním z potenciálních nástupců právě Boltzmann. V Mnichově ho nahradil Arnold Sommerfeld.

Kolegové, kteří na univerzitě chtěli místo Boltzmannova mít profesora německé Karlo-Ferdinandovy univerzity Ernsta Macha, neskrývali zklamání. Ani v zahraničí nebyl jen obdivován. Velké diskuze vyvolaly zejména jeho představy o stavbě hmoty, jimiž vysvětloval vlastnosti plynů; Ostwald a Ernst Mach tvrdili, že atomistická teorie nemůže mít pro poznání přírodních zákonů žádný smysl, protože nejsou prostředky, jak existenci atomů prokázat.²⁵ Ve Vídni se Boltzmann cítil stále hůř, atmosféru na univerzitě vnímal jako chladnou nebo dokonce nepřátelskou. Jediné východisko, jak uniknout z izolace, viděl ve změně místa. Po delším tápání je našel v Lipsku.

Už po několika měsících by ale býval své rozhodnutí opustit Vídeň nejrady vzal zpět. Za to, že v novém prostředí zklamal, mohla zřejmě jeho špatná přizpůsobivost. Koncem roku 1902 zase žil a pracoval v rodném městě. Na rozdíl od let 1893–1900 mu k fyzikálním předmětům přibyla ještě filozofie přírodních věd, kterou až do května 1901 přednášel Ernst Mach.

Během let 1901–1905 Boltzmann uskutečnil tři cesty přes Atlantik. O poslední, při níž navštívil Kalifornskou univerzitu v Berkeley, napsal poutavé vyprávění *Reise eines deutschen Professors ins Eldorado* (*Cesta německého profesora do Eldoráda*).

Úporné bolesti hlavy, celková vyčerpanost, psychická labilita, pocity nepochopení a angina pectoris, slábnoucí zrak, astmatické záchvaty, obavy ze ztráty tvůrčích schopností a stavy úzkosti a beznaděje začaly Boltzmannova trápit už za jeho druhého *štýrského období*. Na přelomu let 1905–1906 však intenzita a frekvence obtíží vzrostly natolik, že zjara 1906 musel ukončit přednášky. Pátý zářijový den téhož roku, kdy byl společně s manželkou a dcerou Elsou na pobřeží Jaderského moře v italském letovisku Duino, si ve stavu těžké deprese vzal život.

²⁵ Teoreticky se to podařilo v roce 1905 Albertu Einsteinovi, který pomocí kinetické teorie vysvětlil chaotický pohyb pylových zrněk ve vodě, tzv. Brownův pohyb, jako výsledek jejich srážek s rovněž chaoticky se pohybujícími molekulami vody.

Tři zákonitosti s Boltzmannovým jménem

Odvodil (obecně neřešitelnou) integro-diferenciální rovnici (Boltzmannova transportní rovnice) popisující dynamiku ideálního plynu, tj. nejen rozdělení jeho molekul podle rychlostí, ale i jak toto rozdělení vzniká a vyvíjí se v čase.

Maxwellovu rozdělovací funkci rychlostí zobecnil pro případ, kdy se soubor částic nachází ve vnějším, např. gravitačním, poli (Boltzmannovo rozdělení). Entropii, termodynamickou stavovou veličinu zavedenou Rudolfem Clausiem, ztotožnil se stupněm uspořádanosti, resp. neuspořádanosti. Ukázal, že entropií S nějakého systému je udána pravděpodobnost P stavu, v němž se uvažovaný systém nachází. To lze vyjádřit vztahem $S = k \cdot \ln P$. Veličina k byla později nazvána Boltzmannova konstanta.

Teoreticky odvodil vyzařovací zákon, k němuž v roce 1879 empiricky dospěl jeho učitel a přítel Josef Stefan. Podle tohoto tzv. Stefanova–Boltzmannova zákona intenzita I záření emitovaného tělesem roste se čtvrtou mocninou termodynamické (absolutní) teploty T tělesa:

$$I = \sigma T^4,$$

kde σ je Stefanova–Boltzmannova konstanta.

8. Hendrik Antoon Lorentz

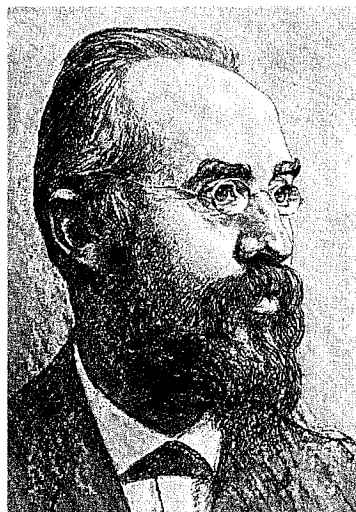
*18. 7. 1853 Arnhem (Nizozemsko),

†4. 2. 1928 Haarlem (Nizozemsko),

nizozemský fyzik

Jeho rodiče vystačili s běžným vzděláním, synovi však umožnili studovat, na co mu stačily vrozené schopnosti a píle. Zvolil si matematiku s fyzikou a starobylé vysoké učení v Leidenu. Za dva roky získal hodnost bakaláře svobodných umění, postačující kvalifikaci, aby mohl ve večerních kurzech učit středoškoláky. Zároveň si připravoval disertaci o odrazu a lomu světla z hlediska Maxwellovy teorie. Když práci ve dvaadvaceti letech (1875) s mimořádným úspěchem obhájil a získal doktorát filozofie, byla pro něj v Leidenu založena katedra teoretické fyziky. V šedesáti letech předal její vedení kolegovi Paulu Ehrenfestovi a sám odešel do Haarlemu řídit fyzikální kabinet tamního muzea. Leidenskou univerzitu však ani potom neopustil, jako čestný profesor na ni ještě řadu dalších let pravidelně jednou týdně dojížděl přednášet.

Až do konce života zůstal duševně i fyzicky svěží, smrt přišla uprostřed práce. Když 4. února 1928 v Haarlemu zemřel, odmlčely se po celém Nizozemsku na několik minut všechny telefony a telegrafy. K poslednímu rozloučení s Hendrikem Lorentzem přijeli jeho slavní kolegové Paul Ehrenfest, Ernst Rutherford, Max Planck, Albert Einstein a mnoho dalších. „Dílo, které nám jako dědictví zanechal, je skutečným vyvrcholením klasické fyziky,” řekl tehdy Louis de Broglie.



Hendrik Antoon Lorentz (1853–1928)

Co se o něm píše

- V boha nevěřil, přesto v dětství do kostela chodil pravidelně a při kázáních patřil k nejpozornějším posluchačům. Díky tomu se prý naučil německy a francouzsky.
- Proslul fenomenální pamětí. Kromě mateřštiny, němčiny a francouzštiny uměl také anglicky, řecky a latinsky.
- Řekl: „Jsem rád, že patřím k národu příliš malému na to, aby mohl provádět velké hlouposti.“
- Maxwellovy práce nazval intelektuální džunglí. Klíčem k jejich porozumění mu prý byly články Hermanna Helmholtze, Jeana Fresnela a Michaela Faradaye. Když se svých starších kolegů zeptal na fyzikální smysl Maxwellových rovnic, bylo mu řečeno, že žádný nemají a je třeba s nimi zacházet jako s čistě matematickou abstrakcí.
- Byl vychován klasickou teorií, převratné změny, které probíhaly ve fyzice počátkem dvacátého století, přijímal jen nerad a některé tradiční představy nikdy neopustil. Sovětský fyzik A. F. Joffe v knize *Setkání s fyzikou* citoval Lorentzova slova: „Jeden den při výkladu elektromagnetické teorie tvrdím, že elektron pohybující se po křivočaré orbitě vyzařuje energii, a den nato v té samé posluchárně zase říkám, že elektron na své dráze kolem jádra žádnou energii neztrácí. Kde je pravda, je-li ji možné vyjádřit vzájemně protichůdným tvrzením? Jsme schopni pravdu najít? A má vůbec smysl se zabývat vědou?“ Nebyl sám, kdo nové abstraktní představy jen obtížně akceptoval. Max Planck pro tuto situaci (a všechny podobné předcházející i budoucí) našel obecnou charakteristiku: „Nová vědecká pravda se neprosazuje přesvědčováním jejích odpůrců, ale spíše tak, že ti, co nesouhlasí, postupně vymřou a mladá generace ji už přijímá jako zcela samozřejmou.“

Zásluhy

- V disertaci (1875) věnované odrazu a lomu světelných paprsků na rozhraní dvou prostředí vyjádřil dvě desítky let před oficiálním objevem elektronu představu, že elektrické a magnetické vlastnosti látek jsou určeny částicemi, které nesou elektrický náboj a jejich chování lze popsat zákony Newtonovy mechaniky.²⁶ Vzhledem k nepatrné hmotnosti tyto částice velmi silně reagují na působení elektrických i magnetických sil.
- Roku 1878 odvodil vztah mezi indexem lomu světla a hustotou prostředí, tzv. Lorentzovu–Lorenzovu rovnici.²⁷
- Byl první, kdo za zdroje elektromagnetického pole považoval oscilující nabitě částice (elektrony), které jsou součástí atomů.
- Odvodil vztah pro sílu působící na nabitou částici pohybující se v elektromagnetickém poli. Tato Lorentzova síla je výslednicí síly elektrické a magnetické.
- Vysvětlil fyzikální podstatu změn světelného spektra, k nimž dojde vložení zdroje záření do silného magnetického pole (1896).

²⁶ Že elektron je částice řídicí se zákony kvantové mechaniky, Lorentz ještě nevěděl.

²⁷ Ludwig Valentin Lorenz (1829–1891), dánský matematik a fyzik.

- První odborně zaměřenou zahraniční cestu uskutečnil už jako známý evropský vědec v roce 1900. Při vystoupení na Mezinárodním kongresu fyziků v Paříži prezentoval svou elektronovou teorii a její možnosti vysvětlit celou řadu důležitých elektrických a optických jevů, např. elektrickou vodivost.
- Formuloval vztah mezi souřadnicemi a časem (tzv. *Lorentzovu transformaci*) v soustavách, které se vůči sobě pohybují rovnoměrně přímočaře.
- Byl organizátorem a předsedou tzv. Solvayských kongresů v období 1911–1927.
- V letech 1918–1926 působil jako poradce nizozemské vlády při přehrazení severomořského zálivu Zuiderzee, jehož pobřeží bylo pravidelně devastováno přílivem. Uskutečnění stavby urychlily katastrofální záplavy v roce 1916. Hráz musela odolat až čtyřmetrové vlně, zároveň ale nesměla usměrnit pohyb vodních mas tak, aby ohrozily pobřežní oblast severně od Zuiderzee. Protože šlo o projekt mnohem větší a z hlediska bezpečnosti podstatně významnější než všechny podobné dřívější stavby, na starší, empiricky stanovená pravidla budování hrází se nedalo spolehnout. Lorentz rozhodl řešit úlohu numericky. Že zvolil správný postup, se bohužel už nedozvěděl; poslední propust v hrázi Afsluitdijk byla definitivně uzavřena teprve 28. května 1932. Dvacátého září téhož roku se záliv severního moře Zuiderzee změnil na sladkovodní jezero IJsselmeer.

Pocty a uznání

Nobelova cena za fyziku v roce 1902 — společně s Pietrem Zeemanem (1865–1943) — za *výzkum vlivu magnetismu na záření*, doktoráty univerzit v Paříži, Cambridgi aj., čestné členství v britských i zahraničních akademiích a vědeckých společnostech, např. London Mathematical Society (1898), Royal Society of London, Royal Society of Edinburgh (1920) a další.

9. Heike Kamerlingh Onnes

*21. 9. 1853 Groningen (Nizozemsko), †21. 2. 1926 Leiden (Nizozemsko),

nizozemský fyzik

Otcem Heike Kamerlingha Onnese byl majitel prosperující cihelny, matkou dcera arnheimského architekta. Když se Heike 21. září 1853 narodil²⁸, žili rodiče na severu Nizozemska v Groningen. Tam také chodil do základní i střední školy. Měl štěstí, že to byl právě zaváděný nový typ vzdělávací instituce, tzv. Hoogere Burgerschool, s rozšířenou výukou přírodovědných a technických předmětů v moderně vybavených laboratořích. Protože absolventi měli odejít do praxe, je pochopitelné, že v učebních plánech chyběly klasické jazyky, latina a řečtina. Komu později scházely, musel se je doučit.

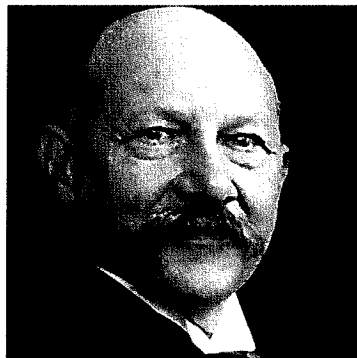
Vztah k exaktním vědám, který získal na střední škole, ovlivnil i jeho rozhodnutí studovat na vysoké škole chemii a fyziku. V sedmnácti se zapsal na univerzitu v Groningen, od října 1871 do dubna 1873 byl posluchačem profesorů Roberta Bunsena a Gustava Kirchhoffa v Heidelbergu. Pak se vrátil domů a šest let pracoval na disertaci o nových

²⁸ Jeden z jeho mladších sourozenců, bratr Menso (1860–1925), zdědil po matce výtvarné nadání a proslavil se jako malíř. Stejně talentovaný byl i Mensův syn Harm Kamerlingh Onnes (1895–1995).

důkazech zemské rotace pomocí Foucaultova kyvadla. Téměř třiستاstránkovou práci nazval *Nieuwe bewijzen voor de aswenteling der aarde*.

Kromě let 1878–1782, během nichž jako asistent nizozemského fyzika Johanese Bosscha Jr. (1831–1911) přednášel na Polytechnické škole v Delftu (pozdější Technische Universiteit Delft), byla svědkem jeho vědeckých úspěchů Leidenská univerzita. Rádný profesor experimentální fyziky a meteorologie Heike Kamerlingh Onnes na ní působil nepřetržitě celá další čtyři desetiletí (1882–1923).

V roce 1887, kdy měl už zajištěnou existenci, se oženil. Manželka Mariana Adriana Wilhelmina Elisabetha Bijleveldová s ním sdílela nejen velmi asketický způsob života vědce, ale pomáhala mu i při četných dobročinných aktivitách ve prospěch hladovějících dětí, zvláště za první světové války. Jejich jediný potomek, syn Albert, našel uplatnění jako vysoký státní úředník.



Heike Kamerlingh Onnes (1853–1926)

Nejchladnější místo světa

„Door meten tot weten.“ Tak zní v Kamerlinghově Onnesově rodné řeči heslo *měřením k věděni*, kterým se po celý život řídil. Vyslovil je poprvé už při své zahajovací přednášce na leidenské univerzitě o významu kvantitativního výzkumu ve fyzice.

Jednou prý prohlásil, že k zaměření vědecké činnosti ho inspirovala van der Waalsova rovnice. Aby mohl ověřit její platnost při nízkých teplotách, bylo třeba vybudovat potřebné experimentální zázemí a chladicí média (kapalný kyslík, dusík a vzduch) vyrábět ve velkém množství. Kvalifikované skláře a mechaniky, které k tomu potřeboval, se rozhodl připravovat ve vlastním speciálním technickém učilišti. Jeho absolventi potom šířili zkušenosti leidenského kryogenního pracoviště po celém světě. O vynikající pověst unikátní laboratoře se postarali i studenti a vědecktí stážisté, kteří tam na kratší i delší dobu přicházeli sbírat zkušenosti.

U prvního velkého úspěchu kolektivu vedeného Kamerlinghem Onnesem je připsán datum 10. červenec 1908, kdy bylo zkapaněno helium. Teplotou 4,2 K, při níž se to podařilo, získala fyzikální laboratoř univerzity v Leidenu právo nazývat se nejchladnějším místem naší planety.²⁹

Cílevědomý, široce koncipovaný výzkum přinesl už za další tři roky objev, který inicioval vznik nového vědního oboru s netušenými (dokonce ještě dnes) technickými aplikacemi. Při experimentech s čistými kovy za velmi nízké teploty (pro každý kov jiné) pozoroval – nejdříve u rtuti a pak i u Sn a Pb, že elektrický odpor velmi rychle klesá k téměř nulové hodnotě. Podle vlastních slov Kamerlingha Onnese „rtuť přešla do nového stavu, který může být vzhledem ke svým výjimečným elektrickým vlastnostem nazván supravodivý.“ Zjistil také, že supravodivý stav je možné (beze změny teploty) odstranit magnetickým polem. Fyzikální podstatu těchto jevů dokázali vysvětlit až v roce 1957

²⁹ Plynné helium nejdříve předchladiťl zkapaněným vodíkem. Při následné expanzi poklesla teplota díky Jouleovu–Thompsonovu efektu asi na 4,2 K; při ní He začalo kondenzovat. První výtěžek představoval objem asi 60 ccm. Snižováním tlaku par nad hladinou kapalného helia v tepelně izolované nádobě dosáhl později poklesu teploty až k 1K. Pevné helium připravil stlačením kapalného helia v roce 1926 Kamerlinghův Onnesův žák, nizozemský fyzik Willem Hendrik Keeson (1876–1956).

Američané John Bardeen (1908–1991), Leon Cooper (*1930) a John Robert Schrieffer (*1931).

Laboratoř, kterou Heike Kamerlingh Onnes založil a čtyřicet let řídil (od roku 1932 je ve světě známá jako Kamerlingh Onnes Laboratory), se nezabývala jen elektrickou vodivostí látek za nízkých teplot, ale i vlastnostmi magnetickými, optickými (např. fluorescencí a fosforescencí), dielektrickými aj.³⁰ Protože teplota, která je mírou náhodného pohybu stavebních částic látek, podstatu některých fyzikálních jevů zakrývá, mohou nízké teploty tento závěs odstranit nebo alespoň poodhrnout.

Pocty a vyznamenání

Vysoké řády udělené v Nizozemsku, Norsku a Polsku; čestný doktor berlínské university; nositel Franklinovy, Matteucciho a Rumfordovy medaile; řádný, zahraniční nebo čestný člen akademií a vědeckých společností v Dánsku, Francii, Itálii, Německu, Rakousku, Španělsku, Švédsku, Švýcarsku, Velké Británii a USA.

Nobelova cena za fyziku v roce 1913 udělená *za výzkumy vlastností látek při nízkých teplotách, které vedly kromě jiného k výrobě kapalného hélia.*

Když 21. února 1926 zemřel, byl jeho jménem nazván jeden z měsíčních kráterů.

Publikace v hodnotě Nobelovy ceny za fyziku

- *Allgemeene theorie der vloeistoffen* (Obecná teorie kapalin), 1881.
- *On the cryogenic laboratory at Leyden and on the production of very low temperature*, 1894.
- *Théorie générale de l'état fluide*, 1896.
- *The superconductivity of Mercury*, 1911.

Většinu z více než 200 prací Kamerlingh-Ones uveřejnil v časopise *Communications from the Physical Laboratory of the University of Leiden*, který sám založil, a ve *Verslagen* (později *Proceedings*) of the Royal Netherlands Academy of Arts and Sciences.

10. Edwin Herbert Hall

*7. 11. 1855 Gorham (Maine, USA), †20. 11. 1938 Cambridge (Massachusetts, USA),

americký fyzik

Převážnou část svého života studoval a pracoval v Nové Anglii. Narodil se v Gorhamu (Maine), bakalářský titul z oboru fyzika získal (1875) na vyšší odborné škole Bowdoin College v Brunswicku (Maine), potom (1875–1877) učil na středních školách Gould Academy (Bethel, Maine) a Brunswick High School (Brunswick, Maine). Do historie fyziky se zapsal jako čtyřřidvacetiletý doktorand profesora H. Q. Rowlanda³¹ v Baltimore prací

³⁰ Připomenout si zasluží i jeho zásluhy o vznik mezinárodní instituce zaměřené na vývoj technologií chlazení. Výsledkem mnohaletého organizačního úsilí byl Institut International du Froid, zal. v červnu 1920.

³¹ Henry Qugusus Rowland (1848–1901), americký fyzik, první prezident Americké fyzikální společnosti, vedoucí katedry fyziky na Univerzitě Johna Hopkinse v Baltimore v letech 1876–1901. Je autorem optické mřížky vyryté na vyduťté kulové nebo parabolické ploše. Rowlandova mřížka vytváří rovnoběžný svazek paprsků (kolimace) nebo soustřeďuje svazek do ohniska (fokusace).

On a new Action of the Magnet on a Permanent Electric Currents, kterou uveřejnil v časopisech *American Journal of Mathematics* (1879) a *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* (1880).

Po obhajobě disertace (1880) a několikaměsíčním studijním pobytu v Helmholtzově berlínské laboratoři nastoupil na Harvardovu univerzitu v Cambridge a až do svého penzionování na ní působil, z toho dvacet šest let (1895–1921) jako řádný profesor fyziky. Svůj odborný zájem soustředil zejména na výzkum termoelektrických, tepelných, galvanomagnetických a termomagnetických jevů ve vodičích, zvláště v měkkém železe.

Obdiv si zaslouží i Hallova publicistická aktivity v oblasti vysokoškolské výuky fyziky. Na seznamu svých knižních publikací má několik vydání titulů *A Text-Book of Physics* (1891, 1903), *Elementary Lessons in Physics* (1894, 1900), *The Teaching of Chemistry and Physics* (1902), *College Laboratory Manual of Physics* (1904, 1913) a *Elements of Physics* (1912).

Výrazem uznání významu Hallova díla bylo jeho členství v prestižních učených společnostech, např. v Americké společnosti pro vědecký pokrok (American Association for the Advancement of Science), Americké fyzikální společnosti (American Physical Society) nebo v Americké národní akademii umění a věd (American Academy of Arts and Sciences).



Edwin Herbert Hall (1855–1938)

Vznik Hallova jevu

Edwin Hall vložil zlatý plíšek³² (tloušťky d), kterým ve směru x protékal elektrický proud I_x , do homogenního magnetického pole s indukcí B_y kolmou na směr I_x . Protože magnetické pole pohybuje se elektrony vychyluje z přímé dráhy, bude jich na jedné straně plíšku nadbytek, u protilehlé naopak nedostatek. Tím vznikne mezi oběma bočními stranami plíšku tzv. Hallovo napětí $U_H = R_H(I_x \cdot B_y)/d$. Zatímco Hall pracoval s kovovými foliemi, dnes se tento jev využívá ke stanovení typu vodivosti polovodiče. Pro polovodiče typu N je znaménko Hallovy konstanty R_H záporné, pro polovodič typu P kladné.

11. Friedrich Reinitzer

*25. 2. 1857 Praha, †16. 2. 1927 Graz (Rakousko),

rakouský botanik a chemik

Syn pražského německého železničního úředníka rozdělil sedmdesát let svého života téměř stejným dílem mezi školy v Praze a Grazu. Jeho osudem se stala chemie. Nejdříve ji na pražské německé technice studoval (1873–1877), později (1877–1882) mu v tamní laboratoři analytické chemie poskytla první příležitost k obživě. Dalším krokem k vysokoškolské kariéře byla práce v univerzitním ústavu fyziologie rostlin (1882–1888) a pak

³² Zlatá fólie byla uchycena na skleněné podložce.

znovu na technice, kde ho císař jmenoval mimořádným profesorem botaniky, zbožiznalství a technické mikroskopie (1888). Protože v následujících letech přibývaly Reinitzerovi mnohem rychleji povinnosti než plat, rozhodl se roku 1895 odejít na techniku do Grazu. Tam sice řádnou profesuru po několika letech dostal, noví nadřízení ho však využívali stejně bezohledně jako jejich kolegové v Praze.

