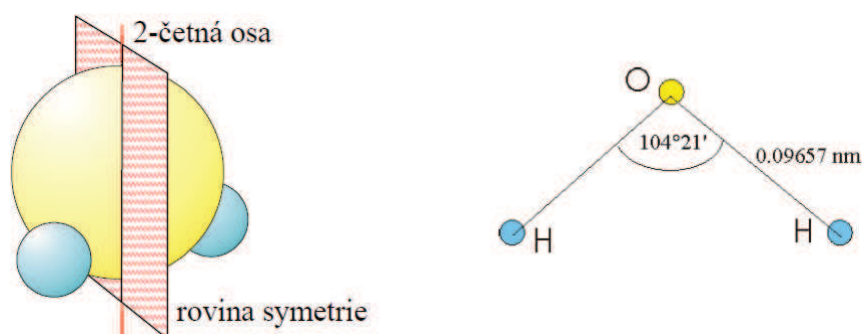


## Otázka č. 1

### Popis molekul

Molekula je částice složená z atomů nebo iontů. V případě iontů můžeme molekuly klasifikovat podle polaritý náboje na kationty a anionty. Molekuly samozřejmě můžeme dělit i např. podle toho, obsahují-li pouze atomy stejného prvku (homonukleární) nebo se skládají z různých atomů (heteronukleární).

Molekuly můžeme charakterizovat sumárním vzorcem (např.  $H_2O$ ), strukturním vzorcem (viz obrázky níže), symetrií nebo geometrickou strukturou.

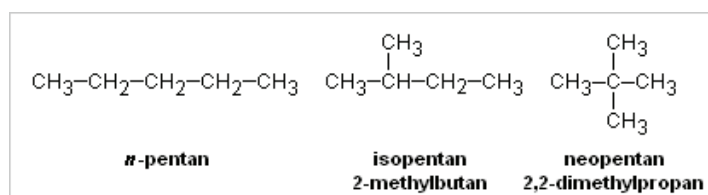


### Izomerie molekul

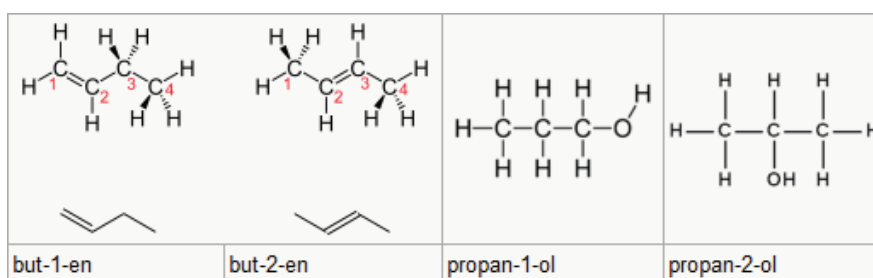
Izomerie je stav, kdy sloučeniny se stejným sumárním vzorcem mají jiné strukturní uspořádání atomů v molekule a tedy i chemické nebo fyzikální vlastnosti. Tyto sloučeniny se nazývají izomery. Základní dělení izomerů je na strukturní neboli konstituční izomery a konfigurační neboli stereoizomery.

Konstituční izomery mají stejný sumární vzorec, ale jiné vnitřní uspořádání. Rozlišujeme následující typy konstituční izomerie:

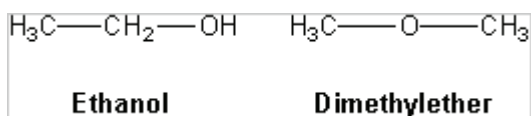
- řetězcová - liší se uspořádání uhlíkového řetězce (délka, větvení)



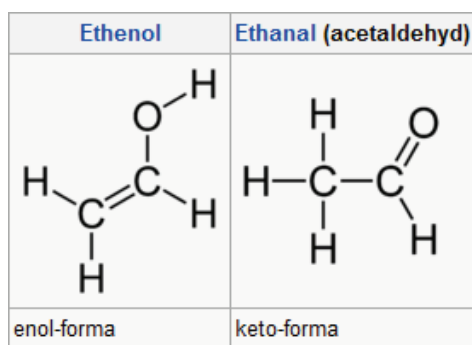
- polohová - liší se umístění násobné vazby (také nazýváno vazebná izomerie) nebo substituentu;



- funkční nebo skupinová - liší se typem funkční skupiny a mají proto výrazně odlišné chemické i fyzikální vlastnosti;



- tautomerie - tautomery jsou dvojice izomerů, které se liší pouze polohou jedné násobné vazby a jednoho atomu vodíku.



Stereoizomery mají všechny atomy v molekule vázané stejným způsobem, ale jejich prostorová geometrie je rozdílná. Do této skupiny patří enantiomery, které jsou zrcadlově symetrické a souvisí s optickou aktivitou. Další podskupinou jsou diastereomery, ty se dále dělí na konformační izomery a geometrické izomery. Konformační izomery mohou mezi sebou přecházet pouhou rotací kolem vazby. U geometrických izomerů není umožněna volná otáčivost kvůli násobné vazbě nebo cyklickému uspořádání. Mají rozdílné fyzikální i chemické vlastnosti. Hlavní geometrická izomerie je izomerie cis-trans:

- cis-izomery mají substituenty umístěny ve stejné polorovině vzhledem k násobné vazbě nebo uzavřenému cyklu;
- trans-izomery mají substituenty umístěny v opačných polorovinách vzhledem k násobné vazbě nebo k uzavřenému cyklu, bývají zpravidla stabilnější;
- další používané označení je (Z) =zusammen (ve stejné polorovině) a (E) =entgegen (v opačných polorovinách).

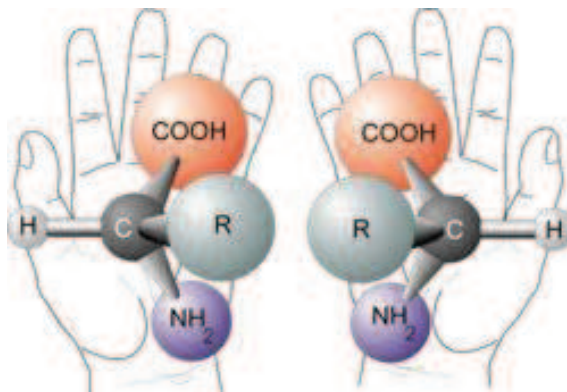
## Chiralita molekul

Chiralita označuje asymetrii prostorového rozložení molekuly, přičemž jako chirální se molekula označuje tehdy, není-li totožná se svým zrcadlovým obrazem, nemá střed ani rovinu symetrie, avšak může mít rotační osu symetrie. Objekty, které nejsou chirální, se označují jako achirální. Achirální objekty tedy mohou být ztotožněny se svým zrcadlovým obrazem. Objekty, které jsou plně chirální, se označují jako homochirální.

Chiralita je běžná zejména u molekul organických látek. Chirální molekula obsahuje jeden nebo více tzv. středů chiralit (chirálních atomů), což je atom, který má své sousedy navázány zrcadlově asymetricky. Většinou se jedná o atom uhlíku se čtyřmi různými substituenty.

Základní stavební látky organismů (sacharidy, bílkoviny i nukleové kyseliny) mají chirální molekuly, tedy existují ve formě alespoň dvou optických izomerů (platí, že má-li molekula  $n$  středů chiralit, je počet optických izomerů roven  $2n$ ).

Chiralita chemické látky je také podmínkou pro její optickou aktivitu.



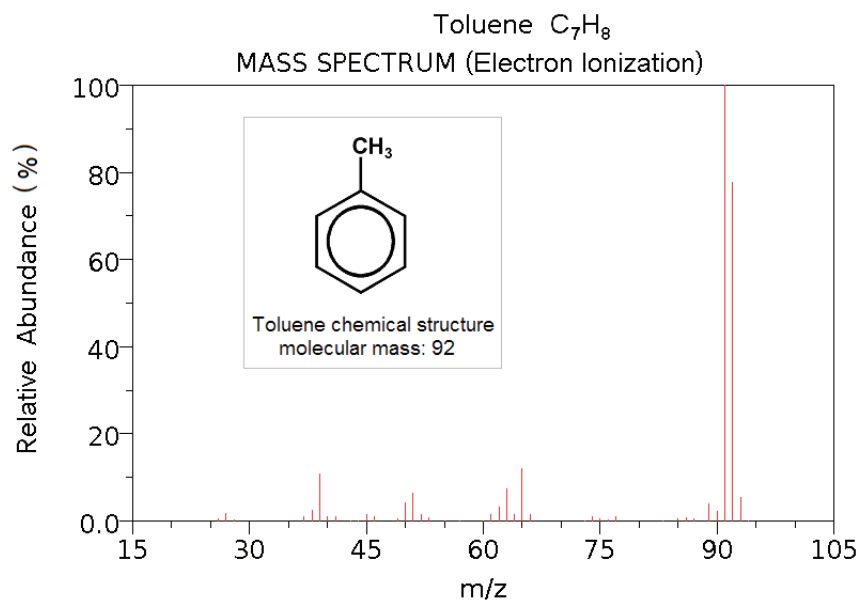
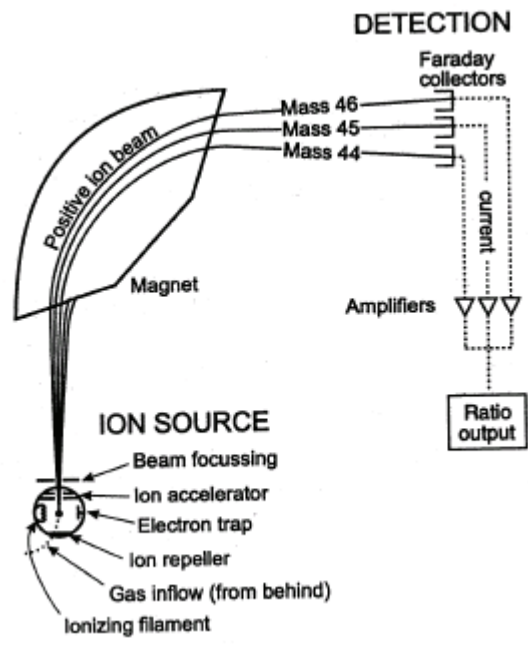
### Hmotnostní spektroskopie (=spektrometrie)

Hmotnostní spektrometrie je metoda analytické chemie, která pracuje s dělením podle poměru  $m/Q$ , kde  $m$  je hmotnost a  $Q$  je náboj fragmentu. Používá se pro určení hmotnosti částic, či stanovení elementárního složení vzorku nebo molekuly, a pro objasnění chemické struktury molekul, jako jsou peptidy a jiné chemické sloučeniny.

Princip hmotnostní spektrometrie je založen na ionizujících chemických sloučeninách, výrobě nabitých molekul nebo fragmentu molekuly a měření jejich hmotnosti vzhledem k náboji.

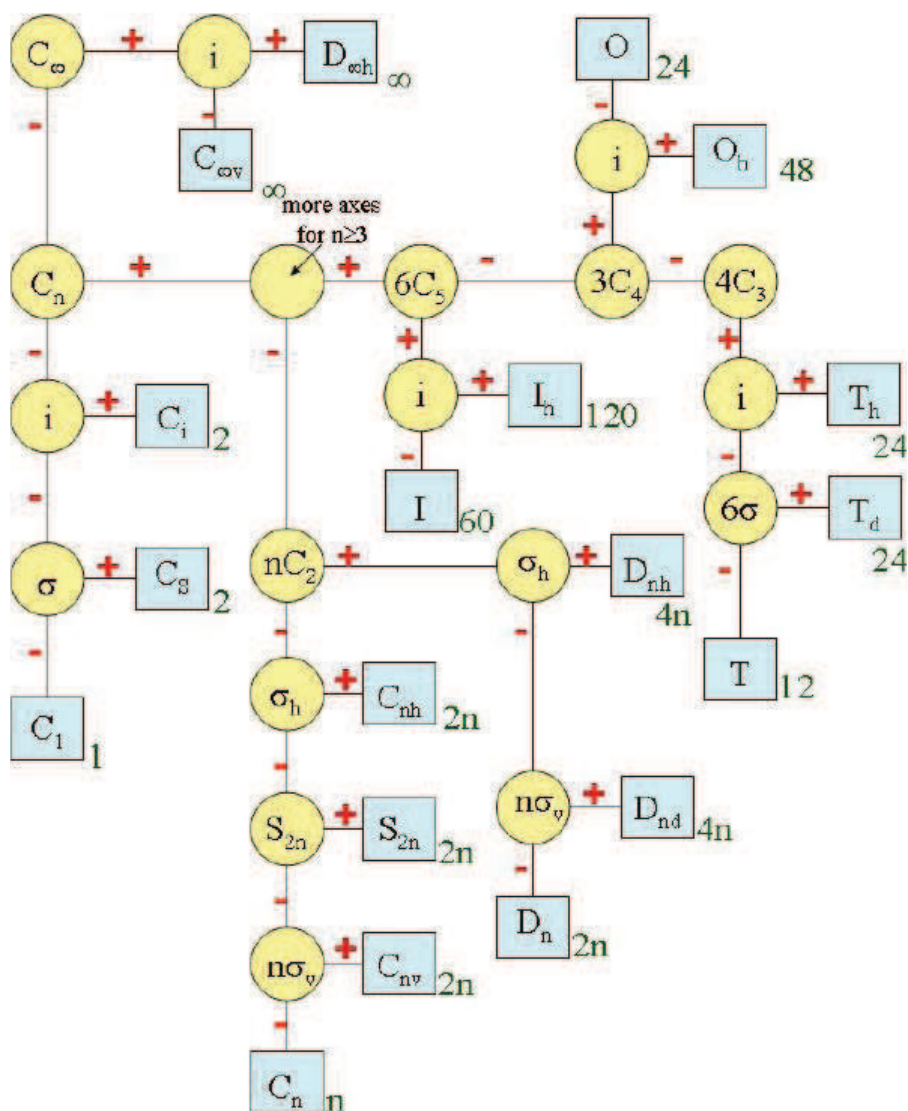
Technika má jak kvalitativní a kvantitativní využití. Patří mezi ně identifikace neznámých látek, určování izotopového složení prvků v molekule a stanovení struktury sloučeniny tím, že pozoruje jeho roztržitost. Další použití zahrnují kvantitativní množství směsi ve vzorcích nebo studium základů iontů v plynné fázi chemie (chemie iontů a neutrálních ve vakuu). Hmotnostní spektrometrie se nyní velmi běžně používá v analytických laboratořích, které studují fyzikální, chemické nebo biologické vlastnosti nejrůznějších sloučenin.

Na obrázcích níže je vidět schéma hmotnostního spektrometru a graf závislosti četnosti výskytu na  $m/Q$  (na obrázku označeno jako  $m/z$ ).





## Symetrie molekul ve 3D



### Důsledky symetrie molekul

Ze symetrie molekul plynou některé velmi významné důsledky, jelikož symetrie se odráží ve fyzikálních i chemických vlastnostech. Zmíňme tak např., že molekula mající střed symetrie nebo více nežli jednu rotační osu nemůže mít dipólový moment.

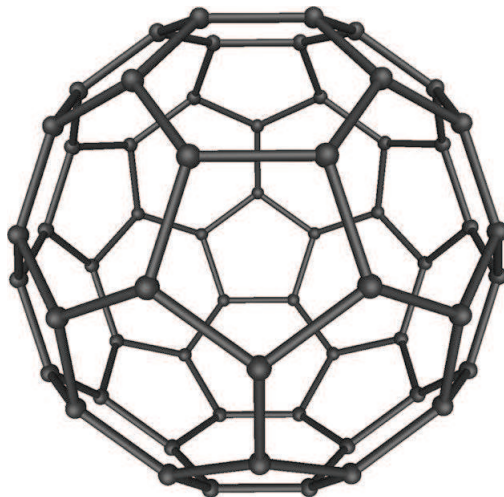
### Fullereny

Fullereny jsou molekuly, tvořené atomy uhlíku uspořádanými do vrstvy z pěti- a šestiúhelníků s atomy ve vrcholech, která je prostorově svinuta do uzavřeného tvaru (nejčastěji do tvaru koule nebo elipsoidu). Vzhledem k této struktuře jsou mimořádně odolné vůči vnějším fyzikálním vlivům. V dutině molekuly fullereny může být uzavřený jiný atom, několik atomů či malá molekula.

Zatím nejstabilnější známý fullerén obsahuje 60 atomů uhlíku. Jeho čistá krystalická forma, která je tvrdší než diamant, dostala název fullerit. Je uveden níže na obrázku.

Fullerény se uměle připravují nejčastěji pyrolýzou organických sloučenin laserem.

Fullerény byly nazvány po americkém architektovi Buckminsteru Fullerovi, který projektoval geodetické kopule podobného tvaru.



### Otázka č. 3

#### Rozlehlé systémy, párová korelační funkce, radiální distribuce

K čemu se hodí definovat rozlehlé systémy? Jsou předpokladem izotropního rozptylu v difrakci a popis jejich vnitřní struktury souvisí s rozptylovým faktorem v Bornově aproximaci.

Mějme vzorek charakterizovaný rozměrem  $L$  (aby objem  $\Omega \approx L^3$ ), s částicemi průměru  $d$  vzdálených od sebe  $a$ . Pak se jedná o rozlehlý systém, jestliže platí nerovnost

$$L \gg a \geq d.$$

Uvažme, že vzorek obsahuje  $N$  částic ( $N \approx \frac{\Omega}{a^3}$ ). Pak definujeme hustotu

$$n = \frac{N}{\Omega}.$$

Značení  $n$  vychází z anglického number density, takto zavedená hustota (počet částic ku objemu) určuje stupeň koncentrace částic.

Zkoumejme obrázek. Zavedením mikroskopické hustoty (nebo též rozdělení hustoty)

$$n(\vec{r}) = \sum_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i).$$

lze popsat počet částic v objemu  $\Omega'$  jako

$$N' = \int_{\Omega'} n(\vec{r}') d^3 r' = \sum_{\vec{r}_i' \in \Omega'} 1.$$

Když dále budeme zmenšovat  $\Omega'$  k nule limitním procesem, aby si však tento objem i nadále zachoval charakter rozlehlého systému, můžeme definovat makroskopickou lokální hustotu

$$\bar{n}(\vec{r}) = \frac{N'}{\Omega'}.$$

Pro homogenní systémy platí  $\bar{n}(\vec{r}) = \bar{n}$ .

Vnitřní strukturu popisujeme pomocí párové korelační funkce

$$B(\vec{r}) = \frac{1}{\Omega} \int (n(\vec{r}_1)n(\vec{r}_1 + \vec{r}) - \bar{n}^2) d^3 r_1.$$

Členy v závorce mají po řadě význam: původní hustota v místě  $\vec{r}_1$ , hustota v místě po posunu o  $\vec{r}$ , průměrná hustota. Význam funkce je následující. Jsem-li v nahodilém systému, pak posunem z bodu obsahujícího částici o libovolné  $\vec{r}$  skončím většinou v prázdném prostoru, tj. vysčítám nulu nebo něco hodně malého. Naopak v uspořádaném systému existuje takový vektor posunutí  $\vec{r}$ , pro který skončím po posunu opět v místě s částicí (i při opakovaném posunu) a  $B(\vec{r})$  je maximální.

U kapalin je nutno vzít v potaz časový vývoj a získat  $B(\vec{r}, t)$  nahrazením hustot  $n(\vec{r}, t) = \sum_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i(t))$ . Nekrystaly (izotropní látky) se vyznačují  $B(\vec{r}) = B(r)$ . U krystalů toto nikdy neplatí, protože jsou anizotropní.

Popis vnitřní struktury lze provést též pomocí radiální distribuce, která popisuje změnu hustoty jako funkci vzdálenosti od referenční částice. Tedy je to něco jako míra pravděpodobnosti nalezení částice ve vzdálenosti  $r$  od referenční. Platí

$$J(r) = 4\pi r^2 n_r(r).$$

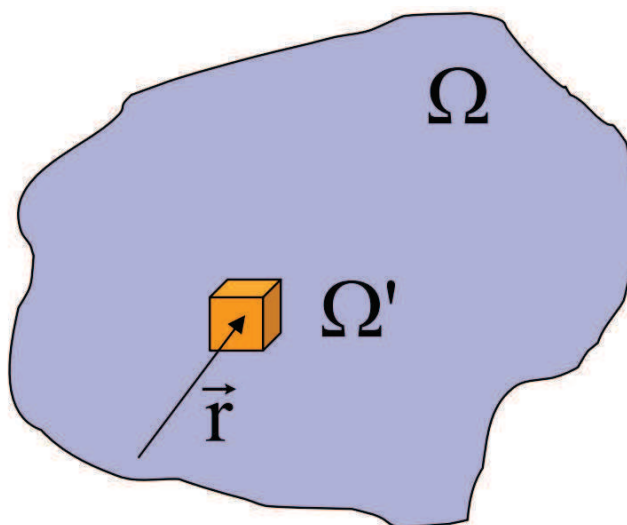
Pro plyny

$$J_G(r) = 4\pi r^2 \bar{n}.$$

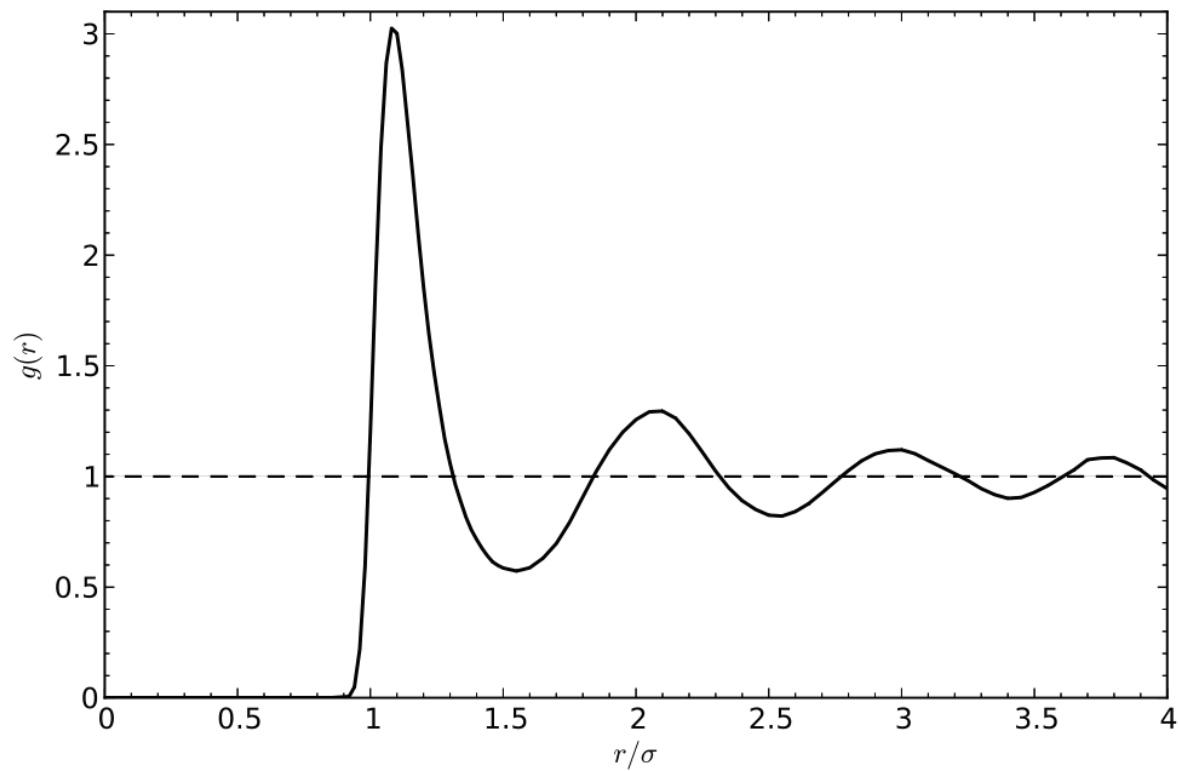
Experimentální určování korelačních funkcí se provádí Fourierovou transformací strukturního faktoru změřeného při neutronovém nebo RTG rozptylu.



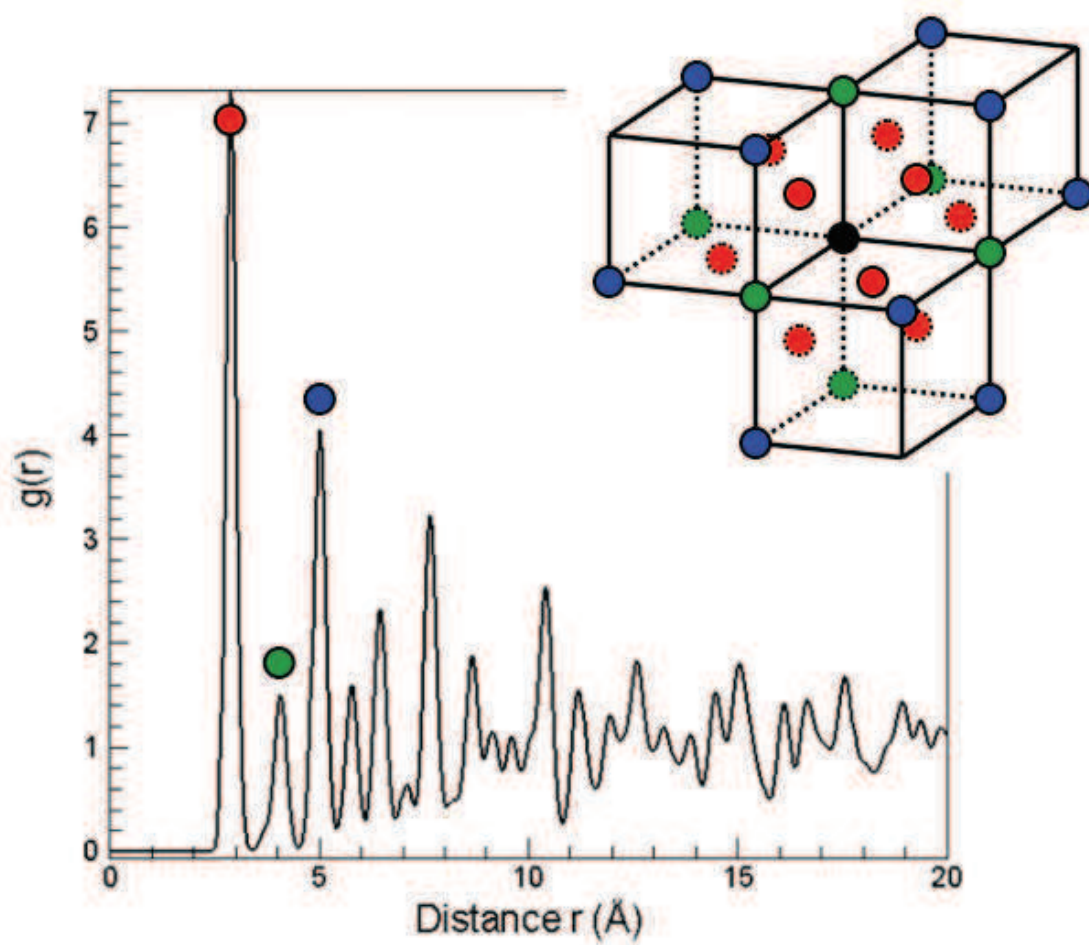
Obrázek 1: K odvození mikroskopické/makroskopické hustoty



Obrázek 2: Možný tvar radiální distribuce



Obrázek 3: Ukázka radiální distribuce pro zlato (fcc mříž)



#### 4. Bodová a translační symetrie krystalů ve 2D, prázdná mřížka a zaplnění hmotnou bází

Operace symetrie krystalu převádějí krystalovou strukturu samu na sebe. Mezi ně patří operace mřížkových translací a bodové operace symetrie (jako je rotace a zrcadlení). Další operace získáme složením těchto základních operací.

Mřížka je pravidelné periodické uspořádání bodů v prostoru. Je matematickou abstrakcí, protože krystalová struktura vznikne, až když ke každému mřížovému bodu přidáme stejným způsobem bázi atomů.

Pro určitou strukturu je vždy možné zvolit více než jednu mřížku, a pro určitou mřížku vždy více než jeden soubor elementárních translačních vektorů. Translační vektory  $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$  nazývané jako primitivní, musí splňovat následující vlastnost: Translační vektory  $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$  se nazývají primitivní (prosté), jestliže každé dva body  $\vec{r}, \vec{r}'$ , z nichž seskupení atomů vypadá stejně a vždy splňují rovnici (1)

$$\vec{r}' = \vec{r} + u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c} \quad (1)$$

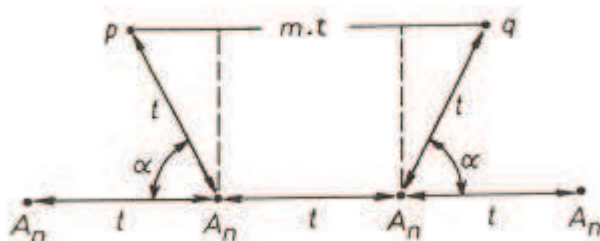
s vhodně vybranými celými čísly  $u, v, w$ . Takováto definice zaručuje, že neexistuje buňka (určená vektory  $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ ) s menším objemem, která by mohla sloužit jako stavební jednotka dané struktury. Přesto není takováto buňka dána jednoznačně. Tato buňka se nazývá primitivní. Na primitivní buňku vždy připadá pouze 1 mřížový bod. Buňky rozlišujeme:

základní buňka – primitivní buňka (nejmenší objem, jeden mřížový bod)

– centrovaná buňka (násobný objem, více než jeden mřížový bod na buňku)

Uvážíme-li, že má být struktura symetrická vůči otáčení kolem nějaké osy (v rovině je osa kolmá k nákresně), pak pro úhel otočení musí platit  $n\alpha = 2\pi$ , aby po určitém počtu otočení  $n$  byl zpět v původní pozici.  $n$  značí četnost osy otáčení. Jaké četnosti otáčení může osa v rovině nabývat je vidět z následujícího obrázku 1.

$$n\alpha = 2\pi .$$



Obr. 1.11.

Obrázek 1

Zároveň musí být splněna podmínka, abych translací mohl vyplnit celý prostor. Vzdálenost mezi otočenými body musí být opět násobkem translace  $t$ . Z toho plynou následující podmínky:

$$\begin{aligned} mt &= t + 2t \cos \alpha, \\ m &= 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots, \\ \cos \alpha &= (m - 1)/2. \end{aligned}$$

Dostávám jen pět úhlů, které splňují následující podmínky, a tedy jen pět n-četných os. V následující tabulce je uveden souhrn výsledků.

Tab. 1.1 Určení možných četností rotačních os v ideálních krystalech

$m - 1$	$\cos \alpha$	$\alpha (^{\circ})$	$n$
-2	-1	180	2
-1	-1/2	120	3
0	0	90	4
+1	+1/2	60	6
+2	+1	0 nebo 360	1

### Typy dvourozměrných mřížek

Obecná mřížka se nazývá **kosoúhlá (někdy označována rovnoběžníková)** a je invariantní pouze při rotacích o úhly  $\pi, 2\pi$ .

Kosoúhlé mřížky mohou být invariantní vůči rotaci a zrcadlení:

**Čtvercová mřížka:** osa četnosti 4

**Hexagonální mřížka (někdy označována trojúhelníková):** os četnosti 3, 6

**Pravoúhlá mřížka:** připouští zrcadlení

**Centrovaná pravoúhlá mřížka (někdy označována diamantová):** připouští též zrcadlení

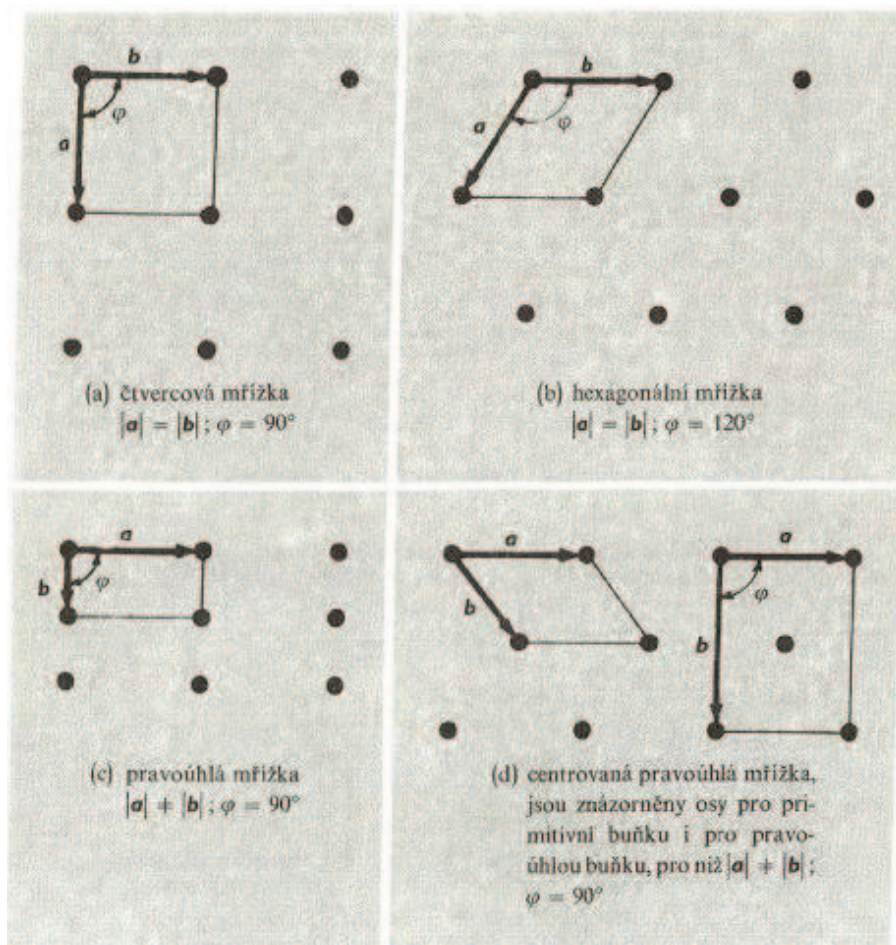
Lze ukázat, že ve 2D existuje pouze 5 různých typů mřížek, tyto mřížky se označují Bravaisovy mřížky. V následující tabulce Tabulka 1 je uvedeno shrnutí, kdy je těchto 5 Bravaisových rovinných mřížek rozděleno do 4 krystalických soustav, jsou zde uvedeny také jednotlivé prvky symetrie, které jsou popsány již výše.

Oblast	Typ mříže	Parametry	Soustava	Bodová grupa <sup>*)</sup>
$\mu$	rovnoběžníková, primitivní	$a, b, \gamma$	monoklinická	1, 2
$p$	pravoúhlá, primitivní	$a, b$	ortorombická	$m, 2mm$
$c_s$	diamantová primitivní nebo diamantová centrovaná	$a, \gamma$ $a, b$	ortorombická ortorombická	$m, 2mm$ $m, 2mm$
$c$	případ totožný s případem $c_s$			
$H$	trojúhelníková, primitivní	$a$	hexagonální	3, $3m, 6, 6mm$
$Q$	čtvercová, primitivní	$a$	kubická	4, $4mm$

\*) Jsou uvedeny všechny bodové grupy rovinných vzorů pro dané krystalové soustavy. Holoeдрické bodové grupy vyjadřující symetrii samotné mříže jsou uvedeny vždy na posledním místě.

Tabulka 1: Rovinné mříže

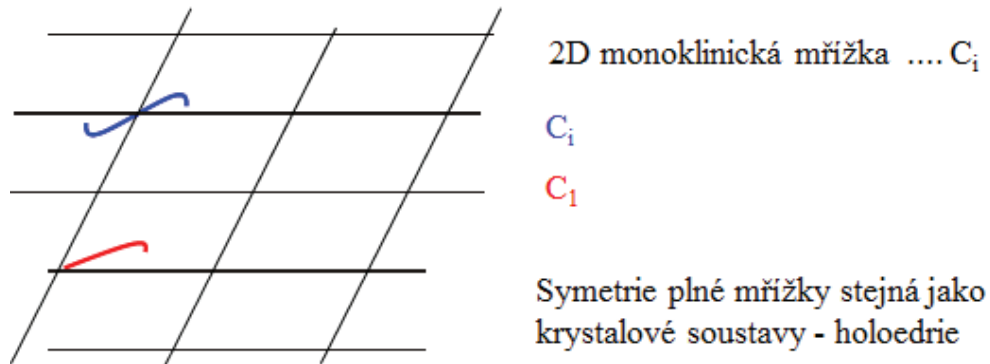
Na Obrázku 2 jsou jednotlivé konstrukce mřížek. Je jasné, že pravoúhlá a centrovaná pravoúhlá mřížka patří do stejné soustavy. A je také z Obrázku 2 vidět, proč se volí k popisu centrované pravoúhlé mřížky jako základní buňka centrovaná a ne primitivní. Centrovaná vystihuje daleko lépe symetrii celé struktury. Prostorové mříže lze pak vytvořit vrstvením rovinných mříží.



Obrázek 2

Prázdna mřížka tvoří takové lešení, které lze zaplnit hmotnou bází, ovšem při tomto zaplnění může ztratit vzniklá krystalová struktura některé z prvků symetrie. Pokud je neztratí, mluvíme o holoedrii. Viz Obrázek 3

## *zaplnění hmotnou bází 2D*



Obrázek 3

## Otázka č. 5

### Prostorové grupy

Prostorová grupa je množina prvků symetrie, jejichž operace jsou realizovány v trojrozměrném prostoru. Jedná se o kombinaci všech možných transformací krystalové struktury, takže prostorová grupa charakterizuje souměrnost struktury krystalu tak, jako bodová grupa charakterizuje souměrnost vnějšího krystalového tvaru.

Jejich celkový počet 230 zahrnuje všechny kombinace translačních i beztranslačních prvků symetrie, které jsou přípustné ve 14 Bravaisových mřížkách. Prvky symetrie prostorové grupy mají v prostoru základní buňky určitou polohu a orientaci.

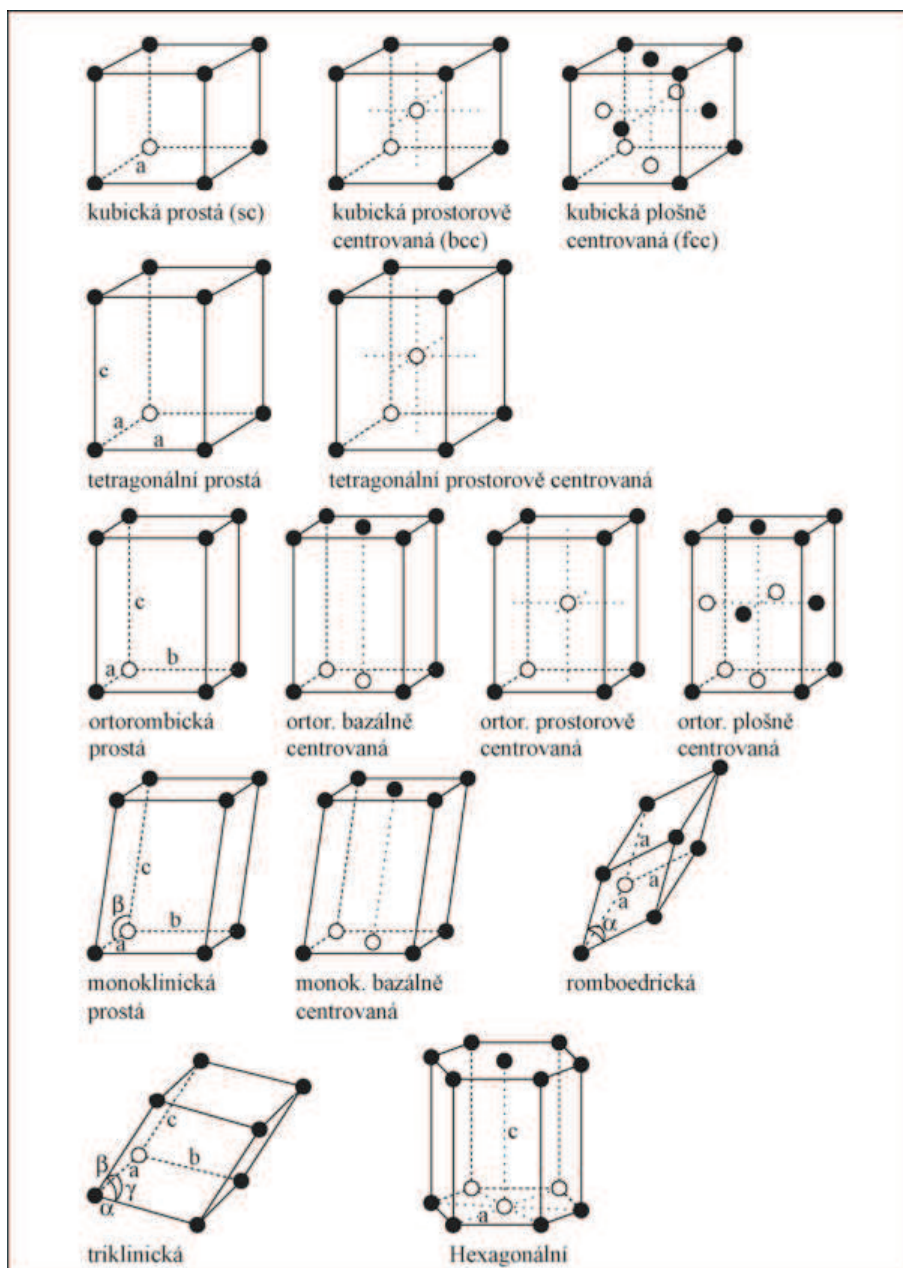
Prostorové grupy odvozené od určité bodové grupy jsou s touto bodovou grupou izogonální, tedy zachovávají úhlové vztahy mezi operacemi symetrie výchozí bodové grupy. Odvození bodové grupy z prostorové provedeme odstraněním všech translací (skluzové roviny nahradíme rovinami symetrie a šroubové osy zaměníme za rotační osy symetrie) a vzniklé beztranslační prvky převedeme do jednoho bodu beze změny orientace.

Prostorové grupy jsou podobně jako bodové označovány buď symboly Schoenfliesovými nebo mezinárodními (Hermannovými – Mauguinovými). Podle Schoenfliesova značení se symbol prostorové grupy skládá ze symbolu bodové grupy, s níž je prostorová grupa izogonální a z pořadového indexu. Např.  $O_{9h}$  značí devátou grupu krystalografického oddělení  $O_h$ .

V mezinárodním značení se používají čtyři symboly. První je písmeno označující typ mřížky (P, R – primitivní; A, B, C – bazálně centrovaná, F – plošně centrovaná, I – prostorově centrovaná) a za ním následuje trojice symbolů definujících prvky symetrie, které byly kombinovány s translacemi mřížky při vytváření prostorové grupy. Pořadí těchto symbolů se vztahuje k významným směrům v dané soustavě.