Kapalné krystaly se Reinitzerovi podařilo objevit v roce 1888, kdy na pražské německé univerzitě zkoumal karoten a hydrokaroten. Aby mohl potvrdit předpoklad, že obě tato rostlinná barviva nalezená v kořenu mrkve jsou cholesterolového typu, musel si leccos ujasnit i o chemické podstatě samotných cholesterolů a jejich derivátů. A právě tehdy ho při ochlazování roztaveného cholesterolacetátu zaujal *zvláštní, velmi krásný barevný jev*: „Při pozorování v odraženém světle je vidět na jednom místě vystupovat živou smaragdově zelenou barvu, která se čile rozšiřuje přes celou masu, poté se stává modrozelenou, místy až temně modrou, nato přechází v žlutozelenou, žlutou, oranžově červenou a nakonec v jasně červenou. Od nejchladnějších míst pak masa tuhne ve sférické krystaly, které se dosti hbitě šíří potlačující barevné jevy, přičemž barvy blednou. V procházejícím světle se jev odehrává v doplňkových barvách, které jsou však neobyčejně bledé, sotva vnímatelné.“

U dalšího derivátu — cholesterolbenzoátu — pozoroval Reinitzer obdobné barevné proměny uvnitř teplotního intervalu ohraničeného *dvěma body tání*. Po dosažení nižší teploty (145,5 °C) byla tavenina vzniklá z průhledných krystalků zakalená, při druhé teplotě (178,5 °C) se změnila na průzračnou.

Další iniciativu ve studiu kapalných krystalů převzal německý fyzik profesor Otto Lehmann (1855–1922), který měl v Aachen ke sledování krystalizace látek mnohem lepší prostředky, než byly k dispozici v Praze. Přestože se ani jemu nepodařilo podstatu pozorovaných jevů uspokojivě vysvětlit, většinu Reinitzerových závěrů potvrdil a mnohé zpřesnil. Reinitzer své výsledky prezentoval na zasedání vídeňské Akademie věd 3. srpna 1888, Lehmannovo první oficiální vědecké sdělení o kapalných, přesněji o tekoucích (*fließende Kristalle*), krystalech má datum 30. srpna 1889.

* * *

Zkoumání kapalných krystalů ukázalo, že struktura látky nemusí být uspořádána tak *dobře* v celém trojrozměrném prostoru jako u dokonalých krystalů, ale třeba jen v jednom nebo ve dvou směrech, zatímco v dalších směrech (směru) může být uspořádána tak málo (*špatně*) jako v kapalinách. Tento objev byl pro porozumění struktuře látek stejně přelomový jako o století později objev kvazikrystalů.

12. Pierre Curie

*15. 5. 1859 Paříž (Francie), †19. 4. 1906 tamtéž,

francouzský fyzik

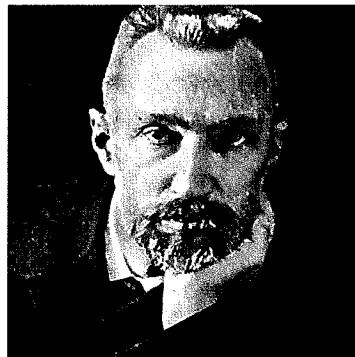
Narodil se v protestantské rodině Eugena a Sophie Curieových. Matka byla dcerou továrníka, otec a dědeček měli lékařskou praxi. Prý proto, že se nemohl podřídit disciplíně na tehdejších francouzských základních a středních školách, pečovali o Pierrovu výchovu rodiče a domácí učitelé. V šestnácti (1875) bez problémů odmaturoval, za další dva roky získal na Sorbonně licenciát (1877) a oprávnění vyučovat fyziku a chemii. Rozhodl se ale jinak, nastoupil na místo asistenta profesora fyziky Quentina Paula Desainse

(1817–1885), u něhož tehdy pracoval starší bratr Jacques (1856–1941). Zpočátku zkoumal infračervené záření, později se oba bratři soustředili na fyzikální vlastnosti krystalů. Už v roce 1880 přišel úspěch, který urychlil vývoj několika technických oborů: objevili piezoelektrický jev.

Roku 1883 společná práce bratrů Curieových na Fakultě des sciences skončila, Jacques přijal profesuru mineralogie v Montpellier, Pierre přešel na nedávno založenou pařížskou École de supérieure de physique et de chimie industrielles.

Klíčovými slovy vědeckých prací Pierra Curieho z let, kdy působil na této instituci, jsou symetrie krystalů a magnetismus. Fyzikové je mají do svého povědomí uloženy v pojmech Curieův princip superpozice souměrnosti, Curieovy grupy, Curieův bod, Curieův zákon, Curieův–Weissův zákon. Poslední výsledky svého systematického výzkumu magnetických vlastností látek uvedl v doktorské disertaci obhájené 25. července 1895; později na ně navázal jeho přítel, fyzik Pierre Weiss (1862–1940).

Od roku 1897 se věnoval novému fyzikálnímu oboru – radioaktivitě. Diskuse, jaké zásluhy o její rozvoj má on a jaké jeho žena Marie Skłodowska, jsou zbytečné. Přesto některé poznatky, zvláště fyzikální povahy, lze připsat spíše jemu. Mohou to být např. difuzní charakteristiky radonové emanace, absorpční vlastnosti radioaktivního záření, odlišné chování různých druhů záření v magnetickém poli, účinky záření na lidský organizmus (léčení radiem dostalo název curieterapie), poločas rozpadu, výpočet tepla uvolněného rozpadem radia (u vzorku radia o hmotnosti 1 g to je 418,6 J za hodinu) nebo důkaz, že radioaktivní přeměna probíhá nezávisle na vnějších podmínkách.



Pierre Curie (1859–1906)

13. William Henry a William Lawrence Braggové

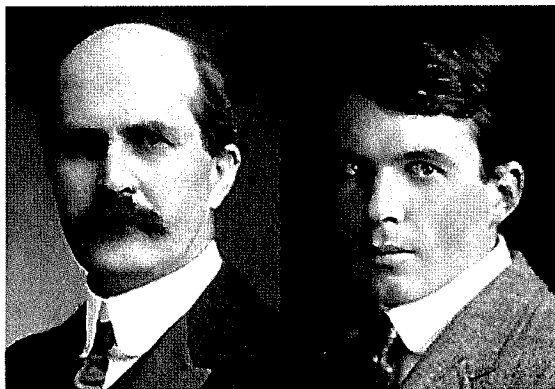
W. H. Bragg: *2. 7. 1862 Westward (Cumberland, Velká Británie), †10. 3. 1942 Londýn (Velká Británie), **W. L. Bragg:** *31. 3. 1890 Adelaide (Austrálie), †1. 7. 1971 Ipswich (Sulfolk, Velká Británie),

britští fyzikové

W. H. Bragg získal univerzitní vzdělání v cambridgeské Trinity College a v Cavendishově laboratoři. V letech 1885–1909 působil jako profesor matematiky a fyziky v Austrálii na univerzitě v Adelaide a krátce také v Dunedinu na jižním ostrově Nového Zélandu. V manželství s Gwendoline Toddovou (1889) měl syny Lawrence a Roberta³³ a dceru Gwendoline. Po návratu do Velké Británie (1909) byl profesorem fyziky v Leedsu (1909–1915), na londýnské University College (1915–1925) a v Royal Institution. Za první světové války sloužil u britské admirality.

Vědecká činnost W. H. Bragga se zpočátku soustřeďovala na výzkum elektronů a problémy radioaktivity, a to z hlediska teoretického i experimentálního. Stejně aktuální byla počátkem dvacátého století také třetí oblast jeho odborného zájmu – výzkum struktury

³³ Robert padl na podzim 1915 v jedné z bitev války o Gallipoli (poloostrov tvořící severní stranu Dardanel), kterou v letech 1915–1916 vedlo Britské impérium s Francií proti Osmanské říši.



William Henry Bragg (1862–1942) a William Lawrence Bragg (1890–1971)

krystalů pomocí rentgenového záření. Právě zde dosáhl spolu se svým synem vynikajících úspěchů.

Do historie fyziky vešla dvě setkání W. H. Bragga s rentgenovými paprsky. Poprvé to bylo před rokem 1912, v období diskusí o podstatě rentgenového záření. Bragg patřil k velmi horlivým obhájčům korpuskulární teorie. Svůj názor opíral o pokusy, při nichž potvrdil objev italského fyzika Augusta Righiho (1850–1921), že účinkem iontů vznikajících ve vzduchu, jímž procházejí rentgenové paprsky, se ze elektrovaná tělesa vybíjejí. Uvažoval takto: Je-li rentgenové záření vlnové povahy, bude jeho energie rozložena spojitě po vlnoploše. Protože molekula přijme jen tolik energie, kolik jí předá část dopadající vlnoplochy, bude moci slabší zdroj záření uvolnit elektron (vytvářet ionty) až po značně dlouhé době. Skutečnost je však jiná – elektrony se uvolňují okamžitě, a to i při malé intenzitě záření.

Tento zdánlivý rozpor objasnila až kvantová teorie, podle níž při ionizaci projevuje záření především své korpuskulární a nikoliv vlnové vlastnosti.

Nesmrtelným v dějinách fyziky se však W. H. Bragg nestal pro svůj omyl, že rentgenovému záření přisuzoval pouze korpuskulární povahu. Význam jeho vědeckého díla spočívá v tom, jak dokázal interpretovat lauegramy. Když se synem Lawrencem analyzoval tvar difrakčních skvrn na filmech umístěných v různých vzdálenostech od krystalu, nabyl přesvědčení, že při experimentech dochází k jevu, který je podobný odrazu. Obyčejná reflexe to však být nemohla, tomu odporovaly dřívější zkušenosti samotného Röntgena i dalších fyziků. Braggové se rozhodli zjistit, jestli se krystal nemůže chovat tak, jako by obsahoval soubor rovin umístěných za sebou v určitých vzdálenostech. I když je každou rovinou rozptýleno jen malé množství záření, může mít rozptýl na velkém počtu rovin intenzitu dostatečně velkou pro pozorování. To však bude platit jen v případě, pokud se vlny vycházející od všech rovin navzájem zesílí. Ukázalo se, že nutnou podmínkou zesílení je odraz pod určitými úhly. Analytický tvar tohoto požadavku, tzv. Braggova rovnice, vyjadřuje souvislost mezi úhlem, u něhož dochází při interferenci k maximálnímu zesílení paprsků odrážejících se od soustavy rovnoběžných rovin, a vlnovou délkou použitého záření.

S podrobnou diskusí celé problematiky vystoupil W. L. Bragg na zasedání Cambridgeké filozofické společnosti dne 11. listopadu 1912. Text jeho příspěvku *The diffraction of short electromagnetic waves by a crystal* byl uveřejněn následujícího roku v první části

17. dílu *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, který obsahuje přednášky z období mezi 28. říjnem 1912 a 18. květnem 1914.

Čtyři týdny po zasedání Filozofické společnosti (8. prosince 1912), odeslal Bragg redakci časopisu *Nature* krátké sdělení *The spectacular reflection of X-rays*, v němž konstatuje, že vznik skvrn pozorovaných na lauegramech lze vysvětlit selektivní reflexí svazku dopadajícího na soustavu rovnoběžných rovin krystalu, např. na roviny rovnoběžné s jeho štěpnou plochou. V další části příspěvku, otištěném už 12. prosince 1912, autor správnost svých závěrů dokumentuje výsledky experimentálního studia odrazu rentgenového záření na přirozeném povrchu (štěpných plochách) slídy.

Ruský krystalograf Jurij Viktorovič Vulf (1863–1925) dostal časopis *Nature* s Braggovou kvalitativní informací do rukou při zahraniční cestě na přelomu let 1912–1913. Po návratu do vlasti Braggova pozorování objasnil a jako článek *Über die Kristallröntgenogramme* zaslal 3. února 1913 redakci časopisu *Physikalische Zeitschrift*. Práce s jeho odvozenou reflexní podmínkou vyšla 15. března; tvar rovnice se od vyjádření, které běžně používáme dnes, liší jen formálně. Prvenství objevu selektivní reflexe tedy náleží W. L. Braggovi, zároveň ale není pochyb, že Vulf rovnici odvodil zcela samostatně.

K experimentálnímu ověření svých úvah Braggové sestrojili rentgenový spektrometr. Ten jim umožnil zjistit, že z rentgenky vystupuje kromě spojitého spektra vlnových délek i několik úzkých linií s vlnovými délkami charakteristickými pro materiál použité antikatody. Při stanovení jejich hodnot využili hypotézu britského krystalografa Williama Barlowa (1845–1934) o struktuře kamenné soli a vypočítali rozložení difrakčních maxim, které by v případě NaCl mělo být na záznamu ionizačního spektrometru pozorováno. Souhlas vypočítaného difrakčního obrazu se skutečným znamenal ovšem mnohem víc než jen potvrzení Barlowova modelu. Byla získána absolutní míra pro mřížkový parametr, umožněno absolutní měření vlnových délek i strukturní výzkum dalších krystalů.

* * *

William Lawrence Bragg studoval vysokoškolskou matematiku a fyziku nejdříve v rodném městě, rozhodující význam pro rozvoj jeho schopností měla však cambridgeská Trinity College (1909–1911).

Jeho vědecká dráha byla zcela jedinečná: Ve dvaadvaceti letech se podílel na vzniku strukturní rentgenografie, byl svědkem jejich počátečních nesnází i průkopníkem automatizace difrakčních měření. Během velice plodného života využíval rentgenovou strukturní analýzu v anorganické chemii a mineralogii, metalurgii, organické chemii a biochemii. Povaha objektů, které zkoumal, se postupně měnila. Od jednoduchých minerálů, jimž věnoval pozornost hlavně ve dvacátých letech, přešel k silikátům, kovům a nakonec k proteinům. Pod jeho vedením působili v Cavendishově laboratoři budoucí laureáti Nobelovy ceny za medicínu molekulární biologové Francis Crick a James Dewey Watson. První publikace podepsaná jménem W. L. Bragg vyšla v prosinci 1912, poslední o padesát let později.

* * *

Za své objevy byli otec i syn Braggové vyznamenáni členstvím v mnoha učených společnostech a vědeckých akademiích, čestnými doktoráty univerzit, desítkami medailí a cen. Tu nejcennější, Nobelovu cenu za fyziku, převzali v roce 1915 *za výzkum týkající se analýzy krystalových struktur pomocí rentgenových paprsků*.

14. Paul Karl Ludwig Drude

*12. 7. 1863 Braunschweig (Německo),
†5. 7. 1906 Berlín (Německo),

německý fyzik

Nezvolil si stejnou profesi jako otec, braunschweigský lékař Carl Drude, nešel ani ve stopách svého polobratra Oscara³⁴, jeho posláním se staly exaktní vědy. Zpočátku na univerzitách v Göttingen, ve Freiburgu im Breisgau a v Berlíně studoval matematiku, později (1882) ho Woldemar Voigt³⁵ získal pro fyziku; pod Voigtovým vedením v Göttingen vypracoval a v roce 1887 obhájil doktorskou disertaci (*Über die Gesetze der Reflexion und Brechung des Lichtes an der Grenze absorbierender Kristalle*). Na akademickou a vědeckou kariéru mu osud vyměřil už jen dvě desetiletí. Nejdříve byl u Voigta v Göttingen asistentem (1887–1889), po habilitaci (1889) soukromým docentem (1890–1894), dalších šest let působil jako mimořádný profesor technické fyziky v Lipsku (1894–1900), potom přijal nabídku na řádnou profesuru v Gießen (1900–1905), odkud přešel do Berlína. Funkci ředitele univerzitního Fyzikálního ústavu a povinnosti nového řádného člena Pruské akademie věd³⁶ zastával do 5. července 1906. Toho dne se z neobjasněných důvodů zastřelil.³⁷ Zanechal po sobě manželku a čtyři nezletilé děti.



Paul Drude (1863–1906)

Z vědeckého díla

- Vypracoval teorii polarizace světla odraženého kovovým povrchem. Ve své disertační práci položil základy elipsometrie – optické metody analýzy tenkých vrstev.
- Napsal knihy: *Physik des Äthers auf elektromagnetischer Grundlage* (1894) a *Lehrbuch der Optik* (1900) – první moderní učebnici optiky založenou na teorii elektromagnetického pole.
- Na univerzitě v Lipsku se zabýval (1894–1900) vztahem mezi vodivostí, absorpcí a lomem elektrických vln v kapalinách.
- V roce 1902 teoreticky odvodil Wiedemannův–Franzův zákon.³⁸

³⁴ Carl Georg Oscar Drude (1852–1933), syn Carla Drudeho (1821–1890) z prvního manželství, německý botanik, univerzitní profesor, spoluzakladatel rostlinné ekologie jako vědecké disciplíny.

³⁵ Woldemar Voigt (1850–1919), německý fyzik, profesor na univerzitě v Göttingen; zabýval se hlavně fyzikální krystalografií a termodynamikou.

³⁶ Projev, v němž se jako nový člen představil Pruské akademii věd (Preußische Akademie der Wissenschaften), přednesl 28. června 1906 (7 dní před smrtí).

³⁷ Za dva měsíce, 5. září 1906, ukončil sebevraždou svůj život i geniální rakouský fyzik Ludwig Boltzmann (1844–1906).

³⁸ Zákon, podle něhož je poměr mezi tepelnou a elektrickou vodivostí úměrný absolutní teplotě, přičemž konstanta úměrnosti (Lorentzovo číslo) je u všech kovů přibližně stejná. Experimentálně byl zjištěn G. H. Wiedemannem a R. Franzem (1853) a teoreticky poprvé odvozen P. Drudem (1902).

- Od roku 1900 až do své smrti byl výkonným redaktorem časopisu *Annalen der Physik*.
- V Gießenu (1900–1905) vypracoval s využitím zákonitostí klasické termodynamiky první prakticky použitelný mikroskopický model elektrické vodivosti kovů (zavedl pojem elektronový plyn).

15. Arnold Johannes Wilhelm Sommerfeld

*5. 12. 1868 Königsberg (Německo),

†26. 4. 1951 Mnichov (Německo),

německý matematik a fyzik

Díky otci, lékaři a nadšenému sběrateli minerálů, jantaru, hmyzu a rostlin, se v dětství zajímal o přírodní vědy, později — na gymnáziu — patřila k jeho neoblíbenějším předmětům literatura a historie. Při rozhodování, co studovat na königsberské univerzitě (Albertus-Universität Königsberg), však zvítězila matematika. Přispěl k tomu bezpochyby věhlas školy, v té době jednoho z nejvýznamnějších vědeckých center Německa, kde tradici vysoké úrovně matematiky a teoretické fyziky vytvořily takové osobnosti jako Franz Ernst Neumann (1798–1895) a Carl Gustav Jacobi (1804 až 1851). K Sommerfeldovým učitelům patřili tehdy slavní matematici Ferdinand von Lindemann (1852–1939) a David Hilbert (1862–1943).

Ve třidvaceti letech obhájil doktorskou disertaci (*Die willkürlichen Functionen in der mathematischen Physik*), rok na to (1892) složil zkoušky k vyučování matematiky na gymnáziích, potom nastoupil dvanáctiměsíční vojenskou službu. Středoškolským profesorem se nestal, jeho cílem byla univerzitní kariéra. Začal ji v Göttingen (1893)³⁹ u Felixe Kleina (1849–1925). Pod vedením proslulého matematika vypracoval habilitaci *Mathematische Theorie der Diffraction* (1895), společně napsali (1897–1910) čtyřdílnou publikaci o teorii setrvačnicků (*Theorie des Kreisels*) a na Kleinovo doporučení připravil několik hesel do *Enzyklopedie der mathematischen Wissenschaften*. Roku 1897 přešel na Báňskou akademii v Clausthalu (Niedersachsen), kde se uvolnilo místo profesora matematiky⁴⁰, a odtud (1900) jako profesor teoretické fyziky na Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule do Aachen.

Kromě přednáškového pobytu v USA (1922/1923) a cesty do Indie, Číny a Japonska (1929/1929) Sommerfeld žil po roce 1906 stále v Mnichově. Na Ludwig-Maximilians-Universität přednášel teoretickou fyziku, vedl desítky doktorských disertací⁴¹, výsledky své vědecké práce obohatil celou řadu fyzikálních oborů. Publikoval pojednání z matematické fyziky, elektrodynamiky, elektronové teorie, teorie relativity, hydrodynamiky,



Arnold Johannes Wilhelm Sommerfeld (1868–1951)

³⁹ Než získal místo u Felixe Kleina, pracoval krátce v univerzitním mineralogickém ústavu. Povinnosti, které mu tam byly ukládány, nazval „mineralogickým ubíjením času“.

⁴⁰ Ve stejném roce se oženil; s Johannou Höpfnerovou, dcerou kurátora göttingenské univerzity, měli dceru a tři syny.

⁴¹ Mezi jeho doktorandy byli např. Peter Debye, Hans Bethe, Walter Heitler, Paul Ewald, Alfred Landé, Isidor Rabi, Linus Pauling.

kvantové teorie, spektroskopie, teorie kovů aj. Vedle časopiseckých článků je také autorem „bible spektroskopiků“ *Atombau und Spektrallinien* a šestidílné učebnice teoretické fyziky *Vorlesungen über theoretische Physik (Mechanik, Mechanik der deformierbaren Medien, Elektrodynamik, Optik, Thermodynamik und Statistik, Partielle Differentialgleichungen der Physik)*. Oficiálně odešel do důchodu v 67 letech (1935), ve skutečnosti až ve dvaasedmdesáti (1940). Zemřel na následky zranění při dopravní nehodě.

Byl laureátem mnoha oborových medailí, členem evropských i amerických vědeckých společností, čestným doktorem univerzit v Rostocku, Aachen, Kalkutě a Athénách. Jméno velkého německého matematika a teoretického fyzika dostal (1970) i jeden z kráterů na odvrácené straně Měsíce a planetka č. 32809 objevená německými astronomy v říjnu 1990.

Za úspěchy, kterých dosáhl v kvantové teorii atomu (zobecnění Bohrova planetárního modelu atomu), byl v letech 1917 až 1951 celkem 84krát nominován na Nobelovu cenu za fyziku. Největší naději měl rok po Bohrovi (1923). O to, že ji tehdy ani později nedostal, se podle odtajněných archivních materiálů „zasloužil“ člen Nobelova výboru pro fyziku, švédský teoretický fyzik Carl Wilhelm Oseen (1879–1944).

16. Max Theodor Felix von Laue

*9. 10. 1879 Pfaffendorf u Koblenze (Německo),

†24. 4. 1960 Berlín (Německo),

německý teoretický fyzik

Podle Laueho vzpomínek se jako první pokusil usměrnit jeho zájmy dědeček Theodor Zerrenner, od něhož v deseti letech dostal k Vánocům bohatě ilustrovaný desetidílný Brehmův život zvířat. Zůstalo ale jen při četbě a prohlížení obrázků; hlubší vztah k biologii Laue nikdy nezískal. Odezvu nenašlo ani pozdější matčino přání, aby šel v otcových stopách a stal se právníkem. O jeho budoucnosti rozhodlo až setkání s gymnazijní fyzikou v Berlíně a ve Štrasburku.⁴²

Vojenská služba, na níž musel hned po maturitě nastoupit, znamenala pro Laueho „zastavení duševního vývoje.“ Naštěstí tehdy poslechl otce a složil zkoušky pro záložní důstojníky; díky tomu získal povolení studovat v zimním semestru 1898/1899 na štrasburské univerzitě experimentální fyziku. Nejvíce mu z té doby v paměti zůstaly přednášky konstruktéra prvního osciloskopu profesora Karla Ferdinanda Brauna (1850–1918).

Experimentátorem se ale nestal, hned následující rok začal své životní poslání hledat v teorii. Jeho rozhodnutí ovlivnily zejména spisy Gustava Kirchhoffa (1824–1987) a přednášky Woldemara Voigta (1850–1919) a Davida Hilberta (1862–1943) na univerzitě v Göttingen, kde studoval od podzimu 1899 do konce roku 1901.



Max Theodor Felix von Laue
(1879–1960)

⁴² Rodina právníka Julia Laueho, který byl vysokým civilním úředníkem císařské armády, se často stěhovala.

V zimě 1901/1902 přestoupil z Göttingen na univerzitu do Mnichova. To nejužitečnější, co mu dala, bylo prý fyzikální praktikum Wilhelma Conrada Röntgena. O půl roku později (v letním semestru 1902) se zapsal na Berlínskou univerzitu. Zpočátku chodil k Planckovi na teoretickou optiku, termodynamiku a teorii plynů, později pod jeho vedením vypracoval disertaci *Über die Interferenzerscheinungen an planparallelen Platen*. Jako doktor filozofie potom ve studiu pokračoval ještě dva roky v Göttingen. Kromě návštěvy přednášek o elektronové teorii u Planckova žáka Maxe Abrahama a o geometrické optice u astrofyzika Karla Schwarzschilda (1873–1916) tam složil i zkoušky pro vyučování matematiky a fyziky na gymnáziích. Kvalifikaci středoškolského profesora však nikdy nevyužil.

Od podzimu 1905 se Laue stal asistentem na Planckově berlínské katedře teoretické fyziky. Protože mu po splnění pedagogických povinností zbývalo dost času i na vědeckou práci – teorii relativity a využití termodynamiky v optice, mohl už následující rok předložit habilitační spis *Über die Entropien von interferierenden Strahlenbündeln*.

Po třech letech přešel do univerzitního Ústavu teoretické fyziky v Mnichově. Období 1910–1912 patřilo v Laueho vědecké kariéře k neúspěšnějším. Neježe mu v nakladatelství Vieweg vyšla obsáhlá monografie *Das Relativitätsprinzip* o Einsteinově speciální teorii relativity, ale uskutečnil pokus, kterým byla potvrzena hypotéza krystalové mřížky a zároveň prokázána vlnová povaha rentgenového záření.⁴³

Prvním společenským uznáním objevu difrakce záření na krystalové mřížce byla mimořádná profesura v Curychu v létě 1912 a od října 1914 řádná profesura teoretické fyziky ve Frankfurtu nad Mohanem. Na nově založené frankfurtské Goethově univerzitě Laue působil — s přestávkou v letech 1916 až 1918, kdy ve würzberském univerzitním Fyzikálním ústavu sloužil armádě a zdokonaloval zesilovací elektronky pro bezdrátovou telegrafii — do března 1919.

Další léta pracoval v Berlíně, a to nejen na univerzitě, ale i v Pruské akademii věd, do níž byl krátce po příchodu z Frankfurtu zvolen, ve Fyzikálním ústavu císaře Viléma a v Říšském fyzikálně-technickém ústavu v Berlíně-Charlottenburgu.

Na konci druhé světové války žil společně se svou ženou v Hechingen (Bádensko-Württembersko), kam byl tehdy Fyzikální ústav evakuován⁴⁴. Když do starobylého města 24. dubna 1945 vstoupila francouzská vojska se španělskými republikánskými oddíly, nepadl ani jediný výstřel. Angloamerickou armádu, která přišla o den později, zajímal výhradně Fyzikální ústav a informace o německém atomovém výzkumu. Speciální jednotky odvedly z Hechingen celkem 10 fyziků, mezi nimi i Maxe Laueho. Po krátké zastávce v Heidelbergu byli převezeni přes Francii a Belgie na anglické venkovské sídlo Farm Hall nedaleko vesnice Godmanchester asi 16 km severozápadně od Cambridge.

Když internace v Anglii počátkem roku 1946 skončila, vrátil se Laue s většinou svých kolegů do Göttingen. Přednášel na univerzitě, byl předsedou nově založené Německé fyzikální společnosti v britské zóně, zástupcem ředitele Fyzikálního ústavu císaře Viléma, spolupracoval na založení Fyzikálně-technického ústavu v Braunschweigu, napsal monografii *Theorie der Supraleitung*, připravil k novému vydání své knihy z předválečného období a v dubnu 1951 přijal nabídku vést Ústav fyzikální chemie a elektrochemie Společnosti Maxe Plancka v Berlíně-Dahlemlu.

⁴³ Popis i důsledky historického difrakčního experimentu — vznik dvou nových fyzikálních oborů, rentgenové spektroskopie a strukturní analýzy — Laue později shrnul v monografii *Die Interferenzen von Röntgenstrahlen* (1923).

⁴⁴ Příznivý ohlas a světovou popularitu získaly *Dějiny fyziky*, které Laue napsal při pobytu v Hechingen.

Na zasloužený odpočinek nikdy neodešel. Ve své pracovně poprvé chyběl 8. dubna 1960. Tehdy cestou do zaměstnání práce ústavním autem, které jako vždy řídil sám, havaroval. Po dvou týdnech (24. dubna) těžkému zranění v berlínské nemocnici podlehl. Pohřben je na göttingenském hřbitově v blízkosti svého učitele a mnohaletého přítele Maxe Plancka.

* * *

V březnu 2007 vyhlásila profesní organizace American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, která sdružuje kolem 90 tisíc báňských, metalurgických a naftařských odborníků, výsledky ankety o nejvýznamnější objevy a vynálezy v oblasti technologie materiálů. Není překvapující, že se na prvních místech umístilo zpracování železných a měděných rud, výroba oceli, skla, cementu nebo vynález mikroskopu, málokdo by však v první desítce hledal Laueho objev difrakce rentgenového záření na krystalech z roku 1912.

Legendární pokus vycházel z představy krystalové mřížky v pracích matematika Leonarda Sohnckeho (1842–1897) a mineraloga Paula von Grotha (1843–1927) a z hypotézy Arnolda Sommerfelda (1868–1951), že rentgenové paprsky jsou pravděpodobně vlnami o střední délce tisíckrát menší, než má viditelné světlo.

Přestože mnohé experimenty svědčily pro vlnovou povahu, závěry jiných takové mínění naopak zpochybňovaly. S vlnovou teorií byla v souladu především skutečnost, že paprsky se ve vakuu šíří přímočaře stejnou rychlostí jako viditelné světlo a jejich intenzita klesá se čtvercem vzdálenosti od bodového zdroje. Představa, že paprsky jsou proudem částic, zase umožňovala vysvětlit jejich schopnost ionizovat plyny.

Jednoznačným důkazem vlnového charakteru záření je jeho difrakce a interference. To samozřejmě věděl a snažil se u paprsků X potvrdit nebo vyvrátit už Wilhelm Conrad Röntgen (1845–1923) a po něm i řada dalších fyziků. Jenomže k uskutečnění pokusu všem chyběla vhodná difrakční mřížka. Příčinu neúspěchu našel v roce 1911 německý fyzik Arnold Sommerfeld. Z jeho výpočtu (odhadu) vlnové délky rentgenových paprsků vyplynul neradostný závěr: hodnota 10^{-1} nm je příliš malá, difrakci na uměle připravených mřížkách tedy nelze prokázat.

Zdánlivě bezvýchodnou situaci pomohla vyřešit šťastná shoda několika náhod. Koncem ledna 1912 přišel za Lauem na konzultaci Sommerfeldův doktorand Paul Ewald (1888–1985), který se ve své disertaci zabýval teorií průchodu světelných vln prostorovou mřížkou z polarizovaných atomů (dipólů); za velikost periody mřížky byla ve shodě s tehdejšími odhady atomových rozměrů zvolena hodnota 10^{-1} nm. Laue sice Ewaldovi neporadil, napadlo ho však, jak podobnost délky vlny rentgenových paprsků a vzájemných vzdáleností atomů v krystalech využít: Jsou-li atomy uspořádány do mřížky (což se předpokládalo), pak by po jejich ozáření rentgenovými paprsky měly vzniknout jevy podobné jevům pozorovaným při dopadu viditelného světla na rytou optickou mřížku.

Laueho myšlenku uskutečnili mladí fyzikové Walter Friedrich (1883–1968) a Paul Knipping (1883–1935). K historické události došlo krátce po velikonočních svátcích 1912. Při prvním pokusu s krystalem umístěným tak, aby působil jako reflexní mřížka, žádné efekty nebyly pozorovány. Druhý pokus se však zdařil: v uspořádání, při němž záření procházelo destičkou krystalu síranu měďnatého, se kolem středu fotografické desky objevily tmavé skvrny – stopy paprsků rozptýlených krystalovou mřížkou. Ke stejným výsledkům vedly později i experimenty s krystaly jiných látek.

Bavorská akademie věd se o objevu difrakce záření na krystalech dověděla z dopisu Maxe Laueho, Waltra Friedricha a Paula Knippinga dne 4. května. Za měsíc na to,

8. června, o experimentu v Akademii referoval Arnold Sommerfeld, 14. června vystoupil Laue v Berlíně před Německou fyzikální společností.

Podle Maxe Placka to byl příklad plodné spolupráce teorie a experimentu: „I když první podnět k provedení pokusu daly bystré a fantazie plné myšlenkové kombinace Maxe Laueho, přece bylo třeba velké experimentální obratnosti pánů Friedricha a Knippinga, aby se myšlenka stala skutečností. . . Teorie a experiment patří k sobě, jedno bez druhého zůstává neplodným. Teorie bez experimentů jsou prázdné, experimenty bez teorie zase slepé. Proto si obojí zaslouží stejnou úctu.“

Historie Laueho objevu je přesvědčivou ilustrací významu vědecké hypotézy. Mnoho lidí před Friedrichem a Knippingem ozařovalo krystaly rentgenovými paprsky. Z jejich pozorování, omezeného jen na přímo prošlé paprsky, však kromě zeslabení intenzity nic pozoruhodného nevyplývalo. Na existenci efektů doprovázejících rozptyl záření upozornila teprve teorie prostorové mřížky.

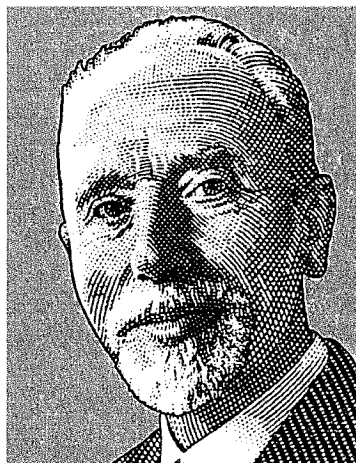
Idea pokusu, který potvrdil zároveň hypotézu mřížkové stavby krystalických látek i vlnový charakter rentgenového záření, měla hodnotu Nobelovy ceny za rok 1914. V nobelovské přednášce, kterou mohl přednést ve Stockholmu až po 1. světové válce, 3. června 1920, Laue řekl: „Když jiní nositelé Nobelovy ceny děkovali za vysoké vyznamenání, které se jim na tomto místě dostalo, a seznamovali s historií svého objevu, mohli uvést, co bylo na počátku jejich cesty, kolikrát bloudili a znovu nacházeli správný směr k cíli, o němž nikdy nepřestávali věřit, že ho dosáhnou. V mých očích byla jejich zásluha tím větší, čím více těžkostí museli překonat... Já jsem sice o problému interference rentgenových paprsků věděl, nikdy mě však nenapadlo, že bych jej mohl vyřešit. Objev mě proto nestál žádné zvláštní úsilí. Cestu k němu, která se pak ukázala jako nejkratší, jsem spatřil vlastně úplně náhodou.“

17. Heinrich Georg Barkhausen

*2. 12. 1881 Brémy (Německo),
†20. 2. 1956 Drážďany (Německo),

německý fyzik

Pocházel z vážené brémské měšťanské rodiny, která jeho zájem o techniku a přírodní vědy všestranně podporovala. Po maturitě (1901) se rozhodl jít studovat fyziku, zpočátku na Vysokou školu technickou (Technische Hochschule) do Mnichova, další rok na univerzity v Berlíně (1902), Mnichově a nakonec v Göttingen. Tam také nastoupil (1906) jako asistent profesora fyziky Hermanna Theodora Simona (1870–1918) a pod jeho vedením vypracoval (1906) doktorskou disertaci *Das Problem der Schwingungserzeugung mit besondere Berücksichtigung schneller elektrischer Schwingungen*. Práce vyšla tiskem (1907) a vzbudila velkou pozornost nejen v akademických kruzích, ale např. i v Berlíně u firmy Siemens & Halske, která mu nabídla práci ve vývojovém oddělení (1907–1911). Výsledky svého výzkumu



Heinrich Barkhausen (1881–1956),
portrét na poštovní známce NDR
vydané v roce 1981 při 100. výročí
narození

zahrnul do habilitační práce, po jejíž obhajobě (TH Berlin, 1911) se stal soukromým docentem na drážďanské TH.

Kromě válečných let 1914–1918⁴⁵ působil v Drážďanech až svého penzionování (1953) jako vysokoškolský profesor a ředitel Ústavu slaboproudé elektrotechniky (Institut für Schwachstromtechnik).⁴⁶

Do povědomí světové elektrotechnické komunity se zapsal řadou objevů, původních vědeckých prací a čtyřdílnou monografií *Lehrbuch der Elektronenröhren (I. Allgemeine Grundlagen, II. Verstärker, III. Rückkopplung, IV. Gleichrichter und Empfänger)*; první vydání vyšlo v letech 1923–1929, poslední (sedmé), které ještě redigoval sám autor, v roce 1955.

Objevy a vynálezy

- *Barkhausenova rovnice* (1918) – vztah mezi strmostí S , průnikem D a vnitřním odporem S_i elektronky: $S \cdot D \cdot R_i = 1$.
- Spolu s německým fyzikem Karlem Kurzem (1881–1960) popsali v roce 1917 způsob buzení elektromagnetických vln o frekvencích mezi desítkami MHz a několika GHz. Generátor, který později (1920) zkonstruovali, byl nazýván *elektronka s brzdícím polem*, *Barkhausenova–Kurzova elektronka* nebo *Barkhausenův–Kurzův oscilátor* (předchůdce zdroje elektromagnetického záření pro mikrovlnné trouby).
- *Barkhausenovo stabilizační kritérium* (1920) – nutná matematická podmínka, aby elektrický obvod tvořený zesilovačem a vhodnou zpětnou vazbou mohl samostatně kmitat: Součin zisku zesilovače a zesílení zpětnovazebního členu musí být roven 1.
- *Barkhausenův elektrický obvod* – zapojení elektrických motorků pro řízení jejich otáček.
- V době, kdy se zabýval elektroakustikou (1925), zavedl termín *fón* (phone, Ph) jako jednotku hladiny hlasitosti (subjektivní hlasitosti, která je vnímána sluchem). Stupnice ve *fónech* odpovídá stupnici v decibelech pro frekvenci 1 kHz.
- *Barkhausenův jev* (*Barkhausenův šum*) – nespojitý průběh magnetizační křivky, tj. stupňovitý růst indukce B_p přidavného magnetického pole ve feromagnetické látce při spojitěm růstu vnějšího pole o indukci B_0 .

Udělení pocty

Čestný doktorát Vysoké školy technické v Darmstadtu (1932), čestné členství třinácti národních vědeckých společností, desítky mezinárodních medailí a cen, pozvání k přednáškovým pobytům do USA (1929), SSSR (1930), Japonska (1938), Rumunska (1942).⁴⁷

⁴⁵ Za první světové války sloužil u Císařského loďstva v Kielu (Inspektion des Törpedowesens).

⁴⁶ Od února 1945, kdy drážďanskou TH zničil americký nálet, byl Barkhausen až do srpna 1946 na nucené dovolené.

⁴⁷ Byl jedním z německých vědců, techniků, umělců a předních intelektuálů, kteří na shromáždění v lipské Alberthalle dne 11. listopadu 1933 podepsali *Bekanntnis der Professoren an der deutschen Universitäten und Hochschulen zu Adolf Hitler und dem nationalsozialistischen Staat* a tím vyjádřili svou loajalitu s nacistickým režimem.

18. Peter Joseph William Debye

*24. 3. 1884 Maastricht (Nizozemsko),

†2. 11. 1966 Ythaca (N. York, USA),

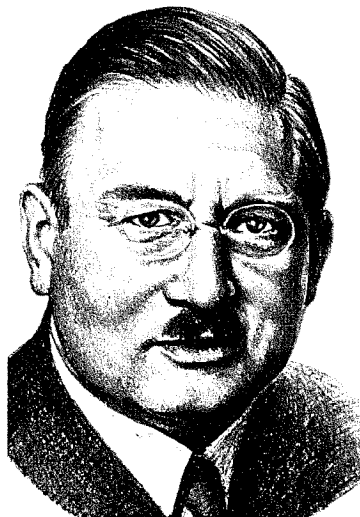
nizozemský fyzik

Původně se jmenoval Petrus Josephus Wilhelmus Debije. Prvních sedmnáct let žil v rodném Nizozemsku, dalších třicet osm v Německu a Švýcarsku, posledních sedmadvacet ve Spojených státech.

Vyrůstal ve skromných poměrech. Otec Joannes Wilhelmus Debije pracoval v manufaktuře na výrobu různých kovových předmětů, matka byla zaměstnána v pokladně místního divadla. Měl jednoho sourozence, o čtyři roky mladší sestru Karolínu. Základní a středoškolské vzdělání získal v rodném Maastrichtu na katolické škole a na Hogere Burgerschool, od sedmnácti do jednadvaceti let (1901–1905) studoval v Aachenu (Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule) elektrotechniku⁴⁸; jeho učiteli byli známí fyzikové, experimentátor Max Wien (1866–1938) a teoretik Arnold Sommerfeld (1868–1951). Po obhajobě diplomové práce, zaměřené na teorii vířivých proudů, se jeho odborný zájem soustředil na fyziku. V roce 1906 přijal místo Sommerfeldova asistenta a přešel do Mnichova na Ludwig-Maximilians-Universität. Teoretické práce o rozptylu elektromagnetických vln a o tlaku záření, které v letech 1908 a 1909 publikoval (*Das elektromagnetische Feld um einen Zylinder und die Theorie des Regenbogen, Der Lichtdruck auf Kugeln von beliebigem Material*) byly podkladem k udělení doktorátu filozofie (1908) a jmenování soukromým docentem (1910).

Debyeova akademická kariéra potom pokračovala profesurou fyziky v Curychu⁴⁹ (Universität Zürich, 1911–1912), v Utrechtu (Universiteit Utrecht, 1912–1914⁵⁰), v Göttingen (Georg-August-Universität Göttingen, 1914–1920), znovu v Curychu (Eidgenössische Technische Hochschule Zürich, 1920–1927), v Lipsku (Universität Leipzig, 1927 až 1934) a v Berlíně (Friedrich-Wilhelms-Universität Berlin, 1934).

S nacistickým režimem zpočátku žádné problémy neměl: od října 1935 řídil Fyzikální ústav císaře Viléma (Kaiser-Wilhelm-Institut für Physik in Berlin-Dahlem), stal se členem senátu Společnosti císaře Viléma (Senat der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft, 1936 až 1939) a kromě toho (1937–1939) předsedou Německé fyzikální společnosti. Když začala válka, byl upozorněn, že jeho přítomnost v ústavních laboratořích, kde se řeší i tajné úkoly, nebude možná, pokud nepřijme německé občanství. Protože na návrh nepřistoupil, musel pracovat doma, později (v prosinci 1939) nastoupil devítiměsíční placenou dovo-



Peter Debye (1884–1966)

⁴⁸ Univerzitní studium nepřipadalo v úvahu, protože na střední škole neměl klasické jazyky latinu a řečtinu.

⁴⁹ Do Curychu nastoupil na místo uvolněné Albertem Einsteinem, který odešel do Prahy

⁵⁰ V roce 1913 se oženil s dcerou svého bývalého mnichovského domácího Mathildou Albererovou (1887 až 1977); za tři roky se jim narodil syn Peter Paul Rupprecht, pozdější experimentální fyzik, a po dalších pěti letech dcera Mathilde Marie.

lenou, během níž odjel na pozvání Cornellovy univerzity⁵¹ do Spojených států. Původně měla být jeho pracovní cesta jen krátkodobá (šlo o cyklus pozvaných přednášek)⁵², po obsazení Nizozemska německými vojsky v květnu 1940 se rozhodl⁵³ do Německa nevracet. V Ithace Debye přednášel a řídil katedru chemie až do svého penzionování v roce 1952.⁵⁴ Vědecky však pracoval ještě dalších čtrnáct let.

Spektrum fyzikálních oborů, o jejichž vývoj se zasloužil, je mimořádné a úctyhodné. Svě jméno propůjčil např. teorii měrné kapacity, rentgenografické difrakční metodě výzkumu polykrystalických látek, faktoru charakterizujícímu vliv tepelných kmitů krystalické mřížky na elastický rozptyl rentgenových paprsků, jednotce dipólového momentu a takové vzdálenosti d od nepohyblivého náboje v ionizovaném plynu, v níž elektrické pole poklesne na $1/e$ své maximální hodnoty.

Debyeova teorie tepelné kapacity krystalů Nejstarší teorie tepelné kapacity krystalu, kterou vypracovali v roce 1819 francouzští fyzikové a chemici Pierre Louis Dulong (1785 až 1838) a Alexis Thérèse Petit (1791–1820), vycházela z představy útvaru složeného z částic kmitajících ve třech směrech kolem svých rovnovážných poloh. Vypočtená tepelná kapacita (Dulongův–Petitův zákon) nezávisí na teplotě a za dostatečně vysokých teplot je v dobré shodě s experimentem.

Einsteinova teorie (1907) uvažovala krystal rovněž jako soubor oscilátorů kmitajících nezávisle a se stejnou frekvencí, tentokrát ovšem oscilátorů kvantově mechanických. Tepelná kapacita podle tohoto modelu klesá s teplotou exponenciálně, skutečná závislost kapacity na teplotě je ovšem kubická.

Peter Debye opravil Einsteinův kvantový model (1912) předpokladem, že krystal se chová jako kvazikontinuum s téměř spojitým spektrem frekvencí; jejich počet je omezen, vlnová délka stojatých vln nemůže být kratší než meziatomová vzdálenost.

Debyeova–Scherrerova metoda V roce 1916 uveřejnil spolu se svým doktorandem Paulem Scherrerem⁵⁵ článek *Interferenzen an regellos orientieren Teilchen im Röntgenlicht* s popisem metody difrakčního výzkumu krystalických práškových nebo kompaktních polykrystalických látek.

Debyeův–Wallerův faktor Tuto bezrozměrnou fyzikální veličinu, kterou je respektován vliv tepelných kmitů krystalové mřížky na elastický koherentní rozptyl rentgenových paprsků, gama kvant a neutronů, zavedl v roce 1913 Peter Debye a později (1925) ještě zpřesnil Ivar Waller.⁵⁶

⁵¹ Cornellova univerzita ve městě Ithaca na severozápadě státu New York byla založena v roce 1865.

⁵² Nechtěl svou emigraci ohrozit dceru, která zůstala v Německu. Je pozoruhodné, že formálně zůstal ředitelem berlínského Fyzikálního ústavu až do konce války.

⁵³ Syn tehdy už v USA působil, manželka přicestovala také zcela legálně.

⁵⁴ V roce 1946 mu bylo uděleno americké občanství.