## Symetrie krystalů ve 3D a Bravaisovy mřížky

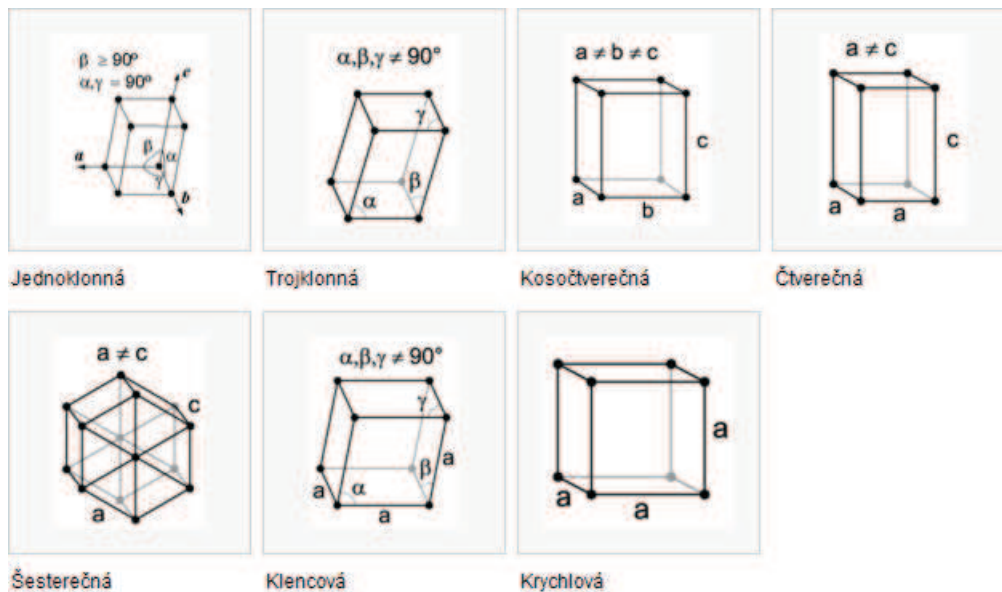
Ve třech dimenzích vyžadují grupy bodové symetrie 14 různých (jeden obecný a 13 speciálních) typů mřížek. Mřížka obecného typu je triklinická mřížka. Čtrnáct typů mřížek je vhodně seskupeno do sedmi krystalových soustav, blíže specifikovaných níže.



## Krystalografické soustavy

Krystalografická soustava je jeden ze sedmi základních typů symetrie v krystalové mřížce. V krystalické mřížce se v trojrozměrném prostoru kombinují prvky bodové symetrie a translace. Nelze je kombinovat libovolně, neboť jsou vzájemně závislé, takže počet kombinací je omezený. Z celkového počtu 230 grup (kombinací prvků symetrie) lze vybrat skupiny, které jsou typické jen pro tyto soustavy. Získáme tak sedm krystalografických soustav. Elementární buňka je popsána velikostí hran a úhly, které mezi sebou svírají.





- **Trojklonná (triklinická)  $P; C_i$ :** Všechny osy osového kříže jsou různě dlouhé a svírají libovolný kosý úhel (nikoli pravý). Např. albit - živec sodnovápenatý, chalkantit (modrá skalice), kaolinit, plagioklas.
- **Jednoklonná (monoklinická)  $P, A; C_{2h}$ :** Všechny tři osy osového kříže jsou nestejně dlouhé, dvě osy spolu svírají libovolný kosý úhel a třetí osa je na ně kolmá. Např. amfibol, augit, biotit, epidot, mastek, muskovit, ortoklas, sádrovec, staurolit.
- **Kosočtverečná (ortorombická)  $P, A, I, F; D_{2h}$ :** Všechny tři osy osového kříže jsou různě dlouhé a jsou na sebe kolmé. Např. antimonit, aragonit, baryt, markazit, olivín, síra, topaz
- **Čtverečná (tetragonální)  $P, I; D_{4h}$ :** Dvě osy osového kříže jsou stejně dlouhé. Např. chalkopyrit, kasiterit, rutil.
- **Šesterečná (hexagonální)  $P; D_{6h}$ :** Šest stejně dlouhých os osového kříže (tři hlavní a tři vedlejší) leží v jedné rovině a svírají mezi sebou úhel  $60^\circ$ , sedmá osa stojí kolmo k této rovině a je nestejně dlouhá. Např. apatit, beryl, grafit, kalcit.
- **Klencová (trigonální)  $R; D_{3d}$ :** Bývá někdy pro zjednodušení řazena do šesterečné soustavy. Tyto soustavy mají stejný typ osního kříže a liší se četností svislé osy. Tři stejně dlouhé osy osového kříže leží v jedné rovině a svírají úhel  $120^\circ$ . Čtvrtá osa stojí kolmo k této rovině a je nestejně dlouhá. Např. kalcit, korund, křemen, magnezit, siderit, turmalín, hematite.
- **Krychlová (kubická)  $P, I, F; O_h$ :** Krystaly mají nejvíce rovin souměrnosti (9). Na krystalech se často uplatňuje krychle, osmistěn, dvanáctistěn kosočtverečný nebo dvanáctistěn pětiúhelníkový. Najdeme zde i tvar s největším počtem ploch – 48stěn – a různé typy 24stěnnů. V horninách mívají zrna krychlových minerálů kruhovitý průřez (například granát). Osni kříž krychlové soustavy je tvořen třemi osami, které jsou na sebe kolmé a všechny jsou stejně dlouhé. Např. diamant, fluorit, galenit, granát, halit (sůl kamenná), měď, pyrit, sfalerit, stříbro, zlato.

## Kubické mřížky

Ke kubické soustavě náležejí tři mřížky: prostá kubická mřížka (SC – simple cubic), prostorově centrovaná kubická mřížka (BCC – base-centered cubic) a plošně centrovaná kubická mřížka (FCC – face-centered cubic). Kubická neboli krychlová soustava je soustavou s největší symetrií. Osy osového kříže jsou tři, jsou na sebe kolmé a všechny stejně dlouhé. Krystaly mívají většinou tvar krychle, os-

místěnu, kosočtverečného dvanáctistěnu, pětiúhelníkového dvanáctistěnu, 48stěnu nebo různých typů 24stěňů. Minerály: diamant, fluorit, galenit, granát, halit (sůl kamenná), měď, pyrit, sfalerit, stříbro, zlato.

- **Prostá kubická (SC):** Základní kubická mřížka s částicemi umístěnými ve vrcholech. Příklad: CsI, AlNi, CuZn.
- **Prostorově centrovaná kubická (BCC):** Od základní kubické mřížky se liší tím, že má navíc částice ve středu krychle (na průsečíku tělesových úhlopříček). Ostatní vlastnosti jsou pak stejné jako u SC. Příklad: Fe, Mn, W, Na, Eu.
- **Plošně centrovaná kubická (FCC):** Od základní kubické mřížky se liší tím, že má navíc částice i ve středech jednotlivých stěn. Ostatní vlastnosti jsou pak stejné jako u SC. Příklad: C, Si, Ge, ZnS.

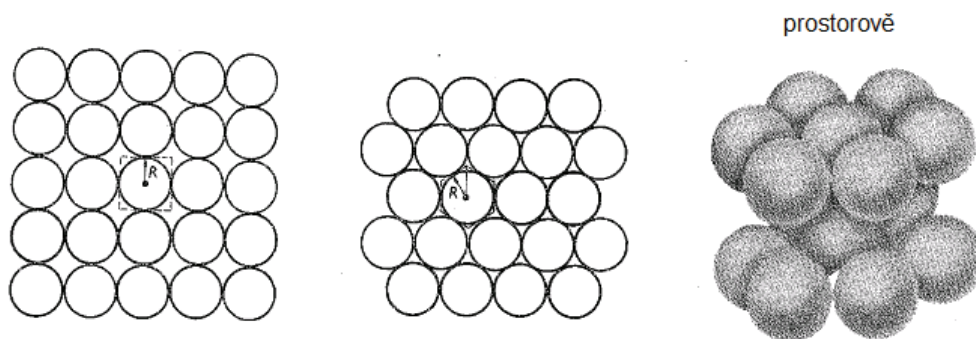
Shrnutí vlastností kubických mřížek:

	SC	BCC	FCC
počet uzlů v elementární buňce	1	2	4
objem primitivní buňky	$a^3$	$\frac{a^3}{2}$	$\frac{a^3}{4}$
počet nejbližších sousedů	6	8	12
vzdálenost	$a$	$a \frac{\sqrt{3}}{2}$	$a \frac{\sqrt{2}}{2}$
Wigner-Seitzova buňka	krychle	kubooktaedr	rombický dodekaedr
koeficient zaplnění	$\frac{\pi}{6}$	$\frac{\pi}{8}\sqrt{3}$	$\frac{\pi}{6}\sqrt{2}$

## Otázka 6

Teselace je úplné pokrytí části roviny dlaždicemi, které se navzájem nepřekrývají. Pokud mluvíme o regulární teselaci, všechny dlaždice jsou shodné pravidelné  $n$ -úhelníky. Rovinu lze tedy zaplnit pouze rovnostrannými trojúhelníky, čtverci nebo pravidelnými šestiúhelníky.

Tento způsob tvoření krystalové struktury souvisí s takzvanou těsně uspořádanou strukturou. Pokud budeme brát jednotlivé atomy jako koule, které budeme vepisovat do výše zmíněných pravidelných  $n$ -úhelníků, lze atomy uspořádat v mřížce tak, aby zaujímali co nejmenší objem. Takovéto struktury se vyskytují tam, kde jsou vzájemné síly sféricky (nebo alespoň přibližně sféricky) symetrické. V hexagonálním případě lze na sebe nakupit dvě rovinné vrstvy dvěma způsoby - při obou padne každá koule do prohlubně mezi třemi koulemi pod sebou. Koordinační číslo (počet nejbližších sousedních atomů) v těsném prostorovém uspořádání je 12. S takovýmto koordinačním číslem zaplní koule 74% celkového objemu. Mezi prvky s hexagonálním těsným uspořádáním patří berylium, hořčík, kobalt nebo zinek.



Obr.1

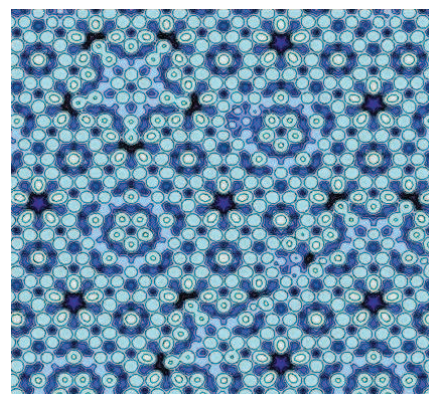
Krystaly můžeme rozlišit do několika druhů:

*Monokrystal* je makroskopický krystal se zanedbatelnými poruchami. Takováto látka je anizotropní. Mezi monokrystaly patří například diamant, křemen, nebo kamenná sůl.

*Polykrystal* jsou složené z mnoha zrn neboli krystalitů. Uvnitř těchto zrn jsou částice uspořádány pravidelně, avšak vzájemná poloha těchto zrn je náhodná a nepravidelná, takže se látka navenek jeví jako izotropní. Mezi polykrystaly patří většina krystalických látek, např. kovy.

*Amorfní látky* jsou látky v pevném skupenství, které nemají pravidelnou strukturu. Uspořádání částic je v těchto látkách náhodné. Amorfní látky jsou považovány za izotropní. Z energetického hlediska je krystalické uspořádání výhodnější než amorfní, proto je pro většinu pevných látek přirozené. Amorfní látky vznikají např. při rychlém ochlazení taveniny, kdy částice nemají dostatek času k vytvoření krystalu. Mezi amorfní látky patří např. sklo, asfalt, vosk nebo pryskyřice.

*Kvazikrystal* je pevná látka, jejíž strukturní jednotky (atomy, molekuly) nejsou uspořádané periodicky jako u tradičních krystalů, ale ani nejsou rozmístěny náhodně jako u amorfních materiálů. V uspořádání strukturních jednotek lze nalézt určitá pravidla, například rotační symetrie, které mohou být odhaleny pomocí elektronové nebo rentgenové difrakce. Mohou se vyskytovat prvky symetrie, které jsou u periodických struktur nemožné, např. pětičetná rotační osa symetrie.



Obr.2

Kvazikrystaly byly objeveny v roce 1982, velké nadšení z jejich objevu však již opadlo, neboť se ukazuje, že kvazikrystaly nemají žádnou výjimečnou využitelnou vlastnost a jejich aplikace jsou zatím limitovány na několik kuriozit, jako například kvazikrystalické povlaky na pánve.

## 7. Krystaly v přírodě a technice, růst krystalů (Bridgman, Czochralski,...)

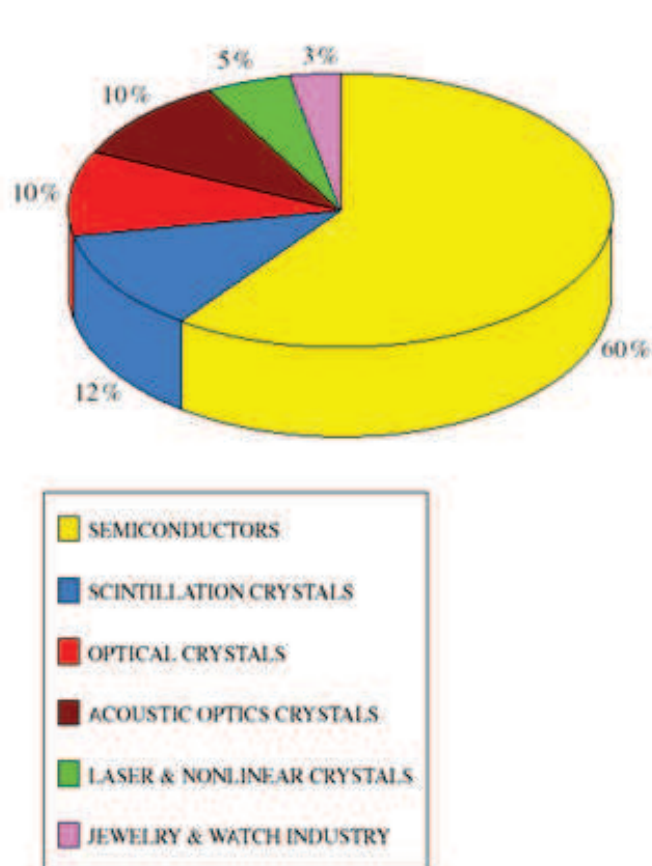
Vycházím z prezentace, protože nikde v knihách nejsou takovéto informace uvedeny.

Materiály můžeme dělit na organické a anorganické. Anorganické látky se pak dělí na monokrystaly polykrystaly a nekrytaly. Mezi nekrytaly řadíme skla a amorfni látky. Polykrystaly jsou většinou běžné kovy.

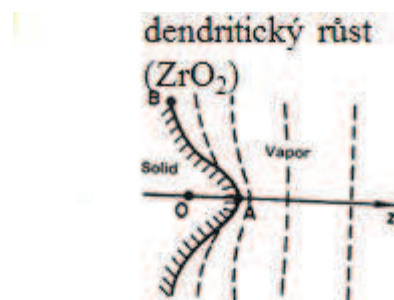
**Krystaly** se využívají ve šperkařství, optice, k výrobě laserů, polovodiče. Krystaly v přírodě mají dost často různé defekty jako například vakance, příměsové atomy, dislokace.

Charakteristickým znakem krystalů je anizotropie, štěpnost v různých směrech, optické vlastnosti (dvojlomné krystaly islandský vápenec), elektrické vlastnosti (křemen). Z fyzikálního hlediska lze studovat uspořádání krystalů pomocí difrakce.

Na následujícím Obrázku 1 je uveden diagram využití krystalů.



Obrázek 1: Využití krystalů



Obrázek 2: Dendrický růst krystalů

Krystaly lze nechat vyrůst jak z kapalně, tak z plynné fáze. Z plynné fáze rostou například sněhové vločky. Pro některé krystaly je typický **dendritický růst** Obrázek 2.

Při krystalizaci se uvolňuje teplo skupenské přeměny a i podchlazenou taveninu může zahřát k  $T_t$  (rekaescence) a růst se zastaví. Růst je tedy řízen odvodem tepla z krystalizační fronty. Je-li teplo odváděno jen tuhou fází, je povrch krystalu hladký. Je-li odváděno i

taveninou, může část fronty předehnat zbytek (vychlípit se do taveniny), čímž se ještě více ochlazuje taveninou a roste jako výběžek (dendrit). Z takového výběžku začnou odbočovat kolmé postranní větve. Směr růstu dendritu je ve vztahu s krystalografickou orientací, hlavní i boční větve jsou paralelní se směry skupiny  $\langle 100 \rangle$ . Prostor mezi větvemi se pak také zaplňuje, vzniká polyedrické zrno, jehož růst se zastaví až při kontaktu se sousedními, obvykle jinak orientovanými, zrny.

Krystaly můžou vyrůst z roztoku, viz soli. Dojde k přesycení roztoku a k růstu zárodečného krystalu. Růst krystalů je ovlivněn řadou fyzikálních a chemických podmínek: čistota roztoku, prostorové možnosti růstu, teplota, odvod tepla viz. dendritický růst.

Pro využití krystalů v technice je důležitý umělý růst krystalů. Využívají se tři různé metody:

### **Bridgmanova metoda:**

Růst krystalů z taveniny patří mezi nejčastěji laboratorně i průmyslově používané metody přípravy krystalů. Veškerý materiál (násada, vsázka) je na počátku roztaven v krystalizační nádobě a krystal roste od nejchladnějšího místa této nádoby. Základem těchto metod je vytvoření dostatečného teplotního gradientu na rozhraní tavenina/krystal. První použitelnou metodu pro přípravu krystalů kovů splňující uvedenou charakteristiku publikoval P.W. Bridgman v r. 1925. Nejprve roztavil ve skleněné ampuli na jednom konci zúžené do kapiláry potřebné množství kovu. Ampuli umístil do vertikální trubkové pece vyhřáté nad teplotu tání kovu a pomalu ji spouštěl do chladnějšího prostoru pod pecí s teplotou pod bodem tání. Tavenina se ochlazovala a krystalizovala od špičky kapiláry.

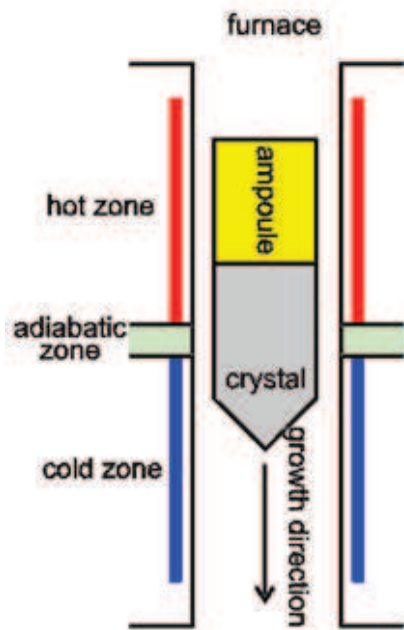
V literatuře se často setkáváme s označením směrová krystalizace. Podle Pfanna se takto označují postupy, při kterých je celá násada na počátku roztavena v nádobce, jejíž délka (výška) je mnohanásobek jejího průměru a tavenina tuhne v teplotním gradientu od chladnějšího konce. V tomto smyslu bude tento termín používán i v tomto příspěvku.

Uvedené postupy, ať už je nazveme jakkoliv, lze použít pro přípravu krystalů všech materiálů, které tají kongruentně, nerozkládají se při tání a při ochlazení na pokojovou teplotu neprocházejí žádným fázovým přechodem.

Důležitým prvkem při Bridgmanově metodě je nádoba, ve které se taví materiál a roste krystal. Při vertikálním uspořádání se používá válcovitý kelímek nebo uzavřená ampule. Vypěstovaný krystal má tvar válce. V horizontálním uspořádání se používají ampule nebo lodičky prodloužené v jednom směru a výsledný krystal je ve tvaru poloviny válce. Krystalizační nádoby jsou z různého materiálu, který musí splňovat následující požadavky:

1. Být inertní k tavenině.
2. Jeho koeficient tepelné roztažnosti má být menší než koeficient roztažnosti krystalu a má mít dostatečnou tepelnou vodivost pro přenos tepla.
3. Nemá být taveninou smáčen a krystal se nemá lepit na stěny kelímku při chladnutí.

Nejdůležitější podmínkou pro růst kvalitních krystalů je stabilita teplotního pole během jejich růstu. Krystaly rostou buď na zárodku připraveném předem, nebo zárodek vznikne spontánní nukleací v nejtchladnějším místě kelímku v poměrně malém objemu. Je dobré, když vznikne jen několik málo nebo dokonce jen jeden zárodek. Tomu se napomáhá zašpičatěním dna kelímku. Pohyb nádoby s taveninou je obvykle asi 1 mm za hodinu. Na Obrázku 3 je schéma Bridgmanovy metody.



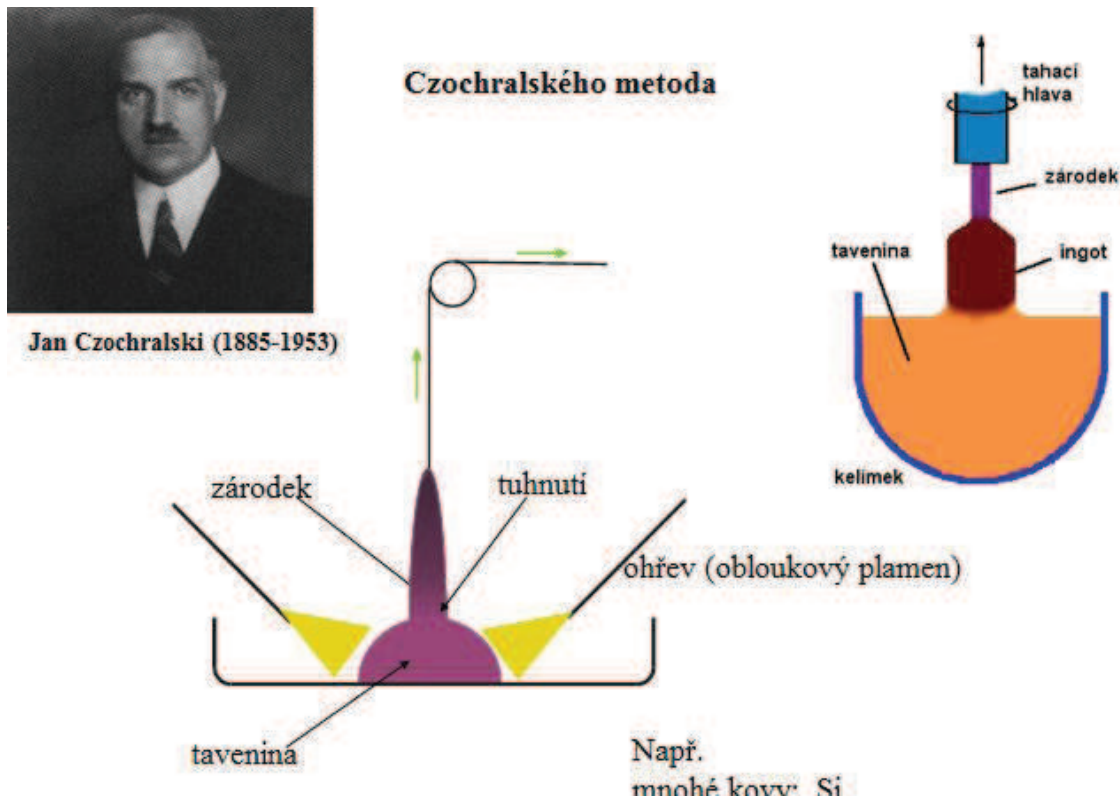
Obrázek 3: Bridgmanova metoda

### **Czochralského metoda (našel jsem jen průmyslový popis, ale myslím, že je výstižný):**

Metoda Czochralského je založena na přípravě monokrystalů z vlastní taveniny. V případě monokrystalu křemíku se jedná o polykrystalický křemík. Tato metoda byla objevena roku 1918, je pojmenována podle polského vědce Jana Czochralského a postupně zlepšována do dnešní podoby.

V první fázi dochází k nárůstu teploty a postupně dochází k tání polykrystalického křemíku. Při tomto procesu se kelímek pomalu spouští do topné zóny, aby došlo k postupnému tání vsádky ode dna kelímku. Rychlost spouštění je velmi důležitá. Nesmí nastat případ, kdy by nedošlo k roztavení celé vsádky z důvodu přitavení kusu křemíku na stěnu kelímku. Ze shora se poté do taveniny ponoří tzv. zárodek. Orientace použitého zárodku určuje orientaci celého budoucího krystalu. Koncová část zárodku se roztaví v tavenině, čímž se odstraní poškozená místa vzniklá předchozím použitím zárodku. Na konci zárodku se vytvoří tzv. semínko „seed“. Po generaci semínka se rychlost tažení zvýší a provede se tzv. Dashovo zúžení. Vytvoří se tzv. Krček „neck“ ( průměr 2-5 mm). Toto zúžení slouží k odstranění dislokací vzniklých na semínku v důsledku tepelného šoku. V další fázi růstu dochází k zarovnání „shoulder“. Růst krystalu je v této fázi modifikován z horizontálního do vertikálního růstu. Po

dokončení zarovnání se zvyšuje rychlost tažení a je již udržován konstantní průměr krystalu. Tato operace zabírá nejdelší časový úsek a tělo krystalu tvoří největší část ingotu. Nejčastěji po růstu těla následuje ještě růst špice „tail“ nebo „taper“ krystalu. Rychlost tažení se postupně zvyšuje. Špice má obdobnou funkci jako Dashovo zúžení. Zamezuje šíření vzniklých dislokací po vytažení ingotu z taveniny zpátky do krystalu. Platí pravidlo, že dislokace se šíří zpětně do vzdálenosti odpovídající průměru krystalu. Pak už nastává proces pomalého chlazení u hotového krystalu. Nejčastěji se připravují orientace (100) nebo (111) Celý proces může trvat 2 - 3 dny. Na Obrázku 4 je schematicky znázorněna Czochralského metoda.



Obrázek 4: Czochralského metoda



## 8. Difrakce na krystalech - čerpáno z C. Kittel

Difrakci používáme ke studiu krystalové struktury.

Předpokladem je dopadající rovinná vlna ve formě

$$Ae^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$$

Po interakci vlna mění směr šíření a amplitudu:  $\vec{k} \rightarrow \vec{k}'$ ,  $A \rightarrow A'$

Rozptyl rozlišujeme:

### **Pružný rozptyl:**

$$|\vec{k}| = |\vec{k}'|, A = A'$$

Nedochází zde ke změně energie rozptýlené částice, pouze ke změně směru (např. Rutherfordův rozptyl).

### **Nepružný rozptyl:**

Nezachovává se kinetická energie částice (např. Comptonův rozptyl).

Dále můžeme hovořit o **jednoduchém** a **vícenásobném** rozptylu. Jednoduchý rozptylem je myšlen rozptyl na jediném rozptylovém centru, vícenásobným rozptyl na více centrech - ten je více deterministický a složitější.

Krystalovou strukturu studujeme pomocí fotonů, neutronů a elektronů.

Nelze použít viditelné světlo, jelikož difrakce u něj vede k obyčejnému optickému lomu.

Vlnová délka rozptylující se částice musí být srovnatelná, nebo menší než je mřížková konstanta.

### **Rentgenové paprsky:**

Rentgenové záření má buď spojité, nebo diskrétní spektrum. Spojité vzniká při brzdění elektronů v kovových terčích, při tzv. synchrotronním záření (elektron zatáčí kolem jádra a vyzařuje). Diskrétní spektrum pak získáme z excitace elektronů v atomech anody.

Energie fotonu je dána vztahem  $E = h\nu = hc/\lambda$ . Běžně se používá energie zhruba  $10 - 50 keV$ .

### **Neutrony:**

Energie neutronu souvisí s de Broglieovou vlnovou délkou vztahem  $E = h^2/2M_n\lambda^2$  ( $\lambda = 1 \text{ \AA} \rightarrow E = 0,08 eV$ ).

Neutrony mohou díky svému magnetickému momentu interagovat s magnetickými momenty elektronů v pevné látce - cené v studiu magnetických krystalů.

### **Elektrony:**

Opět de Broglie. Silně interagují s látkou díky svému elektrickému náboji. Mají malou hloubku vniku v krystalu.

## Reciproká mřížka

Základní definice translačních vektorů reciproké mřížky je:

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3}$$

(další získáme cyklickou záměnou)

Vztahy se také dají přepsat jako:

$$(\vec{b}_1 \vec{b}_2 \vec{b}_3)^T = 2\pi (\vec{a}_1 \vec{a}_2 \vec{a}_3)^{-1}.$$

Vektor reciproké mřížky  $\vec{G}$  je dán libovolným celočíselným součtem, tedy:  $\vec{G} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3$ .

Difrakční obrazec je mapa reciproké mřížky krystalu. Krystalová mřížka je reálném prostoru, reciproká v sdruženém Fourierově prostoru. Rozměr vektorů reciproké mřížky je jak plyne z definice  $[m]^{-1}$ .

## Braggův zákon

Teorie používající interferenci a pružný rozptyl. Jedna rovina krystalu odráží pouze  $10^{-3}$  dopadajícího záření. Braggův zákon je důsledkem periodičnosti mřížky.

Jednoduchou konstrukcí odvodíme **Braggův zákon**:

$$2d \sin \Theta = n\lambda.$$

( $d$  vzdálenost krystalových rovin,  $\Theta$  - doplněk do  $90^\circ$  ke klasickému úhlu dopadu,  $n \in \mathbb{N}$ ,  $\lambda \leq 2d$ )

Definujeme veličinu amplituda rozptylu:

$$\mathcal{A} = \int n(\vec{r}) e^{-i\Delta\vec{k} \cdot \vec{r}} dV,$$

kde  $\Delta\vec{k} = \vec{k}' - \vec{k}$  udává změnu vlnového vektoru při rozptylu - nazývá se **vektor rozptylu**,  $n(\vec{r})$  je hustota elektronů.

Difrakční podmínku dostaneme, pokud  $\Delta\vec{k} = \vec{G}$  - poté je  $\mathcal{A}$  zanedbatelně malé (při použití Fourierovy řady pro  $n(\vec{r}) = \sum n_{\vec{G}} e^{-i\vec{G} \cdot \vec{r}}$ ...díky periodické hustotě elektronů). Vztah  $\Delta\vec{k} = \vec{G}$  udává vlastně Ewaldovu konstrukci (paprsek dopadající  $\vec{k}$  nemění svou velikost - proto narýsuji kružnici, která se musí protnout s jiným bodem, abych dostal právě  $\Delta\vec{k} = \vec{G}$ ).

$$\Delta\vec{k} = \vec{G} \Rightarrow \vec{k} + \vec{G} = \vec{k}' \Rightarrow (\vec{k} + \vec{G})^2 = k^2 \Rightarrow 2\vec{k} \cdot \vec{G} + G^2 = 0$$

..což nám dává jiné vyjádření Braggova zákona

$$(d_{hkl} = \frac{2\pi}{|\vec{G}|} \Rightarrow (k \cdot G = 2\pi \sin \Theta / \lambda, G^2 = 2\pi / d_{hkl}) \Rightarrow 2\frac{2\pi}{\lambda} \sin \Theta = \frac{2\pi}{d_{hkl}} \Rightarrow 2d \sin \Theta = \lambda \cdot n)$$

### Laueho podmínky

$\Delta\vec{k} = \vec{G} \Rightarrow \vec{a}_1\Delta\vec{k} = \vec{a}_1\vec{G} = h\vec{a}_1\vec{b}_1 = 2\pi h$  Pokud použijeme k vynásobení obou stran postupně všechny vektory  $(\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3)$  dostaneme **Laueho podmínky**:

$$\vec{a}_1\Delta\vec{k} = 2\pi h, \quad \vec{a}_2\Delta\vec{k} = 2\pi k, \quad \vec{a}_3\Delta\vec{k} = 2\pi l$$

**Strukturní faktor** definujeme jako

$$\varphi_{hkl} = \sum f_j e^{-i2\pi(x_j h + y_j k + z_j l)}$$

**Atomový rozptylový faktor** jako

$$f_j = \int n_j(\vec{\rho}) e^{-i\vec{G}\vec{\rho}} dV$$

Jelikož je intenzita záření úměrná kvadrátu amplitudy, pak  $\varphi^2$  nám udává podmínky pro vyhasínání reflexí.

**Teplotní závislost intenzity difrakčních čar** - ačkoli se relativní vzdálenosti mezi atomy mění až o 10%, tak výsledek difrakce nevede k rozšíření čáry, pouze snižuje její intenzitu.

Ve výsledku máme

$$I = I_0 e^{-\frac{1}{3}\langle u^2 \rangle G^2},$$

kde  $e^{-\frac{1}{3}\langle u^2 \rangle G^2}$  je *Debyeův-Wallerův faktor*.

### Kinematická teorie látek

Teorie objasňující strukturu a vlastnosti látek pohybem a vzájemným působením atomů, molekul a iontů. Základem jsou tři experimentálně ověřené poznatky:

1. Látky kteréhokoli skupenství se skládají z částic, mezi částicemi jsou mezery.
2. Částice se neustále neuspořádaně pohybují.
3. Částice na sebe působí silami (při malých vzdálenostech odpudivě, při velkých přitažlivě) elektromagnetické povahy.

O tepelném pohybu svědčí jevy jako např. difuze, transfuze, osmóza, Brown.

Veličiny popisující soustavu částic:

Relativní atomová hmotnost  $A_r = \frac{m_a}{m_u}$ , kde  $m_a$  je klidová hmotnost atomu,  
 $m_u = 1,661 \cdot 10^{-27} \text{kg}$  je atomová hmotnostní konstanta.

Relativní molekulová hmotnost  $M_r = \frac{m_0}{m_u}$ , kde  $m_0$  je klidová hmotnost molekuly.

Molární množství  $n(\text{mol})$ .

Molární objem  $V_m = \frac{V}{n}$ .

Avogadrova konstanta  $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{mol}^{-1}$  - počet atomů v  $0,012 \text{kg}$  izotopu uhlíku  $^{12}\text{C}$ .  
Nebo-li také počet částic v chemicky stejnorodém tělese o látkovém množství  $1 \text{mol}$ .

Počet částic při lze pak zjistit pomocí vztahu:

$$N = \frac{m}{M_r} N_A.$$

## 9. Difrakční metody - čerpáno z C. Kittel

Vše vychází z Braggova zákona. Ten totiž vyžaduje určitý vzájemný vztah  $\theta$  a  $\lambda$  jinak difrakce nenastává. Standardní difrakční metody užívané ve strukturní analýze krystalů jsou navrženy se záměrem aby se splnily podmínky Braggova zákona, tedy aby byla vhodně vybrána vlnová délka a úhel dopadu.

### Laueho metoda

Monokrystalický vzorek je umístěn nehybně do svazku rentgenového nebo neutronového záření se spojitým spektrem.

Krystal sám vybírá a difraktuje záření s diskrétními hodnotami  $\lambda$ .

Používá se zdroj se širokým oborem vlnových délek ( $0, 2A-2A$ ).

Rozměry monokrystalu nemusí být větší než  $1mm$ .

Difrakční obrazec (*lauegram*) se skládá z řady skvrn zachycených na rovinném filmu. Tento obrazec vykazuje symetrii krystalu (krystal má čtyřčetnou osu symetrie, lauegram bude mít čtyřčetnou symetrii).

Používá se k orientaci krystalů při experimentech ve fyzice pevných látek.

### Metoda rotujícího krystalu

Monokrystalický vzorek je umístěn ve svazku monochromatického rentgenového nebo neutronového záření a otáčí se kolem pevné osy.

Změna  $\theta \rightarrow$  reflexe od různých atomových rovin.

Film je ve válcovité kazetě, jejíž osa je shodná s osou otáčení krystalu.

### Prášková metoda

Monochromatické záření dopadá na vzorek ve formě jemného prášku, nebo jemnozrnného polykrystalického materiálu.

Rozdělení orientací jednotlivých krystalitů je téměř spojitě.

Hlavní výhoda je ta, že prášková metoda nepracuje s monokrystalami.

## Zdroje záření

Krystalovou strukturu studujeme pomocí fotonů, neutronů a elektronů.

Nelze použít viditelné světlo, jelikož difrakce u něj vede k obyčejnému optickému lomu.

Vlnová délka rozptylující se částice musí být srovnatelná, nebo menší než je mřížková konstanta.

### **Rentgenové paprsky:**

Rentgenové záření má buď spojité, nebo diskrétní spektrum. Spojité vzniká při brzdění elektronů v kovových terčích, při tzv. synchrotronním záření (elektron zatáčí kolem jádra a vyzařuje). Diskrétní spektrum pak získáme z excitace elektronů v atomech anody.

Energie fotonu je dána vztahem  $E = h\nu = hc/\lambda$ . Běžně se používá energie zhruba  $10 - 50\text{keV}$ . Časté užití měděné anody (výborný vodič tepla, vysoký bod tání)

### **Neutrony:**

Energie neutronu souvisí s de Broglieovou vlnovou délkou vztahem  $E = h^2/2M_n\lambda^2$  ( $\lambda=1\text{Å}$  pro  $E=0,08\text{eV}$ ).

Neutrony mohou díky svému magnetickému momentu interagovat s magnetickými momenty elektronů v pevné látce - cené v studiu magnetických krystalů.

Pronikají hluboko do látky.

### **Elektrony:**

Opět de Broglie. Silně interagují s látkou díky svému elektrickému náboji. Mají malou hloubku vniku v krystalu.

## 10. Částice a vlny - čerpáno z prezentace, A. Beiser

**Hamiltonova analogie** - souvislost mezi optikou (geometrickou) a klasickou mechanikou

optika (geometrická)	klasická mechanika
paprsky	trajektorie
Fermatův princip	Mapertuis-Jacobiho princip
$\delta \int n ds$ ( $n$ ...index lomu)	$\delta \int v ds$
$n = \frac{c}{u}$ $\delta \int \frac{ds}{u} = 0$	$E = U + \frac{1}{2}mv^2$ $v = \sqrt{\frac{2(E-U)}{m}}$
Eikonálová rovnice	Hamilton-Jacobiho rovnice
$\vec{k}_1 \sin \phi_1 = \vec{k}_2 \sin \phi_2$	$\vec{p}_1 \sin \phi_1 = \vec{p}_2 \sin \phi_2$

Louis de Broglie v roce 1924 vyslovil myšlenku, že částice má jak vlnové, tak i částicové vlastnosti. Existence de Broglieho vln byla prokázána v 1927. Vzbudil větší pozornost než Planckova a Einsteinova kvantová teorie světla.

Světlo projevuje svoji vlnovou podstatu při ohybu, interferenci (Huyghens), naopak částicové chování má při fotoefektu.

Odvození de Broglieho vlnové délky vychází z představy, že všechny částice se chovají stejně jako fotony s frekvencí  $\nu$ :

$$p = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda} \rightarrow \lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} = \frac{h}{\frac{m_0 v}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}}$$

De Broglieho vlna je charakterizována vlnovou funkcí  $\psi$  (neporozovatelná veličina, nemá fyzikální smysl - záporná pravděpodobnost výskytu?). Hustota pravděpodobnosti  $|\psi|^2$ .

Dva pohledy na  $\psi(\vec{r})$ :

Einstein	Bohr, Kodaňská škola - kanonická interpretace
$ \psi ^2$ udává pravděpodobnost výskytu	$ \psi ^2$ je pravděpodobnost nalezení
částice někde jsou	bez detekce částice nejsou nikde s absolutní určitostí
dá se zjistit více než $ \psi ^2$	neurčitost
QM je dobře, ale něco tam chybí	QM je úplná

## De Broglieho vlnová rychlost - rychlost šíření de Broglieho vln

Dle odvození v (Beiser str. 93) dostaneme pro fázovou rychlost (nemá fyzikální význam):

$$w = v\lambda = \frac{mc^2}{h} \frac{h}{mv} = \frac{c^2}{v}$$

tato rychlost je tedy vyšší než  $c$ .

Pro grupovou rychlost platí:

$$\begin{aligned} u_g = \frac{d\omega}{dk} &= |E = mc^2 = h\nu = \hbar\omega| = \frac{d\left(\frac{E}{\hbar}\right)}{d\left(\frac{p}{\hbar}\right)} = \frac{dE}{dp} = \\ &\left( \omega = 2\pi\nu = \frac{2\pi mc^2}{h} = \frac{2\pi mc^2}{h} \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \right) \\ &\left( E = mc^2 = c^2 \sqrt{m_0^2 + \frac{p^2}{c^2}} \right) \\ &= \frac{p}{m} = v \end{aligned}$$

De Broglieho vlnové klubko spojené s pohybujícím se tělesem se tedy pohybuje touž rychlostí jako těleso.

## Disperzní zákon pro částici $\omega(\vec{k})$

$$\omega(\vec{k}) = \frac{E}{\hbar} = c\sqrt{\left(\frac{m_0c}{\hbar}\right)^2 + k^2}$$

Vyjádření  $v$  a  $p$  pomocí  $E_k$ :

$$p = \sqrt{\frac{E_k^2}{c^2} + 2m_0E_k} \quad v = c\sqrt{\frac{E_k(E_k + 2m_0c^2)}{(E_k + m_0c^2)^2}}$$

..pro vyjádření ultrarelativistická ( $E_k \gg m_0c^2$ ) a nerelativistické ( $E_k \ll m_0c^2$ ) limity bych se snad místo kompletního přepisu raději odkázal do prezentace (kapitola 2.3., str. 7, 8, 9).



## 11. Elektron jako částice a vlna - užitá prezentace, A. Beiser, wiki

### Elektron

- subatomární částice se záporným elektrickým nábojem
- tvoří obal atomu kolem atomového jádra
- nositel náboje v kovech, polovodičích, plynech i ve vakuu (katodové záření)
- patří mezi leptony, není schopen silné, ale pouze elmag. a slabé interakce
- platí pro něj Pauliho vylučovací princip

**Elektron jako částice** byl objeven v roce 1897 J. J. Thomsonem, do té doby se elektrický proud vysvětloval pomocí přelévání elektrického fluida.

Thomson prováděl pokus s katodovou trubicí (před ním teda i jiní - pozorování katodového záření ve vyvakuované trubici). Katodový paprsek prohnal elmag polem ( $\vec{F} = q(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B})$ ) a zjišťoval výchylku.

Vlastnosti katodových paprsků: šíří se přímo

přenášejí záporný náboj

přenášejí energii (zahřívání trubice)

šíří se vakuem (čím vyšší, tím lepší šíření)

jsou ovlivněny elmag polem

přenos hmoty je malý -  $i$  malé částice

Při Thomsonově pokusu je možné získat pouze poměr  $q/m$  (zjistil, že je asi 1000x než u  $H^+$ ).

Další pokus, kde je možné zjistit poměr  $q/m$  je pomocí **Helmholtzových cívek** - zařízení produkující skoro homogenní magnetické pole.

**Millikanův pokus** snad už všichni znají - kapky oleje, rozprašovač, viskózní prostředí a dobrý výsledek.

## Elektron jako vlna

Difrakce na dvouštěrbíně - elektron interaguje jako vlna sám se sebou.