⁵⁵ Paul Scherrer (1890–1969), švýcarský fyzik. Zabýval se zejména výzkumem kosmického záření, magnetismem a jadernou fyzikou. Je spoluautorem metody rentgenografického difrakčního výzkumu polykrystalických látek, tzv. Debyeovy–Scherrerovy metody (1916), odvodil (1918) vztah pro určení velikosti koherentních oblastí ze šířky profilu difrakční linie, podílel se (1954) na založení Evropské organizace pro jaderný výzkum CERN (Conseil Européen pour la Recherche Nucléaire) se sídlem v Ženevě.

⁵⁶ Ivar Waller (1898–1991), švédský fyzik a krystalograf, profesor mechaniky a matematické fyziky na univerzitě v Uppsale.

Debyeova–Hückelova teorie elektrolytů Spolu se svým asistentem Erichem Hückelem⁵⁷ vypracovali teorii elektrolytů (popsali elektrostatickou interakci iontů v elektrolytech).

Debye (D) jako jednotka dipólového momentu Elektrický dipólový moment popisuje nesymetrické rozdělení elektrického náboje, např. v molekule. Podle hodnoty dipólového momentu jsou rozlišovány molekuly polární a nepolární. Polární molekuly mají stálou a nenulovou hodnotu momentu (tvoří permanentní dipól), nepolární ho mají nulový. Základní jednotka dipólového momentu v soustavě SI je příliš velká; většina hodnot těchto momentů molekul a iontů je v rozpětí $(3 \text{ až } 20) \cdot 10^{-30} \text{ C m}$, což v jednotkách *debye* odpovídá 0,9 až 6,0 D.⁵⁸

Debyeova délka (Debyeova stínící délka, Debyeův poloměr) Je to vzdálenost, do níž působí elektrické pole nepohyblivého náboje (resp. vzdálenost, kde pole zesláblo na 37 %) v kvazineutrálním prostředí obsahujícím volné kladně i záporně nabitě částice (plazma, elektrolyty). Za sférou o poloměru rovném Debyeově délce je elektrické pole účinkem polarizace prostředí odstíněno. (Vložíme-li do homogenního plazmatu nepohyblivý náboj, budou jím částice se souhlasným nábojem odpuzovány, částice s nesouhlasným nábojem přitahovány. Polarizovaným plazmatem se elektrické pole vloženého náboje odstíní.) S rostoucí teplotou Debyeova stínící délka roste, s rostoucí hustotou volných nábojů délka naopak klesá.

Pocty a uznání

Rumfordova medaile (1930), Lorentzova medaile (1935), Franklinova medaile (1937), Gibbsova medaile (1949), Medaile Maxe Plancka (1950), Nicholsova medaile (1961), Priestleyova medaile (1963), členství v desítkách akademií a učených společností, čestné doktoráty prestižních univerzit, jméno Debye má kráter na odvrácené straně Měsíce, asteroid č. 30852, Ústav pro výzkum nanomateriálů na univerzitě v Utrechtu (Debye Institute for Nanomaterials Science) aj.

Za prohloubení našich znalostí o struktuře molekul získaných výzkumem dipólových momentů a difrakcí rentgenových paprsků a elektronů v plynech (For his contributions to our knowledge of molecular structure through his investigations on dipole moments and on the diffraction of X-rays and electrons in gases) získal v roce 1936 Nobelovu cenu za chemii.

19. Niels Henrik David Bohr

*7. 10. 1885 Kodaň (Dánsko), †18. 11. 1962 tamtéž,

dánský fyzik

Byl synem univerzitního profesora fyziologie Christiana Bohra a jeho manželky Ellen, pocházející z vlivné rodiny dánských židovských bankéřů a politiků. Měl starší sestru Jenny a o rok a půl mladšího bratra Haralda, pozdějšího světově uznávaného matematika.

⁵⁷ Erich Hückel (1896–1980), německý chemik a fyzik, průkopník kvantové chemie.

⁵⁸ Debyeovy přednášky o polárních molekulách, které měl počátkem roku 1927 v USA (University of Wisconsin–Madison), vyšly později (1929) v New Yorku jako monografie *Polar molecules*.

Mimořádným talentem na sebe Niels Bohr upozornil už na Kodaňské univerzitě, když jako student dostal za vyřešení úlohy týkající se povrchového napětí kapalin cenu Královské dánské akademie věd.

Doktorská disertace, kterou obhájil v roce 1911, byla kritickým rozbořem elektronové teorie nizozemského fyzika Hendrika Antoona Lorentze. Bohr si uvědomil, že na objasnění magnetických jevů v kovech klasická elektrodynamika nestačí. Své úvahy odjel diskutovat s nejpovolanějšími z tehdejších fyziků. Na podzim 1911 navštívil J. J. Thomsona v Cambridge a zjara 1912 Ernesta Rutherforda v Manchesteru.

V následujících dvou letech dosáhl svých největších vědeckých úspěchů. Do 22. července 1912 odstranil některé slabiny Rutherfordova planetárního modelu atomu, v září nastoupil jako asistent na Kodaňskou univerzitu, za dalších 7 měsíců nahradil Rutherfordův model atomu svým vlastním a po výměně mnoha dopisů mezi Kodaní a Manchestrem o něm napsal rozsáhlé pojednání do *Philosophical Magazine*. První část této proslulé Bohrovy *trilogie* vyšla v červenci 1913, druhá a třetí téhož roku v září a listopadu.

První reakce fyziků na červencový článek se objevily v září. Není divu, nový model atomu byl příliš radikální a jeho autor málo známý. K těm, kdo pochopili, že stará fyzika ve světě atomů selhala a že se mikrosvět řídí zákony, které odporují zdravému lidskému rozumu, patřil i Rutherford. Proto svému mladému kolegovi nabídl na univerzitě v Manchesteru místo lektora fyziky.

Koncem roku 1916 se Bohrovi splnily další sny. Na kodaňské univerzitě pro něj zřídili profesuru teoretické fyziky a v roce 1921 dostal k dispozici vlastní ústav.⁵⁹ Otevřel jej všem talentovaným teoretickým fyzikům bez ohledu na to, odkud přicházeli.

Bohrovou zásluhou vznikla slavná kodaňská škola, jejíž žáci šířili interpretaci kvantové mechaniky založenou na statistickém popisu přírodních jevů.

Zatímco ze života v makroskopickém světě jsme přivykli představě, že přírodní jevy lze předvídat a spočítat s libovolnou přesností, procesy uvnitř atomů se dají vyložit jen v pravděpodobnostních termínech; principiálně nelze předpovědět ani dráhu elektronu, možné je jen ukázat pravděpodobnost každé z možných trajektorií. Pro vývoj tohoto oboru moderní fyziky byly neobyčejně důležité Bohrovy myšlenky, známé jako princip korespondence a princip komplementarity. První vyjadřuje podmínku korespondence kvantové mechanického popisu makroskopického světa s jeho popisem v rámci klasické mechaniky, podle druhého jsou aspekty částicový a vlnový vzájemně komplementární; to znamená, že se vylučují, zároveň však tvoří jeden celek. V závislosti na charakteru experimentu se projeví buď jedna, nebo druhá stránka, nikdy ne obě současně.



Niels Henrik David Bohr (1885–1962)

⁵⁹ Původní Ústav teoretické fyziky Kodaňské univerzity (v roce 1965 pojmenovaný Niels Bohr institutem) byl jako součást univerzity oficiálně otevřen 1. března 1921; brzy se stal a dodnes je Mekkou teoretických fyziků. Jeho zakladatel Niels Bohr ho (kromě období mezi podzimem 1943 a květnem 1945) řídil až do posledního dne svého života. Na otázku, jak bylo možné, že okolo sebe shromáždil tolik mladých talentovaných teoretiků, odpověděl: „Prostě jsme se my starší nebáli před mládeží vypadat hloupě.“

Stejně významná byla také Bohrova předpověď zákonitostí, kterými jsou v atomech obsazovány slupky elektronového obalu. Díky nim se podařilo pochopit fyzikální podstatu periodicity chemických vlastností prvků.

Od roku 1935 přibyla k Bohrovým zájmům i jaderná fyzika. Zavedl pojem složené jádro⁶⁰ a své jméno dal modelu jádra založenému na analogii mezi kapkou kapaliny a jádrem jako kapkou nukleonové kapaliny.⁶¹

Na podzim 1943 Bohr emigroval do USA a tam v Los Alamos spolupracoval i se synem Aagem na projektu americké atomové bomby. Po návratu do Kodaně zpočátku pokračoval ve výzkumech, které za války přerušil, od roku 1955, kdy byl na univerzitě penzionován, přesunul těžiště odborných aktivit z teoretické fyziky na molekulární biologii. V tomto novém vědním oboru pracoval až do své smrti 18. listopadu 1962.

Podobně jako v 19. století Hans Christian Oersted byl v minulém století Niels Bohr nejen vedoucím fyzikem své země, ale i ústřední osobností kodaňského společenského života. Stal se národním hrdinou nebo — v tehdejší terminologii — *národním svatým*. Z mnoha poct, kterých se mu dostalo v zahraničí, je bezpochyby nejvyšším uznáním Nobelova za fyziku v roce 1922 *za zásluhy ve výzkumu struktury atomů a jimi emitovaného záření*. Od roku 1997 připomíná jeho jméno také transuran s protonovým číslem 107, radioaktivní prvek bohrium (Bh).

* * *

Bohr při tvorbě svého modelu aplikoval nové mikroskopické představy o emisi (absorpci) elektromagnetického záření, tj. Planckovu kvantovou hypotézu a Einsteinovu hypotézu světelných kvant. V prvním ze svých třech historických článků *O stavbě atomů a molekul (On the Constitution of Atoms and Molekuls I – III)* z roku 1913 napsal: „Ať už nakonec nezbytná změna pohybových zákonů elektronu v atomu dopadne jakkoli, zdá se být nevyhnutelným zavést do těchto zákonů veličinu, která je cizí klasické elektrodynamice, totiž Planckovu konstantu.“

Svůj model atomu vodíku Bohr založil na těchto předpokladech (kvantových podmínkách):

- V atomu existují určité stacionární (stabilní) kruhové dráhy (orbity) elektronů, na nichž se elektron pohybuje kolem jádra, aniž při tom vyzařuje elektromagnetické záření. Tyto dráhy jsou charakterizovány celými čísly n (hlavními kvantovými čísly, kvantovými čísly příslušné dráhy). Celý atom je pak v určitém energetickém stavu E_n . Stabilní stav s nejnižší možnou energií E_1 je základní stav atomu.⁶²

⁶⁰ Složené jádro je přechodný útvar při jaderné reakci. Částice nalétávající na jádro se s ním spojí a vytvoří složené jádro, které se pak může rozpadnout na různé produkty.

⁶¹ Nukleony jsou elementární částice, z nichž je složeno atomové jádro (nucleus). Bohrovův kapkový nebo také hydrodynamický model atomového jádra se osvědčil jako pomůcka pro názorné představy průběhu jaderných reakcí (štěpení, syntézy).

⁶² V případě makroskopických rozměrů oběžných drah elektronu, tj. pro $n \gg 1$, by model měl odpovídat (korespondovat) očekávání klasické fyziky. Tato idea z roku 1923, nazvaná Bohrem *korespondenční princip*, je dnes označována jako starší kvantová teorie. V souladu s představami klasické elektrodynamiky má makroskopický atom emitovat elektromagnetické záření o frekvenci f_n shodné s frekvencí obíhání elektronu po kruhové dráze o poloměru r_n . V Bohrově interpretaci to odpovídá vzniku fotonu o frekvenci ν po přeskoku elektronu mezi dvěma sousedními stacionárními orbitami, jejichž poloměry jsou velké a navzájem se jen nepatrně liší (energie E_n je nepřímo úměrná n^2). Porovnáním f_n a ν byla korespondence klasického a kvantového popisu téže makroskopické situace potvrzena.

Princip korespondence platí nejen ve fyzice, ale ve vědě obecně. Může být formulován slovy: starší teorie je mezním případem obsáhlejší nové teorie s větším dosahem platnosti.

- Poloměry r_n orbitů jsou dány podmínkou, že součin hybnosti mv elektronu a r_n se rovná součinu $n\hbar$, kde $\hbar = h/2\pi$ je redukovaná Planckova konstanta. Poloměr první, nejnižší, orbity vodíku (atomu vodíku, který je v základním energetickém stavu), je označován Bohrov poloměr ($0,529 \cdot 10^{-10}$ m).
- K emisi záření dochází pouze při přechodu ze stabilní dráhy s vyšší energií E_n na stabilní dráhu s nižší energií E_m , přičemž pro frekvenci ν fotonu emitovaného záření platí $h\nu = E_n - E_m$. Na základě tohoto modelu vypočítal Niels Bohr v roce 1913 přípustné energie elektronu v atomu vodíku a z nich vlnové délky spektrálních čar, které byly ve velmi dobré shodě s experimentem. Pro atomy s větším počtem elektronů je ovšem tento model nepoužitelný.

Některé nedostatky Bohrova modelu odstranil Arnold Sommerfeld, když zavedl eliptické dráhy elektronů a s tím související další, tzv. vedlejší, kvantové číslo l , charakterizující tvar dráhy (poloosy elipsy). Zatímco v Bohrově modelu odpovídá každé hodnotě energie jediná trajektorie elektronu – kružnice, v modelu Sommerfeldově je to soustava elips navzájem se lišících hodnotou vedlejšího kvantového čísla.

20. Walter Hans Schottky

*23. 7. 1886 Curych (Švýcarsko), †4. 3. 1976 Pretzfeld (Německo),

německý fyzik

Z odkazu Alfreda Nobela mají být odměňováni ti, kdo svými činy přinesli lidstvu největší užitek. S překvapením však zjistíme, že jeden z největších německých fyziků 20. století Walter Schottky⁶³ mezi laureáty Nobelovy ceny za fyziku chybí. Jeho jméno však žije v názvech objevů a vynálezů, kterými obohatil exaktní vědy a usnadnil náš život. Byl výjimečný nejen šíří svých fyzikálních a chemických zájmů, ale i prostředím, kde předurčené životní poslání plnil. Jako teoretik, žák Maxe Plancka, se stal průkopníkem německého neuniverzitního fyzikálního výzkumu; převážné většiny svých úspěchů dosáhl ve firmě Siemens, která mu jako výjimečné vědecké osobnosti dala naprostou svobodu bádání. Byl neobyčejně schopný a pracovitý, zároveň však, podle mínění svých kolegů, málo srozumitelný. Jeho myšlenky nacházely praktické uplatnění teprve po *překladu* do jazyka techniků a elektroinženýrů.

Do šesti let žil v Curychu, kde jeho otec, matematik Friedrich Schottky (1851–1935), přednášel posluchačům Eidgenössische Technische Hochschule. Po maturitě na gymnáziu v berlínském obvodu Steglitz-Zehlendorf (1904) studoval matematiku a fyziku na berlínské univerzitě (Friedrich-Wilhelms-Universität), pod vedením teoretika Maxe Plancka a experimentátora Heinricha Rubense vypracoval disertační práci *Zur relativtheoretischen Energetik und Dynamik* a v roce 1912 se stal doktorem filozofie. Následující dva roky pracoval u Maxe Wiena (1866–1938) v univerzitním Fyzikálním ústavu v Jeně, potom znovu na své alma mater v Berlíně a od roku 1916 až do odchodu na odpočinek (1958) stále⁶⁴ ve výzkumných laboratořích firmy Siemens & Halske v Berlíně nebo v Pre-

⁶³ O objektivitě Nobelova výboru pro fyziku lze pochybovat, jestliže cenu neudělil také např. německému teoretikovi Arnoldu Sommerfeldovi.

⁶⁴ Bez přerušení spolupráce s firmou Siemens přednášel několik let i na vysokých školách: ve Würzburgu (1919–1924), kde se roku 1920 habilitoval prací *Thermodynamik der seltenen Zustände im Dampfraum*, a jako profesor teoretické fyziky v Rostocku (1923 až 1927).

tzfeldu, kam byly laboratoře za války (1943) přemístěny. V severobavorském Pretzfeldu s necelými třemi tisíci obyvateli žil Schottky až do své smrti 4. března 1976.

Schottkyho vynálezy a objevy

- Vztah $I_a \sim U_a^{3/2}$, vyjadřující závislost anodového proudu I_a na anodovém napětí U_a ve vakuové diodě. Je známý také jako zákon Childův⁶⁵, Langmuirův, Schottkyho, Childův–Langmuirův–Schottkyho nebo (podle exponentu u anodového napětí) třípolovinový.
- Objasnění mechanismu náhodných změn elektrického proudu ve vodičích, tzv. výstřelového (Schottkyho) šumu.⁶⁶
- Princip superhetu (přijímače s nepřímým zesílením vysokofrekvenčního signálu)⁶⁷, který formuloval v roce 1918 spolu s Američanem Edwinem Howardem Armstrongem (1890–1954).
- Tetroda – elektronka se čtyřmi elektrodami (katodou, anodou a mezi nimi umístěnou dvojicí mřížek). Schottky ji vynalezl v roce 1919, kdy pracoval ve firmě Siemens & Halske.
- Schottkyho efekt – růst proudu elektronové emise z povrchu pevné látky (katody) účinkem vnějšího elektrického pole.⁶⁸
- Návrh a konstrukce páskového mikrofonu a páskového reproduktoru (spolu s Erwinem Gerlachem) v roce 1924.⁶⁹
- Schottkyho bariéra – potenciálová bariéra vznikající při kontaktu polovodiče s kovem. Její výška závisí na rozdílu výstupní práce kovu a polovodiče.
- Schottkyho dioda – elektronický prvek využívající usměrňující účinek kontaktu (Schottkyho přechodu) *kov-polovodič typu N* (např. Au a Si). Vedení proudu se účastní pouze majoritní nositelé, dioda má uplatnění v extrémně rychlých spínacích obvodech.
- Schottkyho porucha – odchylka od periodického uspořádání iontů v krystalu způsobená přesunem páru *aniont + kationt* z vnitřku krystalu na povrch. Poruchy

⁶⁵ Americký fyzik Clement Dexter Child (1868–1933), Langmuir i Schottky k tomuto zákonu dospěli navzájem nezávisle v letech 1911 až 1915.

⁶⁶ Příčinou výstřelového šumu (náhodné fluktuační napětí a proudu vzhledem k jejich středním hodnotám) je nespojitý charakter elektrického proudu protékajícího vodičem; proud vedou částice (elektrony) s diskretním elektrickým nábojem.

⁶⁷ V superheterodynním přijímači (superhetu) je přijímaný radiový signál nejdříve směřován s proměnnou frekvencí místního (lokálního) oscilátoru a teprve výsledná rozdílová frekvence se zesiluje a demoduluje.

⁶⁸ Hustota nasyceného proudu vyvolaného tepelnou emisí elektronů z povrchu pevné látky (katody) závisí na termodynamické teplotě látky a na jejím výstupním potenciálu. Elektrickým polem, vytvořeným např. kladným napětím anody proti katodě, se velikost potenciální bariéry snižuje, nasycený proud vzroste.

⁶⁹ Páskový mikrofon pracuje na stejném principu jako dynamický mikrofon. Liší se tím, že membrána je nahrazena tenkým hliníkovým páskem, který se v závislosti na akustickém tlaku pohybuje v magnetickém poli. Podobné uspořádání má páskový reproduktor.

tohoto typu vznikají ve sloučeninách s velkými koordinačními čísly, kde je malý prostor pro přesun iontů do intersticiálních poloh. Stechiometrie i elektroneutralita zůstává zachována.

* * *

Vynikající práce z oblasti fyziky pevných látek jsou od roku 1973 Německou fyzikální společností odměňovány Cenou Waltera Schottkyho. V roce 2015 ji převzali Frank Pollmann (Max-Planck-Institut für Physik komplexer Systeme, Drážďany) a Andreas Schnyder (Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart) *za příspěvky k fyzice kondenzovaných látek*.

21. Paul Peter Ewald

*23. 1. 1888 Berlín (Německo), †22. 8. 1985
Ithaca (New York, USA),

německý krystalograf

Protože otec Paul Ewald (1851–14. 10. 1887), historik působící jako soukromý docent na Friedrich-Wilhelms-Universität, předčasně zemřel na zánět slepého střeva, pečovala o synovu výchovu vzdělaná matka, mezinárodně uznávaná malířka portrétů.

Díky častým dlouhodobým pobytům v Itálii a Velké Británii, na které Clara Ewaldová s sebou brala i malého Paula, uměl ještě před vstupem na gymnázium kromě své mateřštiny plynně i anglicky a francouzsky. Po maturitě v Berlíně studoval na cambridgeské Caius College (1905–1906) chemii, potom v Göttingen u Davida Hilberta a Felixe Kleina matematiku (1906–1907) a nakonec v Mnichově kromě matematiky ještě fyziku. Jeho učitelem a později (1910–1912) i vedoucím doktorské disertace *Dispersion und Doppelbrechung von Elektronengittern (Kristallen)* byl Arnold Sommerfeld. V této době došlo k legendární Ewaldově konzultaci u Maxe Laueho, při níž vznikla idea historického experimentu, kterým byla dokázána vlnová povaha rentgenových paprsků a zároveň potvrzena správnost představy krystalové mřížky.

Zjara 1912 Ewald předložil doktorskou práci, v dalším akademickém roce (1912/1913), kdy působil jako Hilbertův asistent v Göttingen, učinil dvě významná životní rozhodnutí. Začal pracovat na dynamické teorii rozptylu rentgenového záření a po krátké známosti se oženil s Elisou (Ellou) Berthou Phillipsonovou⁷⁰ (1891–1993).



Paul Peter Ewald (1888–1985)

⁷⁰ O tom, kde Ewald poznal svou budoucí manželku, víme ze vzpomínek německého fyzika Maxe Borna. V letech 1909–1912, kdy studoval v Göttingenu, bydlel Born v penzionu ElBoKaReBo. Kuriózní název vznikl z počátečních slabik jmen Ella Phillipsonová (studentka medicíny), Max Born, Theodore von Kármán (soukromý docent, americký fyzik a technik maďarského původu), Albrecht Renner (student medicíny) a Hans Bolza (student fyziky). K častým návštěvníkům mladých intelektuálů patřil také Sommerfeldův doktorand, fyzik a krystalograf Paul Peter Ewald, který se později s Ellou Philipsonovou oženil. V letech 1914–1921 se jim narodily čtyři děti (Lux, Rose, Linda, Arnold). Rose (*1917) se později (1939) prodala za otcova žáka Hanse Betheho (1906–2005), který v roce 1967 získal Nobelovu cenu za fyziku.

Idylický začátek kariéry⁷¹ i osobního života však ukončila Velká válka, Ewald musel počátkem roku 1915 narukovat, naštěstí ke zdravotníkům do funkce polního rentgenového mechanika. Při tom měl dost času, aby napsal a v letech 1916–1919 uveřejnil v časopise *Annalen der Physik* tři články s názvem *Zur Begründung der Kristalloptik*. Poslední z nich předložil v prosinci 1917 jako habilitační práci *Die Kristalloptik der Röntgenstrahlen* a zásluhou Arnolda Sommerfelda se stal soukromým docentem teoretické fyziky.

Od konce roku 1918 pokračoval v Mnichově v pedagogické činnosti, po dalších třech letech mu nabídla profesuru teoretické fyziky Vysoká škola technická ve Stuttgartu; v roce 1932 se stal dokonce jejím rektorem. Ve vedení školy zůstal jen do nástupu nacismu, zjara 1933 abdikoval. Na podzim 1937, několik měsíců po předčasném penzionování, emigroval s rodinou do Velké Británie.

Zpočátku (od září 1937 do března 1939) přednášel matematickou fyziku v Cambridge, později (1939–1949) na Queen's University v Belfastu, dalších deset let (1949–1959) byl profesorem a vedoucím katedry fyziky Polytechnického institutu v Brooklynu (New York), po roce 1971 žil s manželkou v Ithace nedaleko své dcery Rosy Betheové.