**HEED** - high-energy electron diffraction

Zde jsem toho moc nenašel, ale odhadem: HEED je obecný pojem pro metodu, kdy chceme získat informace o povrchu tím, že na něj střílíme elektrony velké energie, které se odrazí pod danými úhly a z difrakčního obrazce lze vyčíst různé informace ať už o povrchu, tak i o vnitřku vzorku. HEED se dělí na RHEED (reflection) a THEED (transmission).

**RHEED** - reflection high-energy electron diffraction

Technika užívaná k charakterizaci krystalických materiálů. RHEED metoda dává informaci pouze o povrchové vrstvě vzorku. K této metodě potřebujeme elektronové dělo (10-30keV), fotoluminiscenční detektor, vzorek s čistým povrchem. Elektrony dopadají na vzorek pod velmi malým úhlem poté interferují v závislosti a difrakční obrazec nám dává údaje o povrchu vzorku. Při pružném rozptylu elektronů nastávají dvě možnosti a to buď kinematický rozptyl (jediný odraz, elektron je reprezentován rovinnou vlnou), nebo dynamický rozptyl (při více odrazech v krystalu) při kterém elektron ztrácí část své energie.

V případě kinematického rozptylu se k získání dat z obrazce se používá Ewaldova sféra - z energie elektronů, ze vzdálenosti lze jednoduše vypočítat reciproká mřížka. Pro případ dynamického rozptylu je analýza složitější, v úvahu se musí brát navíc intenzita (tedy energie) rozptýlených elektronů.

Významné použití při monitorování tvorby tenkých vrstev (vzorek umístěn ve vysokém vakuu).

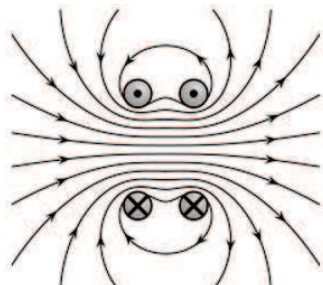
**LEED** - low-energy electron diffraction

Také slouží ke zjištění struktury povrchu krystalických materiálů - materiál je bombardován zaostřeným svazkem elektronů o energii 20-200eV. Difraktované elektrony jsou zachycovány na fluorescenční obrazovce. V případě této metody elektrony dopadají více-méně kolmo na vzorek. Jsou dva způsoby použití LEED metody:

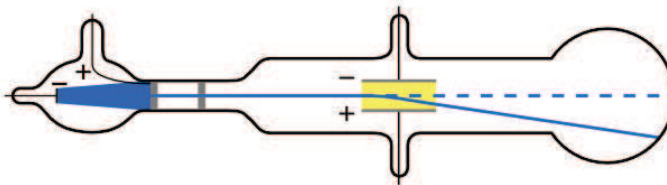
Při prvním se zaznamenává difrakční obrazec, který dává informaci o symetrii povrchu.

Při druhém se zaznamenává intenzita difraktovaných svazků jako funkce energie dopadajících elektronů dávající charakteristické funkce. S porovnáním s teorií dostaneme přesné informace o pozici atomů.

K analýze se opět používá Ewaldova konstrukce, kinematický a dynamický rozptyl. Elektrony z dynamického rozptylu dávají Kikuchiho čáry (v difrakčním obrazci jsou světlé body - z kinematického rozptylu, a také méně výrazné Kikuchiho čáry).



Helmholtzovy cívký



Thomsonův pokus

### MBE - molecular beam epitaxy

(epitaxe je proces, při němž na povrchu podložky roste tenká krystalická vrstva)

Metoda užívaná pro růst tenkých vrstev na podložkách. Epitaxe z molekulárních svazků probíhá při vysokém vakuu ( $10^{-8} Pa$ ) velmi pomalu, což umožňuje epitaxní růst. Materiál se zahřeje, sublimuje a poté kondenzuje substrátu (podložce). Tato metoda je často spojována s RHEED ke sledování růstu krystalických vrstev - přesnost růstu je až jedna atomová rovina.

### Vlnové chování molekul

Vzhledem k tomu, že molekuly mají velkou hmotnost, mají také malou de Broglieho vlnovou délku, což znamená dost obtížné pozorování.

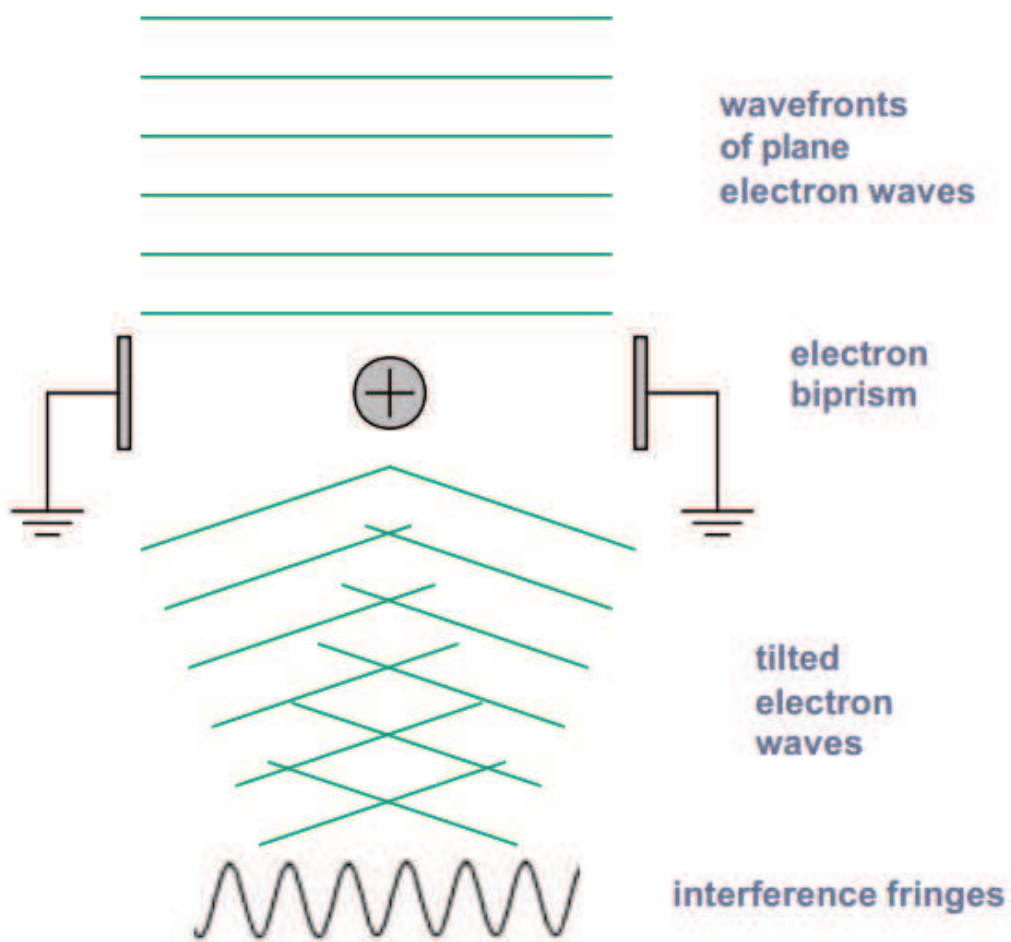
Například atomy helia lze použít ke studiu povrchů.

Obdobně jako u fotonů či elektronů zde funguje difrakce na štěrbině, případně i na stojaté vlně.

**Stern-Gerlachův pokus** (1922) je důležitý v oboru kvantové mechaniky. Jedná se o experiment vychylování částic, ukazuje, že elektrony a atomy mají skutečně kvantové vlastnosti a jak měření ovlivňuje měřený systém. V experimentu se posílá svazek částí skrz nehomogenní magnetické pole, které způsobuje jejich odklon. Výsledek ukazuje, že částice mají svůj vlastní moment hybnosti, který je nejvíce podobný ke klasickému momentu hybnosti rotujícího objektu, ovšem vyskytují se zde jen některé kvantované hodnoty. Obvykle se používají neutrální částice, nebo atomy. V případě klasických částic by byl očekáván náhodný a spojitý moment hybnosti, to však Stern-Gerlachova aparatura nenaměří. Díky analogii s rotujícími objekty se měřená vlastnost částic nazývá spin.

**Elektronové biprisma** obsahuje tenké skleněné vlákno potažené zlatem. To je umístěno mezi dva uzeměné pláty. Kladné napětí na vláknu vychýlí elektronové vlny takže mohou interferovat.

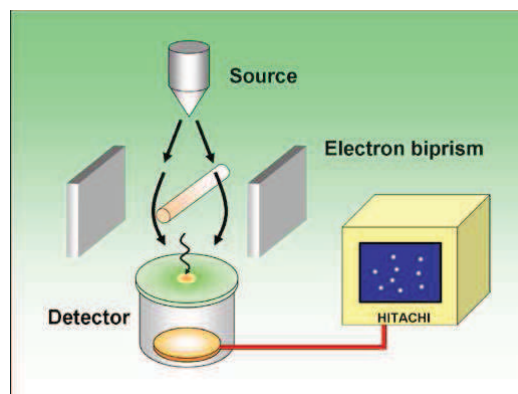
To není ani na anglické wiki, to nemůže chtít.



Graf 1: Elektronové birprisma

## Otázka 12

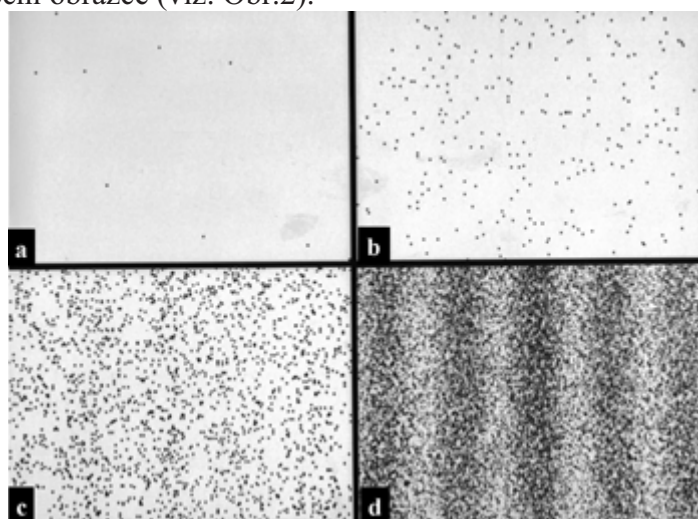
Pomocí experimentu Hitachi se ověřilo, že elektron má zároveň vlnové a částicové vlastnosti. Uspořádání a průběh experimentu byl následující: Máme zdroj, který je schopen emitovat elektrony "po jednom". Elektrony ostřelujeme takzvané elektronové biprismu - soustava skládající se ze dvou rovnoběžných desek, mezi nimiž je velmi tenký drát (o průměru řádově jeden mikron). Desky jsou uzemněny a drát je nabitý, takže kolem něj vzniká nehomogenní elektrické pole. Emitovaný elektron vystřelený na drát může projít jednou nebo druhou stranou okolo drátu.



Obr.1

Elektron je detekován jako částice pomocí speciálně upraveného detektoru, který je schopen ho detekovat s téměř 100% přesností. Místo dopadu zobrazí počítač na obrazovce jako světlou tečku.

Necháme experiment puštěný a obrazovka se začne plnit tečkami a, jak by se mohlo zdát z počátku, zcela náhodně. Pokud však necháme běžet experiment běžet dostatečně dlouho, rozpoznáme interferenceční obrazce (viz. Obr.2).



Obr.2

Pokud by měřící soustavou procházeli zároveň alespoň dva elektrony, bylo by možné, že by spolu interferovali, jenomže my jsme elektrony emitovali po jednom. Docházíme tedy k zajímavému závěru, že každý elektron vnímá obě cesty a interferuje sám se sebou.

Na základě kvantové mechaniky můžeme každé částici přiřadit vlnovou funkci  $\psi(\vec{r})$ . Bylo navrženo několik interpretací, jak tuto funkci chápat:

### *Statistická interpretace (Einstein)*

- $|\psi(\vec{r})|^2$  je hustota pravděpodobnosti výskytu částice
- částice někde jsou a jsou tam samy o sobě
- dá se zjistit víc než psi kvadrát
- => kvantová mechanika je dobře, ale neúplná

### *Kanonická interpretace (Bohr)*

- $|\psi(\vec{r})|^2$  je pravděpodobnost nalezení částice (která tam předtím nebyla)
- bez detekce částice nejsou nikde s absolutní určitostí

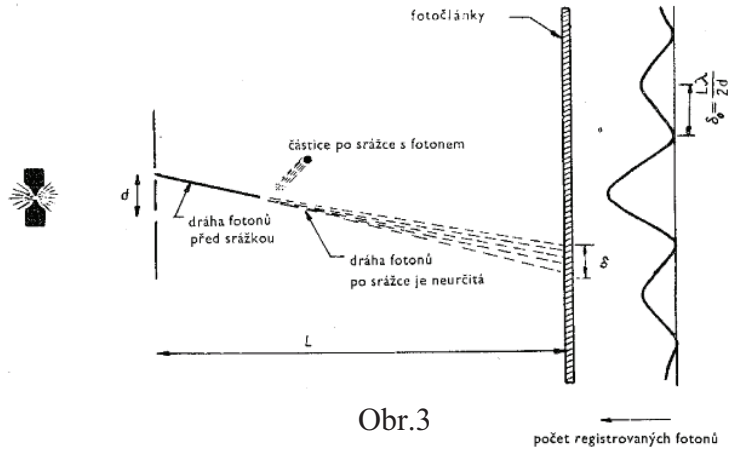
- detekce v kontextu s daným přístrojem
- neurčitost a základní omezení

=> kvantová mechanika je úplná, ale naše poznání je oslabeno (což je nám nepřírozané)

Tyto reprezentace byly dlouhou dobu ve filosofickém sporu, experimenty nakonec rozhodly ve prospěch kanonické reprezentace.

V souvislosti s tímto problémem lze provést tzv. "Which way" experiment. Máme dvojštěrbinu, kterou budeme ozařovat fotony s tím, že jsme je schopni "posílat po jednom". Na stínítku vzniká, jak by se dalo čekat, interferenční obrazec.

Cílem tohoto experimentu je zjistit, kterou ze štěrbin foton prošel. Představme si, že mezi štěrbinou a stínítko umístíme oblak drobných částic. Foton, který do částice narazí ji udělí impuls, který nám umožňuje částici detekovat. Za předpokladu, že jsme schopni určit polohu částice s neurčitostí méně jak polovina vzdálenosti štěrbin, jsme schopni určit, kterou štěrbinou foton prošel.



Obr.3

$$\Delta y < \frac{d}{2}$$

Potom ale neurčitost y-ové složky hybnosti částice je

$$\Delta p_y > \frac{2\hbar}{d}$$

Udělení hybnosti částici znamená změnu hybnosti fotonu a tím i posun místa dopadu na stínítku. Víme-li, že pro dopadající foton platí:  $p_x \approx p$  a  $p = \frac{h}{\lambda}$ , dostaneme:

$$\delta = \frac{\Delta p_y}{p_x} L = \frac{\Delta p_y}{p} L = \frac{\Delta p_y \lambda}{h} L \rightarrow \delta > \frac{\lambda L}{\pi d}$$

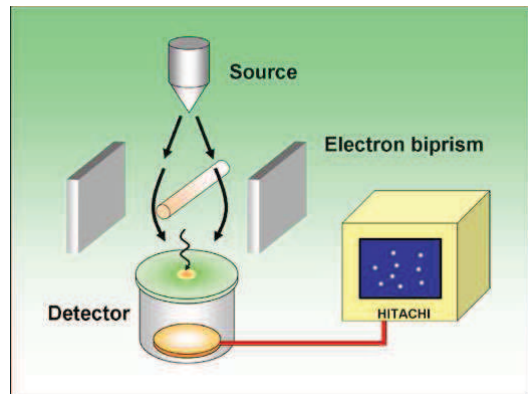
Z optiky ale víme, že vzdálenost interferenčního maxima a nejbližšího minima je

$$\delta_0 = \frac{\lambda L}{2d}$$

Takže vzdálenost maxima a minima je zhruba stejná jako rozmazání a ztratili jsme interferenční obrazec. Pozorováním, kudy prošel foton, jsme tedy ovlivnili samotné měření.

## Otázka 12

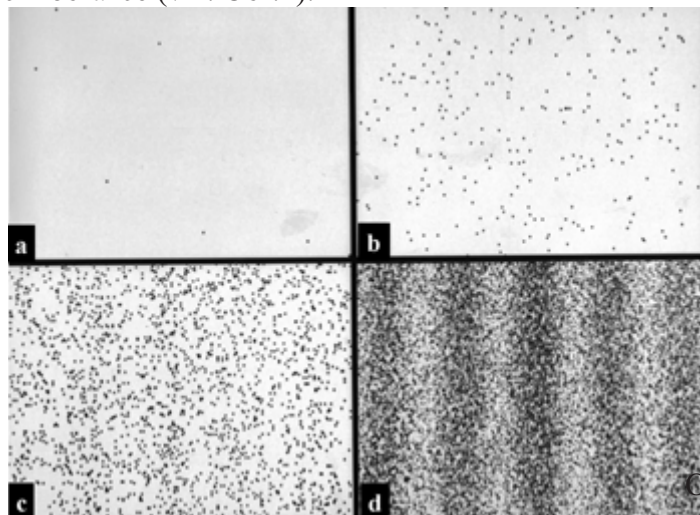
Pomocí experimentu Hitachi se ověřilo, že elektron má zároveň vlnové a částicové vlastnosti. Uspořádání a průběh experimentu byl následující: Máme zdroj, který je schopen emitovat elektrony "po jednom". Elektrony ostřelujeme takzvané elektronové biprismu - soustava skládající se ze dvou rovnoběžných desek, mezi nimiž je velmi tenký drát (o průměru řádově jeden mikron). Na desky je přiváděno napětí a tak kolem drátu vzniká nehomogenní elektrické pole. Emitovaný elektron vystřelený na drát může projít jednou nebo druhou stranou okolo drátu.



Obr.1

Elektron je detekován jako částice pomocí speciálně upraveného detektoru, který je schopen ho detekovat s téměř 100% přesností. Místo dopadu zobrazí počítač na obrazovce jako světlou tečku.

Necháme experiment puštěný a obrazovka se začne plnit tečkami a, jak by se mohlo zdát z počátku, zcela náhodně. Pokud však necháme běžet experiment běžet dostatečně dlouho, rozpoznáme interferenceční obrazce (viz. Obr.2).



Obr.2

Pokud by měřící soustavou procházeli zároveň alespoň dva elektrony, bylo by možné, že by spolu interferovali, jenomže my jsme elektrony emitovali po jednom. Docházíme tedy k zajímavému závěru, že každý elektron vnímá obě cesty a interferuje sám se sebou.

Na základě kvantové mechaniky můžeme každé částici přiřadit vlnovou funkci  $\psi(\vec{r})$ . Bylo navrženo několik interpretací, jak tuto funkci chápat:

### *Statistická interpretace (Einstein)*

- $|\psi(\vec{r})|^2$  je hustota pravděpodobnosti výskytu částice
- částice někde jsou a jsou tam samy o sobě
- dá se zjistit víc než psi kvadrát
- => kvantová mechanika je dobře, ale neúplná

### *Kanonická interpretace (Bohr)*

- $|\psi(\vec{r})|^2$  je pravděpodobnost nalezení částice (která tam předtím nebyla)
- bez detekce částice nejsou nikde s absolutní určitostí

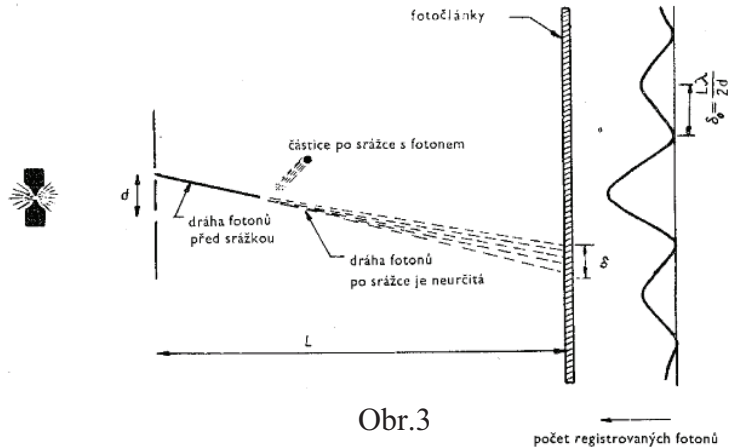
- detekce v kontextu s daným přístrojem
- neurčitost a základní omezení

=> kvantová mechanika je úplná, ale naše poznání je oslabeno (což je nám nepřírozené)

Tyto reprezentace byly dlouhou dobu ve filosofickém sporu, experimenty nakonec rozhodly ve prospěch kanonické reprezentace.

V souvislosti s tímto problémem lze provést tzv. "Which way" experiment. Máme dvojštěrbinu, kterou budeme ozařovat fotony s tím, že jsme je schopni "posílat po jednom". Na stínítku vzniká, jak by se dalo čekat, interferenční obrazec.

Cílem tohoto experimentu je zjistit, kterou ze štěrbin foton prošel. Představme si, že mezi štěrbinou a stínítko umístíme oblak drobných částic. Foton, který do částice narazí ji udělí impuls, který nám umožňuje částici detekovat. Za předpokladu, že jsme schopni určit polohu částice s neurčitostí méně jak polovina vzdálenosti štěrbin, jsme schopni určit, kterou štěrbinou foton prošel.



Obr.3

$$\Delta y < \frac{d}{2}$$

Potom ale neurčitost y-ové složky hybnosti částice je

$$\Delta p_y > \frac{2\hbar}{d}$$

Udělení hybnosti částici znamená změnu hybnosti fotonu a tím i posun místa dopadu na stínítku. Víme-li, že pro dopadající foton platí:  $p_x \approx p$  a  $p = \frac{h}{\lambda}$ , dostaneme:

$$\delta = \frac{\Delta p_y}{p_x} L = \frac{\Delta p_y}{p} L = \frac{\Delta p_y \lambda}{h} L \rightarrow \delta > \frac{\lambda L}{\pi d}$$

Z optiky ale víme, že vzdálenost interferenčního maxima a nejbližšího minima je

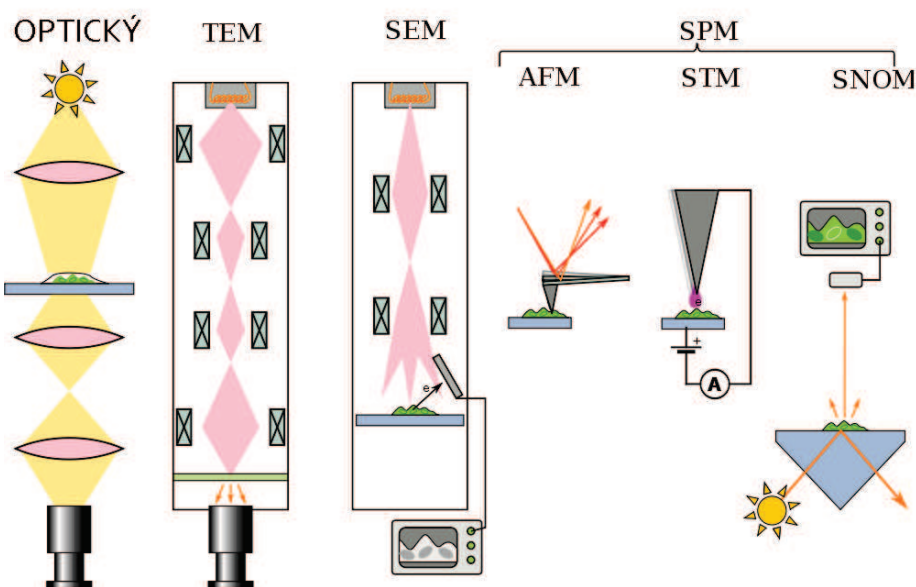
$$\delta_0 = \frac{\lambda L}{2d}$$

Takže vzdálenost maxima a minima je zhruba stejná jako rozmazání a ztratili jsme interferenční obrazec. Pozorováním, kudy prošel foton, jsme tedy ovlivnili samotné měření.



### 13. Způsoby pozorování atomů - mikroskopy

Mikroskop je v obecnosti optický přístroj pro zobrazení malého sledovaného objektu ve větším zvětšení. Pod označením mikroskop je obvykle myšlen optický mikroskop, který pro zobrazení využívá světelných paprsků, avšak při práci na atomární úrovni, již nelze využít optických mikroskopů, neboť jejich rozlišovací schopnost daná vlnovou délkou použitých fotonů je nedostačující (maximální teoretické zvětšení optického mikroskopu je 2000x), hranice nejmenších pozorovatelných detailů je jednoznačně určena jako polovina vlnové délky použitého světelného záření. Z toho důvodu je při zkoumání atomární úrovně zapotřebí jiných typů mikroskopů. Uvedu zde základní typy mikroskopů využívané pro vědecké účely viz. obr. 1.



Obrázek 1: Přehledné schéma mikroskopů

#### Elektronový mikroskop

Již výše jsme uvedli, že optické mikroskopy jsou z fyzikálních důvodů nedostačující pro pozorování velmi malých objektů (pro světlo  $\lambda \approx 0.5 \mu\text{m}$ ), naproti tomu vlnové délky urychlených elektronů jsou o mnoho řádů menší než vlnové délky fotonů viditelného světla. Na základě De Broglieho vlnové teorie, která poukazuje na fakt, že i částice mají vlnový charakter, je možné využít částic k pozorování předmětů stejně jako fotonů.

Optické čočky jsou nahrazeny elektromagnetickými čočkami a místo fotonů jsou ke zkoumání objektu použity elektrony. Elektronový mikroskop má mnohem vyšší rozlišovací schopnost a může tak dosáhnout mnohem vyššího zvětšení (až 1 000 000x). Např. vlnová délka elektronu je při urychlovacím napětí 10 kV pouze 0,0123 nm.

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2 m e U}}, \quad (1)$$

kde  $h$  je Planckova konstanta,  $m$  je hmotnost elektronu,  $e$  je elementární náboj,  $p = m v$  je hybnost a  $U$  je urychlovací napětí.

Funkci čoček v elektronovém mikroskopu zastávají vhodně tvarovaná elektromagnetická pole. Pozorovaný předmět je umístěn ve vakuu a „prosvětluje“ ho svazkem elektronů, který se průchodem rozptýlí a dopadne na stínítko.

Elektronové mikroskopy rozlišujeme na dva základní typy, mikroskop transmisní (TEM) a rastrovací nebo řádkovací (SEM - scanning elektron microscope). základní rozdíl mezi těmito dvěma mikroskopy je ten, že při TEM sledujeme prošlé elektrony, kdežto u SEM pozorujeme elektrony odražené.

### **TEM - transmisní elektronový mikroskop**

Nepohyblivý svazek dopadajících elektronů. Zobrazení vnitřní struktury vzorku pomocí prošlých elektronů (TE). Urychlovací napětí elektronů je 100-400 kV. První TEM vynalezl a zkonstruoval Ernst Ruska v roce 1931 a v roce 1986 získal za svůj objev Nobelovu cenu. TEM byl první komerčně vyráběný typ elektronového mikroskopu. Lze se setkat i s názvem prozařovací elektronový mikroskop. Slovo „transmisní“ v názvu je odvozeno z toho, že elektrony procházejí skrz vzorek a až pak jsou detekovány. Z toho plyne, že a) urychlovací napětí musí být dostatečně vysoké (srovnej se SEM), aby elektrony měly dostatečnou energii projít vzorkem a b) je nutné používat velmi tenké vzorky (10-500 nm).

### **SEM - rastrovací elektronový mikroskop**

Pohyblivý svazek dopadajících elektronů. Zobrazení povrchu vzorku nejčastěji pomocí sekundárních elektronů (SE) a/nebo zpětně odražených elektronů (BSE). Urychlovací napětí elektronů je nejčastěji 0,1-30 kV. První SEM byl zkonstruován V.K. Zworykinem a kol. v roce 1942. Lze se setkat i s názvy řádkovací nebo skenovací elektronový mikroskop. Slovo „rastrovací“ v názvu je odvozeno z toho, že elektronový svazek se pohybuje po vzorku řádek po řádku v jakémsi neviditelném rastru a výsledný obraz se vytváří postupným skenováním. Jednoduchá příprava vzorků a snadná interpretace obrazu (na rozdíl od TEM) činí SEM velmi populárním a rozšířeným.

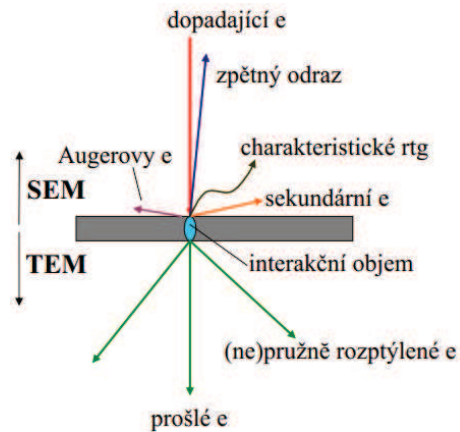
Základní princip použití SEM najdete na obr. 2. Je zde vidět, že kromě zpětně odražených elektronů jsou vyzářovány navíc Augerovy elektrony, sekundární elektrony a charakteristické rtg. záření.

Augerovy elektrony jsou elektrony, které vznikají při Augerově jevu (efektu). Jedná se o jev, při kterém dochází k vyražení elektronu z atomu, které je způsobené přechodem jiného elektronu ve vnitřních vrstvách elektronového obalu. Pokud se ve vnitřních vrstvách elektronového obalu atomu vyskytné nezaplňená slupka, pak se elektron z vnějších vrstev elektronového obalu přesune do nezaplňené vnitřní slupky. Je-li přitom uvolněná energie předána jako kinetická energie některému elektronu ve vnější slupce, získá tím tento elektron dostatek energie, aby atom opustil. V takovém případě může dojít k uvolnění tohoto elektronu z atomu. Excitační energie atomu je tak odnesena vyraženým elektronem.

Charakteristické rtg. záření může prozradit složení vzorku, neboť takové rentgenové záření je charakteristické pro konkrétní prvek; jeho energie je tím vyšší, čím vyšší je protonové číslo materiálu.

### **Využití elektronového mikroskopu**

Bez nadsázky lze říci, že elektronové mikroskopy patří mezi nejvšestrannější přístroje pro pohled do mikrosvěta. Využívají se v mnoha oblastech jako např. v materiálovém výzkumu nebo v biologických aplikacích. Mohou poskytnout komplexní informaci o mikrostruktuře, chemickém složení a o mnoha



Obrázek 2: Základní princip SEM

dalších vlastnostech zkoumaného vzorku. Rastrovací elektronové mikroskopy se využívají pro zobrazení a analýzu povrchů téměř libovolně velkých vzorků (je-li dostatečně velká vakuová komora pro jejich umístění). Transmisní elektronové mikroskopy nacházejí využití při pozorování a analýze vnitřní struktury vzorku a pro zobrazení jednotlivých atomů. Nutnou podmínkou pro použití TEM je, že vzorek musí být dostatečně tenký (10-500 nm) aby jím svazek elektronů prošel. Zjednodušeně lze říci, že TEM vidí více než SEM, ale na úkor složitější přípravy vzorků a obtížnější interpretace získaných snímků.



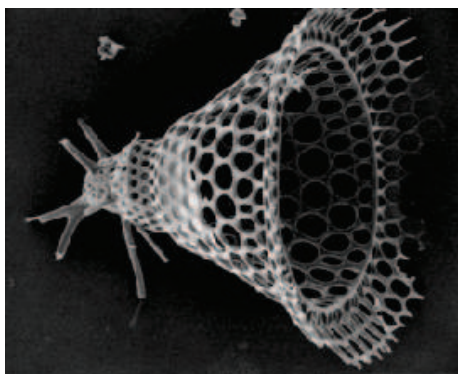
Obrázek 3: Hlava mravence v SEM

### SPM mikroskopie skenující sondou

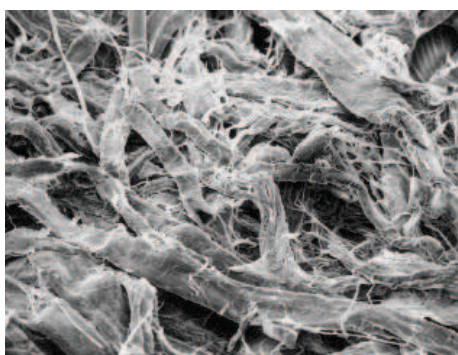
Dalším možným typem mikroskopů je SPM - Scanning probe microscopes, nebo-li mikroskopie skenující (rastující) sondou. Jedná se o soubor metod určených ke zjišťování struktury povrchu s rozlišením na úrovni velikosti atomu. V následující části uvedu základní typy SPM.

### STM - skenovací tunelovací mikroskopie

Skenovací tunelovací mikroskopie je jedna z metod SPM. Její princip je založen na kvantové fyzice. Mezi hrotem elektrody a zkoumaným vzorkem teče proud díky tunelovému jevu (nenulová pravděpodobnost, že částice pronikne skrz bariéru  $P \sim e^{-\frac{2}{\hbar} \sqrt{2m(V-E)}d}$ ) i když se hrot vzorku



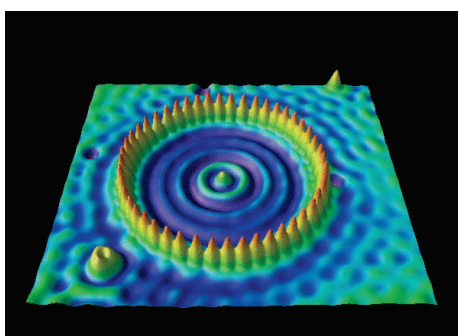
Obrázek 4: Radiolara v SEM (750x)



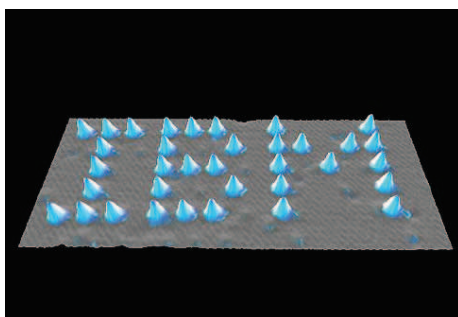
Obrázek 5: Toaletní papír v SEM (500x)

přímo nedotýká (proud  $I \sim e^{-d}$ , kde  $d$  je vzdálenost hrotu od vzorku). Při pohybu nad vzorkem se mění vzdálenost hrotu tak, aby tunelový proud zůstal stejný. Jako jedna z mála metod je schopna poskytnout až atomární rozlišení, přičemž je zároveň vcelku jednoduchá. Oproti ostatním metodám (transmisní elektronová mikroskopie, autoemisní iontová mikroskopie) nevyžaduje náročnou přípravu vzorku. Na druhou stranu poskytuje informace jen o povrchu. Důležitá práce Gerda Binniga a Heinricha Rohrera - 1986 Nobelova cena.

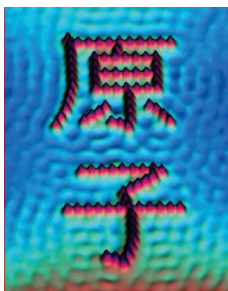
Nejdůležitější částí je hrot, který je z vodivého drátu (W, PtIr), nejlépe s atomárním zakončením (důležitý koncový poloměr). Lze měřit vodivé nebo polovodičové vzorky, izolanty lze měřit pouze v tenkých vrstvách.



Obrázek 6: STM obraz povrchu Cu(111)



Obrázek 7: STM obraz loga IBM



Obrázek 8: STM rounds up electron waves at the QM corral

## AFM - mikroskopie atomárních sil

Další z metod SPM, AFM (atomic force microscope), je založena na mapování rozložení atomárních sil na povrchu vzorku. Tyto síly jsou mapovány přiblížením hrotu k povrchu, čímž vzniká přitažlivá nebo odpudivá síla, která způsobí ohnutí nosníku, na němž je upevněn hrot. Toto ohnutí je snímáno laserovým snímačem. Výhodou metody AFM je možnost studovat jak nevodivé, tak i vodivé vzorky. Tato technika se využívá k trojrozměrnému zobrazování povrchů.

Prvně ji realizovali v roce 1986 Binnig, Quate a Gerber. Obraz povrchu se zde sestavuje postupně, bod po bodu. Metoda dosahuje velmi vysokého rozlišení. Techniku AFM lze použít nejen k zobrazování, ale také k tvorbě struktur či zpracování povrchů v nanometrové oblasti.

V principu je AFM podobná metoda jako tunelová mikroskopie. K detekci však neslouží elektrický proud, ale vzájemná meziatomová přitažlivost. Detekuje se pohyb zkoumacího hrotu při průchodu nad vzorkem. Umí zobrazovat i nevodivé vzorky. Nazývá se někdy také SFM (scanning force microscopy).

Základem AFM je velmi ostrý hrot, který je upevněn na ohebném nosníku (angl. cantilever, tento termín se používá i v češtině). Hrot je mírně vtlačován do vzorku a následkem působících sil je nosník ohnutý, v souladu s Hookovým zákonem. Během měření se hrot pohybuje po povrchu vzorku v pravidelném rastru (skenuje) tak, že výška druhého konce nosníku je konstantní. Je-li povrch vzorku nerovný, má nosník v různých místech vzorku různou velikost ohnutí a sledováním závislosti ohnutí na poloze na vzorku můžeme sestavit zvětšený obraz vzorku.

Předchozí způsob měření však vede k poškození hrotu, pokud by nerovnost vzorku byla příliš velká. Proto se častěji používá režim využívající zpětné vazby, tzv. režim s konstantním ohnutím, ve kterém se v každém bodě rastru porovná současná hodnota ohnutí s přednastavenou hodnotou, a pokud se liší, nosník s hrotem se přiblíží nebo oddálí od vzorku o takovou vzdálenost  $z$ , aby se hodnota ohnutí opět shodovala s přednastavenou hodnotou. Místo velikosti ohnutí se pak k sestavení obrazu použijí hodnoty  $z$ . Konstantní hodnota ohnutí zároveň znamená, že na vzorek působí konstantní síla. Uvedený režim může zobrazovat i drsnější vzorky, ale je pomalejší (sběr obrázku trvá delší dobu).

Oba uvedené režimy, tzv. kontaktní, však mohou vést k poškození vzorku, protože během přesunu z jednoho bodu do druhého působí mezi hrotem a vzorkem velké třecí síly. Proto se používají tzv. bezkontaktní režimy, v nichž není mezi hrotem a vzorkem přímý mechanický kontakt. Hrot a vzorek na sebe působí především skrze van der Waalovu sílu. Protože tato síla je velmi malá, provozuje se bezkontaktní režim tak, že je nosník rozkmitáván a místo jeho ohnutí se měří velikost amplitudy. Protože velikost amplitudy závisí na vzdálenosti mezi hrotem a vzorkem, lze sledováním změn amplitudy sestavit obraz povrchu vzorku.

Pro pohybování hrotem se používají výhradně piezoelektrické skenery, které jsou schopny realizovat pohyby menší než desetina nanometru. Aby bylo možno udržet přesnou polohu hrotu, staví se mikroskopy AFM mechanicky velmi pevné a bývají umístěny na antivibračních stolech.

Detekce ohnutí nosníku se provádí nejčastěji pomocí laseru. Laserový svazek z laserové diody se nechá dopadat na nosník, od něho se odráží podle zákona odrazu a dopadá na fotodetektor. Změní-li se ohnutí nosníku, změní se i úhel dopadu svazku na nosník a proto svazek dopadne do jiného místa fotodetektoru. Bude-li fotodetektor citlivý na místo dopadu svazku, může se z jeho výstupu určit ohnutí nosníku.

AFM může zobrazovat pouze povrch vzorků, nelze nahlížet do objemové struktury, dosahuje však většího rozlišení než optické mikroskopy. AFM na rozdíl od elektronové mikroskopie poskytuje trojrozměrný obraz. AFM je omezen vertikálním rozsahem (maximální výška vzorku), který bývá typicky desítky mikrometrů. Problémy způsobuje také blízkost hrotu a vzorku (silná interakce, možnost zachycení hrotu, znečištění hrotu, poškození vzorku) a nenulová šířka hrotu, která vede k deformaci obrazu.

## **MFM - magnetic force microscope**

MFM (magnetic force microscope) využívá působení magnetických sil ( $F \sim mH$  kde  $m$  je magnetický moment hrotu a  $H$  je magnetické pole vzorku), probíhá výhradně v bezkontaktním režimu a využívá rozptylové pole vzorku, které vytváří sílu působící na hrot (s momentem  $m$ ).

Metoda umožňuje zobrazit prostorové rozložení magnetických Lorenzových sil na povrchu vzorku. Hrot je třeba pokrýt feromagnetickou vrstvou. Jelikož magnetické síly mají mnohem větší dosah než síly atomární, je možné pořídit jak obraz topografie povrchu, tak i obraz „magnetický“.

Lze měřit ve statickém režimu (DC) nebo dynamickém režimu (AC). Při statickém režimu raménko přenáší působení magnetické síly mezi vzorkem a hrotem jako výchylku, která pak může být detekčním zařízením měřena. Za výsledný obraz bude přímo zodpovědná síla vychylující raménko.

V dynamickém režimu udržujeme raménko blízko své rezonanční frekvence. Raménko lze chápat jako harmonický oscilátor pro jehož rezonanční frekvenci můžeme psát  $f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_{ef}}{m}}$ , kde  $m$  je hmotnost hrotu a  $k_{ef}$  je efektivní konstanta pružnosti materiálu.

## **Porovnání mikroskopických technik**

Elektronové mikroskopy mají obvykle horší rozlišení (TEM  $\sim 1$  nm, SEM  $\sim 10$  nm -  $1 \mu\text{m}$ ), ale zobrazování je rychlé, můžeme pozorovat větší objekty a časový vývoj. Na druhé straně SPM zvládají rozlišení až v řádech  $\sim \text{Å}$ , mohou pozorovat vzorek v kapalině a magnetický stav, jejich nevýhodou je dlouhá doba zpracování obrazu.

## 14

### Rozptyl částic a vln při studiu atomárních soustav, rozptylový faktor, rozptyl na molekulách a amorfních látkách.

Rozptyl je fyzikální jev, který způsobuje, že vlnění (např. světlo, zvuk apod.) nebo pohybující se částice (obecně libovolné záření) jsou odchylovány z přímé dráhy vlivem přítomnosti drobných poruch prostředí, kterým vlnění nebo částice prochází.

Prakticky může docházet k rozptylu čehokoli (kvantové částice, rentgenové záření, elektrony, neutrony) na čemkoli (krystaly, nekrystaly).

K výzkumu krystalové struktury či atomárních soustav používáme difrakční obrazce vln, které interagují s atomy a jejichž vlnová délka je srovnatelná s meziatomovými vzdálenostmi. Nejdříve tedy připomenutí toho, co bylo vyloženo při studiu difrakce na krystalech.

Byl zaveden strukturní faktor

$$F(\vec{q}) = \sum_n f_n e^{-i(\vec{k}' - \vec{k}) \cdot \vec{R}_n} = \sum_n f_n e^{-i\vec{q} \cdot \vec{R}_n}$$

Intenzitu pak určujeme podle vztahu

$$I \approx |F|^2 = \sum_n \sum_m f_n^* f_m e^{-i\vec{q} \cdot (\vec{R}_n - \vec{R}_m)}$$

Difraktované svazky vznikají tehdy, když vlny odražené od rovnoběžných rovin atomů spolu konstruktivně interferují. Kdy k takové konstruktivní interferenci záření dochází, nám říká Braggův zákon

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda$$

Popřípadě Laueho difrakční podmínky

$$\begin{aligned} \vec{q} \cdot \vec{a}_1 &= 2\pi h \\ \vec{q} \cdot \vec{a}_2 &= 2\pi k \\ \vec{q} \cdot \vec{a}_3 &= 2\pi l \end{aligned}$$

Pro vyšetření difraktovaného obrazce tedy potřebujeme splnit dva úkoly: stanovit podmínky vzniku difraktovaných svazků a vypočítat jejich intenzitu.

Budeme se nyní zabývat rozptylem kvantové částice na nějakém objektu (velikosti srovnatelné s vlnovou délkou částice).

Chování částice popisuje časová Schrödingerova rovnice

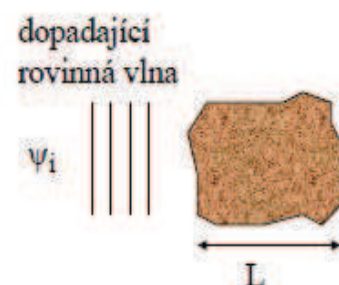
$$i\hbar \frac{d}{dt} \psi(\vec{r}, t) = (T + V(\vec{r})) \psi(\vec{r}, t)$$

Vlnová funkce je tvořena dvěma částmi

$$\psi = \psi_i + \psi'$$

Řešení rovnice má tvar rovinné vlny

$$\psi(\vec{r}, t) = \psi(\vec{r}) e^{-i\omega t}$$





Složka  $\psi_i$  má tvar

$$\psi_i = \psi_0 e^{-i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)}$$

S využitím Bornovy kvantové aproximace a kinematické aproximace ( $E \gg |V(\vec{r})|$ ,  $|\psi'| \ll |\psi_i|$ ) vyřešíme nečasovou Schrödingerovu rovnici

$$\left( \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta + V(\vec{r}) \right) \psi = E\psi$$

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \Delta \psi_i + V(\vec{r}) \psi_i - \frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi' + V(\vec{r}) \psi' = E\psi_i + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \psi'$$

kde k další úpravě použijeme vztahy  $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$  a  $\frac{-\hbar^2}{2m} \Delta \psi_i = E\psi_i$ .

Nyní využijeme kinematické aproximace a na pravé straně rovnice zanedbáme  $\psi'$

$$(k^2 + \Delta) \psi' = \frac{2m}{\hbar^2} V(\vec{r}) (\psi_i + \psi') \rightarrow (k^2 + \Delta) \psi' = \frac{2m}{\hbar^2} V(\vec{r}) \psi_i$$

Zavedením Greenovy funkce můžeme tuto rovnici vyřešit (není vyžadováno u zkoušky). Řešení má tvar:

$$\psi' = \frac{-1}{4\pi} e^{ikr} S(\vec{q}) \psi_0,$$

kde

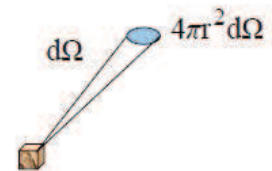
$$S(\vec{q}) = \int d^3 r' \frac{2m}{\hbar^2} V(\vec{r}') e^{-i\vec{q}\vec{r}'}$$

Pro měření intenzity potřebujeme kvadrát absolutní hodnoty vlnové funkce  $\psi'$

$$|\psi'|^2 = \frac{1}{(4\pi)^2} \frac{1}{r^2} e^{ikr} e^{-ikr} |S(\vec{q})|^2 |\psi_0|^2$$

Po zavedení elementu prostorového úhlu  $d\Omega$  dostaneme

$$|\psi'|^2 4\pi r^2 d\Omega = \frac{1}{4\pi} |S(\vec{q})|^2 |\psi_0|^2 d\Omega$$



V tuto chvíli je vhodné zavést tzv. diferenciální účinný průřez

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \text{faktor} * \frac{|\psi'|^2}{|\psi_0|^2} = |S(\vec{q})|^2$$

Pro diferenciální účinný průřez můžeme odvodit i vztah vyjádřený pomocí párové korelační funkce:

$$|S(\vec{q})|^2 = \int d^3 r_1 \frac{2m}{\hbar^2} V(\vec{r}_1) e^{-i\vec{q}\vec{r}_1} * \int d^3 r_2 \frac{2m}{\hbar^2} V(\vec{r}_2) e^{i\vec{q}\vec{r}_2} = \iint d^3 r_1 d^3 r_2 \frac{2m}{\hbar^2} V(\vec{r}_1) \frac{2m}{\hbar^2} V(\vec{r}_2) e^{-i\vec{q}(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)}$$

kde označíme  $\vec{r}_1 - \vec{r}_2 = \vec{r}$

$$|S(\vec{q})|^2 = \iint d^3 r_1 d^3 r_2 \frac{2m}{\hbar^2} V(\vec{r}_1) \frac{2m}{\hbar^2} V(\vec{r}_2) e^{-i\vec{q}\vec{r}} = \int d^3 r e^{-i\vec{q}\vec{r}} \int d^3 r_1 \frac{2m}{\hbar^2} V(\vec{r}_1) \frac{2m}{\hbar^2} V(\vec{r}_1 - \vec{r})$$

kde poslední integrál na pravé straně je tzv. párová korelační funkce

$$W(\vec{r}) = \int d^3 r_1 \frac{2m}{\hbar^2} V(\vec{r}_1) \frac{2m}{\hbar^2} V(\vec{r}_1 - \vec{r})$$

Tedy

$$|S(\vec{q})| = \int d^3 r e^{-i\vec{q}\vec{r}} W(\vec{r})$$

Konkrétně můžeme popsat např. následující tři typy rozptylu:

### a) rentgenové paprsky

rozptyl na hustotě elektronů:  $V(\vec{r}) \sim v(\vec{r})$

aproximace:  $v(\vec{r}) = \sum_j v_j(\vec{r} - \vec{R}_j)$

$$S_{RTG} = \sum_j a_j e^{-i\vec{q}\vec{R}_j}$$

kde  $a_j$  je atomový rozptylový faktor.

### b) elektrony

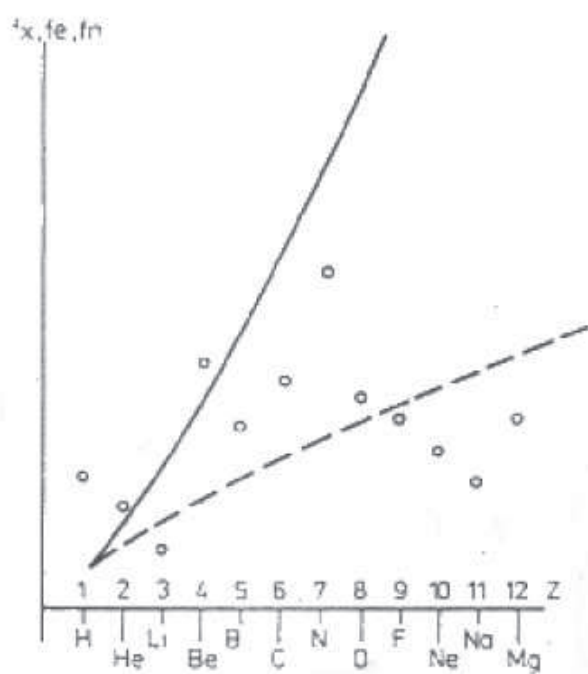
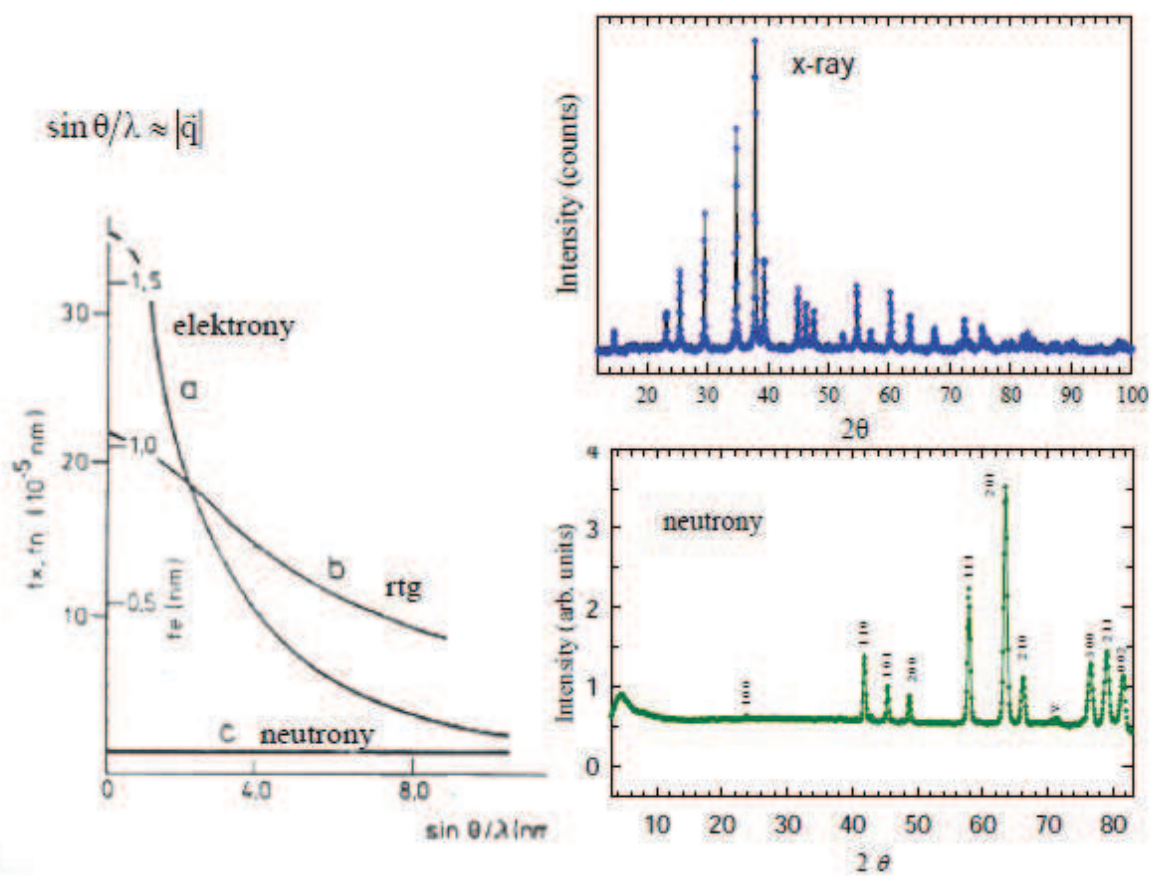
$$V(\vec{r}) \approx -|e|v(\vec{r}) + |e| \sum_j Z_j \delta(\vec{r} - \vec{R}_j)$$

### c) neutrony

$$V(\vec{r}) = \sum_j b_j \delta(\vec{r} - \vec{R}_j)$$

$$S_{neutrony} = \sum_j b_j e^{-i\vec{q}\vec{R}_j}$$

kde  $b_j$  je rozptylová délka (závisí na jádře).



Obr. 6.4. Závislost atomových rozptylových amplitud (průměrovaných přes  $\sin \theta / \lambda$ ) na atomovém čísle  $Z$  pro rtg záření (—), elektrony (---) a neutrony (oooo).

K rozptylu může docházet i na nekystalických látkách – kvazikrystaly, amorfní látky i molekuly plynu

**a) difrakce a amorfní látky**

difrakcí na neperiodickém uspořádání vzniká radiální distribuční funkce, konkrétní průběh pro sklo a amorfní křemík zachycují obrázky (pro srovnání je zachycen i průběh pro krystalický křemík)

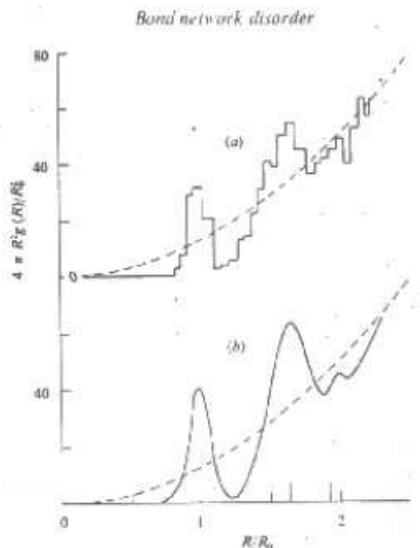


Fig. 2.26. Radial distribution functions: (a) for tetrahedral glass model; (b) from X-ray diffraction on amorphous Si

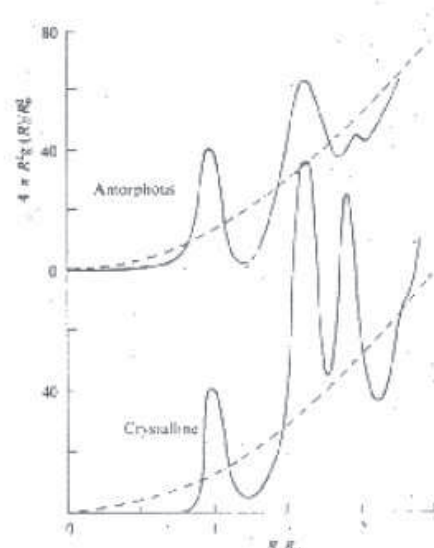
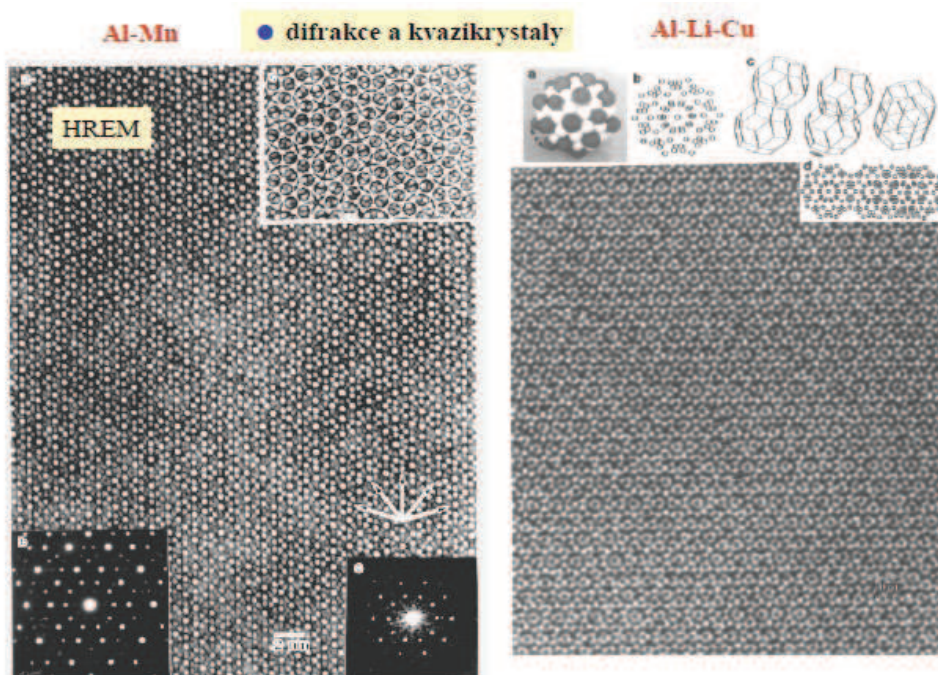


Fig. 2.29. Radial distribution functions of amorphous and crystalline Si.

**b) difrakce a kvazikrystaly**

kvazikrystal je pevná látka, jejíž strukturní jednotky (atomy, molekuly) nejsou uspořádané periodicky jako u tradičních krystalů, ale ani nejsou rozmístěny náhodně jako u amorfních materiálů. Difrakční diagram kvazikrystalů není na rozdíl od krystalů bodový. Difrakci opět zachycují přiložené obrázky.



### c) difrakce na molekulách plynu

Molekuly plynu jsou nezávislé a libovolně rotují, pozorujeme proto vystředování po všech úhlech. Díky (např. elektronové) difrakci v plynech můžeme určovat meziatomové vzdálenosti v plynu. Difraktogramy opět vidíte na obrázcích.

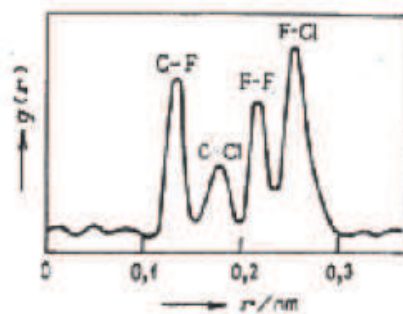
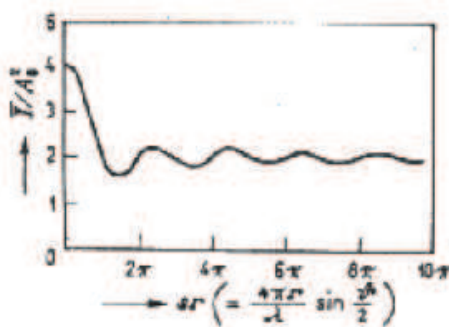
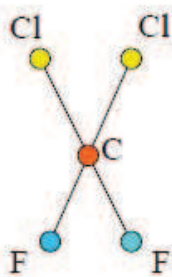


a)



b)

Obr. 15.22. Elektronové difraktogramy a) plynného koronová, b) plynného odla-  
vidu kyseliny dusíkové. [Otto Bastiansen, Norges Tekniske Høgskole, Trondheim.]



## Otázka č. 15

### Pohyb jader v dvouatomových molekulách - separace translací, rotací a vibrací (adiabatická a harmonická aproximace)

Jádra nejsou nehybná, kmitají kolem rovnovážných poloh. Úplné řešení jejich dynamiky poskytuje jistý masivní hamiltonián, který je kdyžtak v Javorského textu.

**Adiabatická aproximace** - jádra jsou pomalá a těžká ve srovnání s rychlými lehkými elektrony. Elektrony adiabaticky sledují nehybná jádra (tak se jeví elektronům) a vytvářejí interakční potenciály. Lze tedy oddělit jejich dynamiku. Aproximace umožňuje separovat vlnovou funkci na tvar

$$\phi(\vec{R}_\alpha)\psi(\vec{r}_i|\vec{R}_\alpha).$$

První část je funkcí poloh jader, druhá funkcí poloh elektronů, svislítko označuje, že druhá vlnová funkce má polohy jader jako parametry.

Molekula s  $n$  atomy má  $3n$  stupňů volnosti. 3 jsou translační (to odpovídá stupňům volnosti těžiště), 3 jsou rotační (2 pro lineární molekuly),  $3n-6$  je vibračních ( $3n-5$  pro lineární molekuly).

U dvouatomové molekuly označme jádra A a B, potenciál bude záviset pouze na jejich vzájemné poloze  $\vec{r} = \vec{R}_A - \vec{R}_B$ . Hamiltonián jest

$$H = \frac{\vec{P}_A^2}{2M_A} + \frac{\vec{P}_B^2}{2M_B} + U(|\vec{R}_A - \vec{R}_B|).$$

Uvažme, že  $\vec{P}_i = M_i \dot{\vec{R}}_i$ , označme celkovou hmotnost jader  $M = M_A + M_B$ , polohu těžiště  $\vec{R} = \frac{M_A \vec{R}_A + M_B \vec{R}_B}{M_A + M_B}$ , redukovanou hmotnost  $m = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B}$ . Potom

$$H = \frac{1}{2} M \dot{\vec{R}}^2 + \frac{1}{2} m \dot{\vec{r}}^2 + U(|\vec{r}|) = \frac{\vec{P}^2}{2M} + \frac{\vec{p}^2}{2m} + U(|\vec{r}|).$$

První člen je kinetickým členem týkajícím se **pohybu těžiště**, zbylé členy popisují rotace a vibrace. Vlnová funkce poloh jader můžeme zapsat zavedením vlnového vektoru  $\vec{K}$  popisujícího pohyb těžiště.

$$\phi(\vec{R}_A, \vec{R}_B) = e^{i\vec{K}\vec{R}}\phi(\vec{r}). \quad (1)$$

Dále musíme oddělit rotační a vibrační pohyb. Hybnost  $\vec{p}$  lze napsat jako součet složky rovnoběžné podle vazby  $\vec{p}_r$  a složky kolmé k vazbě  $\vec{p}_k$ . V následujícím výpočtu aplikujeme Lagrangeovu identitu  $(\vec{a} \times \vec{b})^2 = a^2 b^2 - (\vec{a} \cdot \vec{b})^2$ .

$$\vec{p}^2 = \vec{p}_r^2 + (\vec{p}^2 - \vec{p}_r^2) = \vec{p}_r^2 + \vec{p}^2 - \left(\frac{\vec{p}\vec{r}}{r}\right)^2 = \vec{p}_r^2 + \frac{1}{r^2} (\vec{r} \times \vec{p})^2 = \vec{p}_r^2 + \frac{1}{r^2} \vec{L}^2,$$

kde jsme zavedli moment hybnosti  $\vec{L}$ . Můžeme napsat Hamiltonián vnitřních stupňů volnosti

$$H_\epsilon = \frac{\vec{p}_r^2}{2m} + U(\vec{r}) + \frac{\vec{L}^2}{2mr^2},$$

kde první 2 členy jsou čistě vibrační, třetí člen závisí na směru vazby i na směru kolmém k vazbě, jde o vibračně-rotační člen a to nechceme.

Užijeme **aproximaci minima** - uvažujeme ostré minimum potenciálu  $U(\vec{r})$  a v okolí rovnovážných poloh píšeme  $r = a$ , kde  $a$  je místo rovnovážné polohy. Označíme-li moment setrvačnosti molekuly  $I = ma^2$ , můžeme napsat Schrödingerovu rovnici pro vnitřní stupně volnosti

$$\left(\frac{\vec{p}_r^2}{2m} + U(\vec{r}) + \frac{\vec{L}^2}{2I}\right)\phi = E\phi. \quad (2)$$

Vlnová funkce  $\phi = \mathfrak{R}(r)Y(\vartheta, \varphi)$  lze rozdělit na radiální a kulovou část. První 2 členy hamiltoniánu působí pouze na radiální část (to už je čistě **vibrační část**), třetí člen působí pouze na úhlovou část (to už je čistě **rotační část**). Zbývá to vyřešit.

V případě vibrační části použijeme ještě **harmonickou aproximaci** kdy napíšeme potenciál jako Taylorův rozvoj v blízkosti rovnovážné polohy do kvadratického členu.

$$U(r) = U(a) + \frac{1}{2}k(r - a)^2 = D + \frac{1}{2}k(r - a)^2,$$

kde  $U(a)$  jakožto potenciál v minimu má význam disociační energie  $D$ . Proč chybí v rozvoji lineární člen? Ten by měl tvar  $C(r - a)$  a jelikož je v  $a$  minimum, musí zde být první derivace nulová. Jenže první derivace je  $C$ , a tudíž  $C = 0$ .

Zbývá interpretovat naše zjištění pomocí výsledků kvantové mechaniky. Z (1) plyne translační energie  $E_{tran} = \frac{\hbar^2 K^2}{2M}$ . Z vibrační části rovnice (2) dostáváme v harmonické aproximaci rovnici pro harmonický oscilátor a tedy  $E_{vib} = \hbar\omega_0 \left(n + \frac{1}{2}\right)$  kde  $\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}}$ . Konstanta  $k$  z rozvoje je něco jako tuhost,  $m$  je redukovaná hmotnost. V celkové bilanci musíme ještě započíst disociační energii  $D$ . Z rotační části rovnice (2) dostáváme rovnici pro tuhý rotátor, a proto  $E_{rot} = \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2I}$ .

Celková energie je

$$E = \frac{\hbar^2 K^2}{2M} - D + \hbar\omega_0 \left(n + \frac{1}{2}\right) + \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2I}.$$

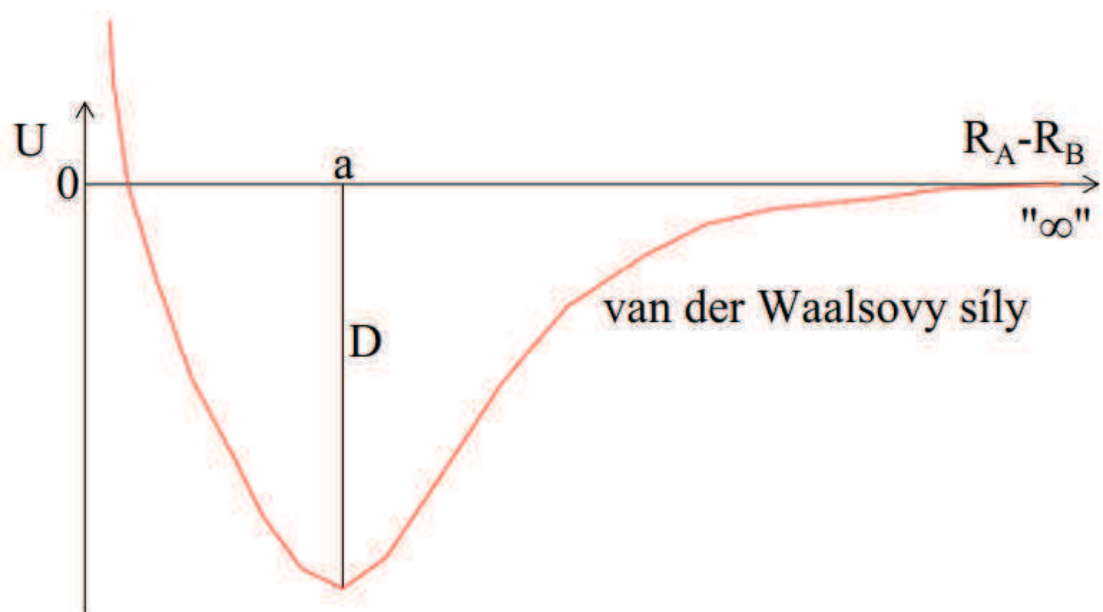
Kvantové číslo  $J$  se vzalo z kulové funkce  $Y_{Jm}$ , přičemž  $m$  nabývá  $2J+1$  celočíselných hodnot od  $-J$  do  $J$ . Energie ale závisí na  $J$ , je tedy  $(2J+1)$ krát degenerovaná, což znamená, že k ní přísluší  $(2J+1)$  různých vlnových funkcí  $Y_{Jm}$ .

Řádově platí

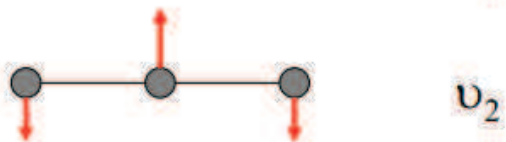
$$D \gg \hbar\omega_0 \gg \frac{\hbar^2}{I},$$

kde  $D$  je v řádu eV a nerovnítko znamená rozdíl přibližně 2 řádů.

Obrázek 1: Průběh potenciálu pro 2atomové molekuly, vyznačena disociační energie  $D$  v rovnovážné poloze  $a$



Obrázek 2: Stupně volnosti lineární molekuly, druhý případ si lze představit též se šípkami kolmo k nákresně – proto se do výsledného počtu započítá dvakrát



$$(v_1 + 2v_2 + v_3) = 4$$



## 16. Kvantování rotačního a vibračního pohybu jader v molekule, optická spektroskopie: rotační a vibračně-rotační spektra molekul.

Tuto část má velmi dobře napsanou doc. Javorský ve svém studijním textu *Dynamika jader*, který je v sekci literatura na jeho stránkách. Konkrétně tuto část naleznete na stránkách 3 až 11, s částečným překryvem s otázkou 15.

### Kvantování rotace a vibrace

Z tohoto důvodu zde navážu na separaci translace, rotace a vibrace, která je úkolem 15.

Jako v teoretické mechanice, kdy se nám podařil vyřešit problém dvou těles pomocí transformace souřadnic do soustavy spojené s těžištěm, stejný postup zopakujeme zde pro problém pohybu dvou jader. Získáme vztah pro hamiltonián:

$$H = \frac{\mathbf{P}^2}{2M} + \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + U(|\mathbf{r}|), \quad (1)$$

kde  $\mathbf{P}$  je hybnost těžiště (odpovídá **translaci**),  $\mathbf{p}$  je vnitřní hybnost (podélná složka k vazbě odpovídá **vibraci**, kolmá složka odpovídá **rotaci**) a  $U(|\mathbf{r}|)$  je celkem neznámý potenciál (nevíme přesně co drží jádra v rovnovážných polohách),  $M = M_A + M_B$  celková hmotnost a  $m = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B}$  je redukovaná hmotnost. Při označení  $\mathbf{K}$  vlnový vektor pohybu těžiště získáme, že celková energie je rovna:

$$E = \frac{\hbar^2 K^2}{2M} + E_{\text{rot}} + E_{\text{vib}}. \quad (2)$$

Nadále přestaneme uvažovat translační pohyb těžiště. Při rozkladu vnitřní hybnosti na kolmou a rovnoběžnou část a zavedení momentu hybnosti  $\mathbf{L}$ , dostáváme pro hamiltonián:

$$H = \frac{\mathbf{p}_{\parallel}^2}{2m} + \frac{\mathbf{L}^2}{2mr^2} + U(r). \quad (3)$$

Stále je bohužel ve druhém členu smíchána rotace ( $\mathbf{L}$ ) a vibrace ( $r$ ), ostatní členy jsou jen vibrační. K separaci ve druhém členu použijeme další aproximaci tzv. *harmonickou* (již jsme použili *adiabatickou* k oddělení pohybu elektronů a jader). Ta je stále součástí otázky 15, proto jen stručně uvedu ideu, která je: v okolí minima které považujeme za ostré nahradíme proměnou vzdálenost  $r$  konstantní hodnotou  $a$ . Díky tomu máme hotovou separaci vlnové fce na  $\Phi = \mathcal{R}(r) \cdot \mathcal{Y}(\theta, \phi)$  a můžeme směle určit složky  $E_{\text{rot}}$  a  $E_{\text{vib}}$  ze stacionární Schrödingerovy rce:

$$\left( \frac{\mathbf{p}_{\parallel}^2}{2m} + U(r) \right) \mathcal{R}(r) = E_{\text{vib}} \mathcal{R}(r), \quad (4)$$

$$\frac{\mathbf{L}^2}{2I} \mathcal{Y}(\theta, \phi) = E_{\text{rot}} \mathcal{Y}(\theta, \phi), \quad (5)$$

kde  $I = ma^2$ .

Pro další progres musíme něco udělat s neznámým potenciálem. Logicky se nabízí Taylorův rozvoj. Navíc protože se už stejně z harmonické aproximace pohybujeme kolem minima vypadne lineární člen a absolutní člen označme  $-D$  (má význam disociační energie). Tím přepíšeme první ze stacionárních Schrödingerových rovnic:

$$\left( \frac{\mathbf{p}_{\parallel}^2}{2m} - D + \frac{1}{2}k(r-a)^2 \right) \mathcal{R} = E_{\text{vib}} \mathcal{R}. \quad (6)$$

Kde poznáváme tvar rce pro LHO, takže píšeme rovnou řešení

$$E_{\text{vib}} = \hbar\omega_0 \left( n + \frac{1}{2} \right), \quad (7)$$

kde  $n$  je kvantové číslo a  $\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}}$ .

Druhá ze stacionárních Schrödingerových rovnic odpovídá rovnici tuhého rotátoru, kde opět z QM známe řešení:

$$\mathbf{L}^2 \mathcal{Y}_{J,m} = \hbar^2 J(J+1) \mathcal{Y}_{J,m}, \quad (8)$$

$$E_{\text{rot}} = \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2I}, \quad (9)$$

kde  $J, m$  jsou kvantová čísla, navíc  $m$  nabývá pouze celočíselných hodnot od  $-J$  do  $+J$  (celkem  $2J+1$  hodnot). Protože energie rotace závisí pouze na  $J$  a ne na  $m$ , dostáváme pro *jednu hodnotu* energie celkem  $(2J+1)$  *různých* vlnových funkcí, proto říkáme, že energie je  $(2J+1)$ -krát degenerovaná.

K řádovému odhadu vlivu energií platí, že  $E_{\text{tra}} \approx 1 \text{ eV}$ ,  $E_{\text{vib}} \approx 10^{-1} \div 10^{-2} \text{ eV}$ ,  $E_{\text{rot}} \approx 10^{-3} \div 10^{-4} \text{ eV}$ .

### Optická spektroskopie

Jde o nejučinnější metodu zkoumání vibrací a rotací. Měříme prošlou intenzitu záření  $I = I_0 e^{-\varepsilon d}$ , kde:  $I_0$  je dopadající intenzita,  $\varepsilon$  je absorpční koef. látky a  $d$  je tloušťka vzorku (viz praktika III úloha 17). U pevných a kapalných látek je rotační pohyb zmrazen silnými vazbami, ale u plyných látek můžeme měřit vibrační, vibračně-rotací (a výjimečně i čistě rotační) spektrum. V látce dochází k absorpci záření s určitou vlnovou délkou. Pro výpočty z hlavy je výhodné znát převod  $\lambda[\mu\text{m}]E[\text{eV}] = 1,24$ .

**Klasická vibrace** Neboť vibračním energeticky odpovídají vlnové délky kolem desítek  $\mu\text{m}$  musí být dopadající záření z infračervené oblasti. Pro absorpci záření na vibraci musí být splněna podmínka přítomnosti elektrického momentu (neplatí pro molekuly typu  $\text{H}_2$ , platí pro  $\text{HCl}$ ). Rozměry molekul jsou řádově nm tedy světelné pole můžeme dobře pokládat za homogenní a na molekuly můžeme pohlížet jako na kmitající dipóly. Časovou závislost světelného pole vystihuje  $E(t) = E_0 e^{-i\omega t}$ , podobně indukované výchylky  $x(t) = x_0 e^{-i\omega t}$ . Tedy pohybová rovnice má tvar

$$m\ddot{x}(t) = qE(t) - m\omega_0^2 x(t) - m\gamma\dot{x}(t), \quad (10)$$

kde  $\gamma$  je tlumící faktor,  $\omega_0$  jsou vlastní kmitů molekuly. Dosazením časových závislostí snadno získáme vztah pro amplitudu kmitů

$$x_0 = \frac{q}{m} \frac{E_0}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega}. \quad (11)$$

A vidíme, že k výraznému nárůstu amplitudy (a tím pádem i energie) dojde pro rezonanci  $\omega = \omega_0$  (bez tlumení bychom dostali  $\delta$ -fci).

**Kvantová vibrace** Uvažujme počáteční  $\psi_i$  a koncový  $\psi_f$  stav. V prvním řádu aproximace poruchového počtu platí *Fermiho zlaté pravidlo*

$$w_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} |M_{if}|^2 \delta(E_f - E_i \pm \hbar\omega), \quad (12)$$

kde  $M_{if} = \int \psi_f^* V \psi_i d^3r$ ,  $V$  je potenciál působící na počáteční stav,  $\omega$  je frekvence záření a  $+/-$  má význam emise/absorpce. Z důvodů symetrie budou některé elementy matice  $M_{if}$  rovny nule (zakázaný přechod), nenulové elementy odpovídají povoleným přechodům. Dostáváme tak *výběrová pravidla*:

$$\Delta n = \pm 1 \quad \Delta J = \pm 1. \quad (13)$$

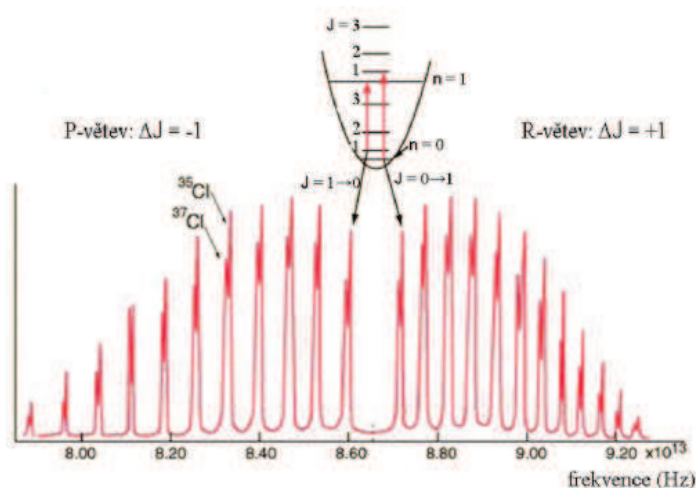
Z energie LHO dostáváme, že  $\Delta E_{\text{vib}} = \pm \hbar\omega_0$ . A změna rotační energie bude způsobena absorpcí záření o energii  $\hbar\omega = \frac{\hbar^2}{I}(J+1)$ .

**Rotačně-vibrační spektrum** Rozlišujeme dva případy (obvykle pozorujeme  $\Delta n = +1$ ): R-větev  $= \Delta J = +1$ , P-větev  $= \Delta J = -1$ . Celkovou změnu stavu spočteme jako součet změny rotační a vibrační části (viz obrázek 3.6)

$$\hbar\omega = \hbar\omega_0 + \frac{\hbar^2}{2I} [(J+1)(J+2) - J(J+1)] = \hbar\omega_0 + \frac{\hbar^2}{I} (J+1) \quad \text{R-větev,} \quad (14)$$

$$\hbar\omega = \hbar\omega_0 + \frac{\hbar^2}{2I} [(J-1)J - J(J+1)] = \hbar\omega_0 - \frac{\hbar^2}{I} J \quad \text{P-větev.} \quad (15)$$

Důležité je připomenout, že toto je velmi ideální model při použití různých přiblížení. Ve skutečnosti je možné pozorovat různé vzdálenosti energetických hladin (LHO má energetické hladiny ekvidistantní) či může docházet k přechodům  $\Delta n > 1$  sice s malou, ale nenulovou pravděpodobností. Ilustrující příklad je jezero (velké množství vody), které se nám jeví modré v důsledku relativně velkého počtu přechodů s rozdílem  $\Delta n > 1$ , oproti tomu sklenice vody, která se jeví průhledná, protože takovýchto přechodů nastává velmi málo a voda absorbuje jen infračervené záření, které naše oko není schopno pozorovat.



**Obr. 3.6:** Infračervené spectrum plynného HCl pro základní vibrační přechod  $\Delta n = +1$ . Kromě hlavních charakteristik, jako např. zakázaný přechod pro  $\Delta J = 0$ , si povšimněme několika drobností. Každá spektrální čára vypadá mírně jako dvojitá. To je díky tomu, že ve vzorku jsou přítomny dva různé izotopy Cl. Dále je možno pozorovat, že mezery mezi čarami se nalevo od středu (P-větev) mírně zvětšují, napravo od středu (R-větev) naopak zmenšují. To je důsledek vibračně-rotačních interakcí, jež jsme nikde neuvažovali – vidíme tedy, že oddělení vibračního a rotačního pohybu ve vztahu 3.6 je pouze určitou aproximací a pozorovaný jev touto aproximací popsat nelze.

**Teplotní závislost** Není přímo zmíněna v zadání otázky proto jen velmi rychle. Z Maxwell-Boltzmanova rozdělení dostáváme, že  $W_i \approx e^{-\beta E_i}$ , kde  $\beta = \frac{1}{k_B T}$  (toto zavedení platí pro celý zbytek látky!!, důležité je že toto není konstanta, ale fce teploty!!),  $W_i$  je pravděpodobnost, že se systém ve stavu  $i$  (index kvantového stavu) nachází v *tepelné rovnováze*. Pro vibrace dostáváme poměr  $\frac{W(E_f)}{W(E_i)} = e^{-\beta \hbar \omega_0 (n_f - n_i)}$ , z důvodu exponenciálního poklesu je zřejmé, že nejpravděpodobnější přechody jsou pro  $\Delta n = +1$  (např. poměr  $\frac{W(E_1)}{W(E_0)} \approx 0,02$ ). Pro rotace dostáváme pravděpodobnost stavu  $W(E_i) \approx N_i e^{-\beta E_i}$ , kde  $N_i$  je počet degenerací (tedy  $W_J = \sum W_{J,M_J} \approx (2J+1)e^{-\beta \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1)}$ ).

**Poznámka na závěr** Na závěr ještě poznámka, že u molekul můžeme pozorovat energetické přechody elektronů, ale ty jsou energeticky daleko větší a nastávají pro ultrafialovou oblast.

## 17. Měrná tepla v plynech - užita prezentace, A. Beiser , wiki

Z klasické statistické mechaniky vyplývá, že částice by měla mít měrné teplo rovné  $\frac{3}{2}k_B$ . Pro  $N$  částic tedy  $\frac{3}{2}Nk_B$ . Například pozorovaný příspěvek od elektronů je méně než 0,01 této hodnoty. energii můžeme rozdělit do 3 složek:

$$E = E_{translaci} + E_{rotaci} + E_{vibraci} = E_t + E_r + E_v$$

Zavedeme pravděpodobnost  $W$  toho, že se systém nachází v daném stavu:

$$W = Z^{-1} e^{-\beta E_t} e^{-\beta E_r} e^{-\beta E_v}$$

kde  $\beta = \frac{1}{k_B T}$ .

Zřejmě platí  $\sum W = 1$ , postupně tedy dostaneme:

$$Z^{-1} \sum e^{-\beta E_t} e^{-\beta E_r} e^{-\beta E_v} = 1$$

$$Z = \sum e^{-\beta E_t} e^{-\beta E_r} e^{-\beta E_v}$$

$$Z = \sum Z_t Z_r Z_v$$

Budeme-li brát v úvahu pouze vibrace ( $E_v = \hbar\omega_0 (n + \frac{1}{2})$ ):

$$Z_v = \sum e^{-\beta \hbar\omega_0 (n+1/2)} = e^{-\beta \frac{\hbar\omega_0}{2}} \sum (e^{-\beta \hbar\omega_0})^n = e^{-\beta \frac{\hbar\omega_0}{2}} \frac{1}{1 - e^{-\beta \hbar\omega_0}}$$

Pro střední energii vibrací dostaneme:

$$\langle E_v \rangle = \sum E_n W_n = \frac{\sum E_n e^{-\beta E_n}}{\sum e^{-\beta E_n}} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_v = \dots (\text{kap.3, str.27}) \dots = \hbar\omega_0 \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\beta \hbar\omega_0} - 1} \right)$$

Posledním výrazem jsme dospěli k Bose-Einsteinovu rozdělení.

Člen  $\hbar\omega_0$  udává energii jedné vibrace,  $\frac{1}{2}$  nulové kmity a  $1/(\exp \beta \hbar\omega_0 - 1)$  se nazývá **Bose-Einsteinův faktor**.

Bose-Einsteinovo rozdělení popisuje ve statistické fyzice systémy složené z bosonů (částic se symetrickou vlnovou funkcí a celočíselným spinem).