Zásluhy

Spolu s Maxem von Lauem (1879–1960) a Williamem Lawrencem Braggem (1890 až 1971) patřil k největším osobnostem prvního období (1912–1917) vývoje krystalové a rentgenové optiky.

Vypracoval teorii polarizace dielektrických krystalů (1912); formuloval Braggovu reflexní podmínku v reciproké mřížce, konstrukci známou pod názvem *Ewaldova* (1913); položil základy dynamické teorie interference rentgenových paprsků⁷² (1916–1919); navrhl metodu výpočtu Madelungovy konstanty (1921).

Seznam jeho publikovaných vědeckých prací má 269 položek, mezi nimi monografie *Kristalle und Röntgenstrahlen* (Springer, Berlin 1923), *Der Weg der Forschung – insbesondere der Physik* (Bonz' Erben, Stuttgart 1932), *On the foundation of crystal optics* (Air Force Cambridge Research Laboratories, 1970), *Raum und Zeit* (Barth, Leipzig 1980).

Významně se zasloužil o mezinárodní společenství krystalografů. V období 1924 až 1937 byl spoluvydavatelem časopisu *Zeitschrift für Kristallographie*, podílel se na vzniku Mezinárodní krystalografická unie (1947)⁷³ a založení časopisu *Acta Crystallographica* (1948).

⁷¹ V letech 1913–1915 a 1919–1921 byl asistentem Arnolda Sommerfelda.

⁷² Teorie rozptylu, založená na superpozici elementárních vln vznikajících v objemu krystalu účinkem vln dopadajících, je nazývána kinematická. Umožňuje objasnit základní vlastnost difrakce na krystalech, kterou je diskretnost směrů rozptýlených svazků. Jejím nedostatkem je však skutečnost, že nerespektuje interferenci rozptýlených vln mezi sebou navzájem ani s vlnou dopadající. Kinematickou teorii je proto třeba chápat jen jako přiblížení obecnější teorie dynamické, která všechny uvedené jevy bere v úvahu. Dynamické efekty se ovšem rozvíjejí při průchodu vlny dovnitř krystalu postupně, a proto při malých tloušťkách vede kinematické pojetí rozptylu prakticky k přesným výsledkům. To je pochopitelné, neboť do malých vzdáleností od povrchu (tisíce až setiny mm) se primární vlna ještě příliš nezeslabí, rozptýlené vlny nedosáhnou zřetelné intenzity a absorpční efekty jsou rovněž nepodstatné.

⁷³ Byl viceprezidentem (1957–1960) a prezidentem (1960–1963) výkonného výboru IUCr (International Union of Crystallography).

Pocty a uznání

Byl členem řady vědeckých akademií a učených společností (Akademie der Wissenschaften zu Göttingen; American Crystallographic Association, Buffalo, USA; American Academy of Arts and Science, New York; Deutsche Mineralogische Gesellschaft; Royal Society of London; Bayerische Akademie der Wissenschaften; Deutsche Akademie der Naturforscher Leopoldina, Halle), čestným doktorem významných univerzit (TH Stuttgart; Sorbonne Universités, Paris; Adelphi University, New York; Universität München), lauréatem mnoha vysokých vyznamenání, např. Medaile Maxe Plancka Německé fyzikální společnosti aj.

22. Louis de Broglie

*15. 8. 1892 Dieppe (Francie),
†19. 3. 1987 Louveciennes (Francie),

francouzský fyzik

Broglie (původně Broglio nebo Broglia) je jméno aristokratické rodiny, která přišla do Francie v roce 1665 ze severozápadní Itálie (Piemontu). Mnoho z jejích členů dosáhlo významných funkcí v armádě a státní správě nebo se proslavilo ve vědě. První Brogliové byli hrabaty, v jedné větvi se od roku 1742 dědí šlechtický titul duc de Broglie.

V pořadí sedmý duc de Broglie byl Louis Victor Pierre Raymond. Narodil se jako nejmladší z pěti dětí Victora de Broglieho a jeho manželky Pauliny de d'Armaillé. Do čtrnácti let se o jeho výchovu starala rodina a domácí učitelé, po otcově smrti poslechl staršího bratra Maurice⁷⁴ a šel do Paříže studovat na prestižní střední školu Lycée Janson de Sally. V sedmnácti letech ji ukončil, za další rok získal na Sorbonně licenciát historie a v roce 1913 na Faculté des sciences Pařížské univerzity ještě licenciát přírodních věd. Tehdy se poprvé seznámil s kvantovou fyzikou, a to jednak z knih, které krátce před tím vydal Henri Poincaré (např. *Věda a hypotéza* nebo *Hodnota vědy*), jednak z písemných materiálů 1. Solvayské konference o fyzice, které se jeho bratr Maurice v roce 1911 osobně zúčastnil.

Za první světové války sloužil zpravodajský důstojník Louis Broglie převážně v radiotelegrafním centru pod Eiffelovkou. Své znalosti si v této době příliš nerozvíjel, snad až na praktické zkušenosti v elektrotechnice, a kromě teoretického vzdělávání personálu obsluhujícího technické vybavení stanice ani nevyužíval.

Po pěti *ztracených letech* v uniformě se vrátil roku 1919 znovu k vědě. Zpočátku spolupracoval s bratrem v jeho soukromé laboratoři, kde experimentovali s rentgenovým zářením a studovali zákonitosti fotoefektu, později se orientoval na teoretickou fyziku. Největší objev, kterého v tomto období (i za svou celou kariéru) dosáhl, zahrnul roku 1924 do doktorské disertace *Recherches sur la théorie des quanta*. Na konci úvah, jak



Louis de Broglie (1892–1987)

⁷⁴ Francouzský experimentální fyzik Maurice de Broglie (1875–1960) se zabýval zejména elektromagnetismem (bezdrátovým přenosem zpráv), difrakcí a spektroskopii rentgenového záření.

hypotézu o vlnově-částicové povaze světla rozšířit na elektrony, byl vztah mezi hybností p volné částice a délkou rovinné monochromatické vlny λ , která je částici přiřazena podle vztahu $\lambda = h/p$, kde h je Planckova konstanta. Tím vznikl jednotný svět částic a vln.⁷⁵

Pro de Broglieho to bylo excelentní zakončení studia na Fakultě přírodních věd, pro jeho kolegy inspirace k pokusům, které časem spolehlivě prokázaly, že dualismus *vlna – částice* je obecnou vlastností hmoty.

Na fyzikálním nebi zářil jako hvězda první velikosti. V roce 1927 se zúčastnil jednání 5. Solvayské konference o fyzice, potom (1928–1929) přednášel matematiku a teoretickou fyziku na Sorbonně, další tři desetiletí byl profesorem v novém centru pro matematickou a teoretickou fyziku (Institut Henri Poincaré) a zároveň i na Faculté des sciences.

Společným jmenovatelem všech jeho vědeckých aktivit zůstala až do konce života vlnová mechanika a její aplikace, např. v jaderné fyzice. Na seznamu svých publikací má nejen původní vědecká pojednání, ale také dvě desítky monografií a několik knih pro širší veřejnost, např. *Hmota a světlo: Nová fyzika* (1939), *Fyzika a mikrofyzika* (1947), *Revoluce ve fyzice* (1953), *Nové perspektivy fyziky* (1962). Za svou hypotézu vlnově-korpuskulárního dualismu fyzikálního popisu světa byl zvolen členem mnoha vědeckých akademií a učených společností, jmenován čestným doktorem proslulých univerzit, jeho vědecké dílo ocenila řada světových institucí svým nejvyšším vyznamenáním. Pozoruhodné při tom je, že většina těchto poct se mu dostalo až po roce 1929, kdy za objev *vlnové povahy elektronů* dostal Nobelovu cenu za fyziku.

Po druhé světové válce několik let působil také ve funkci poradce Francouzské komise pro atomovou energii.

Údaje o jeho soukromí jsou velice skromné: Zůstal svobodný, měl rád dlouhé procházky, hodně četl a dobře hrál šachy. Dožil se vysokého věku devadesáti pěti let.

23. Wolfgang Ernst Pauli

*25. 4. 1900 Vídeň (Rakousko), †15. 12. 1958 Curych (Švýcarsko),

rakouský fyzik

Do osmnácti let ho vychovávali domácí učitelé⁷⁶ a profesori vídeňského humanitního gymnázia. První článek poslal do tisku v září 1918 – téhož roku, kdy maturoval, další dva už jako student Ludwig-Maximilians-Universität München.

Pauliho znalosti z teorie relativity považovali za mimořádné nejen redaktoři vědeckých časopisů, např. *Zeitschrift für Physik*, ale dobře si je uvědomoval i vedoucí jeho doktorské disertace o ionizovaném molekulárním vodíku Arnold Sommerfeld. Proto mu nabídl, aby o této nové oblasti teoretické fyziky napsal kapitolu do *Enzyklopädie der mathematischen Wissenschaften* (1921). Pauli odvedl práci o rozsahu 237 stran, která se

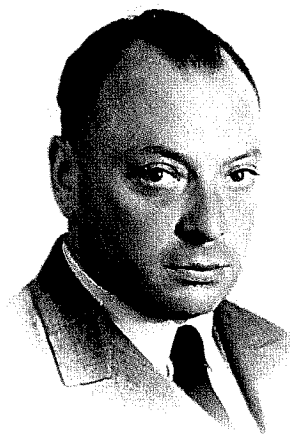
⁷⁵ De Broglieho disertace vyvolala u univerzitní zkušební komise, jejímiž členy byli i fyzikové Jean Baptiste Perrin (1870–1942) a Paul Langevin (1872–1946) na Faculté des sciences, značné rozpaky. Aby odpovědnost při rozhodování nezůstala jen na ní, byl o stanovisko požádán Albert Einstein. Ten zase informoval Nielse Bohra. V dopise přiloženém k de Broglieho disertaci mu napsal: „Přečtete ji! Třebaže se zdá, že ji napsal blázen, je solidní.“ Později se vyjádřil jednoznačněji: „De Broglie odhalil jedno z velkých tajemství přírody.“ Po Einsteinově dobrozdání komise práci s názvem *O výzkumech v kvantové teorii* přijala jako disertační a jejímu autorovi doporučila udělit doktorát filozofie.

⁷⁶ Jeho otec, lékař Wolf Joseph Pascheles (1869–1955), pocházel z rodiny pražského židovského nakladatele Paschelese, matka Berta Camilla (1872–1927) byla dcerou židovského spisovatele Friedricha Schütze (1844–1908). Ve třiceti letech (1899) Wolf Pascheles odešel z Prahy do Vídně přednášet na lékařskou fakultu, konvertoval ke křesťanství, změnil příjmení na Pauli a oženil se.

setkala s všeobecným uznáním. Pochválil ji i Albert Einstein a byla později pod názvem *Relativitätstheorie* několikrát vydána jako samostatná monografie.

Po obhajobě disertace dostal Pauli od Sommerfelda doporučení na stáž u Maxe Borna v Göttingen a Niels Bohr ho pozval na rok do Kodaně. Další vědeckou kariéru Paulimu umožnila Universität Hamburg. V roce 1924 se na ní habilitoval a zanedlouho získal i řádnou profesuru.

Od konce dvacátých let byl dějištěm Pauliho života (s výjimkou 2. světové války) Curych a jeho proslulá Švýcarská federální polytechnická vysoká škola (ETH – Eidgenössische Technische Hochschule), na které se zjara 1928 stal profesorem teoretické fyziky. Během svého předválečného curyšského období uskutečnil řadu zahraničních cest po Evropě i do USA. Teoretické fyzice se mohl věnovat i po roce 1940, kdy ze Švýcarska emigroval. Ve vědecké i pedagogické práci díky americkým kolegům pokračoval v Princetonu a na univerzitách v Michiganu a v Indianě; byl snad jediný z významných fyziků, kteří odmítli spolupracovat na projektu Manhattan. Výjimečnou událostí, k níž koncem Pauliho pobytu v USA došlo, bylo udělení Nobelovy ceny v roce 1945 *za objev vylučovacího principu nazývaného také Pauliho princip*.



Wolfgang Ernst Pauli (1900–1958)

Po válce se vrátil ze Spojených států natrvalo do Evropy. Také druhé *curyšské období* Wolfganga Pauliho trvalo dvanáct let, od dubna 1946 do 15. prosince 1958. A podobně jako ve třicátých letech nepřednášel jenom na ETH, ale několikrát také v Princetonu, na univerzitách v Indii aj. Své aktivity navíc rozšířil o spolupráci při zakládání CERN (Conseil Européen pour la Recherche Nucléaire) a k odborným zájmům přidal dějiny a filozofii vědy. Za katedrou ho mohli studenti vidět naposled 5. prosince 1958. O deset dnů později (15. 12.) ve věku padesáti osmi let zemřel na zhoubný nádor slinivky břišní.⁷⁷

Za dílo, které vytvořil, byl kromě Nobelovy ceny vyznamenán Lorentzovou medailí (1931) a Medailí Maxe Plancka (1958), svým členem ho zvolily Royal Society of London, Swiss Physical Society, American Physical Society, American Association for the Advancement of Science a řada dalších vědeckých společností.

Pauliho příspěvky fyzice dvacátého století

- Při studiu struktury spektrálních čar v první polovině dvacátých let objevil *vylučovací princip*, podle něhož žádné dva elektrony nemohou být ve stejném kvantovém stavu, tj. musí se lišit alespoň jedním kvantovým číslem n , l , m , s . Pauliho princip

⁷⁷ V roce 1916 zavedl Arnold Sommerfeld — jako míru relativistické odchylky spektrálních čar od Bohrova modelu atomu — *konstantu jemné struktury*. Pro tuto bezrozměrnou veličinu $\alpha = 1/137,035\,999\,679$, která charakterizuje sílu elektromagnetické interakce, nemá fyzika dosud teoretické vysvětlení. Americký fyzik Richard Philips Feynman (1918–1988) ji označil za jednu z největších a nejkrásnějších záhad fyziky: „Každý správný teoretický fyzik si její hodnotu napíše někde na stěnu a hloubá o ní.“ Magickým číslem byla i pro Pauliho. Když mu v prosinci 1958 přidělili lůžko v nemocničním pokoji č. 137, považoval to za špatné znamení. Jeho předtucha se vyplnila.

umožnil porozumět zákonitostem stavby periodické tabulky prvků, k níž v roce 1869 empiricky dospěl ruský chemik Dmitrij Ivanovič Mendělejev (1834–1907).

Kvantovými čísly jsou definovány atomové orbity (orbitaly) – oblasti nejpravděpodobnějšího výskytu elektronu. Hlavní kvantové číslo n je funkcí vzdálenosti elektronu od jádra, vedlejší kvantové číslo l rozhoduje o tvaru orbity, magnetické kvantové číslo m charakterizuje jeho prostorovou orientaci. Spinové kvantové číslo s popisuje vnitřní moment hybnosti elektronu. Podle Pauliho je spin klasicky nepopsatelná kvantová vlastnost. Vložíme-li elektron do magnetického pole, může jeho spinový magnetický moment mít pouze dvě orientace.

- Vysvětlil podstatu paramagnetismu elektronového plynu v kovech (1927).
- Roku 1928 předpověděl Paul Dirac existenci částice s jedním kladným nábojem, která byla později Carlem Davidem Andersonem nazvána pozitron. Dva roky po Diracovi považoval za potřebné zavést další částici zase Wolfgang Pauli. Měl pro to vážný důvod: Při radioaktivním rozpadu beta byly kromě elektronů s energií odpovídající rozdílu energetických hladin jádra pozorovány ještě všechny možné energie menší. To znamenalo, že buď neplatí zákon zachování energie, nebo chybějící energii odnáší nějaký dosud neznámý objekt s nulovým nábojem a velmi malou, ne-li nulovou klidovou hmotností. Představa nové částice, později Fermim nazvané neutrino, se hodila i k výkladu dalších procesů. Např. při rozpadu neutronu na proton a elektron, kdy součet energií produktů byl vždy poněkud jiný; část energie, v různých případech různá, jako by se někam ztrácela.

Přestože při jaderných reakcích ve Slunci vzniká neutrin ohromné množství a jejich proud dopadající na Zemi je velmi silný (naším tělem každou sekundu procházejí miliardy neutrin), počty registrových částic se pohybují pouze v jednotkách za den. Experimentálně byla jejich existence potvrzena teprve v roce 1956.

- Společně s Wernerem Heisenbergem (1901–1976) navrhli (1929) nový způsob popisu fyzikálních procesů, tzv. kvantovou teorii pole, která spojuje kvantovou mechaniku s Einsteinovou speciální teorií relativity.⁷⁸
- Kromě 93 článků v časopisech a 11 knih napsal přes dva tisíce dopisů. Rozsahem a obsahovou hodnotou vědecké korespondence může být srovnáván s Gottfriedem Wilhelmem Leibnizem (1646–1716).⁷⁹ Pravděpodobně nejslavnější je jeho dopis adresovaný 4. prosince 1930 účastníkům kongresu o radioaktivitě v Tübingen, v němž „milé radioaktivní dámy a pány“ (liebe radiaktiven Damen und Heren) informoval o své představě, že při beta rozpadu je emitována ještě další, elektricky neutrální částice; neví však, jak ji experimentálně dokázat.

„Dnes jsem učinil cosi, co by teoretik neměl ve svém životě nikdy udělat. Pokusil jsem se nevysvětlitelné objasnit nepozorovatelným.“

⁷⁸ Kvantová teorie pole je univerzální teorií popisující chování elementárních částic a jejich vzájemné interakce. Podle této teorie lze všechny částice považovat za kvanta fyzikálních polí. Jednotlivé částice jakožto excitace kvantového pole se mohou navzájem přeměňovat, vznikat i zanikat.

⁷⁹ Leibnizových dopisů je evidováno cca 15 tisíc, seznam adresátů má kolem tisíce položek.

24. Enrico Fermi

*29. 9. 1901 Řím (Itálie),
 †28. 11. 1954 Chicago (Illionis, USA),

italský fyzik

Už v dětství prý udivoval svou všestranností, nejvíce však talentem řešit matematické a fyzikální úlohy a technické problémy. Když skončil střední školu, doporučil mu otcův přítel inženýr Adolfo Amidei, aby šel studovat na Reale Scuola Normale Superiore v Pise, kterou tam po vzoru pařížské École Normale Supérieure založil císař Napoleon (1810). Enrico poslechl a po excelentním výkonu při přijímací zkoušce se v roce 1918 stal *normalistou*. Jeho esej na téma *Charakteristické vlastnosti zvuku* měla podle vyjádření examinátora úroveň doktorské práce.

Ještě jako student zaslal do italských časopisů *Nuovo Cimento* a *Rendiconti Lincei* své první odborné články.⁸⁰ V jednadvaceti letech obhájl disertaci a vrátil se do Říma. S další přípravou na vědeckou kariéru mu pomohl univerzitní profesor fyziky a vlivný politik Orso Mario Corbino (1876–1937). Finanční podpora od italského Ministerstva školství a Rockefellerovo stipendium Fermimu umožnily v letech 1923 až 1924 několika-měsíční studijní pobyty u Maxe Borny (1882–1970) v Göttingen a u Paula Ehrenfesta (1880–1933) v Leidenu.

Od ledna 1925 do podzimu 1926 byl soukromým docentem ve Florencii; na univerzitě přednášel mechaniku a matematickou fyziku. Měl skromný plat a až příliš sportovní pracovní podmínky; v nevytápěné laboratoři prý teplota během zimního období klesala k pouhým třem stupňům. Nepochyboval však, že si časem polepší. Naštěstí mohl doufat i se svým přítelem ze studií v Pise a budoucím kolegou, experimentálním fyzikem Franco Rasettim (1901–2001). Čekání na příležitost si krátili experimenty a sepisováním vědeckých článků. Ten z nich, který 26. února 1926 vyšel v *Zeitschrift für Physik*, obohatil fyziku o pojem Fermiho statistika.

Téhož roku byla na římské univerzitě založena katedra teoretické fyziky a Fermi jmenován profesorem. Nový obor budoval cílevědomě a velkoryse: Pro studenty napsal v létě 1926 učebnici obsahující moderní partie z teorie relativity, atomové fyziky i kvantové mechaniky a za účinné podpory profesora Corbina vytvořil v krátké době velice produktivní tým mladých fyziků – kolegů i nadaných studentů.

V červenci 1928 se oženil s jednadvacetiletou Laurou Caponovou ze známé římské židovské rodiny, pozdější talentovanou spisovatelkou.⁸¹

Koncem následujícího roku se jako první italský profesor teoretické fyziky stal členem nové Italské královské akademie, která měla „ani ne tak podporovat individuální práci, jako spíš rozvíjet, koordinovat a usměrňovat intelektuální úsilí celého národa.“ Jmenovací



Enrico Fermi (1901–1954)

⁸⁰ Jeden z nich vyvolal takový ohlas, že jej v překladu do němčiny (*Über einen Widerspruch zwischen der elektrodynamischen und der relativistischen Theorie der elektromagnetischen Masse*) uveřejnil prestižní časopis *Physikalische Zeitschrift*.

⁸¹ Obě děti, které se jim narodily, Nella i Giulio, byly římskokatolického vyznání.

dekret podepsaný předsedou vlády Benitem Mussolinim (1883–1945) znamenal nejen oficiální uznání vědeckých zásluh, ale i podstatné zvýšení platu, právo nosit zvláštní uniformu a užívat titul Excellence.⁸²

V roce 1933 Fermi dokončil teorii rozpadu beta⁸³, umožňující vysvětlit, jakým způsobem atomové jádro spontánně uvolňuje elektrony a jakou úlohu při tom mají neutrína. Pro časopis *Nature* to však byly „spekulace příliš vzdálené od skutečnosti“, které nelze publikovat. Proto Fermiho práce o rozpadu beta vyšla nejdříve v němčině a italštině. Redakce *Nature* svůj nedůvěřivý postoj změnila až v lednu 1939.

Fenomenální intuice

Počátkem roku 1934 oznámili manželé Irène Curieová a Frédéric Joliot-Curie, že při ostřelování boru a hliníku částicemi alfa (jádry atomu helia He, v němž jsou 2 protony a 2 neutrony) vznikly izotopy dusíku a fosforu. Protože částice alfa nese 2 kladné náboje, je atomovým jádrem odpuzována, a to tím více, čím má ostřelovaný atom vyšší protonové číslo. Z toho důvodu byly pokusy přeměnit uran na transuran (prvek s protonovým číslem 93) neúspěšné.

Fermi problém vyřešil tak, že místo částic alfa použil k ostřelování uranu elektricky neutrální neutrony, které ještě před reakcí zpomalil v parafínu. Na otázku, proč se rozhodl vložit do svazku rychlých neutronů parafín, prý se smíchem odpověděl: „C. I. F.“ (Con Intuito Fenomenale – na základě fenomenální intuice). Jeho úvaha byla jednoduchá a logická. Při průchodu parafínem se neutrony musí střetávat s vodíkovými jádry – protony. Protože hmotnosti obou částic jsou přibližně stejné, rychlost neutronů při srážkách poklesne (podobně jako se vzájemnými nárazy zpomalují kulečnickové koule), pravděpodobnost, že zapadnou do jádra atomu, naopak vzroste. Stejnou zkušenost mají hráči golfu s míčkem. Zatímco pomalý může skončit v jamce, rychlý ji přeletí.

Když byla při ostřelování uranu neutrony objevena řada radioaktivních produktů a zdálo se, že jeden z nich by mohl být hledaný transuran, napsal o tom Fermi v červnu 1934 do časopisu *Nature* článek *Possible production of elements of atomic number higher than 92* (**Možné** vytváření prvků s atomovým číslem větším než 92). Pochybnosti se časem ukázaly jako oprávněné. Jen několik dnů potom, kdy Fermi v roce 1938 dostal Nobelovu cenu, prokázali Otto Hahn (1879–1968) a Fritz Strassmann (1902–1980) v Berlíně a Lise Meitnerová (1878–1968) s Ottou Robertem Frischem (1904–1979) ve Švédsku, že ostřelování nevede ke vzniku transuranu, ale naopak k jadernému štěpení.

Přes Stockholm do USA

Když v červenci 1938 Mussolini začal po vzoru nacistů zavádět v Itálii antisemitské zákony, rozhodl se Fermi emigrovat do Spojených států. Jemu sice nebezpečí nehrozilo, ohroženy byly však žena a děti. Rozeslal proto několika americkým univerzitám dopisy,

⁸² V souvislosti s tímto aktem byl Fermi později považován za příslušníka (nebo alespoň sympatizanta) italské fašistické strany.

⁸³ Přeměna beta (rozpad beta) je typ radioaktivní přeměny nestabilního atomového jádra. Při rozpadu beta minus se neutron přemění na proton, při čemž je emitován elektron a elektronové antineutrino. Nové (dceřiné) jádro bude mít protonové číslo Z o jednotku větší než jádro původní (mateřské); např. Cs ($Z = 55$) se rozpadem *beta minus* přemění na Ba ($Z = 56$).

Při rozpadu beta plus se proton rozpadne na neutron, přičemž je emitován pozitron a elektronové neutrino. Dceřiné jádro bude v tomto případě mít protonové číslo Z o jednotku nižší než jádro původní; např. Na ($Z = 11$) se rozpadem beta plus přemění na Ne ($Z = 10$).

ve kterých uváděl, že již neexistují důvody, proč by odmítal jejich nabídky na profesuru, jak to dělal dříve.⁸⁴ Z došlých odpovědí zvolil newyorskou Columbijskou univerzitu.

Ještě dříve, než skončilo zdoluhavé projednávání výjezdních formalit⁸⁵, dostal od Nielse Bohra zprávu, že má v prosinci počítat s udělením Nobelovy ceny za *identifikaci nových radioaktivních prvků vzniklých neutronovým ozařováním a za objev jaderných reakcí, vyvolaných pomalými neutrony*. Tím do itineráře jeho cesty z Říma do USA přibyla zastávka ve Stockholmu.

Relativně klidné a plodné období Fermiho kariéry na Columbijské univerzitě však za dva roky skončilo. Šestáho prosince 1941, tři roky po německém objevu štěpení uranu a den před útokem na Pearl Harbour, oznámil ředitel Office of Scientific Research and Development, což byl orgán vlády USA založený v červnu 1941 ke koordinaci vědeckého výzkumu pro vojenské účely za II. světové války, že dospěl k rozhodnutí vynaložit veškeré úsilí na atomový výzkum. Byli jmenováni odpovědní vedoucí a do čela základního fyzikálního výzkumu řetězové reakce ustanoven profesor Arthur Holly Compton z chicagské univerzity. K prvním jaderným fyzikům, které k sobě do Chicaga povolal, patřil Enrico Fermi.

Jaderná energetika má svůj počátek v provizorní laboratoři vybudované na squashovém kurtu chicagského fotbalového stadionu Stagg Field, kde skupina vědců vedená Enricem Fermim sestavila a uvedla do provozu první atomový reaktor na světě označovaný Chicago Pile-1 (CP-1). Osvědčuje to nápis na pamětní desce: „On december 2, 1942 man achieved here the first self-sustaining chain reaction and thereby initiated the controlled release of nuclear energy.“

V roce 1942 americká vláda rozhodla soustředit jaderný výzkum s krycím názvem Manhattan do Los Alamos (Nové Mexiko), Oak Ridge (Tennessee) a Hanford Site (Washington). Vojenským velitelem Los Alamos National Laboratory (zpočátku označované Site Y) byl generál Leslie Groves (1896–1970), vědeckým ředitelem teoretický fyzik Julius Robert Oppenheimer (1904–1967). Fermi s rodinou přišel do Los Alamos až v srpnu 1944 — měsíc potom, kdy mu bylo uděleno americké občanství — aby vedl stavbu reaktoru na výrobu plutonia, druhé suroviny pro atomovou bombu.

Po válce se Fermi i s rodinou vrátil z Los Alamos do Chicaga. Učil na univerzitě⁸⁶, zabýval se interakcí elementárních částic a vlastnostmi kosmického záření, hodně cestoval. V jeho denících z tohoto období jsou uvedeny konzultace v Los Alamos, přednáškové pobyty na amerických vysokých školách a od roku 1949 i návštěvy Itálie. Ta byla také cílem jeho poslední zahraniční cesty v létě 1954. O několik měsíců později, 28. listopadu, Fermi ve svém chicagském domě podlehl zhoubnému nádoru žaludku.

* * *

Bývá nazýván architektem atomového věku. Za svého života se dočkal uznání od Nobelova výboru, mnoha vědeckých akademií a vysokých škol, jeho jménem byla označena řada důležitých fyzikálních pojmů i významných institucí:

- Fermion (Fermiho částice) – elementární částice s poločíselnou hodnotou spinu.

⁸⁴ Třicátá léta byla neobyčejně plodným obdobím Fermiho vědecké kariéry.

⁸⁵ Italské úřady samozřejmě neprojednávaly Fermiho žádost o emigraci, ale o půlroční pracovní cestu.

⁸⁶ Někteří z Fermiho tehdejších studentů, jako např. Murray Gell-Mann (*1929), získali později Nobelovu cenu.

- Fermiho energie – energie nejvyššího obsazeného elektronového stavu v kovu při teplotě 0 K; při vyšší teplotě je to (v kovu i v polovodiči) energie stavu obsazeného s pravděpodobností jedné poloviny.
- Fermiho–Diracovo rozdělení – statistické rozdělení udávající střední počet fermionů v daném kvantovém stavu.
- Fermi – délková jednotka užívaná v jaderné fyzice; 1 fermi (1 F = 1 fm) = 10^{-15} m = 10^{-6} nm.
- Fermium (Fm, protonové číslo 100) – silně radioaktivní kovový prvek vyzařující paprsky α , γ a neutrony. Ze 17 známých izotopů fermia je nejstabilnější ^{257}Fm s poločasem rozpadu 100,5 dne. Izolován byl v roce 1952 z radioaktivního odpadu po jaderné zkoušce.
- Fermiho paradox – rozpor mezi vysokou pravděpodobností existence mimozemských civilizací a naprostou absencí spolehlivých důkazů o stopách po nich. Stručně lze tento rozpor vysvětlit konstatováním, že příčinou je buď naše neúplné či chybné chápání přírody, nebo způsob, jakým svá pozorování provádíme.
- Fermilab (Fermi National Accelerator Laboratory) – americké výzkumné centrum částicové fyziky, asi 50 km západně od Chicaga ve státě Illinois. Bylo založeno v roce 1968 jako National Accelerator Laboratory, dnešní název má od roku 1974.

25. Paul Adrien Maurice Dirac

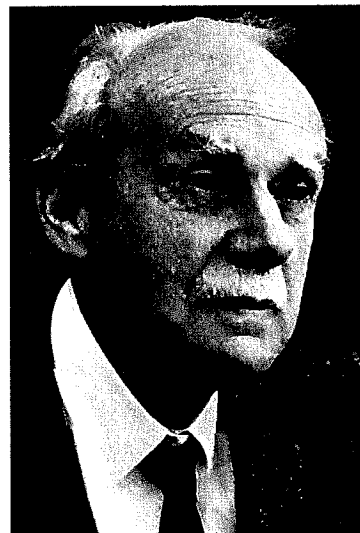
*8. 8. 1902 Bristol (Velká Británie),
 †20. 10. 1984 Tallahassee (Florida, USA),

britský fyzik

Jeho otec, švýcarský učitel Charles Adrien Ladislav Dirac, se do Velké Británie přistěhoval kolem roku 1888. V manželství, které v roce 1899 uzavřel s dcerou britského námořního kapitána Florence Holtenovou, přišel na svět nejdříve syn Reginald Charles Felix, potom 8. srpna 1902 Paul Adrien Maurice a nakonec ještě dcera Beatrice Isabela Marguerite.

Středoškolské vzdělání Paul dokončil v Bristolu na Merchant Venturer's Secondary School, kde byl kladen důraz na přírodní vědy a moderní jazyky, za vysokoškolským šel na místní univerzitu. V roce 1921 se stal bakalářem (obor elektrotechnika), o dva roky později získal hodnost magistra (obor matematika) a po dalším tříletém studiu na cambridgeské St John's College obhájil (1926) doktorát filozofie (obor fyzika).

Následující rok dostal jako stipendista příležitost navštívit v Kodani Nielse Bohra, v Göttingen (Georg-August Universität) se setkat s Maxem Bornem, s Jamesem Francem i se svými vrstevníky Robertem Oppenheimerem a Igorem Jevgenijevičem Tam-



Paul Adrien Maurice Dirac
(1902–1984)

mem. Několik týdnů strávil také u rakouského fyzika a matematika Paula Ehrenfesta na universitě v Leidenu.

Po návratu do Velké Británie nastoupil na St John's College v Cambridge. Nebyly to však jen brilantní přednášky, kterými na sebe upoutal pozornost, ale také monografie *Quantum Theory of Electron* (1928) a učebnice *The Principles of Quantum Mechanics* (1930), v níž matematicky sjednotil Heisenbergovu maticovou mechaniku a vlnovou mechaniku Erwina Schrödingera.

Roku 1933 dostal Dirac spolu se Schrödingerem za objev nových produktivních forem atomové teorie Nobelovu cenu za fyziku. Když Dirac o výsledku tajného hlasování Nobelova výboru dostal zprávu, chtěl se ze strachu před nežádoucí publicitou ceny vzdát. Své rozhodnutí změnil teprve po upozornění přítele Ernesta Rutherforda, že by odmítnutím na sebe upoutal pozornost mnohem víc. Ještě dříve, než cenu převzal, jmenovala ho cambridgeská univerzita lucasiánským profesorem matematiky.⁸⁷

Významným mezníkem v Diracově životě, především osobním, se stal akademický rok 1934/1935, kdy při pobytu v princetonském Ústavu pokročilých studií poznal svou budoucí manželku, sestru amerického fyzika a matematika maďarského původu Eugena Wignera (1902–1995).

Během druhé světové války pracoval v jaderném výzkumu (zabýval se mimo jiného separací izotopů uranu), v dalších dvou desetiletích byl jeho odborný zájem orientován i na obecnou teorii relativity, kvantování gravitačního pole a kosmologii. Roku 1969 Dirac na místo lucasiánského profesora rezignoval a s celou rodinou se z Cambridge odstěhoval na Floridu. Zpočátku přednášel fyziku na univerzitě v Coral Gables, v letech 1971 až 1984 v hlavním floridském městě Tallahassee. Tam také 20. října 1984 ve věku 82 let zemřel.

Nebylo mu ještě třicet let, když predikoval antihmotu a nezávisle na Fermim odvodil statistické rozdělení popisující systémy částic s poločíselným spinem. V jednatřiceti letech vypracoval teorii magnetických monopolů a jako pětatřicetiletý formuloval tzv. hypotézu velkých čísel.

Předpověď antihmoty V roce 1928 Dirac odvodil pro elektrony pohybovou rovnici, která splňovala předpoklady nejen teorie kvantové, ale i druhé základní teorie moderní fyziky – speciální teorie relativity. Diracova rovnice měla dvě řešení. Jedno určovalo chování a vlastnosti záporně nabitých elektronů, např. jejich pohyb, magnetický moment a spin⁸⁸, druhé popisovalo zatím neznámé objekty, tzv. antičástice elektronů. Nová částice měla mít hmotnost, spin i dobu života shodnou s elektrony, elektrický náboj ale kladný. Než ji za čtyři roky americký experimentální fyzik Carl David Anderson (1905 až 1991) při studiu kosmického záření objevil a podle kladného náboje nazval pozitron, byla mnoha fyziky považována za kuriozitu.

⁸⁷ Lucasiánská katedra matematiky má jméno podle anglického politika a osvíceného podnikatele Henryho Lucase, který na její zřízení věnoval cambridgeské Trinity College výnos jednoho svého velkostatku. Prvním lucasiánským profesorem lucasiánské katedry matematiky se stal roku 1664 anglickánský teolog, filozof, znalec klasických jazyků a skvělý matematik Isaac Barrow. Dalším nositelem tohoto čestného titulu byl Isaac Newton.

⁸⁸ Spin je vnitřní stupeň volnosti (vnitřní moment hybnosti) částice, který jí zůstává, i když bude mít klidovou hmotnost nulovou (jako např. foton). Může nabývat poloviční nebo celočíselné hodnoty Planckovy konstanty. Částice se spinem $1/2, 3/2, \dots$, např. elektron, pozitron, proton, neutron, neutrino, tzv. fermiony, se řídí Fermiho-Diracovým rozdělením a Pauliho vylučovacím principem. Bosony, např. foton nebo jádro helia, mají spin $0, 1, 2, \dots$ a řídí se Boseho-Einsteinovým rozdělením. Pauliho princip pro ně neplatí, v daném kvantovém stavu jich může být libovolný počet.

Diracova teorie předpovídala antičástice (tj. objekty s opačným nábojem, ale jinak shodnými vlastnostmi) i všem ostatním částicím. Důkaz byl ovšem podmíněn konstrukcí výkonných urychlovačů; např. u objevu antiprotonu je letopočet 1955, k objevu antineutronu došlo ještě o rok později.⁸⁹

Pokud se částice a antičástice (o stejné hmotnosti m) dostanou do těsného kontaktu, anihilují – přemění se na fotony (částice s nulovou hmotností) přenášející energii $2mc^2$, kde c je rychlost světla; např. při anihilaci elektronu a pozitronu se vyzáří dva fotony, každý o energii 0,51 MeV. Antihmotu ve svém okolí nepozorujeme, náš svět je z *normální* hmoty; antičástice tedy nacházejí mnoho partnerů, s nimiž mohou anihilovat.⁹⁰

Fermiho–Diracovo rozdělení Podle kvantové fyziky volné elektrony v kovu vytvářejí jakýsi oblak – elektronový plyn, jehož chování popisuje kvantová statistika, kterou v roce 1926 vypracovali nezávisle na sobě Paul Dirac a Enrico Fermi. Její závěry pomohly např. vysvětlit, proč příspěvek tepelné kapacity volných elektronů k celkové tepelné kapacitě kovu není větší než 1 až 2 %.

Magnetické monopóly Diracova teorie předpovídá existenci samostatných magnetických monopólů – dvou typů izolovaných magnetických částic analogických kladně a záporně nabitým elektrickým částicím. Jejich vznik však nebyl dosud experimentálně prokázán, jde tedy o tzv. hypotetické částice.

Hypotéza velkých čísel V roce 1937 zaslal Dirac do časopisu *Nature* sdělení o možné časové změně gravitační konstanty (součinitele úměrnosti v Newtonově gravitačním zákonu). Podle této hypotézy velkých čísel (Large Number Hypotheses) lze z některých velkých čísel vytvořit bezrozměrné kombinace. Jako příklad Dirac uvedl podíl $N_1 \sim 10^{40}$ stáří vesmíru a doby průchodu světla atomem nebo podíl $N_2 \sim 10^{39}$ elektrické a gravitační síly mezi protonem a elektronem. Oba poměry mají sice řádově srovnatelnou hodnotu, první je však závislý na stáří vesmíru. Dirac předpokládal, že podobnost obou čísel není náhodná a že jejich poměr tvoří malou proměnnou konstantu. To by ale znamenalo proměnnost druhého čísla s časem, a tedy i gravitační konstantu nepřímo úměrnou stáří vesmíru. Jevy předvídané touto hypotézou, např. proměnný poloměr dráhy Měsíce, jsou menší než 10^{-11} za rok, tj. zatím mimo možnosti spolehlivých měření.

26. Lev Davidovič Landau

*22. 1. 1908 Baku (Ázerbájdžán), †1. 4. 1968 Moskva (Rusko),

ázerbájdžánský (sovětský) fyzik židovského původu

V době, kdy se v Baku narodil, pracoval jeho otec David Lvovič Landau jako inženýr specialista na těžbu ropy, matka Ljubov Veniaminovna (Garkavi) byla lékařkou. Měl výjimečné matematické nadání. Derivoval prý od nepaměti a ve třinácti, při maturitě na

⁸⁹ Antiproton objevili v roce 1955 italský fyzik Emilio Gino Segrè (1905–1989) a americký fyzik Owen Chamberlain (1920–2006), existence antineutronu byla experimentálně potvrzena v roce 1956 skupinou fyziků vedených Američanem Bruceem Corkem (1916–1994). Neutron i antineutron mají nulový náboj, stejnou hmotnost i velikost magnetických momentů; směry těchto momentů jsou však navzájem opačné.

⁹⁰ Reakce, při nichž antičástice v urychlovačích vznikají, jsou známé. Problémem však zůstává, jak je udržet. Roku 1965 bylo v USA vytvořeno asi dvě stě jader antideuteronu a v sedmdesátých letech v SSSR pět jader antihelium 3 (2 antiprotony a 1 antineutron) a čtyři jádra antitritia.

bakuském židovském gymnáziu, uměl i integrovat. Protože byl k přijetí na univerzitu příliš mladý, poslali ho rodiče trochu *zestárnout* do střední hospodářské školy. Vysokoškolské vzdělání získal v letech 1922–1927 na Ázerbájdžánské státní univerzitě (navštěvoval zároveň fakultu matematicko-fyzikální i chemickou) a v Leningradě (fyzikálně-matematická fakulta Leningradské univerzity). V lednu 1927 nastoupil na vědeckou aspiranturu do Fyzikálně-technického institutu, který řídil Abram Fjodorovič Joffe (1880–1960).

Od konce roku 1929 do března 1931 cestoval po evropských fyzikálních centrech. Navštívil Berlín, Göttingen, Lipsko, Kodaň, Cambridge a Curych, navázal osobní kontakty s nejlepšími evropskými teoretiky, jako byl Wolfgang Pauli, Werner Heisenberg, Max Born, Paul Dirac a především Niels Bohr, kterého později označoval za svého velkého učitele.

Po návratu ze zahraničí vedl pět let teoretické oddělení Ukrajinského fyzikálně-technického institutu v Charkově, v únoru 1937 přešel na stejnou funkci do moskevského Ústavu fyzikálních problémů.

Jeho tvůrčí život skončil 7. ledna 1962 při automobilové havárii na zledovatělé cestě mezi Moskvou a Dubnou. K dokončení životopisu jednoho z největších fyziků dvacátého století potom stačí jen několik slov: téměř dvouměsíční kóma, mimořádná lékařská péče, postupný návrat fyzického zdraví, ztráta naděje na obnovení duševních sil, operace neprůchodnosti střev, exitus letalis. Lev Davidovič Landau zemřel 1. dubna 1968.



Lev Davidovič Landau (1908–1968)

* * *

Některé pojmy se do naší paměti ukládají po dvojicích. Příkladem takového spojení jsou jména Landau a Lifšic z titulních stran unikátní sovětské učebnice fyziky. Jevgenij Michajlovič Lifšic (1915–1985), absolvent Charkovského polytechnického institutu, profesor Moskevské státní univerzity a člen AV SSSR, byl žákem, nejbližším přítelem a od roku 1939 i spolupracovníkem Lva Davidoviče Landaua. Nejsou mu sice připisovány žádné velkolepé objevy, zato rozhodující zásluha na přípravě a dokončení *Kurzu teoretické fyziky*. Světově proslulé mnohasvazkové veledílo, sovětskými fyziky neoficiálně nazývané *landavšic* nebo *landafšic*, zahrnuje všechny oblasti teoretické fyziky.

Dau, jak Lvu Davidovičovi říkali kolegové a blízcí přátelé, podstatným způsobem přispěl k rozvoji kvantové mechanické teorie diamagnetismu, hydrodynamiky, teorie suprařekutosti, teorie fázových přechodů druhého druhu, dvousložkové teorie neutrin, fyziky kosmického záření a elementárních částic, fyziky atomového jádra, ... Teoretickým fyzikům jsou dobře známé pojmy Ginzburgova-Landauova teorie supravodivosti, Landauovo tlumení ve fyzice plazmatu, Landauův pól v kvantové elektrodynamice aj.

Dílo Lva Davidoviče Landaua se dočkalo všeobecného uznání celou světovou fyzikální komunitou. Svým členem ho zvolila Akademie věd SSSR, Dánská a Nizozemská královská akademie věd, Britská fyzikální společnost, Londýnská královská společnost, Národní akademie věd USA. Mezi desítkami čestných titulů a vyznamenání nechybí ani

Nobelova cena za fyziku, která mu byla v prosinci 1962 udělena za *průkopnické teorie kondenzovaných stavů látky, zejména kapalného helia*.⁹¹

Jak se angažoval v politice

Ještě v první polovině třicátých let byl známý svým komunistickým přesvědčením. Dokladem je jeho článek *Buržoazie a současná fyzika* uveřejněný v deníku *Izvestija* 23. listopadu 1935, ve kterém např. píše: „Díky straně a vládě má fyzika v naší zemi nebývalé možnosti rozvoje. Zatímco buržoazní fyzika čerpá své lidské zdroje jen z omezené části společnosti – buržoazní inteligence, v Sovětském svazu se vědou mohou zabývat všichni skutečně talentovaní lidé. A těch je mezi pracujícími stejně jako mezi příslušníky vykořisťovatelských tříd. . . Naše vědecké instituce nejsou závislé na dobročinnosti *kulturních* kapitalistů a jen u nás je možné zpřístupnit skutečně nezfalšovanou vědu nejširším masám...“

V dalších měsících, kdy byli z nikdy neobjasněných důvodů zatčeni jeho kolegové fyzici Mojsej Abramovič Korec (1908–1984) a Matvej Petrovič Bronštejn (1906–1938), Landau své mínění o sovětském režimu změnil a později, v dubnu 1938, se podílel na sestavení výzvy ke svržení Stalinovy diktatury. Riskantní akce byla však prozrazena, Landau i Korec obviněni ze špionáže, přípravy kontrarevolučního letáku atd. atd. Díky Kapicovi⁹², který už 28. dubna 1938 žádal Stalina, aby „ve věci Landau bylo postupováno velice pozorně,“ se ke geniálnímu fyzikovi ve vězení chovali nečekaně lidsky. Ze žaláře byl propuštěn 29. dubna 1939, když Kapica slíbil Molotovovi⁹³, že na Landaua, „jehož hlavu nutně potřebuje k vědecké práci,“ osobně dohlédne.

Co se o něm traduje

- Vždy musel mít poslední slovo.
- Ženy jsou podle něj krásné, hezoučké a zajímavé. Při chůzi po ulici prý protijdoucím ženám na prstech ukazoval, do které skupiny krásy je zařazuje.
- Posluchačům umožňoval skládat zkoušky i během svých častých služebních cest po Sovětském svazu. Pokud uměli, zajel řidič k nejbližší železniční stanici, Landau koupil jízdenku a poslal vyzkoušené zpátky do Moskvy. Kdo neuspěl, musel vystoupit a postarat se o sebe sám.
- Když v mládí *podlehl vědě*, rozhodl se, že nebude kouřit ani pít a zůstane svobodný. Poslední předsevzetí porušil až v roce 1946, kdy se mu po dvanáctiletém soužití s absolventkou chemické fakulty charkovské univerzity Konkordijí (Korou) Terentěvnou Drobancevovou (1908–1984) narodil syn Igor (1946–2011), pozdější experimentální fyzik zaměřený na fyziku nízkých teplot.
- „Landau byl vynikajícím přednášejícím, písemné sdělení vědeckých myšlenek mu však dělalo velké problémy. . . Na rozdíl od něho měl Lifšic kromě širokých znalostí v teoretické fyzice také schopnosti vědecké problémy vyjádřit literárně. . . Oba se výborně doplňovali.“ (P. L. Kapica)

⁹¹ Cenu převzal z rukou švédského velvyslance v moskevské nemocnici.