### Soubor $N$ molekul

Pro vnitřní energii platí:

$$U_v = \sum i = 0^N \langle E_v \rangle_i = N \langle E_v \rangle$$

Na jeden mol dostaneme:

$$U_v = N_a \hbar\omega_0 \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\beta \hbar\omega_0} - 1} \right)$$

Pomocí vibračního příspěvku spočteme **měrné teplo**:

$$C_v = \frac{\partial U_v}{\partial T} = \frac{\partial U_v}{\partial \beta} \frac{\partial \beta}{\partial T} = N_a \hbar \omega_0 \frac{-1}{(e^{\beta \hbar \omega_0} - 1)^2} e^{\beta \hbar \omega_0} \hbar \omega_0 \left( \frac{-1}{k_B T^2} \right) =$$

$$= N_A k_B \left( \frac{\hbar \omega_0}{kT} \right)^2 \frac{e^{\beta \hbar \omega_0}}{(e^{\beta \hbar \omega_0} - 1)^2}$$

(poslední výraz bychom měli umět odvodit, není nutné si jej pamatovat z paměti)

Pokud  $T \rightarrow 0$ , pak  $C_v \rightarrow 0$ .

Pokud  $T \rightarrow \infty$ , pak  $C_v \rightarrow N_A k_B = R$ .

Pokud ovšem uvažujeme celkovou energii (nejed vibrace) dostaneme následující:

$$\langle U \rangle = Z^{-1} \sum (E_t + E_r + E_v) e^{-\beta E_t + E_r + E_v} = \frac{\sum E_t e^{-\beta E_t} \sum E_r e^{-\beta E_r} \sum E_v e^{-\beta E_v} + \dots}{Z_t Z_r Z_v} =$$

$$\frac{\sum E_t e^{-\beta E_t}}{Z_t} + \frac{\sum E_r e^{-\beta E_r}}{Z_r} + \frac{\sum E_v e^{-\beta E_v}}{Z_v} = \langle E_t \rangle + \langle E_r \rangle + \langle E_v \rangle \rightarrow -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_t - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_r - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_v$$

$$C_v = \frac{\partial \langle U \rangle}{\partial T} = \frac{\partial \langle E_t \rangle}{\partial T} + \frac{\partial \langle E_r \rangle}{\partial T} + \frac{\partial \langle E_v \rangle}{\partial T} = \frac{3}{2} R + C_v^r + C_v^v$$

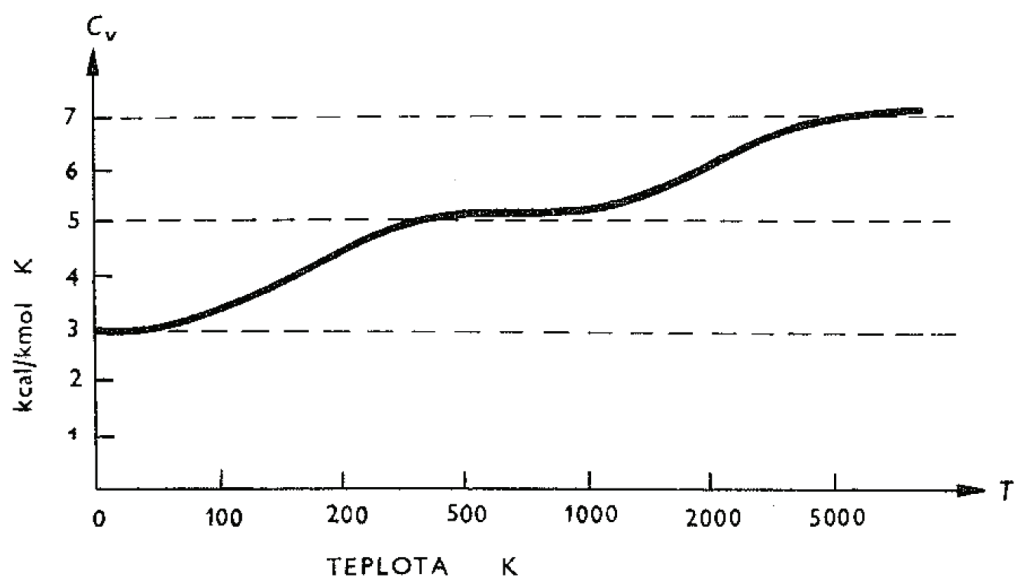
Použili jsme vztah  $E_t = 3/2 RT$ .

$$T \rightarrow \infty \Rightarrow C_v^v \rightarrow R, T \rightarrow \infty \Rightarrow C_v^v \rightarrow R/2.$$

### Ekvipartiční teorém:

Energie soustavy je rovnoměrně rozdělena na všechny platné stupně volnosti ( $u_i = \frac{1}{2} kT$ ).

Na obrázku je měrné teplo plynu při konstantním objemu v závislosti na absolutní teplotě. K měrnému teplu přispívá každý stupeň volnosti plynové molekuly zhruba  $1 \text{ kcal/kmolK}$ . Při velmi nízkých teplotách je pro vodíkové molekuly možný jen translační pohyb (3 stupně volnosti). Poté stoupne měrné teplo o  $2 \text{ kcal/kmolK}$ , což značí další dva stupně volnosti (zde dvě rotační osy). Následně přibývají ještě dva vibrační stupně.



Obr. 14.18 Molární specifické teplo vodíku při konstantním objemu.

Plyn	vnitřní energie na jednu částici	celková vnitřní energie	molární tepelná kapacita
jednoatomový	$\frac{3}{2}kT$	$\frac{3}{2}RT$	$\frac{3}{2}R$
dvouatomový	$\frac{5}{2}kT$	$\frac{5}{2}RT$	$\frac{5}{2}R$
tříatomový a víceatomový	$3kT$	$3RT$	$3R$

## 18. Vibrace krystalových mřížek - jednorozměrný model: disperzní zákon, 1. Brillouinova zóna, zobecnění pro 3D.

### 19. Disperzní zákon na hranici BZ, zvuk jako dlouhovlnná limita mřížkových vibrací.

Čerpal jsem z poznámek z přednášek, ale hlavně z **Kittel**a (stránky 67 až 72, 121 až 124).

#### Poznámky ke značení

Výše uvedené značení odpovídá Kittelovi. Pan doc. Javorský užívá následující značení ve svých poznámkách:  $x_n$  je poloha atomů resp. jader,  $u_n$  je výchylka,  $K$  je tuhost „pružinek“ které spojují atomy v mřížce,  $\mathbf{k}$  je vlnový vektor.

#### 1D model, jednoatomová mřížka

Nejsnazší matematické řešení nastává pro šíření mřížkové vlny v krystalu s kubickou symetrií ve směrech [100], [110] a [111]. Pak jsou atomové roviny ve fázi a výchylky jsou kolmé nebo rovnoběžné s vlnovým vektorem.

#### Disperzní zákon

Označme si  $u_s$  výchylku roviny  $s$ . Pak dostáváme pohybovou rovnici

$$M\ddot{u}_s = \sum_{p \in \mathbb{Z}} C_p (u_{s+p} - u_s), \quad (1)$$

kde  $M$  je hmotnost uvažovaného atomu,  $C_p$  je silová konstanta mezi  $p$ -vzdálenými rovinami (podobnost s Hookovým zákonem, nejnižší řád  $C_1$  odpovídá jakoby tuhosti pružinky). Pro řešení ve tvaru  $u_s \sim e^{-i\omega t}$  dostáváme

$$-M\omega^2 u_s = \sum_{p \in \mathbb{Z}} C_p (u_{s+p} - u_s).$$

Řešení této diferenční rce je postupná vlna ve tvaru  $u_{s+p} = ue^{i(s+p)Ka}$ , kde  $\mathbf{K}$  je vlnový vektor ( $K$  je jeho velikost) a  $a$  je vzdálenost sousedních rovin. Dosazením do předchozí rce získáme (po zkrácení  $ue^{isKa}$ )

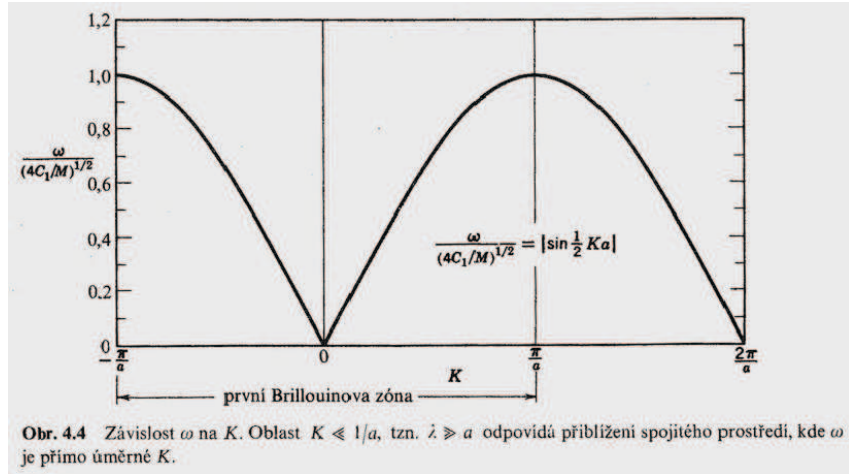
$$\omega^2 M = - \sum_{p \in \mathbb{Z}} C_p (e^{ipKa} - 1). \quad (2)$$

Z translační symetrie vyplývá  $C_p = C_{-p}$ , čímž dostaneme  $\omega^2 M = - \sum_{p \in \mathbb{Z}^+} C_p (e^{ipKa} + e^{-ipKa} - 2)$ , kde při použití definice  $\cos(x) = \frac{1}{2} (e^{ix} + e^{-ix})$  získáme výsledný **disperzní zákon**

$$\omega^2 = \frac{2}{M} \sum_{p \in \mathbb{Z}^+} C_p [1 - \cos(pKa)]. \quad (3)$$

Pokud dále uvážíme interakci jen mezi sousedními rovinami (omezíme  $p = 1$ ) dostaneme vztah odpovídající poznámkám z přednášek doc. Javorského (použijeme vztahy pro poloviční argumenty fce  $\sin$ )

$$\omega(K) = 2\sqrt{\frac{C_1}{M}} \left| \sin\left(\frac{Ka}{2}\right) \right|. \quad (4)$$



## 1. Brillouinova zóna

Nyní půjde o určení jaké hodnoty  $K$  mají vlastně fyzikální smysl. Snadno nahlédneme, že

$$\frac{u_{s+1}}{u_s} = \frac{ue^{i(s+1)Ka}}{ue^{isKa}} = e^{iKa}. \quad (5)$$

Takže aby tento poměr nabýval všech možných hodnot musí fáze  $Ka$  nabývat hodnot mezi  $-\pi$  a  $+\pi$  (stačí libovolná  $2\pi$ -dlouhá část  $\mathbb{R}$ , ale vzhledem k symetrii kolem nuly volíme tuto část, navíc je třeba aby se vlny mohly šířit vpravo i vlevo, což ovlivní právě znaménko fáze). Z toho dostáváme  $K \in [-\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}]$  (záporné „velikosti“ vektoru jsou způsobené, že v  $K$  uchováváme i informaci o orientaci vektoru). Tyto hodnoty  $K$  tvoří oblast známou jako **první Brillouinova zóna lineární mřížky**. Pokud někde vychází  $K$  mimo uvedený interval, provedeme s touto hodnotou mod  $\frac{2\pi}{a}$  a již vše bude v pořádku. Na hranicích BZ (dále tato zkratka znamená Brillouinova zóna), tj.  $K_{\max} = \pm \frac{\pi}{a}$ , dostáváme  $u_s = ue^{isK_{\max}a} = ue^{\pm is\pi} = u(-1)^s$ , což je stojatá a nikoliv postupná vlna. Vlna se tedy nepohybuje napravo ani nalevo, což odpovídá Braggově odrazu rentgenových paprsků.

## Rychlost zvuku

Jak známo rozlišujeme dva druhy rychlostí pro vlny: fázovou  $v_f = \frac{\omega(K)}{K}$  a grupovou  $v_g = \frac{d\omega(K)}{dK}$ . Když dosadíme  $\omega(K)$  z disperzního zákona dostaneme

$$v_f = \sqrt{\frac{C_1 a^2}{M}} \left| \frac{\sin \frac{Ka}{2}}{\frac{Ka}{2}} \right| \quad v_g = \sqrt{\frac{C_1 a^2}{M}} \cos \frac{Ka}{2}. \quad (6)$$

Pro dlouhovlnnou limitou  $\lambda \rightarrow \infty$ , což je ekvivalentní s  $K \rightarrow 0$  dostáváme

$$\lim_{K \rightarrow 0} : \quad v_f \approx \sqrt{\frac{C_1 a^2}{M}} \quad v_g \approx \sqrt{\frac{C_1 a^2}{M}}, \quad (7)$$

tedy v této limitě  $v_f = v_g = v$ , což přesně odpovídá elastické vlně jako v teorii kontinua (tedy zvuku).

## 1D model, dvouatomová mřížka

Rozdíl oproti jednoatomové mřížce je, že máme dvě pohybové rovnice

$$M_1 \ddot{u}_s = C (v_s + v_{s-1} - 2u_s),$$



$$M_2 \ddot{v}_s = C (u_{s+1} + u_s - 2v_s).$$

Řešení budeme hledat ve tvaru

$$u_s = ue^{isKa}e^{-i\omega t} \quad v_s = ve^{isKa}e^{-i\omega t}. \quad (8)$$

Dosazením do pohybových rovnic dostaneme soustavu dvou rovnic pro  $u$  a  $v$ , která má netriviální řešení pokud je determinant nulový, tedy

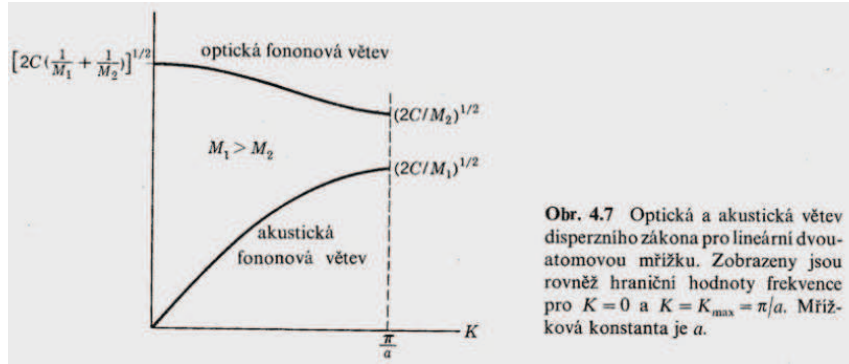
$$M_1 M_2 \omega^4 - 2C (M_1 + M_2) \omega^2 + 2C^2 [1 - \cos(Ka)] = 0. \quad (9)$$

Toto je poměrně dost komplikovaná rovnice, protože se zde vyskytují  $\omega(K)$  i  $K$ . Pro  $Ka \ll 1$  dostaneme dvě řešení

$$\omega^2 \approx 2C \left( \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \dots \text{optická větev,}$$

$$\omega^2 \approx \frac{1}{M_1 + M_2} \frac{1}{2} C K^2 a^2 \dots \text{akustická větev.}$$

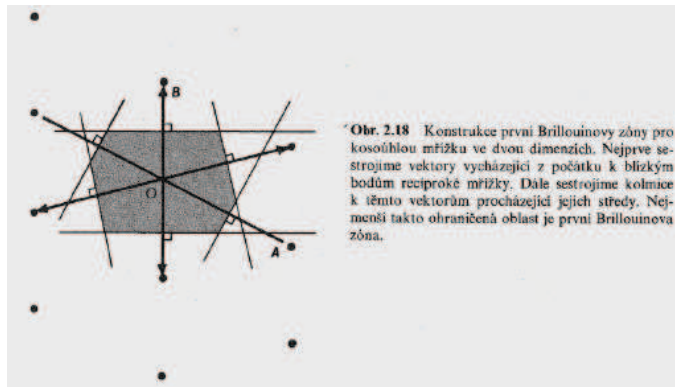
Znázornění těchto průběhů je na obrázku 4.7 (na  $y$ -ovou větev vynášíme hodnoty  $\omega$ ).



### 3D model, Brillouinova zóna

DEFINICE: Brillouinova zóna je definována jako Wignerova-Seitzova buňka v reciproké mřížce. První Brillouinova zóna je nejmenší útvar zcela ohraničený rovinami, které kolmo procházejí středy vektorů reciproké mřížky, vedenými z počátku.

DEFINICE: Wignerova-Seitzova buňka je zkonstruována tak, že vybraný mřížkový bod spojíme se všemi blízkými mřížkovými body, na tyto spojnice uděláme v jejich střezech kolmice a vytvořený útvar je hledaná buňka.



Díky BZ získám geometrickou interpretaci difrakční podmínky

$$\mathbf{k} \cdot \left(\frac{1}{2}\mathbf{G}\right) = \left(\frac{1}{2}G\right)^2, \quad (10)$$

kde  $\mathbf{G}$  je vektor reciproké mřížky. Pro připomenutí platí

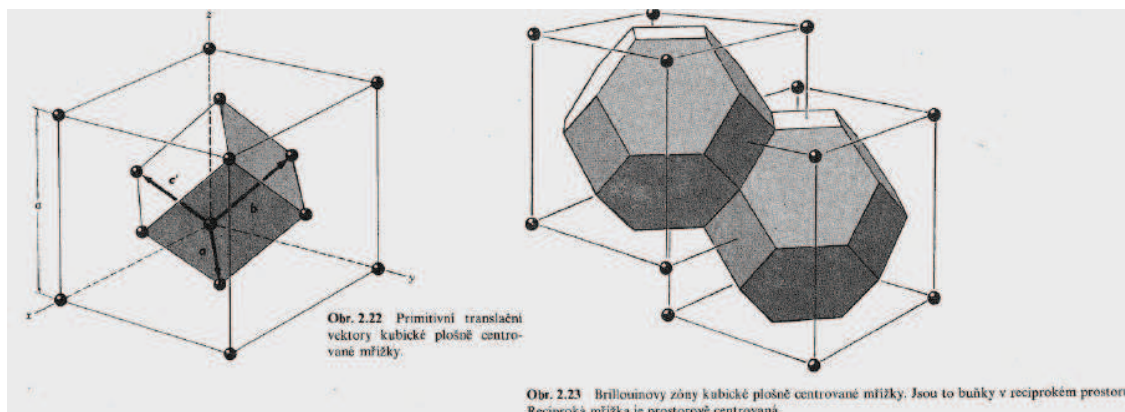
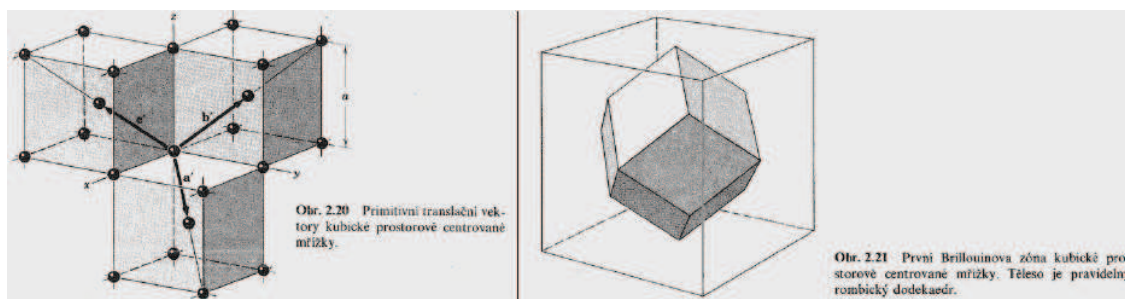
$$\mathbf{G} = h\mathbf{A} + k\mathbf{B} + l\mathbf{C}, \quad h, k, l \in \mathbb{Z},$$

kde

$$\mathbf{A} = 2\pi \frac{\mathbf{b} \times \mathbf{c}}{\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}}, \quad \mathbf{B} = 2\pi \frac{\mathbf{c} \times \mathbf{a}}{\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}}, \quad \mathbf{C} = 2\pi \frac{\mathbf{a} \times \mathbf{b}}{\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}}, \quad (11)$$

kde  $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$  jsou primitivní vektory krystalové mřížky (přímého prostoru),  $\mathbf{A}, \mathbf{B}, \mathbf{C}$  jsou primitivní vektory reciproké mřížky.

Porovnání přímého a reciprokého prostoru s BZ je na následujících obrázcích.

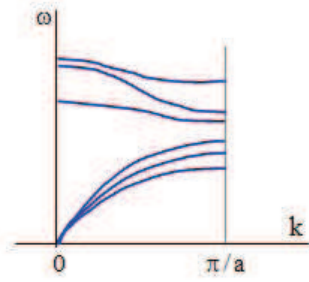


### 3D model jednoatomové mřížky

Oproti 1D zde nemusí vibrace být ve stejném směru jako vlnový vektor, proto mi vzniknou 3 větve akustických kmitů (1 longitudinální (podélná, značení LA) a 2 transverzální (příčné, značení TA))  $\omega_b(\mathbf{K})$ , kde  $b = 1, 2, 3$ .

### 3D model $n$ -atomové mřížky

Podobně jako v 1D modelu dvouatomové mřížky vzniknou tzv. optické větve kmitů. Proto budeme mít celkem  $3n$ -větví  $\omega(\mathbf{K})$ , ale jen 3 budou akustické a zbylé  $(3n - 3)$  budou optické. I optické větve se dělí na podélné (LO) a příčné (TO), přičemž podélných je  $n - 1$  a příčných  $2n - 2$ . Pro dvouatomovou mřížku (např. NaCl) získám grafickou závislost  $\omega(K)$ :



### Poznámky k významu

Frekvenci  $\omega$  můžeme chápat jako vibraci atomů v mřížce. V 1D modelu vlastně splývá význam  $\mathbf{K}$  a  $K$ , protože máme jen jednu složku.

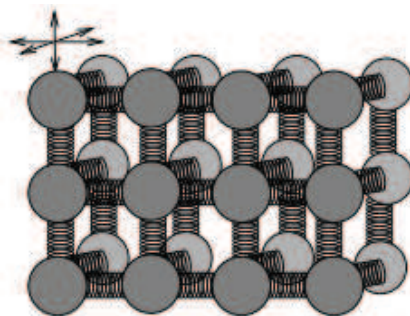
## 20. Měrná tepla krystalových mřížek, Einsteinův a Debyeův model

Pokud zvýšíme teplotu pevné látky poroste její vnitřní energie. Za předpokladu, že vnitřní energie pevné látky má původ v kmitech jejích atomů, nebude obtížné specifická tepla (měrná tepla) určit. My se budeme primárně zabývat měrným teplem při konstantním objemu  $c_v$ , což je energie, která je třeba dodat k ohřátí jednoho kilogramu látky při neměnném objemu o jeden stupeň celsia.

Druhou možností je měrné teplo za konstantního tlaku  $c_p$ , které je při pokojové teplotě o 3 až 5 % větší než  $c_v$ , neboť zahrnuje práci spojenou se změnou objemu.

### Model nezávislých klasických oscilátorů

Představme si krystal jako útvar složený z částic (atomů nebo molekul), kmitajících kolem svých rovnovážných poloh (viz obr. 1). Protože každá částice může kmitat ve třech směrech, odpovídá krystalu složenému z  $N$  částic celkem  $3N$  oscilátorů. Při teplotě  $T$  má klasický oscilátor střední hodnotu energie  $k_B T$  a celý krystal má tedy vnitřní energii  $E = 3 N k_B T$ .



Obrázek 1: Představa krystalu jako  $3 N$  harmonických oscilátorů, každý atom může kmitat ve třech směrech

Tepelná kapacita při konstantních vnějších parametrech je derivace vnitřní energie podle teploty, tedy

$$c_v = \frac{\partial E}{\partial T} = 3 N k_B = 3 n N_A k_B = 3 n R, \quad (1)$$

kde  $n$  je počet molů,  $N_A$  je Avogadrova konstanta a  $R = N_A k_B$  je univerzální plynová konstanta. Výsledek je nezávislý na teplotě a říká se mu Dulongův - Petitův zákon. Dulong a Petit před více než 100 lety zjistili, že pro většinu pevných látek při pokojové a vyšší teplotě je skutečně  $c_v \approx 3 n R$ . Ukazuje se, že je často v poměrně dobré shodě s experimentálními daty — ale pouze za dostatečně vysokých teplot. Při nízkých teplotách  $c_v$  krystalů prudce klesá a blíží se k 0 pro  $T$  jdoucí k nule, což klasická statistická fyzika nedokáže vysvětlit. V tomto odvození proto musí být něco špatně a chybu našel až v roce 1907 nikdo jiný než Albert Einstein.

### Einsteinův model

V roce 1907 Einstein postřehl, že základní chyba v odvození vztahu (1) spočívá v hodnotě  $k_B T$  pro střední energii na jeden oscilátor v pevné látce.

Einsteinovi se podařilo aplikovat první poznatky kvantové fyziky na model krystalu a vysvětlit pokles tepelné kapacity s teplotou. Podobně jako v předchozím modelu je představa krystalu jako

soubor nezávislých oscilátorů, tentokrát ovšem kvantově mechanických (spektrum možných energií není spojitě, ale je kvantované v jednotkách  $\hbar\omega$ ). Einstein uvažoval situaci, kdy každý oscilátor má stejnou frekvenci  $\omega$ . Střední hodnota energie kvantového oscilátoru (počítáme-li energii od energie základního stavu) je rovna (namísto  $E = k_B T$ )

$$\langle E \rangle = \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} = \hbar\omega \left( e^{\beta\hbar\omega} - 1 \right)^{-1}. \quad (2)$$

Vnitřní energie souboru  $3N$  takových oscilátorů pak je  $3N \langle E \rangle$  a derivací podle teploty (nebo podle  $\beta$ ) dostáváme tepelnou kapacitu

$$c_v = \frac{\partial E}{\partial T} = 3N k_B \frac{\left( \frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}}}{\left( e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1 \right)^2}, \quad (3)$$

což je Einsteinův vzorec pro měrné teplo. Tato poměrně komplikovaná teplotní závislost se zjednoduší v extrémních případech vysokých teplot ( $k_B T \gg \hbar\omega$ ) a nízkých teplot ( $k_B T \ll \hbar\omega$ ).

Při vysokých teplotách je výraz v exponentu malý a exponenciálu lze aproximovat jedničkou, případně Taylorovým rozvojem s prvními dvěma členy,

$$e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} \approx 1 + \frac{\hbar\omega}{k_B T}. \quad (4)$$

Po dosazení do vztahu (3) pak tento vztah přechází v Dulongův - Petitův vztah  $c_v = 3N k_B = 3nR$ .

Při nízkých teplotách je výraz v exponentu velký a exponenciální funkce je mnohem větší než jedna — jedničku ve jmenovateli vztahu (3) lze tedy proti exponenciále zanedbat. Výraz pro tepelnou kapacitu pak přechází ve tvar

$$c_v \approx 3N k_B \left( \frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}}. \quad (5)$$

Tato funkce s klesajícím  $T$  velmi prudce klesá k nule, na rozdíl od Dulongova - Petitova vzorce.

Einsteinův model má velký přínos v tom, že dokáže snadno zdůvodnit experimentálně prokázaný pokles tepelných kapacit s teplotou—kvantové harmonické oscilátory tvořící krystal „zamrzají“ v základním stavu. Jsou totiž schopny přijímat energii pouze po kvantech  $\hbar\omega$  a typické hodnoty energie  $k_B T$  pro nízké teploty je nedokáží excitovat. Model má však i své nedostatky: skutečný pokles tepelné kapacity není tak prudký, namísto exponenciálního průběhu se objevuje kubická závislost,  $c_v \propto T^3$  (rozchod s naměřenými daty pro teploty jdoucí k nule). Problém je také s interpretací frekvence  $\omega$ , krystalu obvykle neodpovídá pouze jediná frekvence, s níž mohou jeho částice kmitat.

## Debyeův model

Zpřesnění Einsteinova kvantového modelu přinesl roku 1912 Debye. Einstein předpokládal model, kde každý atom kmitá nezávisle na svých sousedech. Debye ve snaze započítat interakci sousedních atomů považoval pevnou látku za spojitě elastické těleso. Předpokládá se, že vnitřní energie pevné látky spočívá v elastických stojatých vlnách, tyto vlny mají kvantovanou energii. Kvantum vibrační energie v pevné látce se nazývá fonon a pohybuje se rychlostí zvuku. Podstata jeho modelu spočívá v tom, že

- krystal nekmitá na jediné frekvenci, chová se spíše jako kvazikontinuum s téměř spojitým spektrem frekvencí,
- počet frekvencí je však omezen — vlnová délka stojatých vln nemůže být kratší než meziatomová vzdálenost.

Předpokládá se, že počet možných frekvencí v intervalu mezi  $\omega$  a  $\omega + d\omega$  je  $g(\omega)$  a tím pádem vnitřní energie krystalu je

$$E = \int_0^{\omega_m} g(\omega) \frac{\hbar\omega}{e^{k_B T} - 1} d\omega, \quad (6)$$

kde  $\omega_m$  je maximální hodnota frekvence v krystalu (vyjadřuje skutečnost, že počet stojatých vln nemůže být nekonečný). Pro vlastní výpočet však nejprve potřebujeme určit a) hustotu frekvencí  $g(\omega)$  a b) maximální frekvenci  $\omega_m$ .

a) Při určování  $g(\omega)$  se postupuje podobně jako v případě elektromagnetického záření. Pro jednu polarizaci můžeme najít počet módů s velikostí vlnového vektoru v intervalu  $(k, k + dk)$  jako

$$g_1(k)dk = \frac{V}{2\pi^2} k^2 dk, \quad (7)$$

kde  $V$  je objem dané pevné látky (index 1 značí, že se jedná o jedinou polarizaci). Je-li fázová rychlost vlnění nezávislá na frekvenci a rovna  $v$ , je  $k = \frac{\omega}{v}$  a pro hustotu frekvencí dostáváme

$$g_1(\omega)d\omega = \frac{V}{2\pi^2} \frac{\omega^2}{v^3} d\omega. \quad (8)$$

V krystalu však každému vlnovému vektoru mohou příslušet tři různé polarizace: dvě pro příčné kmity a jedna pro podélné. Rychlost příčných (transverzálních) vln  $v_t$  je odlišná (obvykle nižší) od rychlosti podélných (longitudinálních) vln  $v_l$ . Pro hustotu frekvencí pak dostáváme

$$g(\omega) = \frac{V}{2\pi^2} \omega^2 \left( \frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right). \quad (9)$$

Pro snadnější postup je vhodné pracovat se „zprůměrovanou“ rychlostí  $v$ , definovanou pomocí

$$\frac{1}{v^3} = \frac{1}{3} \left( \frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right), \quad (10)$$

takže vztah (9) lze psát ve tvaru

$$g(\omega) = \frac{3V}{2\pi^2} \frac{\omega^2}{v^3}. \quad (11)$$

b) Maximální frekvenci  $\omega_m$  lze získat z předpokladu, že celkový počet frekvencí je  $3N$  (stejně jako počet stupňů volnosti  $N$  částic), tedy

$$\int_0^{\omega_m} g(\omega)d\omega = 3N. \quad (12)$$

Odkud plyne tento požadavek? Celý krystal je tvořen  $N$  částicemi navzájem spojenými pružnými vazbami. Tato soustava má celkem  $3N$  stupňů volnosti, z nichž tři připadají na translační pohyby hmotného středu soustavy, tři na rotace soustavy jako celku a zbývajících  $3N - 6$  stupňů volnosti

odpovídá vzájemným vibracím. Protože  $N$  je velké — řádově Avogadrova konstanta — lze vůči němu šestku zanedbat a počet možných vibračních módů odpovídá vztahu (12). Dostáváme tedy

$$\frac{3V}{2\pi^2 v^3} \int_0^{\omega_m} \omega^2 d\omega = 3N, \quad (13)$$

nebo-li

$$\frac{V \omega_m^3}{2\pi^2 v^3} = 3N. \quad (14)$$

Z čehož můžeme vyjádřit  $\omega_m$  jako

$$\omega_m = \left( \frac{6\pi^2 N}{V} \right)^{\frac{1}{3}} v. \quad (15)$$

Vnitřní energie krystalu je tedy podle (6)

$$E = \int_0^{\omega_m} g(\omega) \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} d\omega = \frac{3V}{2\pi^2 v^3} \int_0^{\omega_m} \frac{\hbar\omega^3}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} d\omega = \frac{9N}{\omega_m^3} \int_0^{\omega_m} \frac{\hbar\omega^3}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} d\omega. \quad (16)$$

Tento vztah si upravíme substitucí  $x = \frac{\hbar\omega}{k_B T}$  ( $d\omega = \frac{k_B T}{\hbar} dx$ ) a definováním takzvané „Debyeovy teploty“  $\theta$  jako

$$\theta = \frac{\hbar\omega_m}{k_B} = \frac{\hbar v}{k_B} \left( \frac{6\pi^2 N}{V} \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (17)$$

Dostáváme tak

$$E = 9N \hbar\omega_m \left( \frac{T}{\theta} \right)^4 \int_0^{\frac{\theta}{T}} \frac{x^3}{e^x - 1} dx. \quad (18)$$

Debyeův výsledek pro měrné teplo pevných látek při konstantním objemu je tudíž

$$c_v = 9N \hbar\omega_m \left[ 4 \frac{T^3}{\theta^4} \int_0^{\frac{\theta}{T}} \frac{x^3}{e^x - 1} dx - \frac{T}{\theta} \frac{1}{e^{\frac{\theta}{T}} - 1} \right], \quad (19)$$

tento vztah se nazývá Debyeův vzorec pro měrné teplo a udává měrné teplo jako funkci  $\frac{T}{\theta}$ , poměru mezi absolutní a Debyeovou teplotou materiálu.

Prozkoumejme chování Debyeova výrazu pro  $c_v$  v obou krajních teplotních případech, abychom viděli, zda souhlasí s poznatkem, že  $c_v \rightarrow 3nR$  při velkém  $T$  a  $c_v \sim T^3$  při malém  $T$ .

Pro vysoké teploty  $T \gg \theta$  nabývá integrační proměnná  $x$  v integrálu (18) pouze malých hodnot  $x \ll 1$ , takže výraz ve jmenovateli lze nahradit  $e^x - 1 \approx 1 + x - 1 = x$  a integrál pak je

$$\int_0^{\frac{\theta}{T}} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \approx \int_0^{\frac{\theta}{T}} x^2 dx = \frac{1}{3} \left( \frac{\theta}{T} \right)^3, \quad (20)$$

takže vnitřní energie je

$$E \approx 3N \hbar\omega_m \frac{T}{\theta} = 3N k_B T. \quad (21)$$

Tomu odpovídá tepelná kapacita

$$c_v = 3 N k_B , \quad (22)$$

tedy Dulongův - Petitův zákon vyplývá též z Debyeova modelu při vysokých teplotách.

Při nízkých teplotách je horní integrační mez v rovnici (18) velká,  $\frac{\theta}{T} \gg 1$ ; pro tak velké hodnoty integrační proměnné  $x$  dominuje v integrandu jmenovatel s exponenciálou a celý integrand je pak prakticky nulový. Horní mez pak lze přibližně nahradit nekonečnem, tedy

$$\int_0^{\frac{\theta}{T}} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \approx \int_0^{\infty} \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \frac{\pi^4}{15} . \quad (23)$$

Vnitřní energie krystalu je pak

$$E \approx \frac{9q, \pi^4 N \hbar \omega_m}{15} \left(\frac{T}{\theta}\right)^4 = \frac{3 \pi^4}{5} N \hbar \omega_m \left(\frac{T}{\theta}\right)^4 = \frac{3}{5} \pi^4 N k_B \frac{T^4}{\theta^3} . \quad (24)$$

Derivací podle teploty pak dostáváme tepelnou kapacitu

$$c_v = \frac{12}{5} \pi^4 N k_B \frac{T^3}{\theta^3} , \quad (25)$$

čili  $c_v \propto T^3$ , jak odpovídá experimentálním datům.

V předchozích vztazích vystupuje látkový parametr  $\theta$ , Debyeova teplota. Jakých hodnot zhruba nabývá? Dosadíme-li do vztahu pro maximální frekvenci

$$\omega_m = \sqrt[3]{\frac{6 \pi^2 N}{V}} v , \quad (26)$$

hustotu počtu částic  $\frac{N}{V} \approx 10^{30} \text{ m}^{-3}$  a rychlost zvuku v krystalu  $v \approx 10^3 \text{ m s}^{-1}$ , dostáváme

$$\theta = \frac{\hbar \omega_m}{k_B} \approx 10^2 \text{ K} . \quad (27)$$

Li	C	Na	Al	Si	Fe	Cu	Ge	Ag	W	Au	Pb
344	2 230	158	428	645	470	343	374	225	400	165	105

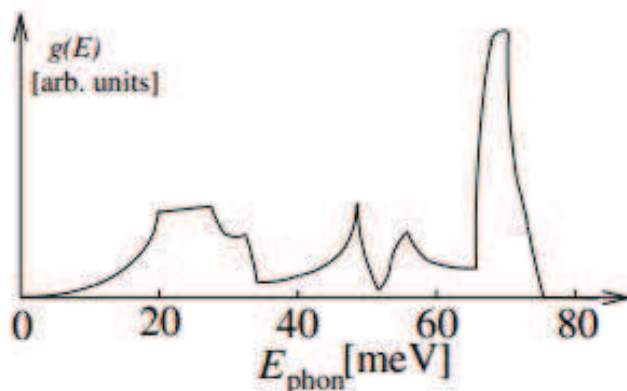
Obrázek 2: Přibližné hodnoty Debyeovy teploty (v K) pro různé prvky. Hodnota pro uhlík odpovídá diamantu.

Hodnoty Debyeovy teploty pro některé prvky jsou uvedeny na obr. (2). Je vidět, že náš řákový odhad odpovídá skutečnosti ve většině případů. Za pokojových teplot jsme většinou dostatečně vysoko nad Debyeovou teplotou, takže Dulongův - Petitův zákon poměrně přesně platí. Diamant má naproti tomu Debyeovu teplotu mimořádně vysokou (atomy jsou namačkány k sobě těsněji a frekvence jejich kmitů je velká) a už za pokojových teplot se chová jako „kvantová látka“.

Přínos Debyeova modelu spočívá ve velice dobré shodě předpovědi s experimentem a ve vysvětlení chování  $c_v \propto T^3$  při nízkých teplotách. Podobně jako u Einsteinova modelu dochází k „zamrznání“ vibračních módů, nejprve ale začnou zamrznat ty s nejvyššími frekvencemi. Módy nízkých frekvencí se chovají klasicky až do dosti nízkých teplot—proto tedy není pokles tepelné kapacity tak prudký.



Model má však i svá omezení: předpokládá harmonické chování módů (což vylučuje vysvětlení tepelné vodivosti) a též nezávislost rychlosti vln na frekvenci (nulová disperze). Tvar hustoty počtu módů na frekvenci  $g(\omega)$  bývá v reálných krystalech také dosti odlišný od našeho vztahu  $g(\omega) \propto \omega^2$  (viz obr. 3) - přesto však se ukazuje, že výsledná tepelná kapacita je poměrně málo citlivá na konkrétní podobu funkce  $g(\omega)$ .



Obrázek 3: Průběh hustoty módů v závislosti na energii fononů,  $E_{phon} = \hbar\omega$  pro křemík.

## Poznámka

### Vliv volných elektronů

Na tepelné kapacitě kovů se podílejí nejen kmity mřížky, ale i pohyb volných elektronů. Protože elektrony se v kovech za běžných teplot chovají jako kvantově degenerovaný fermionový plyn, je jejich příspěvek k tepelné kapacitě obvykle zanedbatelný. To se však změní za velmi nízkých teplot. Elektronová tepelná kapacita totiž závisí na teplotě přibližně lineárně ( $c_{el} \approx n\gamma T$ , kde typicky  $\gamma \approx 1 \text{ mJ}/(\text{mol K}^2)$ ) a klesá tedy mnohem pomaleji než vibrační tepelná kapacita úměrná  $T^3$ . Od určitých teplot níže (např. pro měď od cca 4 K) pak je elektronový příspěvek dominantní a kov má větší tepelnou kapacitu, než předpovídá Debyeova teorie.

## Úloha 21

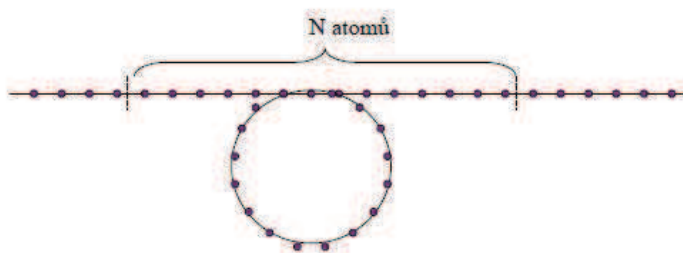
### Periodické okrajové podmienky, kvantovanie mřížových vibrací, fonony jako kvazičástice, studium nepružným rozptylem neutronů.

#### Periodické okrajové podmienky

Periodické okrajové podmienky sú typ okrajových podmienok, používaných pri simulovaní veľkých systémov modelovaním ich malej časti, dostatočne vzdalenej od okraju. Ak uvažujem nekonečný jednorozmerný "retiazok" atómov, môžem aplikovať niekoľko druhov okrajových podmienok. Napríklad môžem ukotviť  $N$ -tú časticu, takže jej výchylka bude nulová:

$$u_N = 0$$

Často používanou je tzv. Born-von Karmanova okrajová podmienka. Táto podmienka vyžaduje periodicitu vlnovej funkcie v Bravaisovej mriežke (v našom prípade v "retiazku"). Matematicky vyjadrené to znamená, že výchylka z rovnovážnej polohy  $u$  sa v priestore periodicky opakuje. Možno si to v praxi predstaviť tak, akoby boli  $n$ -tý atóm a  $(n+N)$ -tý atóm totožné (viď. obrázok):



$$u_n = U_0 e^{inka - i\omega t}$$

$$u_{n+N} = u_n \Rightarrow e^{ikaN} = 1$$

Dolné indexy značia jednotlivé atómy a  $a$  vzdialenosť medzi dvoma susednými atómami. Hore uvedené vzťahy implikujú podmienku pre vlnový vektor (vibračný mód):

$$k = \frac{2\pi}{aN} p \quad p = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

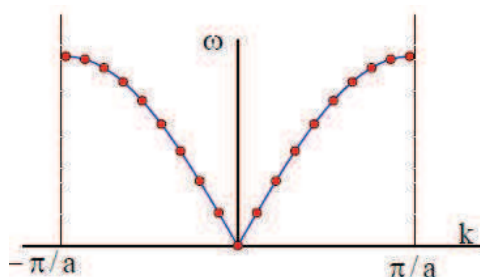
Avšak existuje len  $N$  nezávislých hodnôt  $k$ , keďže je len  $N$  stupňov voľnosti. V praxi sa zvykne pre  $k$  brať  $N$  hodnôt pre ktoré platí:

$$-\frac{\pi}{a} \leq k \leq \frac{\pi}{a} \Rightarrow -\frac{N}{2} \leq p \leq \frac{N}{2}$$

čiže hodnoty ležiace vnútri prvej Brillouinovej zóny. Pre vzdialenosť susedných vibračných módov v recipročnom priestore platí:

$$\Delta k = \frac{2\pi}{aN} = \frac{2\pi}{L}$$

kde  $L$  je dĺžka retiazku. Na obrázku vidíme závislosť uhlovej frekvencie na vibračnom móde vnútri prvej Brillouinovej zóny. Hodnoty  $k$  sú diskkrétne a je ich  $N$ . Ležia na modrej čiare, ktorá je vytvorená ako limita pre nekonečne veľa častíc:.



Rozšírenie do 3D sa urobí jednoducho. Počet kmitových vetví je v 3D rovný trojnásobku počtu atómov v primitívnej bunke. Na jednu hodnotu  $k$  totiž pripadá v recipročnom priestore objem

$$\Delta k = \frac{(2\pi)^3}{\Omega} = \frac{(2\pi)^3}{N\Omega_0}$$

kde  $\Omega_0$  je objem jednej primitívnej bunky. Na jeden  $k$  vektor teda pripadá objem jednej recipročnej bunky (Brillouinovej zóny), takže celkovo musí byť v BZ  $N$  hodnôt  $k$  vektorov. Počet stupňov voľnosti je  $3Ns-6$ , kde  $s$  je počet častíc. Ten je avšak obecné veľmi veľký, preto môžeme počet stupňov voľnosti brať rovný  $3Ns$ . Pre každú hodnotu spektra teda dostávame  $3s$  rôznych vetví (frekvencií) vibračného spektra.

### Kvantovanie mriežkových vibrácií, fonóny

Hamiltonián vyššie uvedeného systému sa dá napísať ako:

$$H = \sum_b \sum_{\vec{k}} H_{b\vec{k}}$$

kde sa sčíta cez všetky vetve  $b$  (branch) a všetky možné hodnoty  $k$ . Kmity aproximujeme na lin. harm. oscilátory, čiže celková energia je:

$$E = \sum_b \sum_{\vec{k}} \hbar\omega_b(\vec{k}) \left( \frac{1}{2} + n_{b\vec{k}} \right)$$

kde  $n_{b\vec{k}}$  sú odpovedajúce kvantové čísla. Pre strednú energiu platí vzťah:

$$\langle E \rangle = \sum_b \sum_{\vec{k}} \langle E_{b\vec{k}} \rangle = \sum_b \sum_{\vec{k}} \hbar\omega_b(\vec{k}) \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega_b(\vec{k})} - 1} \right) = \sum_b \sum_{\vec{k}} \left( \frac{1}{2} + \langle n_{b\vec{k}} \rangle \right)$$

Jedno kvantum energie kmitov sa nazýva **fonón**. Na fonóny možno avšak pozeráť aj ako na kvázičastice. Majú svoju energiu  $\hbar\omega$  a kvázihybnosť  $\hbar\vec{k}$  a vnútri kryštálu sa skutočne chovajú ako častice s týmito veličinami. Skutočnú hybnosť má fonón len pre triviálny prípad  $\vec{k} = 0$  čo je avšak translácia celého kryštálu. Mimo kryštálu pojem fonón stráca akýkoľvek zmysel.

### Nepružný rozptyl neutrónov

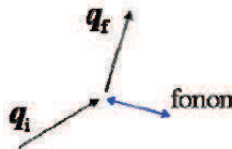
Fonóny možno študovať použitím tepelných neutrónov, ktoré majú energiu porovnateľnú s energiou vibrácií a prenikajú do hĺbky (skúmame tak látku objemovo a nie len na povrchu). Fyzikálna podstata experimentu je podobná ako u Comptonovho rozptylu (viď obrázok). Interakcia neutrónu s dopadajúcim vlnovým vektorom  $\vec{q}_i$  s fonónom s vlnovým vektorom  $\vec{k}$  sa dá popísať vzťahom:

$$\vec{q}_f = \vec{q}_i + \vec{B} \pm \vec{k}$$

kde  $\vec{q}_f$  je vlnový vektor rozptýleného neutrónu a  $\vec{B}$  vektor recipročnej mriežky. Pre energiu a hybnosť máme analogické vzťahy:

$$E_f = E_i \pm \hbar\omega$$

$$\hbar\vec{q}_f = \hbar\vec{q}_i + \hbar\vec{B} \pm \hbar\vec{k}$$



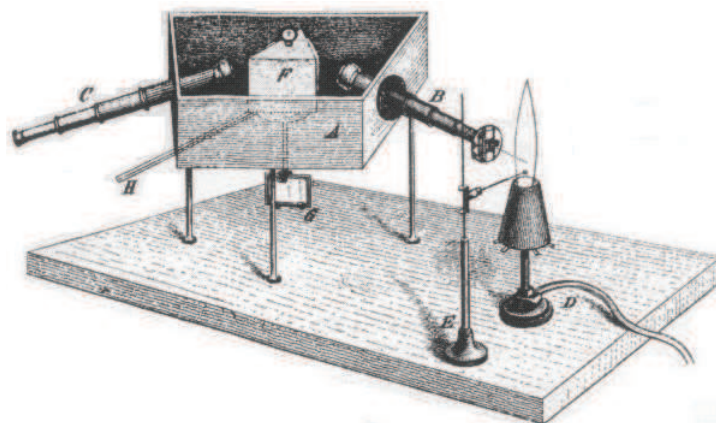
Na záver treba dodať, že zavedením fonónov sme previedli systém silne interagujúcich jadier na systém neinteragujúcich kvantových kvázičastíc.

## Úloha 22

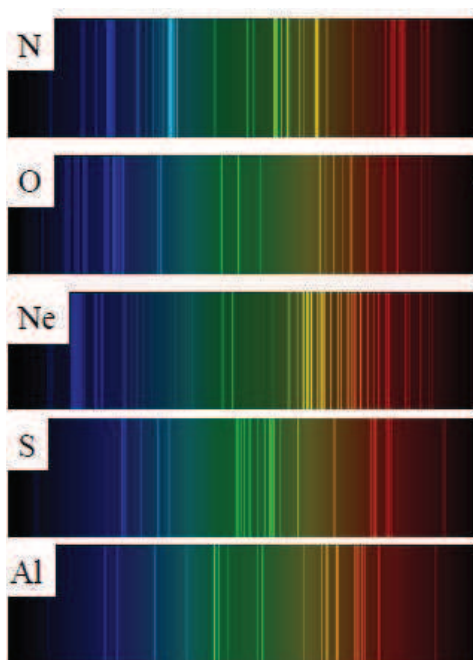
### Elektronová teória pro atomy: prehistorie (spektroskopie, empirický popis vodíkového spektra).

#### Spektroskopia

Za otcov modernej spektroskopie je považovaná dvojica nemeckých fyzikov Robert Bunsen a Gustav Kirchhoff. Za ich čias bol známy fakt, že rôzne prvky pri zahriatí na vysokú teplotu emitujú rôzne farebné svetlá. Dovtedy to avšak nikto systematicky nespracoval. V roku 1859 Kirchhoff navrhol Bunsenovi, aby tieto farby "prehnali" lámavým hranolom. Týmto vlastne vyrobili prototyp spektroskopu, ktorý je vyobrazený na nasledujúcom obrázku:

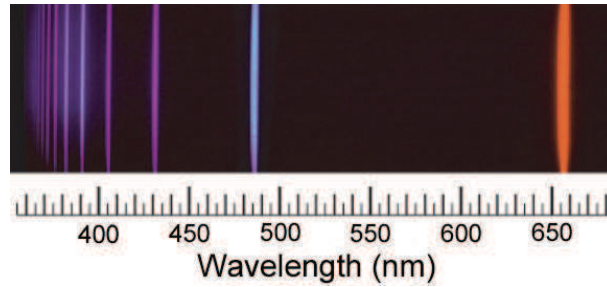


Jeho použitím identifikovali charakteristické spektrá sodíku, líthia a draslíku. Keď týmto spôsobom Bunsen študoval minerálnu vodu, objavil v jej spektre neidentifikované modré čiary. Boli to čiary cézia, nového prvku ktorého týmto spôsobom objavil. Neskôr podobným spôsobom objavil rubídium. Týmto položili základ modernej spektroskopie. Kirchhoff si taktiež uvedomil, že keď plynom prechádza svetlo so spojitém spektrom, tak vzniknuté (absorbčné) spektrum obsahuje namiesto farebných čiar tmavé čiary, čím je vlastne komplementárne emisnému spektru získanému zahriatím látok. Od tých čias sa spektroskopia stala jednou z najužitočnejších metód pri určovaní zloženia látky. Približne 1/4 prvkov bola objavená optickou spektroskopiou. Ak chceme zistiť zloženie látky, zistíme jej absorbčné spektrum, ktoré následne porovnáme s rozsiahlou databázou spektier jednotlivých prvkov, čím zistíme z akých prvkov sa skúmaná látka skladá. Emisné spektrá niektorých prvkov sú:



## Spektrum vodíku

Švédsky fyzik Angstrom študoval spektrum svetla pochádzajúceho zo Slnka. Toto spektrum je vlastne absorpčné spektrum slnečnej atmosféry. V tomto spektre objavil čiary vodíku, čím potvrdil jeho existenciu na Slnku. Samotné emisné spektrum vodíku je na nasledujúcom obrázku:



V roku 1885 Johann Balmer našiel vzťah medzi čiarami vodíkového spektra. Vypočítal, že pre vlnovú dĺžku týchto čiar platí:

$$\frac{1}{\lambda} \approx \left( \frac{1}{4} - \frac{1}{n^2} \right) \quad n = 3, 4, 5, 6 \dots$$

Táto séria čiar sa nazýva po ňom ako **Balmerova séria**. Konkrétne čiary sa zvyknú označovať ako  $H_\alpha$ ,  $H_\beta$ ,  $H_\gamma$ , ...

Začiatkom 20. storočia bola objavená tzv. **Lymanova séria**:

$$\frac{1}{\lambda} \approx \left( \frac{1}{1} - \frac{1}{n^2} \right) \quad n = 2, 3, 4, 5 \dots$$

Vzťahom pre Balmerovu sériu sa inšpiroval Rydberg, ktorý formuloval vzťah, reprezentujúci všetky spektrálne čiary. Týmto vlastne zovšeobecnil vzťahy pre všetky série:

$$\frac{1}{\lambda} = R \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)$$

kde  $R$  je Rydbergova konštanta ( $R \doteq 110000 \text{ cm}^{-1}$ ). V jazyku termov sa dá tento vzťah prepísať ako:

$$\frac{1}{\lambda} = T(n) - T(m) \quad T(n) = \frac{R}{n^2}$$

Postupne boli objavované ďalšie série čiar. Napríklad Paschenova ( $n=3$  v symbolike termov), Brackettova ( $n=4$ ), ... Dneska je známych 6 týchto sérií v atóme vodíku. V súčasnosti vieme toto spektrum vysvetliť. Pri prechode fotónov svetla vodíkom môže dôjsť k excitácii elektrónu v obale vodíku. Pri jeho návrate na jednu z nižších hladín (definovaných hlavným kvantovým číslom  $n$ ) dochádza k emisii fotónu s charakteristickou vlnovou dĺžkou. Rydbergov vzťah teda určuje vlnovú dĺžku fotónu emitovaného pri prechode z hladiny s kvantovým číslom  $m$  do hladiny s číslom  $n$ . V minulosti bol avšak fyzikálny popis tohoto efektu obtiažny a vysvetlenie prišlo až s príchodom kvantovej mechaniky a Bohrovho modelu atómu.

## Otázka č. 23

Rutherfordovy pokusy, Rutherfordův model atomu, Bohrova teorie pro atom vodíku, srovnání obou modelů

### Rutherford

Rutherfordův pokus spočívá v nastřelování  $\alpha$ -částic na zlatou fólii, v okolí se měří jejich rozptyl. Odvození rozptylového vzorce dle teoretické mechaniky: Uvažujme nejprve jednu nastřelenou částici  $Q_2$  na statickou částici  $Q_1$ . Potenciál má tvar

$$V(r) = -\frac{\alpha}{r}, \quad \alpha = -\frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon_0} < 0.$$

Tedy máme obdobu Newtonovského potenciálu centrálního pole s obráceným znaménkem - pohyb bude po hyperbole. Odchylka částice  $\theta$  se může pohybovat mezi vstupní a výstupní asymptotou a je tedy dána podmínkou (viz obrázek)

$$90^\circ + \frac{\theta}{2} = \varphi_a \Rightarrow \tan \frac{\theta}{2} = \tan(\varphi_a - 90^\circ) = -\frac{\cos \varphi_a}{\sin \varphi_a}.$$

K další úpravě budeme potřebovat

$$r = \frac{p}{1 + \epsilon \cos \varphi} \quad r \rightarrow \infty : \quad \cos \varphi_a = -\frac{1}{\epsilon}, \quad \sin \varphi_a = \sqrt{1 - \frac{1}{\epsilon^2}},$$

a dále

$$\epsilon^2 - 1 = \frac{2l^2 E}{\alpha^2 m}, \quad E = \frac{1}{2} m v_\infty^2, \quad l = b m v_\infty.$$

Upravíme tedy

$$\tan \frac{\theta}{2} = -\frac{\frac{1}{\epsilon}}{\sqrt{1 - \frac{1}{\epsilon^2}}} = \frac{1}{\sqrt{\epsilon^2 - 1}} = \sqrt{\frac{\alpha^2 m}{2l^2 E}} = \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{b m v_\infty^2},$$

kde  $b$  je takzvaný impaktní parametr (viz obrázek).

Bude-li nastřelovaných částic více, bude jejich impaktní parametr z intervalu  $(b, b + db)$  a rozptylový úhel z intervalu  $(\theta, \theta + d\theta)$  - viz obrázek. Chceme nalézt plochu, kterou je třeba zasáhnout, aby došlo k rozptylu do mezikruží kolem úhlu  $\theta$ . Takové ploše  $d\sigma$  se říká účinný průřez, který je definován

$$n d\sigma = \frac{dN}{N},$$

kde  $n$  je počet rozptylových center,  $N$  je počet nastřelených částic,  $dN$  je počet odchýlených částic do  $(\theta, \theta + d\theta)$ . Pro náš případ

$$d\sigma = 2\pi b db = 2\pi \left( \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon_0 m v_\infty^2} \cot \frac{\theta}{2} \right) \left( \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon_0 m v_\infty^2} \frac{1}{\sin^2 \frac{\theta}{2}} \frac{1}{2} d\theta \right) = \pi \left( \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon_0 m v_\infty^2} \right)^2 \frac{\cos \frac{\theta}{2}}{\sin^3 \frac{\theta}{2}} d\theta,$$

a v zobecnění pro prostorový úhel  $d\Omega = 2\pi \sin \theta d\theta$  platí

$$d\sigma = \left( \frac{Q_1 Q_2}{8\pi\epsilon_0 m v_\infty^2} \right)^2 \frac{d\Omega}{\sin^4 \frac{\theta}{2}} d\theta.$$

Rutherford tento rozptylový vzorec experimentálně ověřil, a tak potvrdil existenci těžkého kladně nabitého jádra rozměru  $10^{-15}$  m. To ho vedlo k myšlence planetárního modelu.

Nedostatky Rutherfordova modelu:

- Nestabilní - dle klasické mechaniky pád elektronů do jádra za velmi krátké časy
- Pozorována diskrétní spektra oproti předpokládaným spojitým
- Elektrostaticky nestabilní konfigurace pro víceatomové molekuly
- Neudává pravidla velikosti atomů

## Bohr

Problém spekter: zahřátá pevná látka emituje všechny vlnové délky různých intenzit (projev kolektivního chování systému). Zahřátý zředěný plyn nebo pára emitují diskrétní vlnové délky (charakteristický projev pro jednotlivé atomy/molekuly), pozorujeme pásy složené z blízko položených spektrálních čar.

Empirický popis započal Balmer u vodíku pro viditelné spektrum

$$\frac{1}{\lambda} = R \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right),$$

kde  $n = 3, 4, 5, \dots$ . Objev dalších empirických vztahů vedl k zobecněnému Rytz-Rydbergovu kombinačnímu principu

$$\frac{1}{\lambda} = R \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) = T(n) - T(m),$$

kde  $T$  jsou termy.

Bohr aplikoval kvantová hlediska pro vysvětlení stability H atomu. Na přednášce jsme postulovali:

- Elektron se pohybuje kolem jader po kruhových drahách
- Přípustné jsou pouze stacionární orbity, na nichž elektron nevyzařuje
- Stacionární stavy vybereme kvantováním momentu hybnosti  $L_n = n\hbar$
- Přeskok elektronu mezi hladinami je spojen s vyzářením/pohlcením fotonu

Odvození z Beisera: uvažme vlnové chování elektronu (de Broglieova vlnová délka) a pohyb po kruhové orbitě

$$\lambda = \frac{h}{mv},$$
$$\frac{mv^2}{r} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r^2}.$$

Vyjádřením rychlosti z druhého vztahu a dosazením do prvního máme:

$$\lambda = \frac{h}{e} \sqrt{\frac{4\pi\epsilon_0 r}{m}}.$$

Dosazením konkrétních hodnot bychom zjistili, že vlnová délka odpovídá obvodu kruhové dráhy. Dráha tedy odpovídá elektronové vlně na sebe navazující. Chování lze popsat na analogii ke kmitající drátěné smyčce (kružnice z drátu) - její obvod je vždy celočíselným násobkem vlnové délky, jinak dochází k rušivé interferenci a kmitání ustane. V případě dokonalé pružnosti by dokonce mohla smyčka kmitat nekonečně dlouho, a to je to, co potřebujeme. Matematicky

$$n\lambda = 2\pi r_n,$$

kde  $n = 1, 2, 3$  je kvantové číslo dráhy. Úpravou

$$2\pi r_n = \frac{nh}{e} \sqrt{\frac{4\pi\epsilon_0 r_n}{m}} \Rightarrow 4\pi^2 r_n^2 = \frac{n^2 h^2}{e^2} \frac{4\pi\epsilon_0 r_n}{m} \Rightarrow r_n = \frac{n^2 h^2 \epsilon_0}{\pi m e^2},$$

což je pro  $n = 1$  velikost Bohrova poloměru  $a_B \approx 0,53 \text{ \AA}$ . Poloměry vyšších hladin jsou dány  $a_0 n^2$ .

Kvantování energie dostaneme výpočtem

$$E_n = T + V = \frac{mv^2}{2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_n} = \frac{me^2}{8\pi\epsilon_0 m r_n} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_n} = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r_n} = -\frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \frac{1}{n^2}.$$

Takto jsem spočetli energetické hladiny,  $E_1 = -1 \text{ Ry} = -13,6 \text{ eV}$  je základní stav. Minus u energií značí, že elektron nemá dostatek energie na opuštění atomu.

Přeskok z excitovaného stavu na nižší hladinu je spojen s vyzářením fotonu. Platí

$$E_i - E_j = h\nu,$$

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = \frac{E_i - E_j}{hc} = \frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^3 c} \left( \frac{1}{n_j^2} - \frac{1}{n_i^2} \right),$$

Faktor před závorkou odpovídá empiricky zjištěné Rydbergově konstantě  $R = 1,1 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$ . Souhlas s experimentem tedy potvrzuje, že vznik spektrálních čar lze vysvětlit pomocí Bohrovy teorie.

Podívejme se na limitní případy. Srovnáme přeskok o 1 hladinu s přeskokem o spoustu hladin (ve vzorci symbolizuje  $\infty$ ).

$$\left( \frac{1}{\lambda} \right)_{min} = R \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{(n+1)^2} \right),$$
$$\left( \frac{1}{\lambda} \right)_{max} = R \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{(n+\infty)^2} \right) = R \frac{1}{n^2}.$$

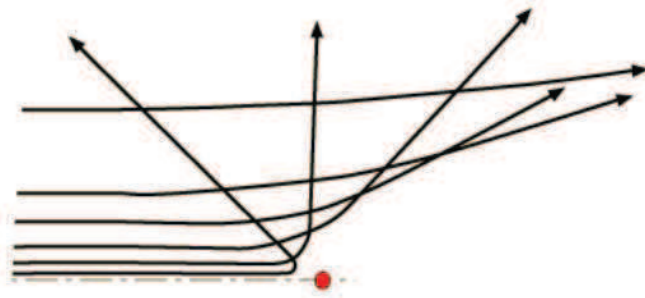
Poslední výraz jde pro velká  $n$  k nule, což vysvětluje zhušťování spektrálních čar (dobře pozorovatelné pro vodík jsou jenom 4).

Nedostatky Bohrova modelu:

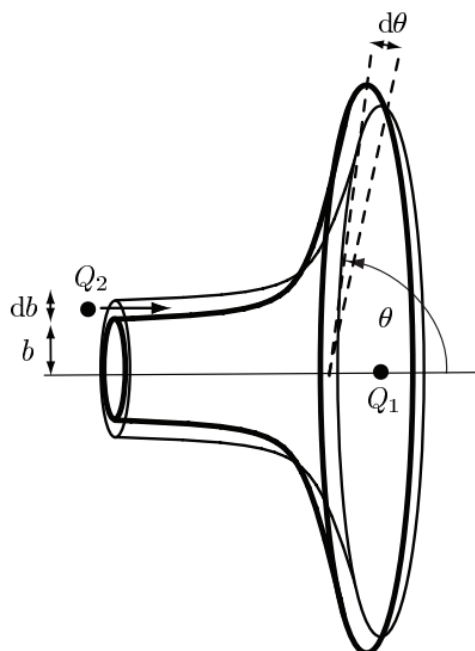
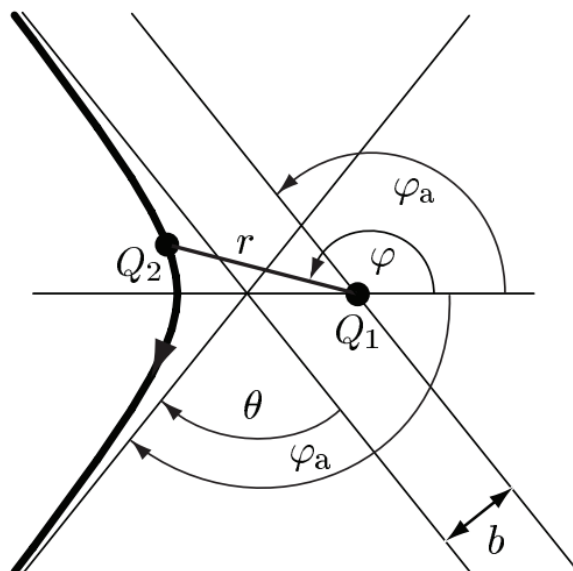
- Nevysvětluje pravděpodobnost přeskoků, tj. neříká nic o intenzitě spektrálních čar
- Elektron je chápán jako lokalizovaná kulička s hybností - rozpor s relacemi neurčitosti
- Nelze zobecnit pro víceelektronové atomy



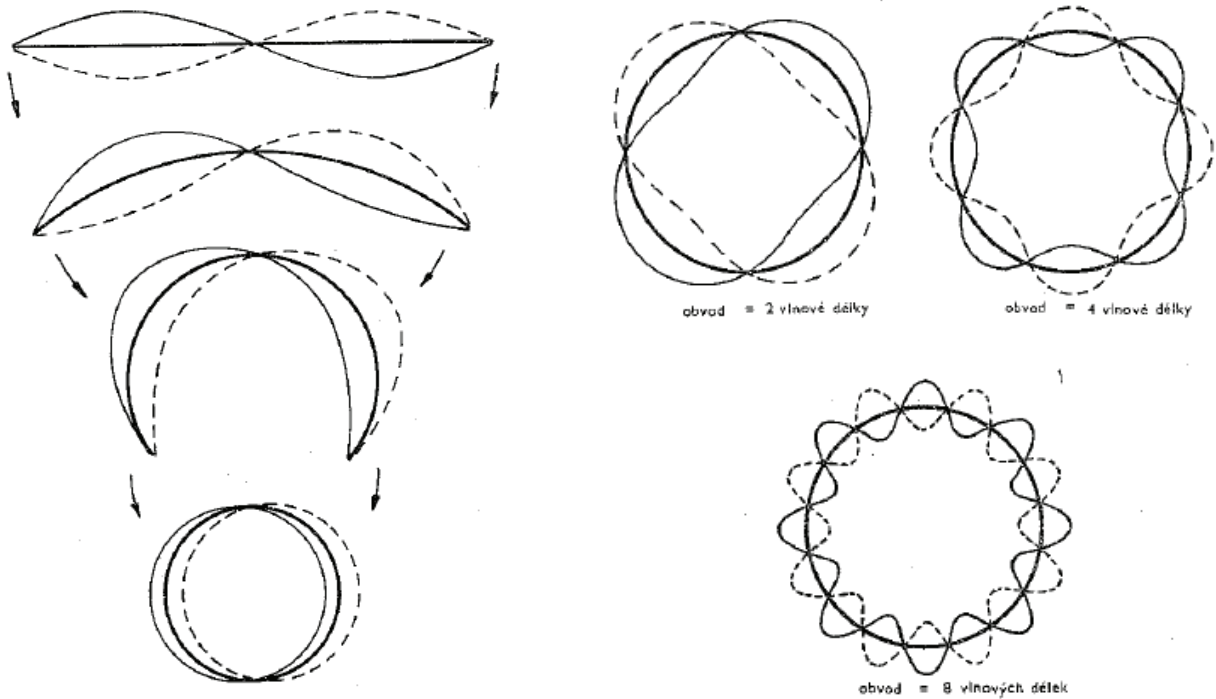
Obrázek 1: Rutherfordův rozptyl



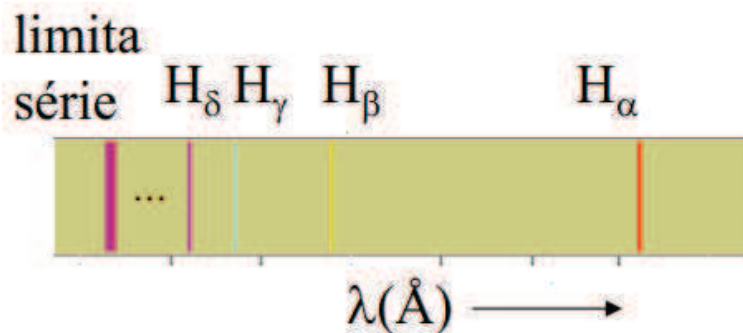
Obrázek 2: Geometrie k odvození rozptylového vzorce



Obrázek 3: Vlevo – dráha elektronu ve vodíkovém atomu odpovídá úplné de Broglieho vlně, která navazuje sama na sebe; vpravo – analogie s kmity drátěné smyčky



Obrázek 4: Spektrální čáry vodíku



## 24 Kvantová teorie pro vodík (pouze výsledky), kvantová čísla pro vodík, degenerace hladin, jednelektronové ionty, výběrová pravidla.

Na počátku 20. století byla vytvořena teorie „planetárního“ modelu atomu, který vycházel z předpokladu, že celý kladný náboj je soustředěn v bodovém jádru atomu (jak bylo zjištěno Rutherfordem). Tento model však nedokázal objasnit stabilitu atomů. Podle klasické fyziky musejí elektrony obíhající jádro kvůli svému nenulovému zrychlení vyzařovat elektromagnetické záření a ztrácet energii – během krátké doby (řádově ps) by mělo dojít k vyzáření energie elektronu a kolapsu celého atomu. Určitou formu vysvětlení podal v roce 1913 Niels Bohr svým modelem atomu vodíku.

Bohrův model atomu je založený na čtyř postulátech:

1. Elektrony krouží kolem jader po kruhových drahách
2. Přípustné jsou jen vybrané stacionární orbity – na nich elektron obíhá a nezáří
3. Stacionární orbity vybereme kvantováním momentu hybnosti:  $L_n = n\hbar$
4. Elektrony mohou přeskakovat mezi jednotlivými orbity, přeskoky jsou spojeny s vyzářením nebo pohlcením fotonu

Nyní budeme hledat v jaké vzdálenosti se nacházejí stacionární orbity pro vodíkový atom (1 elektron, 1 proton):

$$L_n = n\hbar = mv_n r_n$$

$$m \frac{v_n^2}{r_n} = \frac{Ze^2}{r_n^2} \quad (\text{H: } Z = 1)$$

$$L_n^2 = e^2 m r_n$$

$$n^2 \hbar^2 = e^2 m r_n \Rightarrow r_n = n^2 a_0$$

kde  $a_0 = \frac{\hbar^2}{m_e e^2}$ , je tzv. Bohrův poloměr (přibližně 0.53Å).

Pro energii platí:

$$E_n = \frac{1}{2} m v_n^2 - \frac{e^2}{r_n} = -\frac{e^2}{2r_n} = -\frac{e^4 m_e}{2\hbar^2} \cdot \frac{1}{n^2} = -Ry \frac{1}{n^2},$$

kde  $Ry = \frac{e^4 m_e}{2\hbar^2}$  je tzv. Rydberg (přibližně 13.6eV)

Rychlost elektronu potom dostaneme jako:

$$v_n = \frac{p_n}{m_e} = \frac{n\hbar}{m_e r_n} = \frac{e^2}{\hbar} \cdot \frac{1}{n} = \frac{e^2}{c\hbar} \cdot \frac{c}{n} = \alpha \frac{c}{n},$$

kde  $\alpha = \frac{e^2}{\hbar c}$  je tzv. konstanta jemné struktury (přibližně 1/137). Pro vodík je  $v_0 \ll c$ .

Pro přeskoky mezi stacionárními orbity platí:

$$\omega_{mn} = \frac{|E_m - E_n|}{\hbar},$$

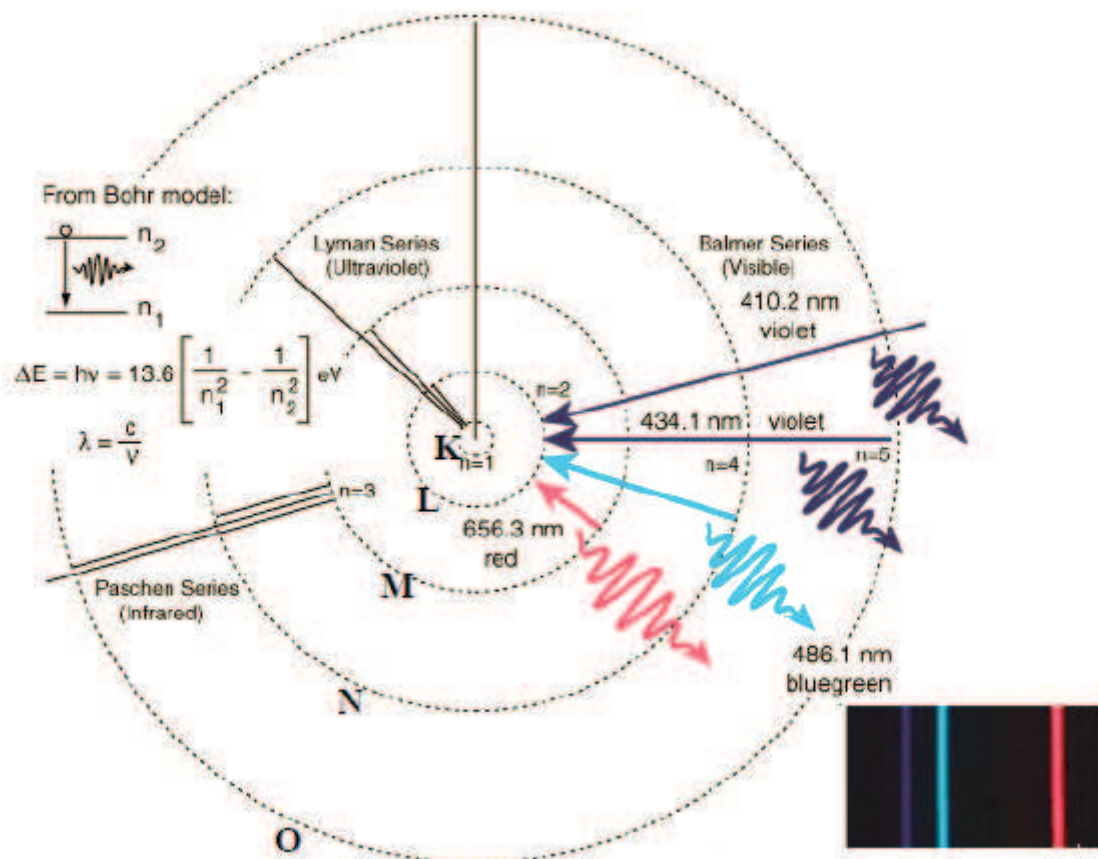
kde  $\omega_{mn}$  je frekvence vyzařeného či absorbovaného elmag záření.

Odtud můžeme odvodit vztah pro spektrální série čar atomu vodíku:

$$f_{mn} = cR \left( \frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right),$$

kde  $R$  je Rydbergova konstanta.

Bohrův model tak vysvětluje čárový charakter vodíkového spektra (Lymanovu sérii, Balmerovu sérii, Paschenovu atd.)



Bohrův model představoval jakési kvaziklasické přiblížení – most mezi klasickou a kvantovou fyzikou. Díky Bohrovi byla Planckova konstanta přenesena i na hmotné soustavy (do té doby sloužila pouze pro popis fotonů) a inspirovala Heisenberga pro vybudování kvantové teorie. Nedostatkem Bohrovy teorie je, že neudává pravděpodobnosti přechodů – proč je nějaká spektrální čára silnější než jiná. Dále není v souladu s relacemi neurčitosti – elektron je považován za malou planetu s danou polohou a hybností. A zřejmě hlavním nedostatkem Bohrova modelu je, že se nepodařilo zobecnění na víceelektronové atomy (problém e-e interakce).

Pro dokonalejší popis atomů byla proto vybudována plnohodnotná kvantová teorie.

Schrödingerova rovnice pro atom vodíku:

$$\Delta\psi + \frac{2m}{\hbar^2}(E - V)\psi = 0 \quad ,$$

kde potenciální energie je  $V = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$  .

Jedná se o centrálně symetrický problém  $(r, \theta, \varphi)$ . Jeho řešením je vlnová funkce

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad ,$$

kde  $R_{nl}(r), Y_{lm}(\theta, \varphi)$  jsou radiální část a kulová část vlnové funkce.

Indexy  $n, l, m$  jsou po řadě hlavní kvantové číslo, (vedlejší) orbitální kvantové číslo a magnetické kvantové číslo. Jejich dovolené hodnoty jsou:

$$n = 1, 2, 3 \dots$$

$$l = 0, 1, 2, \dots, (n-1) \quad (\text{v písmenech: s, p, d, f, g, h, i ...})$$

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$$

Hlavní kvantové číslo můžeme interpretovat v prostřednictvím klasického planetárního modelu atomu – planety mohou nabývat jakékoliv, ale vždy záporné hodnoty energie. Naproti tomu možné záporné energie elektronu jsou vždy kvantovány hlavním kvantovým číslem:

$$E_n = -\frac{e^4 m_e}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} \cdot \frac{1}{n^2} \quad .$$

Orbitální kvantové číslo můžeme interpretovat tak, že kvantuje hodnoty momentu hybnosti  $L$  elektronu (určuje tedy jeho *velikost*):

$$L = \sqrt{l(l+1)} \hbar$$

Magnetické kvantové číslo určuje naproti tomu *směr* momentu hybnosti. Určuje orientaci vektoru orbitálního momentu hybnosti elektronu ve vnějším magnetickém poli.

Energetické hladiny, které mohou být spojeny s více než jedním kvantovým stavem, nazýváme degenerovanými hladinami (tzn. že např. energetická hladina je třikrát degenerovaná, pokud existují tři různé vlnové funkce, které popisují stav s touž energií). Degenerace je velmi zajímavá u atomů vodíkového typu. Kvantová čísla vystupující ve vlnových funkcích jsou parametry vlnové funkce. Pokud se vlnové funkce liší alespoň v jednom kvantovém čísle, jedná se o jiný stav. Energie závisí pouze na kvantovém čísle  $n$ . Pro každé  $n$  může kvantové číslo  $l$  nabývat  $n$  různých hodnot. Pro každé kvantové číslo  $l$  existuje opět  $(2l+1)$  různých čísel  $m$ . Celkový počet různých stavů pro dané  $n$  je tedy:

$$D_n = \sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = 1+3+\dots+2(n-1)+1$$

Tento vztah je aritmetická posloupnost o  $n$  členech. Její součet (první + poslední člen děleno 2 to vše krát  $n$ ), a tedy degenerace  $n$ -té hladiny je dána vztahem:

$$D_n = n^2$$

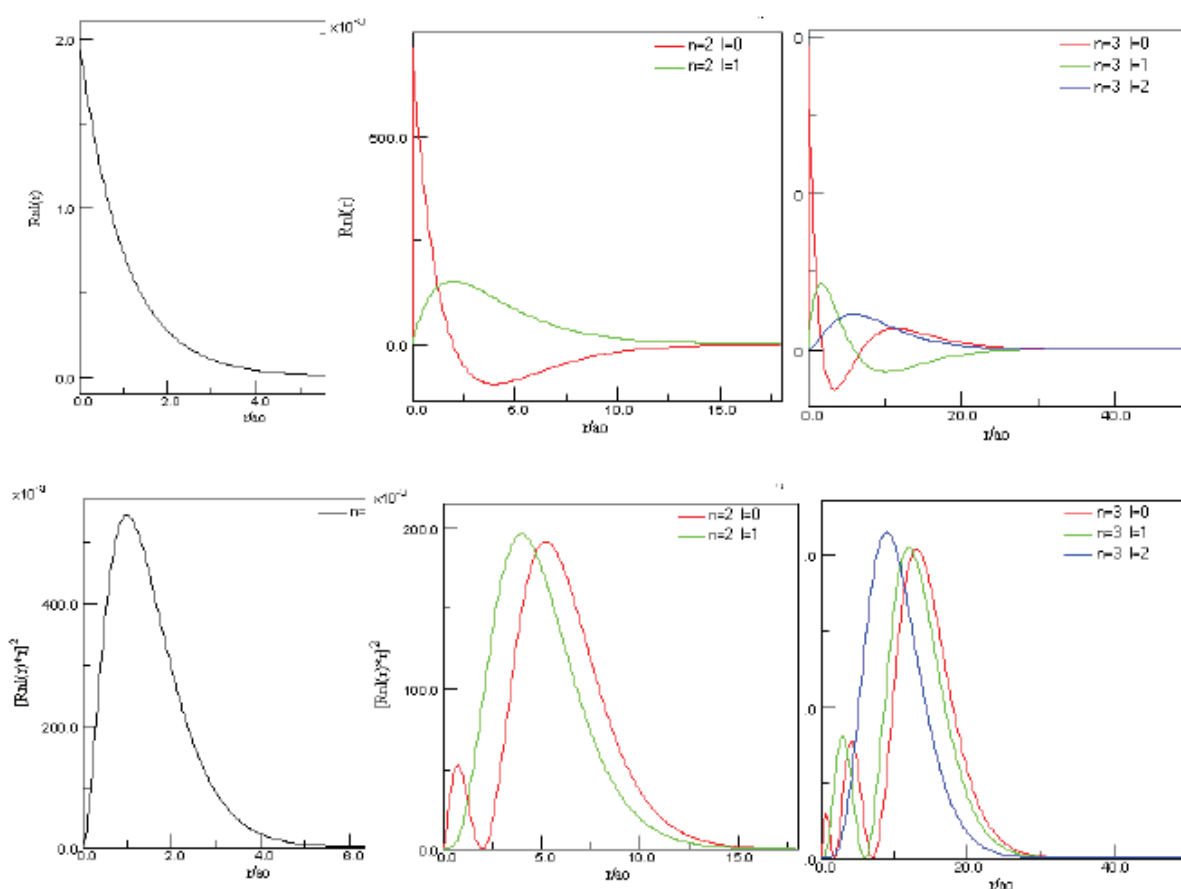
Nejnižší hladina tedy není degenerována (neuvažujeme-li spin). Pro  $n=2$  nastávají 4 možnosti – druhá energetická hladina je čtyřnásobně degenerovaná.

Nyní se zabýváme pravděpodobností výskytu elektronu v kulové slupce poloměru  $r$  a tloušťce  $dr$ . Tuto pravděpodobnost popíšeme vztahem:

$$dP(r, r+dr) = |R|^2 r^2 dr$$

Veličinu stojící ve vztahu před elementem  $dr$  nazveme *radiální hustotu pravděpodobnosti*. Je daná podílem pravděpodobnosti výskytu elektronu v popsané kulové slupce o poloměru  $r$  a tloušťky  $dr$  této slupky.

Průběhy radiální hustoty pravděpodobnosti zachycují přiložené obrázky.



K přechodu atomu z vyšší energetické hladiny na nižší energetickou hladinu dochází s určitou pravděpodobností. Tato pravděpodobnost přechodu je nenulová jen pro zcela určité hodnoty kvantových čísel  $n$  a  $m$ , kterými je daný kvantový stav atomu popsán. Dovolené rozdíly pro čísla  $n$  a  $m$  plynou z tzv. *výběrových pravidel*.

Vzhledem k tomu, že studium této problematiky je velice náročné, je nutné vytvářet modely a různá přiblížení, za pomoci nichž se zkoumané situace zjednoduší, ale přitom zůstane zachována fyzikální podstata problému. V této souvislosti je možné použít dipólové přiblížení a to v případě, že rozměry atomu jsou zanedbatelné vůči vlnové délce elektromagnetického záření, což je dobře splněno v optickém oboru spektra elektromagnetického záření. V tomto případě lze tedy na atom nahlížet jako na elektrický dipól.

V dipólovém přiblížení tedy platí tato výběrová pravidla pro jednoelektronové atomy (tj. atomy, u nichž je stav atomu popsán stavem jednoho elektronu):

1.  $\Delta n$  libovolné;
2.  $\Delta l = \pm 1$  ;
3.  $\Delta m = 0, \pm 1$ .

Tím, že byla uvedená výběrová pravidla zavedena pouze na základě dipólového přiblížení, které je pouze první aproximací (prvním přiblížením) pro popis elektromagnetického záření atomů, dochází u složitějších atomů, u přechodů více než jednoho elektronu, ... k jejich porušování a výjimkám z nich. Přechodům, které probíhají podle pravidel vyplývajících z dipólového přiblížení, se říká *dovolené přechody*. Přechody probíhající podle jiných pravidel (složitější modely, další přiblížení, ...) se nazývají *zakázané přechody*. Zakázané přechody jsou také ve většině případů méně pravděpodobné, tzn. že příslušné spektrální čáry mají podstatně menší intenzitu než čáry z dovolených přechodů. Intenzity čar jsou totiž přímo úměrné pravděpodobnosti přechodu.

Pro popis *vodíku podobných atomů* (jednoelektronové ionty) využíváme teorii, která byla vybudována pro atom vodíku.