⁹² Pjotr Leonidovič Kapica (1894–1984), významný sovětský experimentální fyzik.

⁹³ Vjačeslav Michajlovič Molotov (1860–1986), přední činitel SSSR, spolupracovník Lenina a Stalina.

Spolupracovníci obou autorů *Kurzu teoretické fyziky* například (žertem) prohlášovali, že „v těchto knihách není jediné slovo, které napsal Lev Davidovič (Landau), a ani jedna myšlenka Ilji Michajloviče (Lifšice).“

- Byl přesvědčen, že každý člověk má povinnost být šťastný. Vzorec, který pro dosažení štěstí odvodil, obsahoval tři parametry: práci, lásku a kontakt s lidmi.

27. William Bradford Shockley

*13. 2. 1910 Londýn (Velká Británie),
†12. 8. 1989 Stanford (Kalifornie, USA),

americký fyzik

Oba rodiče měli vysokoškolské vzdělání v oboru báňského inženýrství a do narození svého jediného dítěte 13. února 1910 pracovali ve Velké Británii, potom se natrvalo přestěhovali do Palo Alto v Kalifornii. Bakalářský titul jejich syn získal roku 1932 v Kalifornském technologickém institutu (Caltechu) v Pasadeně, doktorem filozofie se o čtyři roky později stal na Massachusettském technologickém institutu.

Po obhajobě disertace pracoval v Bellových laboratořích v New Jersey, za války se podílel na vývoji radarových systémů.⁹⁴ Od léta 1945 bylo jeho hlavním cílem (opět v Bellových laboratořích) nalézt pevnolátkovou alternativu křehkých elektronkových zesilovačů. Se svými novými spolupracovníky Johnem Bardeenem a Walterem Brattainem zaměřil pozornost výhradně na krystaly křemíku a germania. I když měl křemík lepší vlastnosti, výrobu krystalů potřebné kvality zpočátku ztěžoval náročný chemický a metalurgický proces. Proto se zesilovací efekt podařilo objevit nejdříve na germaniu. První typ tranzistoru, označovaný přívlastkem *bodový*, zhotovili v prosinci 1947 Bardeen s Brattainem. Shockley se v té době zabýval teorií děr a elektronů v polovodičích a realizací tranzistoru tvořeného sendvičovým uspořádáním slabé vrstvy polovodičového materiálu typu *N* mezi dvěma vrstvami typu *P* (nebo naopak). V obou těchto aktivitách byl velice úspěšný: Roku 1950 vydal více než pětisetstránkovou monografii *Electrons and Holes in Semiconductors* a v červnu 1951 předvedl tzv. *plošný* tranzistor, který se ve srovnání s tranzistorem bodovým ukázal spolehlivější i výrobně snazší. Roku 1956 převzali Bardeen, Brattain a Shockley za *výzkum polovodičů a objev tranzistorového jevu* Nobelovu cenu za fyziku.

Přestože vedení Bellových laboratořích trojici Shockley–Bardeen–Brattain všemožně podporovalo a z hlediska zásluh nijak nediferencovalo, slavný polovodičový tým se počátkem padesátých let rozpadl. Shockley prý měl svým kolegům za zlé, že ho v roce 1947 neuvedli na patentové přihlášce bodového tranzistoru. A protože byl jejich vedou-



William Bradford Shockley
(1910–1989)

⁹⁴ V červenci 1945 ho Ministerstvo války USA požádalo o odhad obětí případného vylodění amerických vojsk do Japonska. Na základě analýzy průběhu invaze v Normandii dospěl Shockley k závěru, že by padlo 5 až 10 milionů Japonců a 400 až 800 tisíc amerických vojáků. Tím bezpochyby podpořil rozhodnutí USA donutit Japonsko ke kapitulaci atomovými bombardováními.

cím, měl dost příležitostí dát své pocity najevo. Bardeen v roce 1951 Bellovy laboratoře opustil a věnoval se supravodivosti, Brattain sice zůstal, ale pracoval v jiné skupině.

Za dva roky odešel z New Jersey i Shockley. Nějakou dobu byl hostujícím profesorem na Caltechu, pak si v Palo Alto založil vlastní polovodičovou laboratoř a později i firmu; počátkem šedesátých let ji však prodal a od roku 1963 až do odchodu na odpočinek (1975) přednášel studentům Stanfordovy univerzity.

Nezabýval se však jen fyzikou a technologií polovodičů, ale i rasovými problémy a eugenikou. Jeho myšlenky a názory, často velmi kontroverzní, týkající se zkvalitnění lidské společnosti, byly vydány v roce 1992 jako kniha *Shockley on Eugenics and Race: The Application of Science to the Solution Human Problems*.

„Černošské duševní a společenské nedostatky jsou dědičné,“ píše Shockley, „inteligence je daná geneticky a ne, jak se někdy uvádí, kulturním a společenským původem. . . Upřímně věřím, že moje současné pokusy prokázat původ nedostatků amerických černochů převážně v dědičnosti, je činnost zaměřená na snížení utrpení černochů v budoucnosti.“ Svě závěry Shockley dokládá veřejně dostupnými statistickými údaji, např.: „Méně inteligentní jedinci se množí rychleji než inteligentnější; středně vzdělaný běloch má průměrně 2,3 dítěte, nevzdělaný 3,7; u černochů je tento poměr 1,9 : 5,4.“

Kromě Nobelovy ceny byl Shockley vyznamenán desítkami medailí a cen, členstvím ve vědeckých akademiích i čestnými doktoráty předních univerzit. Americký časopis *Time Magazine* ho v roce 1999 zařadil mezi 20 nejvlivnějších vědců a myslitelů 20. století. Tím se dostal do společenství takových učenců, jako byl Albert Einstein, Enrico Fermi, Alexander Fleming, Sigmund Freud, Kurt Gödel nebo Edwin Hubble.

28. Walter Houser Brattain

*10. 2. 1902 Amoy (Čína),

†13. 10. 1987 Seattle (Washington, USA),

americký fyzik a elektrotechnik

Na rodném listu má město v jihovýchodní Číně, dětství ale prožil v americkém státě Washington, kde otec koupil ranč a půdu, aby mohl chovat dobytek. Štěstí, že rodina měla pochopení jak pro synovu nechuť hospodařit, tak pro jeho vyhraněný zájem o matematiku a fyziku. Díky tomu ve dvanácti vystudoval Whitman College (zal. 1859) ve Walla Walla a stal se bakalářem (1924), za další dva roky na Oregonské univerzitě získal titul magistra a v roce 1929 na Minnesotské univerzitě doktorát.

Kromě dvou let (1928–1929) v Národním úřadě pro míry a váhy ve Washingtonu a válečného období, kdy v oddělení vojenských výzkumů Kolumbijské univerzity vyvíjel metody detekce ponorek, působil stále v Bellových laboratořích v New Jersey. Před druhou světovou válkou se zabýval hlavně fyzikálními vlastnostmi povrchu wolframu, později i polovodičů – křemíku a Cu_2O , po válce nastoupil do nově zřízené sekce fyziky pevných látek vedené Williamem Shockleyem. V šedesáti pěti



Walter Houser Brattain (1902–1987)

letech Bellovy laboratoře opustil. Neodešel však odpočívat, ale na svou alma mater ve Walla Walla přednášet fyziku. Zemřel 13. října 1987 v Seattlu.

29. John Bardeen

*30. 5. 1908 Madison (Wisconsin, USA),
†30. 1. 1991 Boston (Massachusetts, USA),

americký fyzik a elektrotechnik

Byl jedním z pěti dětí Charlese Bardeena, profesora anatomie a děkana Lékařské školy Univerzity Wisconsin-Madison. V rodném městě absolvoval základní i střední školu, na univerzitě vystudoval elektrotechniku a získal akademický titul bakaláře (1928) i magistra (1929). V letech 1929 až 1933 se ve výzkumném oddělení pittsburské společnosti Gulf Oil Company zabýval fyzikálními metodami vyhledávání naftových ložisek. Další etapou jeho odborného životopisu bylo dvouleté studium matematiky a fyziky na univerzitě v Princetonu a příprava disertace (zaměřené na aplikaci kvantové mechaniky ve fyzice pevných látek), kterou mu vedl Eugene Paul Wigner (1902–1955). V roce 1935 přijal nabídku z Harvardovy univerzity, aby řešil některé problémy atomové vazby a elektrické vodivosti kovů; jeho staršími kolegy po další tři roky byli slavní teoretici John Hasbrouck van Vleck (1899–1980) a Percy Williams Bridgman (1882–1961). Když mu v Cambridge pobyt skončil, zabýval se stejnou vědeckou problematikou na univerzitě v Minneapolis.



John Bardeen (1908–1991)

Za druhé světové války byl přidělen do vojenské námořní dělostřelecké laboratoře ve Washingtonu, aby studoval vliv magnetického pole lodí na iniciaci magnetických min. Koncem roku 1945 přijal práci v Bellových laboratořích, které na newyorském předměstí Summit v New Jersey zahájily výzkum vlastností pevných látek. Ve skupině vedené Williamem Shockleyem, byl také Walter Hauser Brattain. Ani jednoho z nich neviděl poprvé. Se Shockleyem se seznámil na Harvardu, s Brattainem zase při jeho návštěvách bratra Boba, který studoval stejně jako Bardeen v Princetonu.

V roce 1951 Bardeen změnil nejen zaměstnavatele, ale i tematiku vědecké práce. Jeho novým působištěm se stala University of Illinois at Urbana-Champaign a novým vědeckým cílem objasnit podstatu supravodivosti a vlastností látek při velmi nízkých teplotách. Spolu s ním pracovali i jeho dva bývalí studenti – postdoktorand Leon Neil Cooper (*1930) a doktorand John Robert Schrieffer (*1931).

Prvním úspěchem byl model vzniku elektronových párů, který v roce 1956 navrhl a zdůvodnil Leon Cooper. O rok později se Bardeenovi a Schriefferovi podařilo pomocí těchto tzv. Cooperových párů objasnit vymizení elektrického odporu a předpovědět supratekutost kapalného ^3He . Za společně získaný výsledek, tzv. *teorii BCS* – dostali v prosinci 1972 Nobelovu cenu za fyziku.⁹⁵

⁹⁵ John Bardeen je dosud jediným laureátem dvou Nobelových cen za fyziku.

Po roce 1975 Bardeen fyziku a elektrotechniku už pravidelně nepřednášel, fyzice pevných látek i Illinoiské univerzitě zůstal však jako emeritní profesor věrný až do konce svého života.

30. Charles Hard Townes

*28. 7. 1915 Greenville (Jižní Karolína, USA),
†27. 1. 2015 Oakland (Kalifornie, USA),

americký fyzik

Byl jediným synem greenvillského právníka Henryho Townese, v rodném městě navštěvoval veřejnou základní i střední školu a soukromou Furmanovu univerzitu⁹⁶; na ní získal (1935) tituly B. S. (Bachelor of Science) v oboru fyzika a B. A. (Bachelor of Arts) v moderních jazycích. Diplom magistra (Magister of Arts) má z Duke University⁹⁷ (Durham, Severní Karolína, 1936), doktorskou disertaci *Concentration of the heavy isotope of carbon and measurement of its nuclear spin* vypracoval a obhájil v Kalifornském technologickém institutu (Pasadena, 1939).⁹⁸



Charles Hard Townes (1915–2015)

Až do roku 1947 pracoval v Bellových laboratořích, za druhé světové války v jejich oddělení výzkumu a využití radarových systémů. Dalších 42 let se o něj ucházely nejprestižnější americké vysoké školy. Byl profesorem Kolumbijské univerzity v New Yorku (1948–1961), Massachusettského technologického institutu v Cambridgi (1961 až 1966), Kalifornské univerzity v Berkeley (1967–2015, od roku 1986 professor emeritus). Zasedal rovněž v různých poradních orgánech, např. ve vědeckém kolegiu pro přistání amerických kosmonautů na Měsíci, v dozorčí radě firmy General Motors, byl prezidentem Americké fyzikální společnosti aj.

* * *

Nejdůležitější Townesovy vědecké práce lze zařadit do více oborů moderní fyziky. Některé jsou věnovány radiospektroskopii, jiné kvantové elektronice, nelineární optice nebo radioastronomii.

Nezávisle na ruských fyzících A. M. Prochorovovi a N. G. Basovovi navrhl (1952) nový princip generování a zesílení elektromagnetických vln a se svými spolupracovníky zkonstruoval (1954) první kvantový generátor – maser (Microwave Amplification by Stimulated Emission of Radiation, zesilovač mikrovln pomocí stimulované emise záření). Jeho základem byla komůrka se čpavkovou náplní, vložená do silného elektrického pole, které molekulám čpavku dodalo energii nutnou ke vzniku stimulované emise. Maser sloužil k zesilování velmi slabých mikrovlnných signálů nebo ke generování mikrovln. Roku

⁹⁶ Furman University (zal. 1826) má jméno baptistického pastora a významného veřejného činitele Richarda Furmana (1755–1825).

⁹⁷ Nazývá se tak od roku 1924 na počest mecenášů z rodiny Dukeových, amerických tabákových magnátů.

⁹⁸ V roce 1941 se oženil, s Frances H. Brownovou měli čtyři dcery.

1958 spolu s A. L. Šavlovem⁹⁹ uveřejnili v časopise *Physical Review* článek s návrhem optického kvantového generátoru (laseru).

Seznam cen, medailí, vysokých uznání vědecké komunity a čestných doktorátů, které Townes po roce 1956 převzal, má desítky položek. Nechybí mezi nimi ani Nobelova cena za fyziku v roce 1964¹⁰⁰.

31. Alexandr Michajlovič Prochorov a Nikolaj Gennadijevič Basov

A. M. Prochorov: *11. 7. 1916 Atherton (Austrálie), †8. 1. 2002 Moskva (Rusko),

N. G. Basov *14. 12. 1922 Usmaň (Rusko), †1. 7. 2001 Moskva (Rusko),

ruští fyzikové

Jejich životní cesty se setkaly v roce 1949 ve Fyzikálním ústavu Akademie věd SSSR. Staršímu z nich bylo třiatřicet, mladšímu o šest let méně. Oba měli výjimečné matematické a fyzikální nadání, oba šťastně přežili válku. Svými pracemi v oblasti kvantové elektroniky přispěli významně ke konstrukci laseru a maseru, dvou velkých vynálezů dvacátého století.

Alexandr Michajlovič Prochorov prožil první léta svého dětství v severovýchodní Austrálii, kam jeho rodiče, sociálně demokratičtí revolucionáři, v roce 1911 uprchli ze sibiřského vyhnanství. Po občanské válce se rodina vrátila do SSSR; zpočátku žila v Orenburgu a Taškentu, později v Leningradě (Sankt-Petěrburgu). Tam Alexandr Michajlovič absolvoval střední školu i univerzitu. Protože studium na Fyzikální fakultě ukončil s vyznamenáním (1939), mohl hned (i bez obvyklé praxe) nastoupit do vědecké přípravy a využít možnosti zabývat se v moskevském Fyzikálním ústavu Akademie věd SSSR šířením rádiových vln. Dva roky nato se oženil, s manželkou Galinou Alexejevovou Šelepinovou měli syna Kirila.

Když vypukla válka, narukoval a sloužil jako rozvědčík u pěchoty. V bojích byl dvakrát raněn, poprvé v březnu 1942, podruhé v únoru 1943. Po vyléčení (1944) dostal vyznamenání *Za odvalu* a doklad, že je pro trvalé následky zranění z vojenské služby propuštěn. Vrátil se tedy do Fyzikálního ústavu a tam za dva roky (1946) dokončil kandidátskou práci věnovanou teorii nelineárních kmitů a metodám stabilizace kmitočtu generátoru rádiových vln. Krátce potom (1947) začal studovat vlastnosti synchrotronového záření. Ve stejné době, kdy získané výsledky předkládal jako doktorskou disertaci *O výzkumu vlastností synchrotronového záření v cyklických urychlovačích elektronů* (1951), ho zaujal nový obor fyziky – radiospektroskopie. Tehdy s ním začal spolupracovat Nikolaj Gennadijevič Basov. Ve dvačtyřiceti letech (1958) se A. M. Prochorov stal profesorem Moskevské státní univerzity, od roku 1982 řídil šestnáct let akademický Ústav obecné fyziky.

Nikolaj Gennadijevič Basov se narodil v Usmani, dnes asi dvacetitisícovém městě na jihozápadě evropského Ruska. Do základní i střední školy chodil ve Voroněži, kde jeho otec přednášel na univerzitě.

⁹⁹ Artur Leonard Šavlov, angl. Arthur Leonard Schawlow (1921–1999), americký fyzik, syn lotyšského židovského emigranta. V roce 1951 uzavřel manželství s Aurelií Townesovou, mladší sestrou Ch. Townese.

¹⁰⁰ Townes, Basov a Prochorov dostali Nobelovu cenu za zásadní výzkum v oboru kvantové elektroniky, který vedl ke konstrukci oscilátorů a zesilovačů založených na principu maserů a laserů.



Alexandr Michajlovič Prochorov (1916–2002) a Nikolaj Gennadijevič Basov (1922–2001)

Když v jednačtyřicátém roce odmaturoval, vypukla válka. Měl štěstí, že nemusel hned na frontu, ale nejdříve do Kujbyševské vojenské lékařské akademie a na kyjevské Vojenské lékařské učiliště. Přestože potom (1943–1945) sloužil v polních nemocnicích jako zdravotník (asistent lékařů)¹⁰¹, nevolil si po válce za svou profesi medicínu, ale teoretickou fyziku. V letech 1946 až 1950¹⁰² studoval na Moskevském inženýrsko-fyzikálním institutu, další tři roky pracoval ve Fyzikálním ústavu AV SSSR pod vedením M. A. Leontoviče¹⁰³ a A. M. Prochorova na kandidátské disertaci. Zanedlouho potom, kdy obhájil i disertaci doktorskou (1956), ho vedení Akademie jmenovalo náměstkem ředitele FIANu a po čtrnácti letech (1958–1972) ředitelem; tuto funkci vykonával do roku 1989.

Do povědomí světové odborné veřejnosti vstoupili A. M. Prochorov i G. N. Basov společně svým článkem o optickém kvantovém generátoru, který vyšel na podzim 1954 v časopise *Žurnal experimentalnoj i teoretičeskoj fiziki*. S kvantovou elektronikou souvisela i většina dalších problémů, kterými se během své vědecké kariéry zabývali, např.

- teorie tříhladinového systému optického kvantového generátoru (1955),
- využití laserů k získání termojaderného plazmatu,
- příprava prvního polovodičového GaAs-laseru,
- návrh injekčního polovodičového laseru, laseru s optickým čerpáním a laseru na bázi neodymového skla,
- metoda termodynamického čerpání laserů,
- konstrukce laseru využívajícího jako aktivní prostředí směs deuteria, fluoru a CO₂,

¹⁰¹ Jednou si dokonce poradil s akutním zánětem slepého střeva. Podmínky při tom měl skutečně bojové: místo narkotika musela stačit sklenice vodky, sterilitu prostředí, přesněji řečeno ochranu před pískem padajícím ze stropu zemljanky, zajišťovalo prostěradlo, které nad operačním stolem drželi čtyři vojáci. Zákrok amatérského chirurga dopadl dobře. Pacient přežil, rána se bez komplikací zahojila.

¹⁰² Po ukončení studia se oženil, v manželství s K. T. Nazarovovou měl dva syny.

¹⁰³ Michail Alexandrovič Leontovič (1903–1981), sovětský teoretický fyzik, autor vynikající monografie *Statističeskaja fizika* (1944).

- experimentální důkaz urychlení chemických reakcí infračerveným laserovým zářením.

Za výzkumy, které umožnily konstrukci molekulárních oscilátorů a paramagnetických zesilovačů, byli vyznamenáni Leninovou cenou (1958) a v roce 1964 spolu s Američanem Charlesem Hardem Townesem Nobelovou cenou za fyziku *za teoretické práce v oblasti kvantové elektroniky, které vedly ke konstrukci laseru a maseru*.

Oběma fyzikům se dostalo i mnoha dalších poct a uznání. Byli jmenováni členy domácích i zahraničních vědeckých akademií¹⁰⁴ a redakčních rad odborných časopisů, řada univerzit jim udělila medaile a čestné doktoráty. Nechybělo mezi nimi ani České vysoké učení technické v Praze.

N. G. Basov převzal diplom čestného doktora matematicko-fyzikálních věd ČVUT v roce 1975 *za svůj příspěvek k rozvoji výzkumu vysoce výkonných laserů a vysokoteplotního laserového plazmatu na Fakultě jaderné a fyzikálně inženýrské ČVUT*.

A. M. Prochorovovi byl čestný doktorát technických věd ČVUT udělen v roce 1981 *za zakladatelský vědecký přínos v oboru kvantové radiotechniky a za zásluhy o rozvoj československo-sovětské vědecké spolupráce*.

Nikolaj Gennadievič Basov zemřel 1. července 2001. Jeho učitel, spolupracovník a přítel Alexandr Michajlovič Prochorov žil jen o 6 měsíců déle, do 8. ledna 2002. Místem jejich posledního odpočinku je hřbitov u moskevského Novoděvičího kláštera.

32. Jack St. Clair Kilby

*8. 11. 1923 Jefferson City (Missouri, USA), †20. 6. 2005 Dallas (Texas, USA),

americký elektrotechnik

„Narodil jsem se 8. listopadu 1923 v Jefferson City, hlavním městě státu Missouri. Od čtyř let bylo svědkem mého dětství a dospívání asi pětistícové kansaské město Great Bend, ve kterém otec, elektrotechnický inženýr a nadšený radioamatér, řídil malou elektrárnu. Jeho povolání a záliby mě později přivedly k tomu, že jsem se rozhodl stejně jako kdysi on jít na Illionskou univerzitu v Urbana-Champaign studovat elektrotechniku. I když program výuky byl věnován především elektroenergetice, navštěvoval jsem i přednášky o elektrovakuových přístrojích a radiofyzice. To se mně pak hodilo nejen v Indii, kde jsem za války sloužil u jednotky opravující radiová zařízení, ale i v Milwaukee ve státě Wisconsin, kde mě od roku 1948, už jako bakaláře elektrotechnického inženýrství, zaměstnala společnost Centralab Division of Globe-Union Corporation na výrobu součástek pro rádiové přijímače a televizory. Zároveň jsem však pokračoval v magisterském studiu. V roce 1951 mou kariéru rozhodujícím způsobem ovlivnilo sympozium firmy Bell Laboratories, na kterém jsem se seznámil s tranzistory a s možnostmi jejich využití ve výpočetní technice.

Řada problémů, s nimiž se konstruktéři přístrojů osazených elektronkami setkávali (vysoká spotřeba elektrické energie, hmotnost, křehkost i výrobní náročnost), sice díky tranzistorům odpadla, jiné naopak vznikly. Objevil se nový fenomén, tzv. *tyranie množství*: ve výkonných počítačích, kde musí být propojeno tisíce i desetitisíce tranzistorů i dalších diskretních součástek, byl každý spoj potenciálním zdrojem poruchy.