Zavádíme efektivní hmotnost vztahem:

$$m = \frac{m_e M}{m_e + M}$$



Odvození probíhá stejně s tím rozdílem, že protonové číslo  $Z$  (vystupující v potenciální energii) je nyní různé od jedničky. To se projeví i ve výsledných vztazích. Např.

$$E_n = \frac{Ry^*}{n^2}, \text{ kde } Ry^* = \frac{M}{m_e + M} Ry Z^2$$

$$r_n = n^2 a^*, \text{ kde } a^* = \frac{m_e + M}{M} a_0 \frac{1}{Z^2}$$

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{M}{m_e + M} RZ^2 \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)$$

## Otázka č. 25

**Víceelektronové atomy, Hartreeho a Hartree-Fockovy rovnice, Pauliho princip, zaplňování kvantových stavů, ionizační energie.**

U víceelektronových atomů je nutno uvažovat vliv obsazení jednotlivých energetických hladin. Je nutno započíst spin (viz otázka 26), což zvýší degeneraci stavů na  $2n^2 = \sum_0^{n-1} 2(2l+1)$ . Z pozorování spekter byl určen Pauliho princip: žádný lčasticový stav nemůže být obsazen víc než 1 elektronem (v 1 atomu nemohou mít 2 elektrony všechna kvantová čísla stejná).

Měli bychom řešit Schrödingerovu rovnici s hamiltoniánem pro  $N$  elektronů, což je hnus.

$$H^e = \sum_{i=1}^N -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta + \sum_{i=1}^N -\frac{Ze'^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e'^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}.$$

Provedeme 1-elektronovou aproximaci (Born-Oppenheimer): elektron se pohybuje pod vlivem ostatních v jejich středním poli (neuvažuje se tedy vzájemné působení jednoho elektronu na druhý). To umožní v Hamiltoniánu vytvořit jednoelektronovou část (první 2 členy v následujícím) a víceelektronovou část (třetí člen). Tedy

$$H^{1e} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta - \frac{Ze'^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}|} + U^{el},$$

kde

$$e' = \frac{e}{4\pi\epsilon_0},$$

$$U^{el}(\vec{r}) = -e \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}',$$

přičemž nábojová hustota je dána

$$\rho(\vec{r}) = -e \sum_i |\psi_i(\vec{r})|^2.$$

V nábojové hustotě vystupují ovšem vlnové funkce ostatních elektronů v atomu, které obecně neznáme.

Dosazením za  $U^{el}$  do  $H^{1e}$  a vytvořením rovnice  $H^{1e}\psi_j = E_j\psi_j$  dostaneme Hartreeho rovnici.

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta \psi_i(\vec{r}) - \frac{Ze'^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}|} \psi_i(\vec{r}) + \left[ \sum_j \int \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} |\psi_j(\vec{r}')|^2 d\vec{r}' \right] \psi_i(\vec{r}) = E_i \psi_i(\vec{r}).$$

Ta se řeší následujícím algoritmem zvaným selfkonzistentní řešení:

1. Odhadneme  $\rho$
2. Spočteme  $U^{el}$
3. Vyřešíme Hartreeho rovnici, dostaneme nové  $\rho'$
4. Srovnám  $\rho'$  s  $\rho$  z bodu 1 a pokud se liší, jdu s novým  $\rho'$  do bodu 2. Pokud se neliší, jsem hotov.

Problémem Hartreeho rovnice je, že nesplňuje podmínku antisymetrie vlnové funkce. Antisymetrickou vlnovou funkci soustavy  $N$  nerozlišitelných fermionů vyjadřujeme jako antisymetrizovaný součin vlnových funkcí jednočásticových, tedy

$$\psi(\vec{r}_1\sigma_1, \dots, \vec{r}_N\sigma_N) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_P \text{sgn}(P) [\psi(\vec{r}_{P(1)}\sigma_{P(1)}) \dots \psi_N(\vec{r}_{P(N)}\sigma_{P(N)})].$$



kde suma na pravé straně probíhá všechny možné permutace  $N$ -prvkové množiny indexů,  $\sigma$  je magnetické spinové číslo a  $\text{sgn}(P)$  označuje znaménko konkrétní permutace  $P$ . Hned vidíme definici determinantu, který se nazývá Slaterův.

$$\psi(\vec{r}_1\sigma_1, \dots, \vec{r}_N\sigma_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1\sigma_1) & \cdots & \psi_1(\vec{r}_N\sigma_N) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_N(\vec{r}_1\sigma_1) & \cdots & \psi_N(\vec{r}_N\sigma_N) \end{vmatrix}.$$

Z tohoto zápisu ihned plyne Pauliho princip. Pokud by měly 2 elektrony stejný lčásticový stav, byly by popsány stejnou vlnovou funkcí. Pak by ale byly v determinantu 2 stejné řádky a z algebry plyne jeho nulovost. Celková nulová vlnová funkce odpovídá fyzikálně nerealizovatelnému stavu (viz postuláty kvantové mechaniky).

Hartree-Fockova aproximace předpokládá vlnovou funkci základního stavu systému navzájem interagujících fermionů ve tvaru Slaterova determinantu. Obecně pak hledáme takové jednočásticové vlnové funkce, aby Slaterův determinant aproximoval co nejlépe Schrödingerovu rovnici. K tomu se užívá variační metoda minimalizace funkcionálu

$$E(\psi) = \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}.$$

Pro náš případ víceelektronového atomu stačí řešit Hartree-Fockovu rovnici, která má oproti Hartreeho výměnný člen - je zodpovědný za čistě kvantové výměnné efekty a nemá klasický protějšek. (Pozn. Rovnici zde neuvádím, je fakt brutální, tak snad bude v papírech u zkoušky).

Elektron daného kvantového stavu se nachází v prostoru s možností výskytu popsanou funkcí zvanou atomový orbital. Hlavní kvantové číslo  $n = 1, 2, 3, \dots$  určuje energetickou hladinu a tedy hlavně velikost orbitalu - s rostoucí energií roste oblast výskytu. Vedlejší kvantové číslo  $l = 0, 1, \dots, n-1$  a magnetické kvantové číslo  $m = -l, \dots, 0, \dots, +l$  udávají především tvar a degeneraci orbitalu. Řadě vedlejších kvantových čísel odpovídá značení orbitalů  $s, p, d, f, g, h, \dots$  a dále dle abecedy. Číslo  $l$  odpovídá momentu hybnosti. Degenerace pro dané  $l$  je dána počtem  $m$ . Například  $p$  orbital je třikrát degenerovaný - při stejné energii existují 3 různé prostorové orientace.

Zaplňenost elektrony se udává dle vzorce

$$nl^x,$$

kde  $x$  je počet elektronů. Na jedno  $m$  připadají 2 elektrony s opačným spinem (díky Pauliho principu).

Zaplňování se řídí výstavbovým principem, který plyne z Pauliho principu, z principu minimalizace energie elektronového obalu a z Hundova pravidla (viz otázka 27).

- Nejprve se zaplňují orbitály s nižší energií
- Souhlasná orientace spinů má trochu nižší energii než opačná orientace - proto se nejdříve orbitály se stejným  $n$  a  $l$  zaplní nespárovanými elektrony se stejným spinem
- Přednostně se zaplní orbital s menším součtem  $n+l$
- Pro stejné součty  $n+l$  se nejdříve zaplní orbital s nižším  $n$
- VÝJIMKA! Energie  $d$  orbitalu, který je zcela nebo z poloviny zaplněný, je nižší než energie nejbližšího  $s$  orbitalu - proto má třeba chrom konfiguraci  $3d^5 4s^1$  místo  $3d^4 4s^2$ .

Zaplňování tedy probíhá v pořadí:  $1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s, 4f, 5d, 6p, 7s, 5f, 6d$  atd..

Na velikost ionizační energie mají vliv hlavně: náboj jádra, vzdálenost elektron-jádro, zaplnění nižších hladin (elektrony na nižších hladinách fungují jako odstínění náboje jádra).

Příklad (hodně přibližný): zkoumejme přitahování v  $2p$  orbitalu. Je-li na  $2p$  jeden elektron, je náboj jádra  $+5e$ , ale orbitály  $1s$  a  $2s$  obsahují dohromady náboj  $-4e$ . Elektron v  $p$  orbitalu je tedy efektivně přitahován nábojem  $+1e$ . Je-li na  $2p$  šest elektronů, je náboj jádra  $+10e$ ,  $s$  orbitály jsou stejné, efektivní přitahování je způsobeno nábojem  $+6e$ . Proto má atom v této konfiguraci menší atomový poloměr než v konfiguraci  $2p^1$ .

## Otázka č. 26

### Spin elektronu, orbitální a spinový magnetický moment, Stern-Gerlachův pokus

#### Orbitální magnetický moment

Kvantové číslo  $l$  udává velikost momentu hybnosti elektronu. Elektron obíhající kolem jádra vytváří proudovou smyčku, jejíž magnetické pole odpovídá poli dipólu. Magnetický moment obíhajícího elektronu závisí na jeho momentu hybnosti - orientace a velikost momentu hybnosti určují velikost magnetického příspěvku k celkové energii atomu. Pro magnetický moment  $\mu$  proudové smyčky platí

$$\mu = IS,$$

kde  $I$  je proud tekoucí smyčkou a  $S$  je plocha, kterou smyčka vymezuje. Pokud elektron obíhá s frekvencí  $\nu$ , je proud  $I = -e\nu$ . Pro kruhovou orbitu poloměru  $r$  dostaneme

$$\mu = -e\nu\pi r^2.$$

Srovnáme tento vztah s momentem hybnosti pro elektron hmotnosti  $m_e$

$$L = m_e\nu r = m_e(2\pi\nu r)r = 2m_e\nu\pi r^2.$$

Vidíme, že

$$\vec{\mu} = -\left(\frac{e}{2m_e}\right)\vec{L} = \gamma\vec{L}.$$

Veličina  $\gamma$  se nazývá gyromagnetický poměr. Opačné znaménko ukazuje na antiparalelnost magnetického a impulsového momentu.

Víme, že velikost momentu hybnosti je kvantována jako  $L = \hbar\sqrt{l(l+1)}$ . V případě momentu hybnosti mluvíme o takzvaném prostorovém kvantování, neboť i jeho směr je kvantován, a to přes magnetické číslo  $m$ , které udává složku momentu hybnosti ve směru pole. Je-li směr pole BÚNO ve směru osy  $z$ , platí

$$L_z = \hbar m.$$

Z toho plyne možných  $2l+1$  orientací vektoru momentu hybnosti v magnetickém poli. To, že je kvantována pouze jedna složka momentu hybnosti  $L_z$ , souvisí s principem neurčitosti. Vektor  $\vec{L}$  nemůže mít určitý směr v prostoru, sleduje povrch kužele s pevně danou projekcí  $L_z$ .

#### Kvantový pohled

Tohle na přednášce nezaznělo, takže je to asi navíc, ale dá se s tím machrovat. To, že vztahy ohledně orbitálního magnetického momentu odvozujeme klasickým způsobem, si můžeme dovolit proto, protože kvantovka dává stejný výsledek. Odvození se provede tak, že vezmeme proudovou smyčku s momentem

$$d\mu = jd\sigma S,$$

kde  $d\sigma$  je průřez smyčkou,  $S$  je opět plocha ohraničená smyčkou a  $j$  je proudová hustota daná kvantovou hustotou toku pravděpodobnosti

$$j = \frac{ie\hbar}{2m_{red}}(\psi^*\nabla\psi - \psi\nabla\psi^*).$$

Veličina  $m_{red}$  značí redukovanou hmotnost atomu. Vlnová fce  $\psi$  je samozřejmě (počítáme pro jednoduchost pro vodík) dána součinem radiální a kulové funkce. Když se  $j$  převede do sférických souřadnic (převedením gradientu), zjistíme, že jediná nenulová složka je ta ve směru  $e_\varphi$  (díky vlastnostem Laguerových a Legendrových polynomů). Vyjádříme  $S = \pi r^2 \sin^2 \vartheta$ ,  $d\sigma = r dr d\theta$ , dosadíme do vztahu pro  $d\mu$  a  $\mu$  pak získáme integraci přes celý prostor. Celý výpočet je na straně 69 ve SBÍRCE PROBLÉMU Z KVANTOVÉ MECHANIKY od Klímy.

## Spinový magnetický moment

K popsání spinu vedly dva do té doby nevysvětlitelné problémy. 1) Většina spektrálních čar má jemnou strukturu - skládají se ze dvou čar položených těsně vedle sebe. 2) Zeemanův anomální efekt (viz otázka 28).

Goudsmit a Uhlenbeck podali vysvětlení tak, že elektron má vnitřní moment hybnosti (nezávislý na orbitálním) a s ním spojený magnetický moment. Představovali si to jako kuličku rotující kolem osy. To je totálně nekvantové, nicméně Dirac ověřil, že to odhadli správně.

Většinu vztahů můžeme odvodit na základě analogie s orbitálním magnetickým momentem. Spinový moment hybnosti  $S$  je popsán kvantovým číslem  $s = 1/2$  vztahem

$$S = \hbar\sqrt{s(s+1)} = \hbar\frac{1}{2}\sqrt{3}.$$

Prostorové kvantování je popsáno magnetickým spinovým číslem  $m_s$ , které nabývá  $2s + 1 = 2$  hodnot. Jsou tedy možné dvě orientace spinu. Složka momentu hybnosti podél magnetického pole ve směru osy  $z$  je určena

$$S_z = m_s\hbar = \pm\frac{1}{2}\hbar.$$

Gyromagnetický poměr charakterizující spin je skoro přesně dvakrát větší nežli gyromagnetický poměr orbitálního pohybu, proto

$$\vec{\mu}_s = \frac{e}{m_e}\vec{S} \Rightarrow \mu_{sz} = \pm\frac{e\hbar}{2m_e} = \pm\mu_B,$$

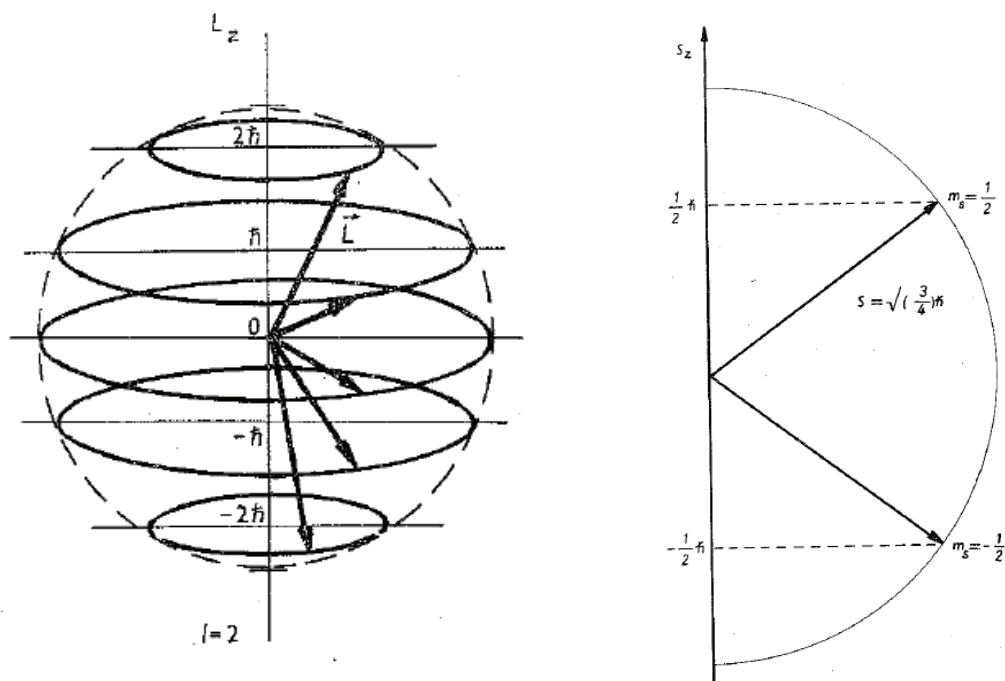
vidíme tedy, že podél osy  $z$  nabývá spinový magnetický moment velikosti Bohrova magnetonu.

## Stern-Gerlachův experiment

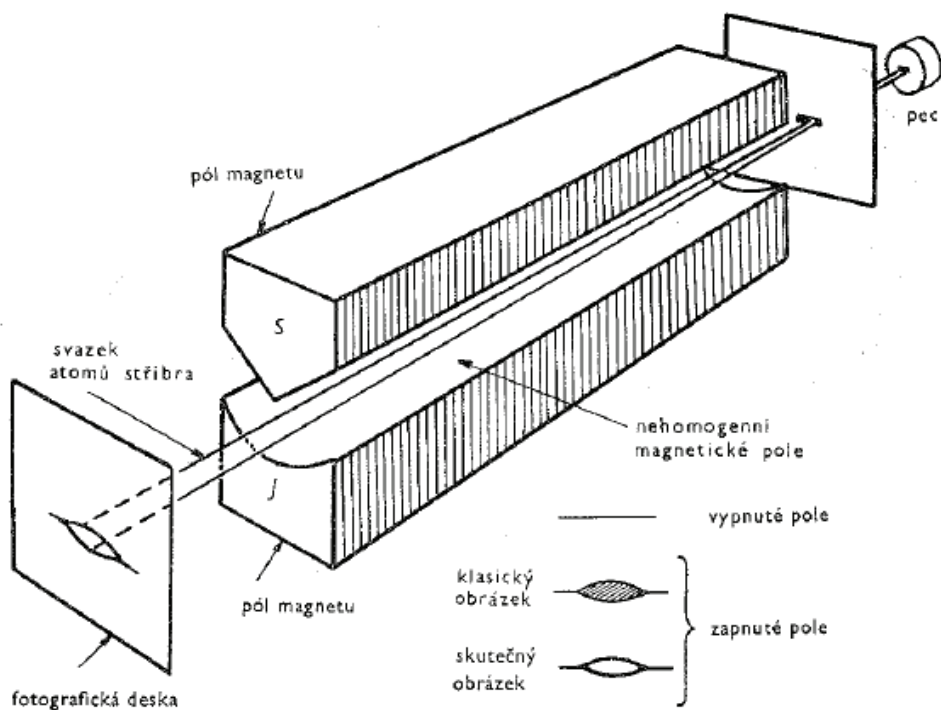
Z pece je generován svazek neutrálních atomů stříbra. Svazek prochází kolimační štěrbinou do nehomogenního magnetického pole a průřez svazku je zaznamenán pomocí fotografické desky. Jelikož v nehomogenním poli je síla na dipól závislá na orientaci dipólu a klasický pohled předpokládá rovnoměrné zastoupení všech možných orientací dipólu, čekalo se, že na stínítku bude jedna široká stopa. Místo toho bylo pozorováno rozdělení svazku na dva a byly pozorovány dvě diskrétní stopy.

Vysvětlení bylo nejprve podáno na základě kvantování orbitálního momentu, což byla ovšem chybná interpretace. Stříbro má totiž konfiguraci  $...4d^{10}5s^1$ , pro valenční vrstvu je tedy  $l = 0$  a též  $m_l = 0$ . Vysvětlení je tedy jedině možné existencí spinu.

Obrázek 1: Vlevo – orbitální moment hybnosti opisuje kužel s pevným průmětem do osy z;  
vpravo – dvě možné orientace spinového momentu hybnosti



Obrázek 2: Stern-Gerlachův experiment



## Otázka č. 27

### Skládání orbitálního a spinového momentu

Každý elektron v atomu má jistý orbitální moment hybnosti  $\vec{L}$  a spinový moment hybnosti  $\vec{S}$ , které oba přispívají k celkovému momentu  $\vec{J}$  atomu. Celkový moment hybnosti  $\vec{J}$  je kvantovaný, jeho velikost je

$$J = \sqrt{J(J+1)}\hbar \quad (1)$$

a složka  $J_z$  ve směru  $z$  je

$$J_z = M_J\hbar, \quad (2)$$

kde  $J$  a  $M_J$  jsou kvantová čísla udávající  $J$  a  $J_z$ . Vyšetření vlastnosti vektoru  $J$  učiníme pomocí semiklasického vektorového modelu atomu.

Uvažujme nejdříve atom, jehož celkový moment hybnosti pochází od jednoho elektronu (atomy prvků z první grupy periodické tabulky – vodík, lithium, sodík atd., jelikož mají vně uzavřených vnitřních slupek jediný elektron a vylučovací princip zajišťuje, že celkový moment hybnosti a magnetický moment uzavřené slupky je roven nule).

Velikost  $L$  orbitálního momentu hybnosti  $\vec{L}$  elektronu je dána jeho orbitálním kvantovým číslem  $l$  podle

$$L = \sqrt{l(l+1)}\hbar, \quad (3)$$

zatímco  $z$ -ovou složku  $L_z$  vektoru  $\vec{L}$  udává magnetické kvantové číslo  $m_l$  vztahem

$$L_z = m_l\hbar. \quad (4)$$

Podobně jako v předchozím případě, také velikost  $S$  spinového momentu hybnosti  $\vec{S}$  je určena kvantovým číslem  $s$ ,

$$S = \sqrt{s(s+1)}\hbar, \quad (5)$$

a  $z$ -ová složka  $S_z$  vektoru  $\vec{S}$  je dána magnetickým spinovým kvantovým číslem  $m_s$  vztahem

$$S_z = m_s\hbar. \quad (6)$$

Celkový moment hybnosti  $\vec{J}$  je pak dán vektorovým součtem

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}. \quad (7)$$

V případě jediného elektronu se kvantová čísla popisující  $J$  a  $J_z$  označují jako  $j$  a  $m_j$ , takže

$$J = \sqrt{j(j+1)}\hbar, \quad J_z = m_j\hbar. \quad (8-9)$$

Jelikož  $J_z$ ,  $L_z$  a  $S_z$  jsou skalární veličiny, platí

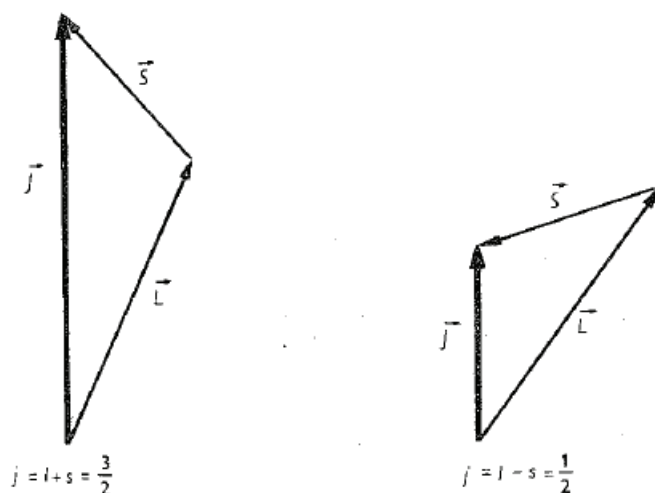
$$J_z = L_z \pm S_z, \quad m_j = m_l \pm m_s. \quad (10-11)$$

Kvantové číslo  $m_l$  nabývá hodnot od  $-l$  přes 0 až do  $+l$ , zatímco  $m_s$  nabývá hodnot  $\pm s$ . Hodnoty  $l$  jsou celočíselné a v případě elektronu je  $s = 1/2$ , takže  $m_j$  nabývá celočíselných hodnot od  $-j$  přes 0 do  $+j$  vždy po celočíselných intervalech. Proto platí

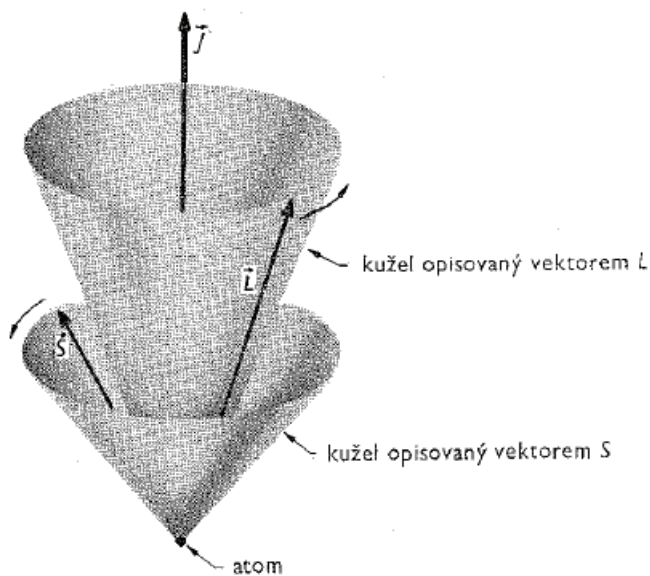
$$j = l \pm s. \quad (12)$$

Ze vztahu (12) pak vyplývá, že také kvantové číslo  $j$  nabývá poločíselných hodnot.

Vzhledem k současnému kvantování  $\vec{J}$ ,  $\vec{L}$  a  $\vec{S}$  mohou mít tyto vektory jen zcela určité vzájemné orientace. V případě jednoelektronového atomu jsou možné jen dvě vzájemné orientace, jedna odpovídá  $j = l + s$ , takže je  $J > L$ , druhá odpovídá  $j = l - s$ , takže je  $J < L$ . Vektory orbitálního a spinového momentu hybnosti zřejmě nemohou být nikdy přesně rovnoběžné či antiparalelní navzájem nebo s vektorem celkového momentu hybnosti.



Dva způsoby, jimiž lze sečíst  $L$  a  $S$  na  $J$  při  $l = 1, s = \frac{1}{2}$ .



Vektory orbitálního a spinového momentu hybnosti  $L$ , resp.  $S$  vykonávají podle vektorového modelu atomu precesi kolem  $J$ .

Podobně jako výše uvedené veličiny se mohou skládat také orbitální magnetický moment  $\vec{\mu}_l$  a spinový magnetický moment  $\vec{\mu}_s$ , pro které platí

$$\vec{\mu}_l = -\frac{e}{2m_e} \vec{L}, \quad \vec{\mu}_s = -\frac{e}{m_e} \vec{S}. \quad (13-14)$$

Jejich součet pak dává

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_l + \vec{\mu}_s = -\frac{\mu_B}{\hbar} (\vec{L} + 2\vec{S}), \quad (15)$$

kde jsme zavedli tzv. Bohrov magneton jako

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}. \quad (16)$$

Jeho hodnota je  $\mu_B \approx 5,79 \cdot 10^{-5} eV \cdot T^{-1}$ .

### \*Úvod k vazbám v atomu

Hamiltonián, popisující interakce probíhající v atomu s  $N$  elektrony, nabývá tvaru

$$H = \sum_{i=1}^N -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta + \sum_{i=1}^N -\frac{Ze^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}, \quad (17)$$

který jsme v tzv. jednoelektronové aproximaci (říkající, že elektron se pohybuje pod vlivem ostatních elektronů ve středním poli, které je důsledkem působení ostatních elektronů) uváděli zjednodušeně jako

$$H_0 = \sum_{i=1}^N \left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta - \frac{Ze^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}|} + U^{el} \right). \quad (18)$$

Vztah (17) tak můžeme pomocí (18) a ostatních, dosud neuvažovaných příspěvků a korekcí, zapsat jako

$$H = \underbrace{H_0}_{\text{elektronová konfigurace}} + \underbrace{H_{kor}}_{\text{korekce k hamiltoniánu}} + \underbrace{H_{SO}}_{\text{spin-orbitální interakce}}, \quad (19)$$

kde platí

$$H_0 = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \left( \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - U^{el} \right), \quad H_{SO} = \lambda \vec{L} \cdot \vec{S}. \quad (20-21)$$

### Metoda slabé vazby (Russel-Saundersova vazba, LS-vazba)

Metoda slabé vazby vychází při popisu víceelektronového atomu ( $\sim Z < 30$ ) z předpokladu, že interakce mezi spinem a orbitálním momentem hybnosti (spin-orbitální interakce) pro jednotlivý elektron je mnohem menší než zbytková interakce mezi elektrony navzájem, tedy že platí.

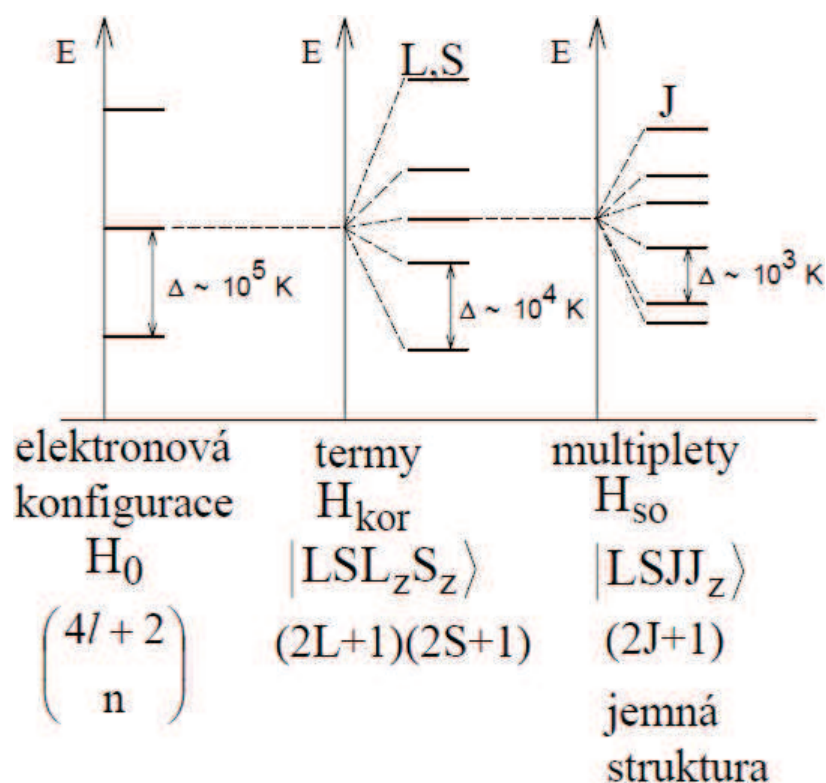
$$H_{kor} \gg H_{SO}. \quad (22)$$

V takovém případě je možno v rámci poruchové teorie považovat spinorbitální interakci za poruchu a popisovat stav víceelektronového atomu v nultém přiblížení pomocí vlnových funkcí neporušeného hamiltoniánu.

Pokud není započtena zbytková interakce, mají všechny termy pro danou konfiguraci stejnou energii. Po započtení zbytkové interakce mají různé termy různou energii (sejmutí degenerace v  $L$  a  $S$ ), ale všechny stavy odpovídající danému termu mají energii stejnou. Vektory  $\vec{L}$  a  $\vec{S}$  se stále zachovávají. Hladina daného termu  $(L, S)$  je  $(2L + 1) \cdot (2S + 1)$ -krát degenerovaná.

V případě započtení spin-orbitální interakce dochází k sejmutí degenerace i v  $J$ . Zůstává degenerace v  $m_j$ . Energetická hladina odpovídající danému termu se tedy po započtení spin-orbitální interakce rozpadá na  $2S + 1$  (pro  $L \geq S$ ), resp.  $2L + 1$  (pro  $L \leq S$ ). Ve druhém případě není počet energetických hladin roven dříve zavedené multiplicitě.

Následující obrázek popisuje výše uvedené. Stav určený hamiltoniánem  $H_0$  (nalevo) popisuje původní hladinu, tj. hladinu odpovídající pouze přiblížení centrálního pole. Stav určený navíc hamiltoniánem  $H_{kor}$  (uprostřed) ukazuje rozštěpení hladiny na jednotlivé termy  $(L, S)$  po započtení zbytkové interakce. Nakonec, stav zpřesněný o hamiltonián  $H_{SO}$  (napravo) popisuje rozštěpení na hladiny s různou hodnotou  $J$  po započtení spin-orbitální interakce.



### \*Metoda silné vazby (jj-vazba)

Metoda silné vazby vychází při popisu víceelektronového atomu z opačného předpokladu než metoda slabé vazby. Interakce mezi spinem a orbitálním momentem hybnosti, tedy spin-orbitální interakce, pro jednotlivý elektron je mnohem větší než zbytková interakce mezi elektrony navzájem.



V takovém případě je možno na základě poruchové teorie považovat zbytkovou interakci elektronů za poruchu a popisovat stav víceelektronového atomu v nultém přiblížení pomocí vlnových funkcí neporušeného hamiltoniánu.

Na rozdíl od slabé vazby se případ silné vazby nevyskytuje v „čisté podobě“, tzn., že zbytková interakce u atomů nebývá výrazně menší než spinorbitální interakce. Nejlépe splňují předpoklady metody silné vazby elektrony ve vyšších excitovaných stavech u těžších atomů. U těchto těžších atomů je třeba pro získání spektra odpovídajícího experimentu uvažovat superpozice stavů získaných v rámci metody silné a slabé vazby, přičemž pro elektrony vnitřních slupek se jedná téměř o „čistou“ slabou vazbu.

### **Hundova pravidla**

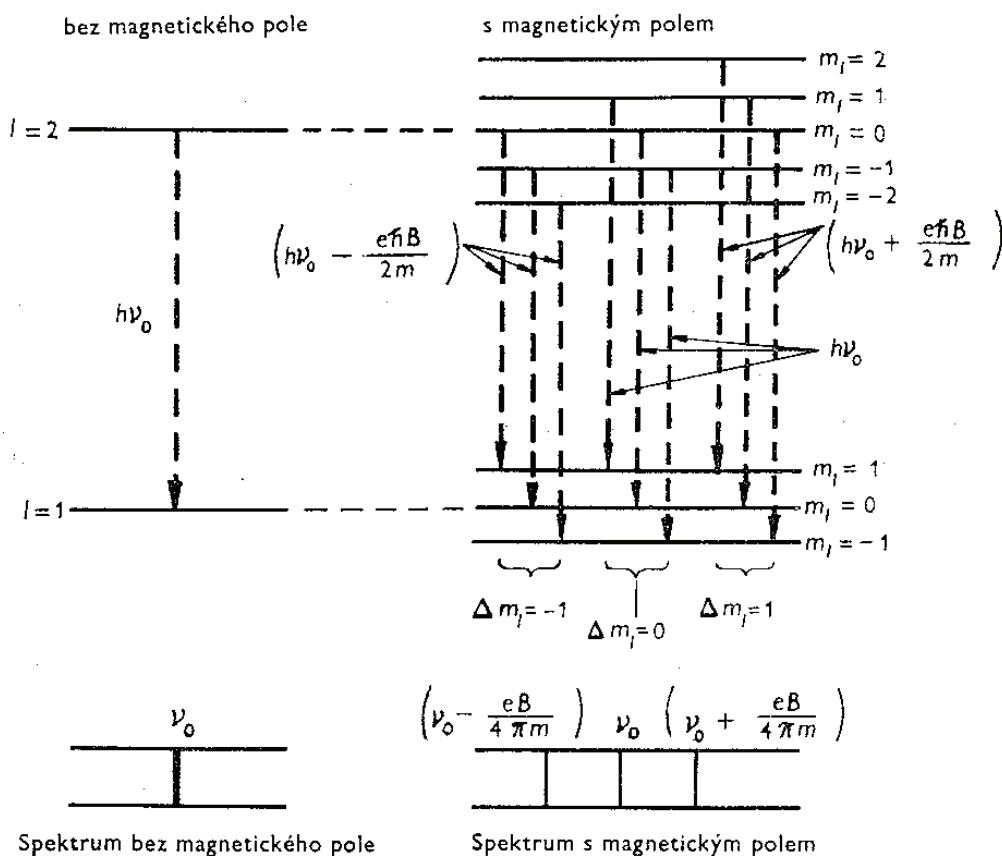
Tzv. Hundova pravidla jsou empirická pravidla stanovující, který term (označovaný jako  $^{2S+1}X_J$ ) odpovídá základnímu stavu atomu s více elektrony. Poznamenejme ještě, že jako multiplicitu označujeme degeneraci elektronového kvantového stavu vlivem nenulové velikosti celkového spinu  $S$ , přičemž multiplicitu pak definujeme jako  $2S + 1$ . Hundova pravidla pak označujeme následující podmínky:

1. Pro danou elektronovou konfiguraci má nejnižší energii člen s nejvyšší multiplicitou, tedy i s maximální velikostí celkového spinu.
2. Při dané multiplicitě má nejnižší energii konfigurace s maximální velikostí orbitálního momentu hybnosti  $L$ , tedy i s maximální hodnotou orbitálního kvantového čísla.
3. Má-li atom valenční slupku zaplněnou méně jak z půlky, nabývá v základním stavu hodnota celkového momentu hybnosti minimální hodnoty  $J = |L - S|$ . Je-li valenční slupka zaplněna více jak z půlky, nabývá hodnoty maximální  $J = L + S$ .

## 28. Zeemanův jev (normální a anomální)

V magnetickém poli energie určitého atomového stavu závisí nejen na kvantovém čísle  $n$  (hlavní kvantové číslo) ale i na hodnotě  $m_l$  (magnetické kvantové číslo). Stav s hlavním kvantovým číslem  $n$  se rozdělí na několik samostatných podstavů, jestliže atom umístíme do magnetického pole, a jejich energie jsou poněkud vyšší nebo nižší než energie výchozího stavu bez přítomnosti magnetického pole.

Tento jev vede při vyzářování atomu v magnetickém poli ke „štěpení“ jednotlivých spektrálních čar na oddělené čáry, přičemž vzdálenost sousedních čar vzniklých štěpením závisí na velikosti pole. Štěpení spektrálních čar v magnetickém poli se nazývá Zeemanův efekt po holandském fyzikovi Zeemanovi, který ho poprvé pozoroval v roce 1896. Zeemanův efekt je výrazným potvrzením prostorového kvantování (kvantování směru momentu hybnosti  $L$  vzhledem k vnějšímu magnetickému poli).



Obrázek 1: Normální Zeemanův jev

Atom vodíku s magnetickým kvantovým číslem  $m_l$  má magnetickou energii

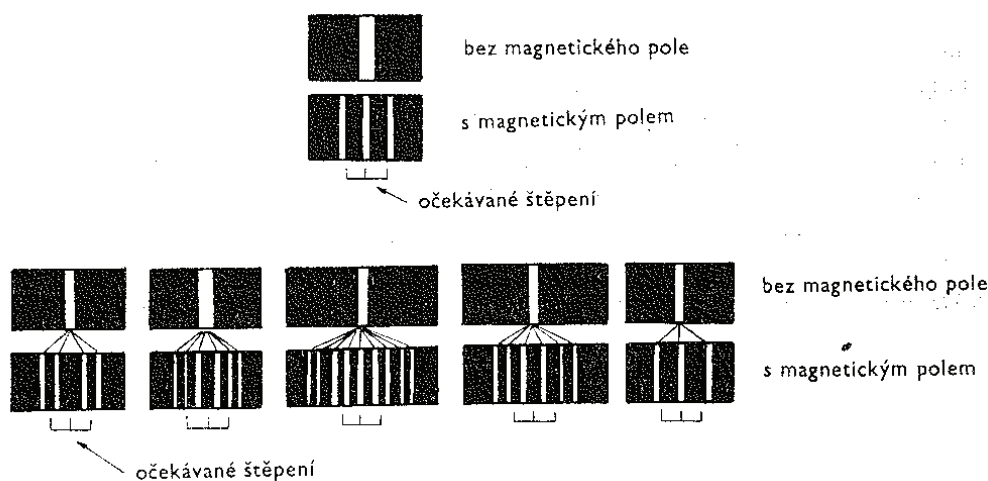
$$V_m = m_l \frac{e\hbar}{2m} B, \quad (1)$$

kde  $e$  je elementární náboj a  $m$  je hmotnost elektronu, jestliže je umístěn v magnetickém poli o indukci  $B$ . Kvantové číslo  $m_l$  přitom může mít  $2l + 1$  hodnot od  $-l$  přes 0 do  $l$  ( $l$  je orbitální/vedlejší

kvantové číslo), takže stav s daným orbitálním kvantovým číslem  $l$  se štěpí v magnetickém poli na  $2l + 1$  podstavů. Energie sousedních podstavů se liší o  $(\frac{e\hbar}{2m} B)$ . Protože však změny kvantového čísla  $m_l$  jsou omezeny na  $\Delta m_l = 0, \pm 1$ , rozštěpí se spektrální čára vznikající při přechodu mezi dvěma stavy s různým  $l$  jen na tři komponenty, jak ukazuje obr. 1. Normální Zeemanův efekt tak představuje štěpení spektrální čáry o kmitočtu  $\nu_0$  na tři komponenty s kmitočty

$$\begin{aligned} \nu_1 &= \nu_0 - \frac{e\hbar B}{2m h} = \nu_0 - \frac{e}{4\pi m} B, \\ \nu_2 &= \nu_0, \\ \nu_3 &= \nu_0 + \frac{e\hbar B}{2m h} = \nu_0 + \frac{e}{4\pi m} B. \end{aligned}$$

Ačkoliv je normální Zeemanův efekt za jistých okolností pozorován ve spektrech několika prvků, častěji vypadá pozorování jinak, mohou se objevit čtyři, šest nebo i více komponent, a i když se vyskytnou tři komponenty, jejich vzájemná vzdálenost se nemusí řídit podle předchozích vztahů pro  $\nu_1, \nu_2$  a  $\nu_3$ . Několik obrázků tohoto anomálního Zeemanova efektu je na obr. 2 spolu s tím, co předpovídají předchozí vztahy.



Obrázek 2: Normální a anomální Zeemanův jev u různých spektrálních čar.

Ve snaze vysvětlit tento anomální Zeemanův efekt navrhli S. A. Goudsmit a G. E. Uhlenbeck v roce 1925 hypotézu, podle níž elektron má vlastní, vnitřní moment hybnosti, nezávislý na jeho případném orbitálním momentu hybnosti. Goudsmit a Uhlenbeck tím měli na mysli klasický obraz elektronu jako nabitě kuličky rotující kolem své osy. S rotací je spojen moment hybnosti, a protože je elektron záporně nabitý, má magnetický moment  $\mu_s$  opačného směru, než je směr vektoru jeho momentu hybnosti  $L_s$ . Pojem spinu elektronu byl úspěšný nejenom při vysvětlování anomálního Zeemanova efektu, ale i široké palety ostatních atomových jevů.

Představa o elektronu jako rotující kuličce je ovšem sotva v souladu s kvantovou mechanikou, avšak v roce 1928 se Diracovi na základě relativistické teorie podařilo ukázat, že částice s nábojem a hmotou elektronu mají mít právě takový vlastní moment hybnosti a magnetický moment, který jim připisují Goudsmit a Uhlenbeck.

## Otázka 29

Oproti atomům se vyskytne při zkoumání elektronové struktury molekul několik těžkostí. Molekuly obecně nemají centrální symetrii. Navíc, při sestavování Hamiltoniánu a dalších rovnic musíme započítat vzájemnou interakci mezi elektrony, interakci elektronů s jednotlivými jádry a interakci jader mezi sebou. Výsledný Hamiltonián vypadá takto:

$$H = \sum_{\alpha} \frac{-\hbar^2}{2M_{\alpha}} \Delta_{\alpha} + \sum_i \frac{-\hbar^2}{2m_e} \Delta_i + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j k \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_i \sum_{\alpha} k \frac{Z_{\alpha} e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_{\alpha}|} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} k \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{|\vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\beta}|} =$$

$$= T_{\alpha} + T_i + U_{ij} + U_{i\alpha} + U_{\alpha\beta}$$

Indexy latinkou patří elektronům, indexy řeckými písmeny jádrům.  $e$  je náboj elektronu,  $m_e$  hmotnost elektronu,  $M_{\alpha}$  hmotnost příslušného jádra,  $Z_{\alpha}$  atomové číslo prvku v molekule,  $\vec{r}_i$  a  $\vec{R}_{\alpha}$  jsou polohové vektory elektronů a jader,  $k$  je konstanta. Poloviny před některými sumami jsou zde proto, že bychom při tomto zápisu počítali některé interakce dvakrát.

Tento Hamiltonián budeme potřebovat k řešení Schrödingerovy rovnice:

$$H\psi = E\psi$$

Tuto rovnici nejsme schopni vyřešit bez nějaké aproximace.

*Adiabatická aproximace*

- jádra konají pomalé pohyby kolem rovnovážných poloh, takže je elektrony vnímají v podstatě jako nehybné.

V této aproximaci můžeme vlnovou funkci zapsat takto:

$$\psi(r_i, R_{\alpha}) = \phi(R_{\alpha}) \cdot \varphi(r_i, R_{\alpha})$$

Vlnovou funkci jsme tedy rozdělili na součin vlnové funkce pro elektrony a vlnové funkce pro jádra.

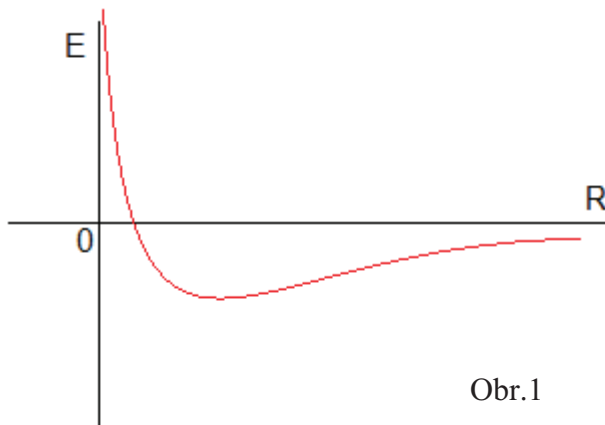
Pro elektrony (při dané poloze jader) tedy dostáváme rovnici:

$$H\psi = E\psi$$

$$(0 + T_i + U_{ij}(r_i) + U_{i\alpha}(r_i, R_{\alpha}) + U_{\alpha\beta}(R_{\alpha}))\varphi(r_i, R_{\alpha}) = E_n(R_{\alpha}) \cdot \varphi(r_i, R_{\alpha})$$

$E_n(R_{\alpha})$  je energie pro stacionární stavy elektronů v poli s nehybnými jádry.

$E_0$  odpovídá základnímu stavu, kdy jsou jádra vůči sobě v rovnovážných polohách - to odpovídá minimu energie ve známé závislosti pro vazebnou energii:



Obr.1

Pro jádra tedy dostáváme rovnici:

$$H\psi = E\psi$$

$$(T_\alpha + E_n)\phi(R_\alpha) = E\phi(R_\alpha),$$

kteřá se dá řešit harmonickou aproximací ( $\phi = \phi_0 + konst \cdot R^2$ ).

Jednou z molekul, které jsme schopni vyřešit je jednoelektronová molekula  $H_2^+$ .

Hamiltonián pro tuto molekulu vypadá takto:

$$H = \frac{-\hbar^2}{2m_e} \Delta - \frac{ke^2}{r_1} - \frac{ke^2}{r_2} - \frac{ke^2}{R_{12}}$$

Schrödingerovu rovnici pak můžeme exaktně vyřešit zavedením eliptických souřadnic (osa rotace je spojnice jader).

*Metoda LCAO* - linear combination of atomic orbitals (lineární kombinace atomových orbitalů).

- kvantitativně nepřesná, ale dobrý kvalitativní popis

Jak napovídá název, výslednou vlnovou funkci (resp. molekulový orbital) získáme lineární kombinací vlnových funkcí (orbitalů) jednotlivých atomů v molekule.

$$\psi^{LCAO} = \sum_i c_i \psi_i$$

Koeficienty  $c_i$  určíme minimalizací střední hodnoty energie (hledáme základní stav systému).

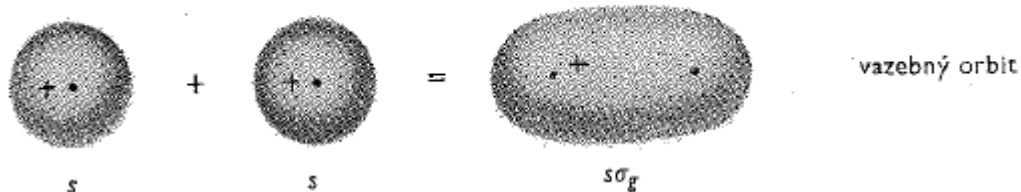
$$E(c_i) = \langle \psi^{LCAO} | H | \psi^{LCAO} \rangle$$

Výsledná vlnová funkce musí rovněž splňovat normovací podmínku:

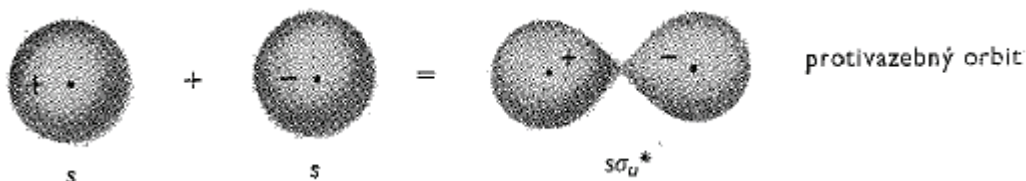
$$\langle \psi^{LCAO} | \psi^{LCAO} \rangle = 1$$

Pokud budeme "spojovat" dva vodíkové  $s$ -orbitály, mohou nastat dvě situace v závislosti na tom, jaké znaménko mají vlnové funkce - jejich kvadrát musí být stejný, protože se jedná o stejné atomy. Pokud mají vlnové funkce stejné znaménko, výsledný orbital bude mít tvar elipsoidu (**Obr.2 a**). Vzniká tzv. *vazebný orbital*. Pokud budou mít vlnové funkce opačné znaménko, výsledný molekulový orbital bude mít tvar jako na **Obr.2 b**). Tento orbital se nazývá *protivazebný*.

a) Obr.2



b)

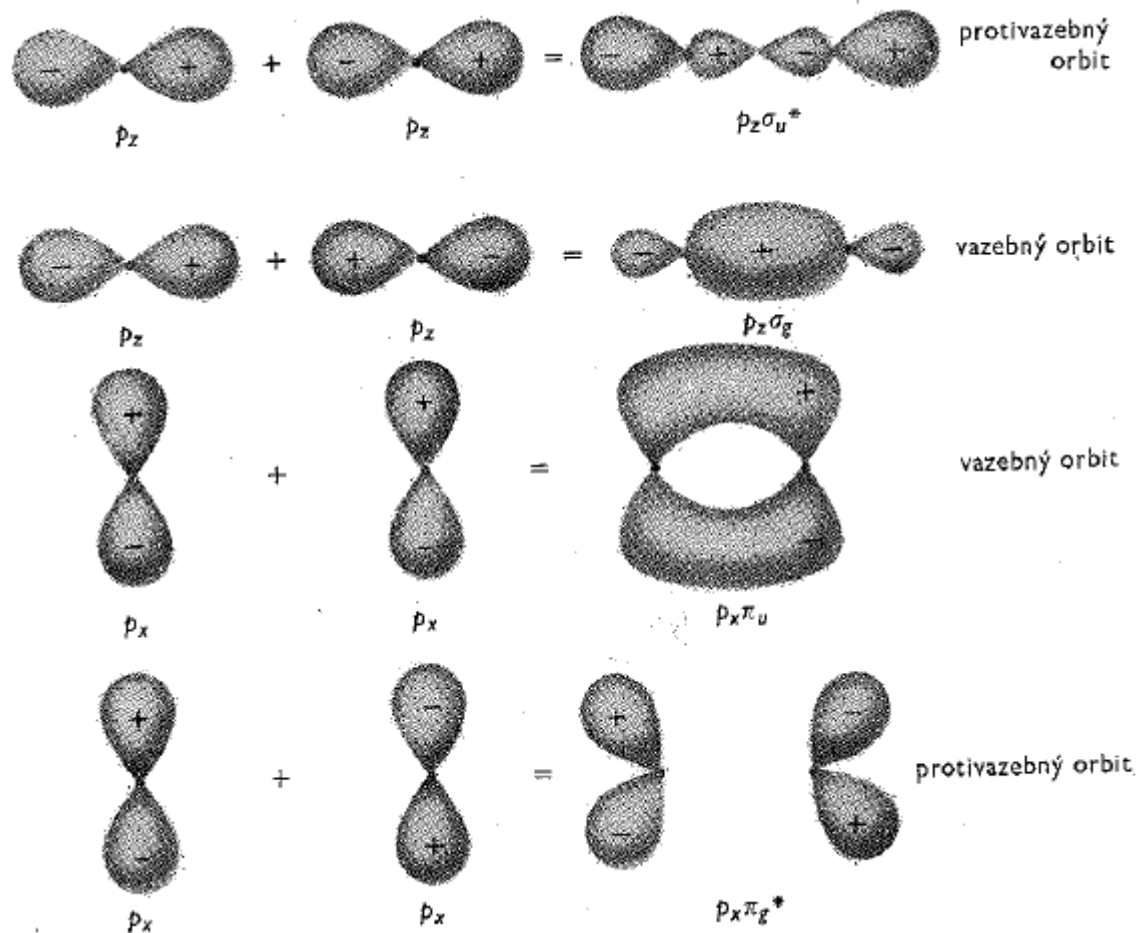


Znaménko původní vlnové funkce lze v orbitalech na obrázku znázornit buď odlišnou barvou, nebo se zakresluje na orbital znaménko.

U dvouatomových homonukleárních molekul (molekul jednoho prvku) můžeme rozlišit tzv. sudé a liché stavy (značíme  $g$  a  $u$  z německého *gerade* a *ungerade*). Orbital v sudém stavu při inverzi přes střed molekuly nemění znaménko, v lichém ano.

Na dalším obrázku můžeme vidět, jak by dopadla metoda LCAO pro orbital typu  $p$ .

Obr.3



## 30. Model volných elektronů, Fermi-Diracovo rozdělení, tepelná kapacita kovů.

### Drudeho model - kinetická teorie plynů, kov jako plyn elektronů (1900)

Druheho model je čistě klasický model chování elektronů v kovech. Dává výsledky elektrické a tepelné vodivosti, Hallova jevu a Ohmova zákona v kovech aplikováním klasické kinetické teorie plynu na „plyn“ vodivostních elektronů (= valenční elektrony - elektron v atomovém obalu umístěný v energeticky nejvýše položené vrstvě). Představa je založena na pohybu volných záporných částic (vodivostní elektrony) mezi nepohyblivými kladnými částicemi. Drudeho model vychází z následujících předpokladů

- uvažujeme pouze srážky elektronů s ionty, srážky elektronů vzájemně se zanedbávají (aproximace nezávislých a volných elektronů)
- elektrony jsou zcela volné a mezi jednotlivými kolizemi s ionty na ně nepůsobí žádné síly
- srážka je okamžitá, náhle se při ní změní rychlost elektronu  $v$  a nezávisí na předchozí rychlosti
- elektrony se dostávají do tepelné rovnováhy jen srážkami, přičemž rychlost elektronu po srážce má náhodný směr a je úměrná teplotě v daném místě (klasický ideální plyn popsany Maxwellovým-Boltzmannovým rozdělením)

Elektrony se sráží s pravděpodobností  $\frac{1}{\tau}$ , kde  $\tau$  je relaxační doba (průměrná doba do další srážky).

Drude předpokládal, že elektronový plyn v kovu se chová podobně jako klasický plyn, jehož tepelná kapacita (měrné teplo) je  $c_v = \frac{3}{2} n k_B$  (pouze aproximace, ve skutečnosti je pro elektronový plyn  $c_v \ll \frac{3}{2} n k_B$ ) a střední kinetická energie jedné částice  $\frac{m \langle v^2 \rangle}{2} = \frac{3 k_B T}{2}$ . Potom pro koeficient tepelné vodivosti  $K$  a specifickou elektrickou vodivost  $\sigma$  dostáváme vztah

$$\frac{K}{\sigma} = \frac{3}{2} \left( \frac{k_B}{e} \right)^2 T, \quad (1)$$

což nám dává Wiedemannův - Franzův zákon.

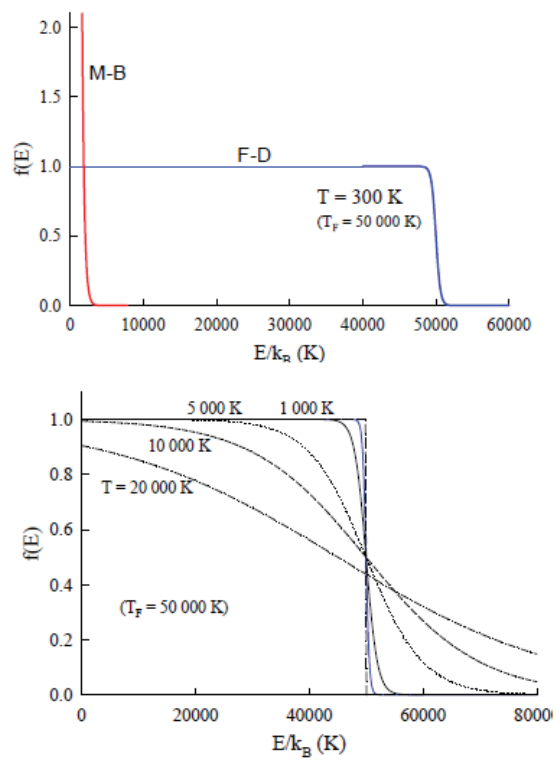
### Sommerfeldův model

Sommerfeldův model obsahuje stejné předpoklady jako model Drudeho s tím rozdílem, že Maxwellovo-Boltzmanovo rozdělení energií elektronů  $f(E) = konst \cdot e^{-E/k_B T}$  nahrazuje modernějším Fermiho-Diracovým rozdělením

$$f(E) = \frac{1}{e^{(E-\mu)/k_B T} + 1}, \quad (2)$$

kteří udává pravděpodobnost, že stav ideálního elektronového plynu v tepelné rovnováze bude při energii  $E$  obsazen.

Veličina  $\mu$  se nazývá chemický potenciál, je funkcí teploty a používá se k normování na počet částic v systému  $N$ . Při absolutní nule je  $\mu = E_F$  (Fermiho energie - energie nejvyšší zaplněné hladiny v základním stavu), protože v limitě  $T \rightarrow 0$  se funkce  $f$  při  $E = E_F = \mu$  skokem mění z hodnoty 1 (obsazeno) na hodnotu 0 (prázdný).



Obrázek 1: Maxwellovo-Boltzmanovo rozdělení a Fermi-Diracovo rozdělení



## Trojrozměrný plyn elektronů

Budeme vyšetřovat případ bez e-e interakcí a interakcí s ionty pro 3D s  $N$  elektrony v objemu  $V$  ( $L^3$ ). Schrödingerova rovnice pro volnou částici v trojrozměrném prostoru je

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi_k(r) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi_k(r) = E_k \psi_k(r). \quad (3)$$

Jsou-li elektrony uzavřeny v krychli o hraně  $L$ , je vlnová funkce stojatou vlnou

$$\psi_n(r) = A \sin \frac{\pi n_x x}{L} \sin \frac{\pi n_y y}{L} \sin \frac{\pi n_z z}{L}, \quad (4)$$

kde  $n_x$ ,  $n_y$  a  $n_z$  jsou kladná celá čísla.

Zavedeme vlnové funkce, splňující periodické okrajové podmínky. Požadujeme, aby vlnové funkce byly periodické v  $x$ ,  $y$  a  $z$  s periodou  $L$ . Tudíž

$$\psi(x + L, y, z) = \psi(x, y, z) \quad (5)$$

a podobně pro souřadnice  $y$  a  $z$ . Vlnové funkce, splňující Schrödingerovu rovnici pro volné částice a periodickou podmínku, mají tvar postupné rovinné vlny

$$\psi(r) = \exp(i k r) \quad (6)$$

za předpokladu, že složky vlnového vektoru  $k$  splňují

$$k_x = 0; \pm \frac{2\pi}{L}; \pm \frac{4\pi}{L}; \dots \quad (7)$$

a podobně pro  $k_y$  a  $k_z$ . To znamená, že každá složka  $k$  má tvar  $\frac{2n\pi}{L}$ , kde  $n$  je kladné nebo záporné celé číslo.

Když dosadíme vztah (6) do (3), dostaneme energii  $E_k$  stavu s vlnovým vektorem  $k$

$$E_k = \frac{\hbar^2}{2m} k^2. \quad (8)$$

V základním stavu systému  $N$  volných elektronů lze obsazené stavy znázornit body uvnitř koule v  $k$ -prostoru. Energie na povrchu koule je Fermiho energie, vlnové vektory na Fermiho povrchu mají takovou hodnotu  $k_F$ , že platí

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} k_F^2. \quad (9)$$

Na jeden dovolený vlnový vektor - to jest trojice kvantových čísel  $k_x$ ,  $k_y$  a  $k_z$  - připadá na objemový element  $(\frac{2\pi}{L})^3$   $k$ -prostoru. Tudíž v kouli s poloměrem  $k_F$  je celkový počet stavů

$$N = 2 \frac{4\pi k_F^3 L^3}{3 (2\pi)^3} = \frac{V}{3\pi^3} k_F^3, \quad (10)$$

kde faktor 2 na levé straně odpovídá dvěma hodnotám spinového kvantového čísla  $m_s$  pro každou dovolenou hodnotu  $k$ . Pak

$$k_F = \left( \frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (11)$$

Rychlost elektronů  $v_F$  na Fermiho povrchu je

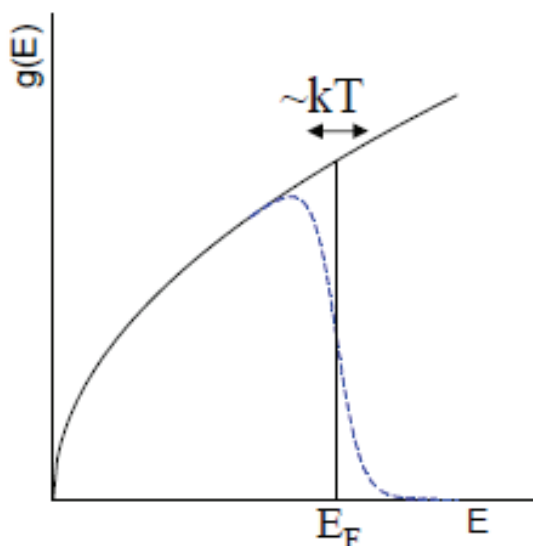
$$v_F = \frac{\hbar k_F}{m}, \quad (12)$$

tento vztah jsme získali z operátoru  $p = -i\hbar\nabla$  aplikovaném na (6), který nám dá  $v = \frac{\hbar k}{m}$ .

Nyní nalezneme výraz pro počet stavů na jednotkovou oblast energie  $g(E)$ , často nazývaný hustota stavů derivováním vztahu (10) po dosažení za  $k_F$

$$g(E) = \frac{dN}{dE} = \frac{V}{2\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} E^{\frac{1}{2}} = \frac{3N}{2E_F}. \quad (13)$$

Až na faktor řádu jednotek je počet stavů na jednotkovou oblast energií při Fermiho energii právě roven celkovému počtu vodivostních elektronů, dělenému Fermiho energií.



Obrázek 2: Hustota jednočásticových stavů trojrozměrného plynu volných elektronů jako funkce energie. Čárkovaná křivka představuje hustotu  $f(E, T)g(E)$  obsazených jednoelektronových stavů při konečné teplotě, ale takové, že  $k_B T$  je malé ve srovnání s  $E_F$ . Šedá oblast představuje stavy zaplněné při absolutní nule. Když se teplota zvýší z nuly na  $T$ , průměrná energie se zvýší, protože elektrony se tepelně excitují.

## Tepelné vlastnosti

Největší potíží v raném období rozvoje elektronové teorie kovů působil problém měrného tepla vodivostních elektronů. Z klasické mechaniky vyplývá, že volná částice by měla mít měrné teplo rovné  $\frac{3}{2} k_B$ . Jestliže do plynu elektronů přispívá  $N$  atomů po jednom valenčním elektronu a jestliže jsou tyto elektrony volně pohyblivé, měl by příspěvek elektronů k měrnému teple být  $\frac{3}{2} k_B N$ , avšak pozorovaný příspěvek elektronů při pokojové teplotě je obvykle menší než 0,01 této hodnoty. Jak se mohou elektrony chovat při vodivostních procesech jako pohyblivé, ale přitom nepřispívat k měrnému teple (Pozn. Fajťáka - já v tom nevidím problém =>D)? Odpovědí byl Pauliho vylučovací princip a Fermiho rozdělovací funkce.

Při zahřívání od absolutní nuly nezískají všechny elektrony energii  $k_B T$ , ale tepelně excitovány jsou pouze elektrony ze stavů v oblasti  $k_B T$  kolem Fermiho meze. Je-li  $N$  celkový počet elektronů, jenom část řádově  $T/T_F$  jich může být tepelně vybuzena při teplotě  $T$ , protože jenom tyto elektrony se nacházejí v oblasti energie řádově  $k_B T$  od horní hranice energetického rozdělení. Každý z těchto  $NT/T_F$  elektronů má tepelnou energii řádově  $k_B T$ , a tak celková tepelná energie elektronů  $U$  je řádově

$$U \approx \frac{NT}{T_F} k_B T . \quad (14)$$

Měrné teplo elektronů je dáno

$$C_{el} = \frac{\partial U}{\partial T} \approx N k_B \frac{T}{T_F} . \quad (15)$$

Pro odvození kvalitativního výrazu pro měrné teplo elektronů, platného při nízkých teplotách se odkazují na str. 173 Charlese Kittela a jeho Úvodu do fyziky pevných látek (to divný D nahrazuje Javor g, takže to po něm přejímám). Výsledkem je vztah

$$C_{el} = \frac{1}{3} \pi^2 g(E_F) k_B T . \quad (16)$$

A ze vztahu (13) víme, že  $g(E) = \frac{3N}{2E_F}$  a tudíž

$$C_{el} = \frac{1}{2} \pi^2 N k_B \frac{k_B T}{E_F} = \frac{1}{2} \pi^2 N k_B \frac{T}{T_F} . \quad (17)$$

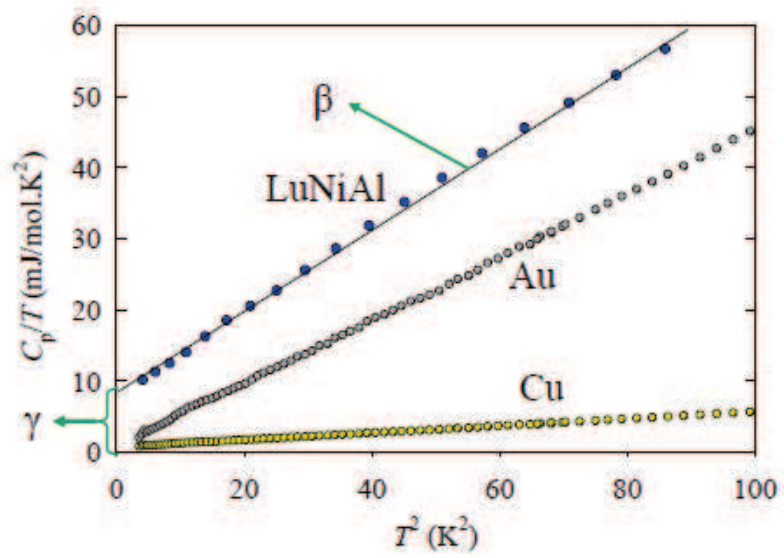
Při teplotách značně pod Debyeovou a Fermiho teplotou lze psát měrné teplo kovů jako součet příspěvků od elektronů a od mříže jako  $c = \gamma T + \beta T^3$ , kde  $\gamma$  a  $\beta$  jsou materiálové konstanty. Elektronový člen, lineární v  $T$ , převládá při dostatečně nízkých teplotách. Je výhodné vyjádřit experimentální hodnoty  $c$  jako diagram  $c/T$  v závislosti na  $T^2$

$$\frac{c}{T} = \gamma + \beta T^2 , \quad (18)$$

neboť pak by body měly ležet na přímce se směrnici  $\beta$ .

pozorované hodnoty koeficientu  $\gamma$  mají očekávanou velikost, ale často se příliš neshodují s hodnotami pro volné elektrony s hmotností  $m$  vypočtenými pomocí vzorce (16). Běžně se poměr pozorované hodnoty elektronového měrného tepla k jeho hodnotě pro volné elektrony vyjadřuje jako poměr tepelné efektivní hmotnosti  $m^*$  k hmotnosti elektronu  $m$ , kde  $m^*$  je definována vztahem

$$\frac{m^*}{m} = \frac{\gamma_{pozorovane}}{\gamma_{volne}} . \quad (19)$$



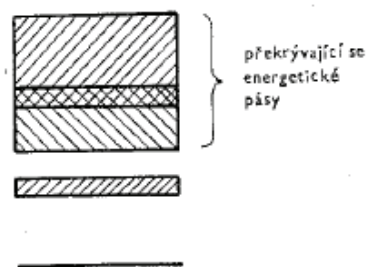
Obrázek 3: Experimentální hodnoty měrného tepla, vynesené v závislosti  $\frac{c_p}{T}$  na  $T^2$ .

### 31. Pásová struktura v krystalických látkách, model téměř volných elektronů, energetické pásy, Blochův teorém.

Model volných elektronů umožňuje správně pochopit řadu vlastností kovů (měrné teplo, tepelnou vodivost, elektrodynamiku kovů atd.). Model však nevysvětluje další důležité otázky, jako je rozdíl mezi kovy, polokovy, polovodiči a izolátory, původ kladných hodnot Hallova koeficientu atd. Potřebujeme méně naivní teorii a naštěstí se ukazuje, že i jednoduché zobecnění modelu volných elektronů přináší neobyčejně cenné výsledky.

Atomy téměř všech krystalických látek, kovů i nekovů, jsou tak těsně u sebe, že jejich valenční elektrony tvoří jednotný systém elektronů, společných krystalu jako celku - energetické stavy vnějších elektronových slupek atomů jsou všechny v důsledku vzájemné interakce poněkud pozměněny. Takový elektronový systém se řídí vylučovacím principem. Místo každé přesně definované charakteristické energetické hladiny jednotlivého atomu má krystal celý pás energií, složený z miliard samostatných hladin rozložených velmi těsně u sebe. Protože těchto jednotlivých hladin je tolik, kolik je atomů v krystalu, nelze pás odlišit od spojitého oboru dovolených energií. Existence energetických pásů a mezer, které mezi nimi mohou vzniknout, i stupeň jejich zaplnění elektrony nejenom určují elektrické vlastnosti pevné látky, ale do značné míry souvisejí i s ostatními jejími vlastnostmi.

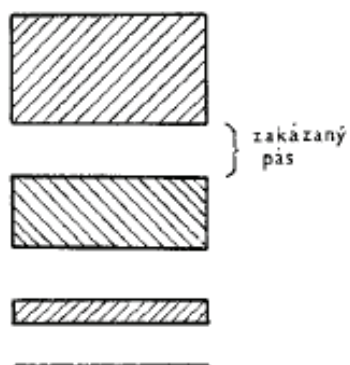
Energetické pásy pevné látky jsou obdobou energetických hladin atomu a elektron v pevné látce může mít jen ty energie, které leží uvnitř těchto energetických pásů. Různé energetické pásy se mohou v pevné látce překrývat, jako na obr. 1, kdy mají její elektrony spojitě rozdělení dovolených energií. V jiných pevných látkách se pásy nemusí překrývat (obr. 2) a intervaly mezi nimi představují energii, jež elektrony nemohou mít. Takové intervaly (mezery) se nazývají zakázané pásy (pásy zakázaných energií). Elektrické vlastnosti krystalické pevné látky jsou určeny jak její pásovou strukturou, tak způsobem normálního obsazení energetických pásů elektrony.



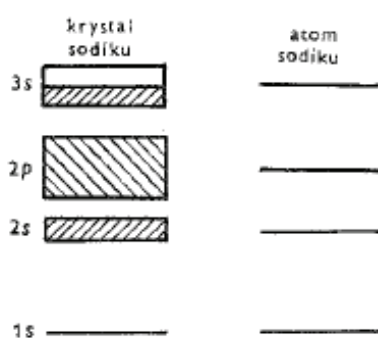
Obrázek 1: Energetické pásy v pevné látce se mohou překrývat

Na obr. 3 je zjednodušený diagram energetických hladin sodíkového atomu a energetických pásů sodíku v pevné fázi. Atom sodíku má ve své vnější slupce jeden elektron 3s. To znamená, že nejnižší energetický pás v krystalu sodíku je jen zpolo obsazený, neboť každá hladina v pásu, stejně jako každá hladina v atomu, může obsahovat dva elektrony. Umístíme-li kousek sodíku do elektrického pole, elektrony snadno získávají dodatečnou energii, a přitom zůstávají ve svém původním energetickém pásu. Tato dodatečná energie je ve formě kinetické energie a pohybující se elektrony přispívají k elektrickému proudu. Sodík je proto dobrým vodičem elektrického proudu stejně jako ostatní krystalické pevné látky s neúplně zaplněnými energetickými pásy.

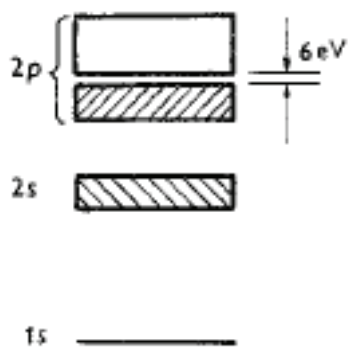
Obr. 4 je zjednodušeným diagramem energetických pásů diamantu. Dva dolní energetické pásy jsou zcela zaplněné elektrony a mezi vrcholkem hořejšího zaplněného pásu a následujícím vyšším



Obrázek 2: Zakázaný pás odděluje dva nepřekrývající se energetické pásy



Obrázek 3: Energetické hladiny atomu sodíku a odpovídající pásy sodíku v pevné fázi.



Obrázek 4: Energetické pásy v diamantu.

prázdným pásem je mezera 6 eV. To znamená, že elektronu v diamantovém krystalu je třeba dodat nejméně 6 eV energie, má-li se jeho kinetická energie zvýšit, neboť tento elektron nemůže mít energii v zakázaném pásu. Je třeba elektrického pole o intenzitě  $10^{10}$  krát větší než intenzita pole, která stačí k vyvolání znatelného proudu v sodíku. Diamant je tudíž velmi špatným vodičem elektrického proudu, a řadí se proto mezi izolátory.

Křemík má podobnou krystalovou strukturu jako diamant a stejně jako u diamantu je vrcholek zaplněného energetického pásu oddělen od vyššího prázdného pásu mezerou. Zakázaný pás v křemíku je však jen 1,1 eV široký. Při nízkých teplotách je křemík jako vodič jen trochu lepší než diamant, ale při pokojové teplotě má nevelká část jeho elektronů již dostatečnou kinetickou energii tepelného původu, aby mohly přeskocit zakázaný pás a dostat se do energetického pásu nad mezerou. Tyto elektrony stačí ke vzniku malého proudu při působení elektrického pole. Křemík má tak elektrický odpor co do velikosti mezi vodiči a izolátory a patří mezi polovodiče.

Krystal se chová jako izolátor, pokud jsou dovolené energetické pásy zaplněné nebo prázdné, neboť potom se elektrony nemohou pohybovat v přiloženém elektrickém poli. Krystal se chová jako kov, pokud jeden nebo více pásů je zaplněno částečně řekneme na 10 nebo 90 procent.

Odpor polovodičů lze značně ovlivnit malým množstvím příměsí. Přítomnost příměsí způsobuje vznik energetických hladin uvnitř jinak zakázaného pásu. Existují dva typy. Při přidání atomů arsenu (5 valenčních elektronů) do krystalu křemíku (4 valenční elektrony) pátý elektron potřebuje jen málo energie, aby se odtrhl a mohl se volně pohybovat krystalem. Vzniká energetická hladina těsně pod energetickým pásem, do něhož se normálně musí dostat elektrony, aby se mohla objevit nějaká vodivost, jde o donorové hladiny a příslušný materiál je polovodič typu  $n$  (nosieli proudu jsou negativní náboje). Při zavedení galia (tři valenční elektrony) do křemíku zanechává jejich přítomnost v elektronové struktuře krystalu vakance, zvané díry. Elektron potřebuje poměrně malou energii k tomu, aby obsadil díru, ale přitom zanechává novou díru na svém původním místě. Materiál tohoto druhu se nazývá polovodič typu  $p$ , tok proudu je způsobován pohybem děr k záporné elektrodě. Přítomnost galia způsobuje vznik energetických hladin, tzv. akceptorových hladin, těsně nad nejvyšším zaplněným pásem.

Abychom pochopili rozdíl mezi izolátory a vodiči, musíme rozšířit model volných elektronů tak, aby zahrnoval periodicitu mřížky krystalu. Nově přitom ukážeme existenci zakázaných pásů. Při působení vnějších elektrických nebo magnetických polí se elektrony chovají, jako kdyby měly efektivní hmotnost  $m^*$ , která může být větší nebo menší, než je hmotnost volného elektronu, a může být dokonce záporná.

## Model téměř volných elektronů

V modelu volných elektronů jsou dovolené hodnoty energie rozděleny spojitě od nuly do nekonečna. V otázce 30 jsme viděli, že

$$E_k = \frac{\hbar^2}{2m} k^2 = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2). \quad (1)$$

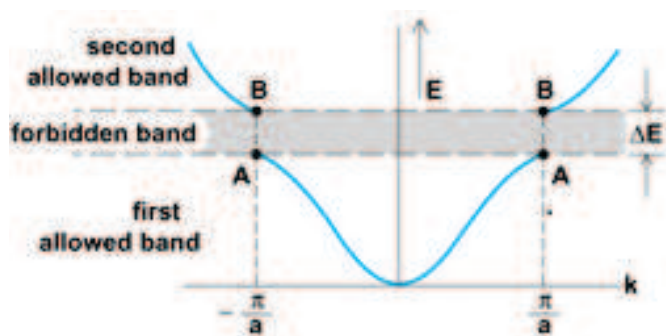
Za použití periodických okrajových podmínek na krychli s hranami délky  $L$  dostáváme vlnové funkce volných elektronů

$$\psi_k(r) = \exp(i k r) \quad (2)$$

a představují postupné vlny s hybností  $p = \hbar k$ .

Pásovou strukturu krystalu lze často popsat v rámci modelu téměř volných elektronů, pro něž jsou elektrony v pásech jenom slabě ovlivněny periodickým potenciálem iontových zbytků.

Braggova reflexe elektronové vlny je příčinou existence zakázaných pásů v krystalu. V těchto oblastech energií neexistuje vlnové řešení Schrodingerovy rovnice jak je ukázáno na obr. 5. Vysvětlíme fyzikální podstatu zakázaných pásů na jednoduchém příkladu lineárního řetězce s mřížkovou konstantou  $a$ . Část pásové struktury je kvalitativně znázorněna na obr. 5 pro případ téměř volných elektronů se zakázaným pásem pro  $k = \pm \frac{\pi}{a}$ .



Obrázek 5: Závislost energie na vlnovém vektoru pro jednorozměrnou mřížku s mřížkovou konstantou  $a$ .

Braggova podmínka  $(\vec{k} + \vec{G})^2 = k^2$  pro difrakci vlny s vlnovým vektorem  $k$  má v jedné dimenzi tvar

$$k = \pm \frac{1}{2} G = \pm \frac{n\pi}{a}, \quad (3)$$

kde  $G = \frac{2\pi n}{a}$  je vektor reciproké mřížky a  $n$  je celé číslo. První reflexe a první zakázaný pás vzniknou pro  $k = \pm \frac{\pi}{a}$ , další zakázané pásy vzniknou pro další hodnoty indexu  $n$ . Reflexe pro  $k = \pm \frac{\pi}{a}$  vznikne v důsledku interference elektronové vlny odražené od daného atomu lineárního řetězce s vlnou odraženou od nejbližšího souseda, a to s fázovým rozdílem  $2\pi$ . Oblast hodnot  $k$  mezi  $-\frac{\pi}{a}$  a  $\frac{\pi}{a}$  se nazývá první Brillouinova zóna lineárního řetězce.

Pro  $k = \pm \frac{\pi}{a}$  vlnová funkce nepředstavuje postupné vlny, řešení pro tyto hodnoty jsou vytvořeny stejným dílem z vln šířících se vpravo i vlevo, tzn. jsou to stojaté vlny. Stojatá vlna je jediný možný výsledek, který nezávisí na čase. Z postupných vln  $e^{i\pi x/a}$  a  $e^{-i\pi x/a}$  můžeme vytvořit dvě různé stojaté vlny

$$\psi(+)=e^{i\pi x/a}+e^{-i\pi x/a}=2\cos\left(\frac{\pi x}{a}\right) \quad (4)$$

a

$$\psi(-)=e^{i\pi x/a}-e^{-i\pi x/a}=2i\sin\left(\frac{\pi x}{a}\right). \quad (5)$$

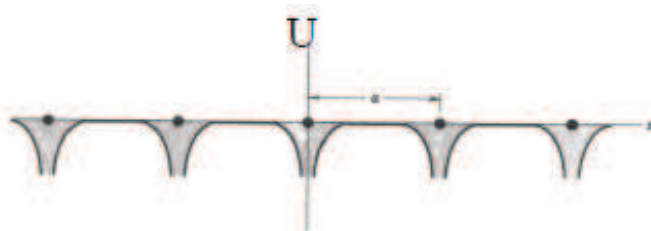
Stojatá vlna je označena (+) nebo (-) podle toho, zda nemění nebo mění znaménko při záměně  $x$  na  $-x$ . Dvě stojaté vlny  $\psi(+)$  a  $\psi(-)$  odpovídají hromadění elektronů v různých oblastech prostoru, a proto oběma vlnám přísluší různé hodnoty potenciální energie. Tato skutečnost je příčinou existence zakázaného pásu. Hustota pravděpodobnosti  $\rho$  pro částici je  $|\psi|^2$ . Pro postupnou vlnu je hustota náboje konstantní. Hustota náboje ale není konstantní pro lineární kombinaci rovinných vln. Uvažujme stojatou vlnu  $\psi(+)$ , pro hustotu  $\rho$  dostaneme



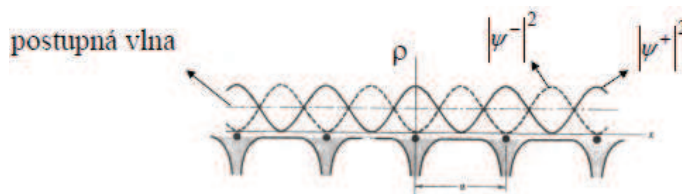
$$\rho = |\psi(+)|^2 \propto \cos^2\left(\frac{\pi x}{a}\right), \quad (6)$$

což odpovídá hromadění záporného náboje na kladných iontech umístěných v bodech  $x = 0, a, 2a, \dots$ , kde je potenciální energie nejmenší.

Na obr. 6 je znázorněn průběh elektrostatické potenciální energie vodivostního elektronu v poli kladných iontových zbytků pro případ jednoatomového lineárního řetězce. Iontové zbytky mají kladný náboj, neboť v kovu každý atom uvolní do vodivostního pásu jeden nebo více valenčních elektronů. Potenciální energie elektronu v poli kladných iontů je záporná, tzn. odpovídá přitahování. Na obr. 7 je znázorněno rozdělení elektronové hustoty odpovídající stojatým vlnám  $\psi(+)$ ,  $\psi(-)$  a postupné vlně.



Obrázek 6: Průběh potenciální energie vodivostního elektronu v poli iontových zbytků pro jedno-rozměrnou mřížku.



Obrázek 7: Rozdělení hustoty pravděpodobnosti  $\rho$  v jednorozměrné mřížce pro  $|\psi(-)|^2$ ,  $|\psi(+)|^2$  a pro postupnou vlnu.

Hustota pravděpodobnosti pro stojatou vlnu  $\psi(-)$  je

$$\rho = |\psi(-)|^2 \propto \sin^2\left(\frac{\pi x}{a}\right), \quad (7)$$

což odpovídá hromadění elektronů uprostřed mezi ionty, tzn. mimo oblast iontových zbytků. Lze očekávat, že po výpočtu střední potenciální energie pro každý ze tří výše uvedených případů bude potenciální energie odpovídající  $\rho(+)$  menší než v případě postupné vlny a naopak, potenciální energie odpovídající  $\rho(-)$  bude větší než v případě postupné vlny. Když se energie odpovídající  $\rho(+)$  a  $\rho(-)$  liší o  $E_g$ , existuje zakázaný pás šířky  $E_g$ .

## Blochovy funkce

F. Bloch dokázal důležitý teorém, který říká, že řešení Schrodingerovy rovnice v periodickém potenciálu má následující stav

$$\psi_k(r) = u_k(r) \exp(ikr), \quad (8)$$

kde  $u_k(r)$  má periodu krystalové mřížky a splňuje vztah  $u_k(r) = u_k(r+T)$ . Rovnice výše je matematické vyjádření Blochova teorému a tvrdí, že vlastní funkce vlnové rovnice má v případě periodického potenciálu tvar součinu rovinné vlny a funkce  $u_k(r)$ , která je periodická s periodou krystalové mřížky. Index  $k$  označuje závislost funkce  $u_k(r)$  na vlnovém vektoru  $k$ . Vlnová funkce ve tvaru (8) se nazývá Blochova funkce. Tyto funkce se skládají z postupných vln a mohou vytvářet vlnová klubka, která popisují elektron pohybující se volně v poli potenciálů iontových zbytků.

Uvažujme  $N$  stejných mřížkových bodů, které jsou rozloženy na kružnici délky  $Na$ . potenciál je potom periodický a platí  $U(x) = U(x + sa)$ , kde  $s$  je celé číslo. V důsledku symetrie kružnice hledáme taková řešení, která vyhovují podmínce

$$\psi(x + a) = C \psi(x), \quad (9)$$

kde  $C$  je konstanta. Po obejití kružnice tedy máme

$$\psi(x + Na) = \psi(x) = C^N \psi(x), \quad (10)$$

protože  $\psi(x)$  je jednoznačná. Konstanta  $C$  je potom  $N$ -tá odmocnina z jednotky, tzn.

$$C = \exp\left(i\frac{2\pi s}{N}\right), \quad s = 0, 1, 2, \dots, N - 1. \quad (11)$$

Odtud plyne, že

$$\psi(x) = u_k(x) \exp\left(i\frac{2\pi s x}{Na}\right) \quad (12)$$

splňuje rovnici (9) za předpokladu periodicity  $u_k$ . Ztotožníme-li  $k = \frac{2\pi s}{Na}$ , dostaneme ihned Blochův výsledek daný rovnicí (8).