Roku 1957 vyhlásila firma Texas Instruments v Dallasu konkurs na místa pracovníků do oddělení výzkumu miniaturizace elektronických zařízení. Přihlásil jsem se, byl přijat

¹⁰⁴ V roce 1966 byli oba zvoleni řádnými členy Akademie věd SSSR.

a hned od května 1958 začal uskutečňovat svou myšlenku zhotovit a propojit součástky (tranzistory, rezistory i kondenzátory) určitého obvodu na jediné destičce monokrystalu germania. V září se *možné stalo reálným* a první fungující integrovaný obvod mohl být předveden vedení TI.¹⁰⁵

Ve firmě jsem potom působil nebo s ní úzce spolupracoval až do roku 1983. Zpočátku jako vedoucí vývoje integrovaných obvodů pro počítače i k různým vojenským účelům, později mě zaujala problematika transformace sluneční energie na elektrickou v křemíkových solárních článcích. V letech 1978 až 1984 jsem kromě toho přednášel na Elektrotechnické fakultě Texaské zemědělské a strojní univerzity ve městě College Station.

Vyznamenání Nobelovou cenou v roce 2000¹⁰⁶ *za podíl na vynálezu integrovaného obvodu* bylo pro mne nečekaným, ale příjemným překvapením, zejména proto, že na rozdíl od minulosti, kdy Nobelův výbor volil laureáty jen z oblasti základního výzkumu, byla tentokrát oceněna aplikovaná fyzika.“

(Podle Kilbyho vlastního životopisu z prosince 2000.)

Jack St. Clair Kilby zemřel po krátké těžké nemoci 20. června 2005 ve svém domě v Dallasu.

33. Andrej Konstantinovič Geim

*21. 10. 1958 Soči (Rusko),

nizozemsko-britský fyzik ruského původu

Oba laureáti Nobelovy ceny za fyziku, kterou získali v roce 2010 *za průlomové experimenty týkající se dvojrozměrného materiálu grafenu*, se narodili, vystudovali a zahájili vědeckou kariéru v Sovětském svazu.

„Moje matka byla vedoucí výstupní kontroly kvality a otec hlavním inženýrem ve velké továrně na vakuovou elektroniku v Nalčiku na úpatí Kavkazu,“ píše Geim ve svém životopise. „Zaměstnání rodičů řadilo naši rodinu mezi nejvyšší vrstvu technokracie v SSSR.“ Vysokoškolské vzdělání získal na Moskevském fyzikálně-technickém institutu (Fiztěchu). „Jako mnoho rádoby studentů mého věku jsem snil o studiu astrofyziky nebo fyziky částic a aspiroval na vyřešení největších záhad vesmíru. . . Fiztěch je zcela výjimečná univerzita, a to nejen na ruské poměry, kde je považována za naprostou špičku, ale také ve srovnání s jakoukoli jinou univerzitou, kterou znám. Jediným důvodem, proč Fiztěch není v žádných srovnávacích tabulkách světové ligy, je fakt, že jde o čistě výukovou univerzitu. Vedle velmi přísné selekce studentů jsou všechny specializované přednášky i některé obecné kurzy vyučovány vědci z akademických ústavů z celé moskevské oblasti. . . Jako studenti jsme byli nuceni přemýšlet a hledat logiku ve všem, co jsme studovali, nikoli jen memorovat fakta a vzorce. To spočívalo především ve stylu zkoušek. Když došlo na specializované předměty, mnoho zkoušek, které jsme museli každoročně absolvovat, bylo *ve stylu otevřené knihy*. To znamenalo, že nebylo třeba pamatovat si vzorce, pokud jsme věděli, kde je najít. . . Od svého založení Fiztěch vedli prominentní sovětsí vědci, jako byl např. Pjotr Leonidovič Kapica (1894–1984) nebo Lev Davidovič Landau (1908

¹⁰⁵ Patentové přihlášky (1959) *Semiconductor Structure Fabrication, Miniature Semiconductor Integrated Circuit, Miniature Semiconductor Network Diode and Gate, Miniature Electronic Circuits.*

¹⁰⁶ Spolu s Kilbym dostali v roce 2000 Nobelovu cenu za fyziku také Žores Ivanovič Alfjorov *za zásadní práce v oboru informační a telekomunikační technologie* a Herbert Kroemer *za vývoj heterogenních polovodičových struktur používaných ve vysokorychlostní elektronice a optoelektronice.*

až 1968)... Pracovní zátěž byla velká a přednášky nesmírně náročné. Našimi standardními učebnicemi pro kvantovou mechaniku, statistickou fyziku a klasickou mechaniku byly svazky z Landauova–Lifšicova *Kursu teoretické fyziky*. . . Ne všem studentům se podařilo vyrovnat s psychologickým tlakem vnuceným tímto stylem výuky; někteří odpadli nejen pro špatné známky, ale pro nervové zhroucení. . . Prvních dva a půl roku základních kurzů bylo obzvláště těžkých. Tlak poněkud poklesl, když jsme přešli ke specializovaným přednáškám. Od třetího ročníku jsme také chodili na přednášky v takzvaných základních ústavech Akademie věd; v mém případě to byl Ústav fyziky pevných látek na moskevském předměstí Černogolovce, kde má Akademie řadu výzkumných ústavů. Od pátého ročníku začala práce na vědeckých projektech ve výzkumných laboratořích. Šestý rok byl magisterský a zcela orientovaný na výzkum. . . Kdo chtěl zůstat v Akademii, absolvoval obvykle dvouletou výzkumnou stáž a pak se mohl přihlásit k tříletému postgraduálnímu studiu. . . Získání doktorátu (Ph.D., resp. hodnosti kandidáta věd) byl tedy jedenáctiletý proces. . .

Musím říci, že být v Sovětském svazu experimentátorem nebo teoretikem představovalo obrovský rozdíl. Teoretická škola byla mimořádně silná, zejména to, co lidé nazývají Landauovou teoretickou školou. Kořeny této síly spočívaly zčásti ve vzdělání, ale také ve způsobu práce sovětských teoretiků. Na mnoha seminářích jsem toho byl svědkem. Velký čas zabraly vždy diskuse a zanícené debaty, při nichž neexistovaly otázky, které nemohly být položeny, ani autority, které nemohly být zpochybněny. Pro účastníky to může být otřesná zkušenost, ale já sám někdy tento styl postrádám. Nostalgie obvykle přichází, když narazím na nějaké články v současné vědecké literatuře: Kdyby mohly být nejdříve prezentovány na seminářích, jejich autoři by je k publikaci nikdy neodeslali.“

Tématem Geimovy magisterské práce byly elektronové vlastnosti kovů. Ve stejné laboratoři akademického Ústavu fyziky pevných látek vypracoval a obhájil disertační práci a potom byl vědeckým pracovníkem Ústavu technologie mikroelektroniky. Od roku 1990, kdy dostal stipendium britské Královské společnosti, působil na univerzitách v Nottinghamu, Kodani, Bathu, znovu Nottinghamu, nizozemském Nijmegenu a nakonec (od 2001) v Manchesteru.

Na přelomu dvacátého a jednadvacátého století byly na vrcholu své slávy uhlíkové nanotrubičky. Geim měl chuť se do jejich výzkumu pustit, zároveň však cítil, že je už příliš pozdě. „Potřeboval jsem jinou perspektivu, stranou od valícího se stáda.“ Našel ji v grafitu: uvědomil si, že i po několika desetiletích zůstává grafit materiálem, jemuž se málo rozumí, zejména jeho elektronovým vlastnostem. Než skončil rok 2003, byly výsledky získané na uhlíkových monovrstvách zralé k publikaci v kvalitním vědeckém časopise.

34. Konstantin Sergejevič Novoselov

*23. 8. 1974 Moskva,

britský fyzik ruského původu

Mladší z dvojice laureátů Nobelovy ceny za fyziku v roce 2010, Konstantin Sergejevič Novoselov, pochází z Nižního Tagilu na Urale. Jeho otec byl inženýrem v továrně na železniční vagóny a tanky, matka učila na střední škole angličtinu. „Díky účasti na dálkovém vzdělávání a matematických i fyzikálních olympiádách bylo moje přijetí na Fyztech v roce 1991 poměrně přímočaré. Vybral jsem si Fakultu fyzikální a kvantové elektroniky, specializaci nanoelektroniku a zažil na ní udivující a bizarní kombinaci nej-

vyšší úrovně vzdělávání s tvrdými životními podmínkami. Protože nám však přednášeli špičkoví aktivní vědci, cítili jsme se privilegovaní a mimořádně hrdí na to, že tam můžeme studovat.“

V roce 1997 Novoselov studium na Fiztěchu s vyznamenáním ukončil a hned začal připravovat doktorskou disertaci. Když však dostal příležitost odjet do nizozemského Nijmegen ke Geimovi, dlouho se nerozmýšlel a práci v Moskvě přerušil. Zpočátku spolupracoval s Geimem v Nijmegenu (tam také později obhájil doktorát), po roce 2001 v Manchesteru.

Rejstřík

- absorpce fotonu 246
- aktivace difuze 186
- aktivační (energetická) bariéra 79, 80, 186
- aktivační energie 110, 118, 119, 185
- aktivační energie nukleace zárodku 79
- aktivační volná energie 108
- aktivita 117, 132
- aktivitní koeficient 117, 132
- aktivovaný komplex 108, 110, 184, 185
- alotropní modifikace 55, 166
- amorfní látky 80, 81, 98
- amplituda kmitů elektrického pole 73
- anelasticita 157, 161, 162
- anizotropie 25
- anomálně rychlá difuze 119
- antiferoelektrikum 245
- antiferomagnetismus 237
- antifázová rozhraní 176
- antifázové domény 176
- atom intersticiální 95, 98
- atomová tepelná kapacita 178
- atom substituční 95, 96, 98
- atomový interakční potenciál 189
- Avogadrovo číslo 186
- báze struktury 45
- báze základní buňky krystalové mřížky 73, 77
- bertolidy 165
- body ekvivalentní 31
- Boltzmannova konstanta 78, 107, 186
- Boltzmannův faktor 78, 107, 108, 110, 119, 171
- Boltzmannův vztah 189
- Braggova rovnice (podmínka) 69, 71
- buňka základní
 - jednoduchá 37
 - vícenásobná 37
- Burgersův vektor 98–100, 140
- CCT – diagramy 187, 188
- cementování 118
- C – křivky 187, 188
- continuous cooling transformation diagrams 187, 188
- Cottrellova atmosféra 143, 144, 149
- creep materiálu 146
- časovaná mez únavy 156
- číslo koordinační 46
- daltonidy 165
- Darkenův vztah 130
- defekty ideální krystalové struktury
 - bodové 98
 - čárové 98
 - objemové 98, 101
 - plošné 98–102
- deformace
 - anelastická 157
 - elastická 136, 139–142, 157
 - elasticko-plastická 136, 161, 162
 - elasticko-viskoplastická 161, 162
 - kluzem 161
 - nevratná 141
 - plastická 135–141
 - pružná 136, 139
 - skluzem 141
 - smykem 141
 - viskoelastická 156, 161, 162
 - vratná 135, 141
- deformační odpor 81, 82
- devitrifikace 108
- diamagnetismus 232
- dielektrikum 239
- dislokační čára 98–100, 140, 145
- difrakce 68, 70, 73, 76, 77

- difrakční analýza
 — fázová 88
 — mechanických napětí 86
 — texturní 88
 difrakční vektor 70, 76, 77, 114
 difraktogram 67, 68, 70, 72, 74, 75
 difuze
 — intersticiální 119, 120
 — vakantní 119, 120
 difuzní koeficient 117, 119–122, 125, 128, 130, 133
 difuzní pohyb dislokací 145, 146
 diskotika 62
 dislokace
 — hranová 98–100, 140, 144, 145
 — šroubová 98, 100, 140, 144, 145
 doména
 — amorfní 96
 — feroelektrická 246
 — krystalická 95, 96
 — Weissova 233
 dopružování 157, 158
 dvojčata 100
 dvojčatění 102, 175
 efektivní měrná povrchová energie 149–151
 elektret 243
 elektronegativita 15
 elektronografie 92
 elektropozitivita 15
 emise fotonu
 — spontánní 246
 — stimulovaná 248
 energetický průběh (profil) reakční cesty (trajektorie) 108, 110, 185
 energie
 — disociační 14
 — Fermiho 198
 — vazbová 13
 entalpie 179, 182
 entropický člen 97, 103, 170
 entropie 103, 166, 180, 189–191
 epitaxie 85
 eutektická přeměna 167, 169, 170
 eutektická teplota 169
 eutektický bod 169
 eutektikála 169
 Ewaldova konstrukce 70–74
 fáze
 — amorfní 11
 — kmitů elektrického pole 73
 — kondenzovaná 11
 — krystalická 11
 — mezomorfni 12
 — termodynamické soustavy 165–168
 fázová rychlost kmitavého rozruhu 73
 fázový diagram termodynamické soustavy 165–170, 172
 ferimagnetismus 238
 feromagnetismus 234
 Fickův druhý zákon difuze 122
 Fickův první zákon difuze 117
 fluorescence 247
 fosforescence 247
 Fourierova integrální transformace 124
 frekvence kmitů elektrického pole 73, 75
 Friedelovo pravidlo 105
 funkce erfc 126–128
 Gibbsova funkce 178, 181–183
 Gibbsův termodynamický potenciál 178, 179, 182–184
 grupy
 — bodové 32
 — prostorové 46
 Guggenheimův potenciál 189, 191
 Guinierovy–Prestonovy zóny 173
 Hallův–Petchův vztah 143
 Helmholtzova funkce 93, 103, 107, 108, 170, 171, 181, 182
 Helmholtzův termodynamický potenciál 96, 107, 181, 182
 heterogenní nukleace 84
 hnací síla trhliny 162, 163
 Hookův zákon 136, 147
 Hosemannův zákon α^* 105
 houževnatost 135, 138, 139
 hranice mezi dvojčaty 100, 102
 Hume–Rotheryho pravidlo 105
 hustota dislokací 115
 hyalinní stav 108
 hysterezní smyčka závislosti cyklujícího mech. napětí na deformaci 157, 158
 chemická (složka změny) energie 177
 chemický potenciál 131, 132, 177
 imobilizované dislokace 112
 indexy
 — hexagonální 43
 — Millerovy 41
 interference záření 67, 68, 75

- intersticiální tuhý roztok 52, 166
izobaricko-izotermický potenciál 178,
179, 182–184
izochoricko-izotermický potenciál 96,
107, 181, 182
izolant 239
izomorfie 54
jádro dislokace 110, 118, 139, 144
jev
— fotovoltaický 210
— Hallův 210
— izotopický 216
— kapilární 109
— usměrňovací 208
— zesilovací 209
kapacita tepelná
— elektronového plynu 202
— klasického plynu 197
katalýza 110, 111
kinetika 184–188
Kirkenadallův pokus 128
kmitočet kmitů elektrického pole 73, 75
koherence matrice a sekundárních
fází 102, 103
koherenční délka 83
koherentní precipitát 172, 173
kohezní síla 109, 146
kohezní tlak 109
kolimátor 75
koloidní látky 109, 110
konoda 169
kontrakce 138
kritická délka trhliny 152–154
kritická teplota uspořádání tuhého
roztoku 177
kritický modus 185
krystal
— ideální, dokonalý a reálný 27
— kapalný 60
křehkost 135
kvazikrystal 63
lamely ve struktuře lineárních
polymerů 106, 107
lasery
— klasifikace 252
— princip 250
lauegram 72, 73
Laueho interferenční funkce 113, 115
látka
— monokrystalická 27
— polykrystalická 27
lezení dislokací 145, 146
likvidus 168, 169
lomová houževnatost 151
magnetizace 230
magneton
— Bohrův 232
— jaderný 232
martenzit 173–175
martenzitická transformace 173–175
maser 249
metastabilní reakční meziproduct 85, 86
měrná tepelná kapacita 178
mezipovrchové napětí 78, 79
mezirovinná vzdálenost 41, 69–72, 114
mez pevnosti 136–139, 147, 149–151
mez únavy 156
mezipovrchové napětí 78, 83
model tepelné kapacity
— Debyeův 221
— Dulongův–Petitův 219
— Einsteinův 220
model volných elektronů
— klasický 195
— kvantový 197
modul pružnosti v tahu 136, 138, 139,
147–154
molární tepelná kapacita 178, 220
moment atomu magnetický 232
moment elektronu
— orbitální magnetický 232
— spinový magnetický 232
monokrystaly 97
mozaiková struktura pole dislokací 158,
159
mozaikové bloky 112–115
mřížka
— krystalová (Bravaisova) 35
— reciproká 44, 70–73
nanodisperzní látky 109, 110
nanokrystal 64
nanostruktura 65
nanotechnologie 66
nekoherentní precipitát 173
nematika 60
neutronografie 93
odleskový úhel 114
odmíšení 170, 171, 174

- Ostwaldovo stárnutí 105
 pákové pravidlo 167, 171
 parakrystal 64, 104, 105
 parakrystalické distorze 105, 159
 paramagnetismus 233
 Peierlsovo–Nabarrovo napětí 143
 perioda kmitů elektromagnetického pole 73, 74
 permeabilita relativní 230
 permitivita relativní 241
 pevnost 135–139, 146–151
 pevnost v tahu 136
 piezoelektrikum 244
 plasticita 138, 139
 plastická zóna na čele trhliny 154, 155
 plyn elektronový 19
 plynová konstanta 186
 pokluz dislokací 98
 polarizace dielektrika
 — elektronová (atomová) 242
 — iontová 242
 — orientační 240
 polokovy 206
 poloměr atomový a iontový 46
 polovodič
 — nevlastní 207
 — vlastní 206
 polymorfní modifikace 55, 166
 posuv dislokací 98
 potenciálový profil trajektorie 84–86
 povrchové napětí 78, 79, 81–85, 109, 147–154
 práce 177, 178, 181, 182
 pracovní diagram 135–139, 157
 prášková metalurgie 85
 precipitace 171–173, 186–188
 precipitát 96, 171–173
 princip maximální entropie 96, 180, 181
 princip minimální energie 95
 protínání dislokací 144, 145
 pružnost 135, 136
 prvky souměrnosti
 — makroskopické 27
 — mikroskopické 45
 předexponenciální faktor difuzního koeficientu 119
 přechod
 — nezářivý 246
 — PN 208
 — zářivý 246
 přechodný precipitát 172, 173
 překrystalizace 84, 85
 přesycený tuhý roztok 172, 173
 pyroelektrikum 244
 reakční koordináta 108
 reakční produkty 184
 reakční teplo 185
 reakční trajektorie 84, 108, 110
 reaktanty 184
 reflexní sféra 70
 rekrystalizace 159–161
 rekrystalizace sekundární 105
 retikulární hustota atomů 141
 Roozeboomovy stavové diagramy 168, 169
 rovnovážný precipitát 172
 rovnovážný stav 172
 rozdělení energií
 — Fermiho–Diracovo 198
 — Maxwelllovo–Boltzmannovo 197
 rozesklít 108
 rozkladná vibrace 185
 rozklad tuhého roztoku 186–188
 rozpad tuhého roztoku 174, 175, 186–188
 rozpustnost 165
 rozšíření difrakčních maxim 114, 115
 rychlost precipitace 186, 188
 segregát
 — koherentní 142, 143
 — nekoherentní 142, 143
 sféra reciproké mřížky (SRM) 72, 74
 sférolytická struktura lineárních polymerů 106, 107
 síly vazbové
 — elektrické 12
 — odpudivé 12
 — přitažlivé 12
 skla 80, 97, 98
 skluz 141
 skluzová rovina 98, 99
 slinování 85
 slitina 165, 166
 smektika 61
 smluvní mez kluzu 136–139
 smluvní napětí 135, 136
 smluvní pracovní diagram 135, 136
 solidus 168, 169
 součinitel intenzity napětí 151

- součinitel koncentrace napětí 148, 155
soustavy krystalové 33
stav kvantové soustavy
— excitovaný 245
— základní 245
stavovný diagram 166
stavový diagram 166
stěna Blochova 234
struktura
— heterodesmická 23
— homodesmická 22
— krystalu 45
— pásová 203
strukturalizace pole dislokací 99, 101
strukturní defekty (poruchy) 95, 96
strukturní faktor 76–78
supravodiče
— I. druhu 215
— II. druhu 215
supravodivost
— nízkoteplotní 214
— vysokoteplotní 218
susceptibilita 231
symbol
— uzlové přímký 40
— uzlové roviny 41
— uzlového bodu 40
šplhání dislokací 145, 146, 150
šroubová dislokace 140
šum Barkhausenův 236
tahový diagram 135, 136
tavenina 165, 166
tažnost 137, 138
tečení materiálu 146
teplná kapacita
— při stálém objemu 219
— při stálém tlaku 219
teplo 177
termodynamická pravděpodobnost 189, 190
termodynamický potenciál 78, 82, 117, 178–184, 188–193
textura 85
time-temperature-transformation diagrams 187, 188
tomografie 89
transformace uzavřené a otevřené 29
transformační diagramy 187, 188
transformační napětí 174, 175
trhlina
— nadkritická 152–154
— podkritická 153–154
TTT-curves 187
tuhý roztok
— intersticiální 52, 166
— neuspořádaný 53, 175
— substituční 51, 166
— subtrakční 52
— uspořádaný (hyperstruktura) 53, 166, 175–177
tvárnost 135, 138
tvary krystalové
— jednoduché 34
— obecné 35
— speciální 35
tvářitelnost 137, 138
úhlová frekvence kmitů elektrického pole 73
úhlový kmitočet kmitů elektrického pole 73
únava materiálu 155–159
únavová životnost 156
uspořádání
— na dlouhou vzdálenost 54
— na krátkou vzdálenost 54
— nejtěsnější 48
užitečná práce 178, 181, 182
vada vrstevná 99, 100
vakance 95, 98
van't Hoffovo pravidlo 186
vazba
— chemická 14
— iontová 14
— izotropní 20
— kovalentní 17
— kovová 18
— nasycená 17
— nenasycená 16
— nepolární 18
— polární 18
— van der Waalsova 20
— vodíkovými můstky 21
vazebná energie 189
vektor šíření vlny 74
vlastnosti kovů
— elektrické 212
— magnetické 229
— tepelné 219

- vlnočet 74
- vlnoplocha 73
- vlnová délka 73, 74
- vlnový vektor 74
- vměstky 95
- vnitřní energie 177
- vnitřní útlum 162
- volná energie 96, 103, 105, 107, 170, 171, 181, 190–193
- volná entalpie 178, 181–183, 186–188
- vrubový účinek 148
- vytvrzování tuhého roztoku
 - precipitací 186–188
- Wöhlerova křivka 156
- Youngův modul pružnosti v tahu 136, 138, 144, 146–154
- základní buňka krystalové mřížky 35
- zatěžovací diagram 135
- zdvojitelný krystal 175
- zeslabení zadních reflexí 114
- zpevnění deformační 137, 144
- zpevnění dislokační 144
- zpevnění materiálu jeho plastickou deformací 137

prof. RNDr. Ivo Kraus, DrSc., FEng., prof. RNDr. Jaroslav Fiala, CSc., FEng.

Elementární fyzika pevných látek

Vydalo České vysoké učení technické v Praze,
Česká technika – nakladatelství ČVUT, Thákurova 1, 160 41 Praha 6
v roce 2016 jako svou 11 750. publikaci.

Grafický návrh obálky: David Ticháček
Grafika a sazba: Bc. Ondřej Ticháček
Vytiskla Česká technika – nakladatelství ČVUT, výroba, Zikova 4, 166 36 Praha 6
322 stran
2. přepracované vydání