Elementární fyzika pevných látek

prof. RNDr. Ivo Kraus, DrSc., FEng., dr. h. c.
prof. RNDr. Jaroslav Fiala, CSc., FEng.

3. přepracované vydání

Praha 2022
Česká technika – nakladatelství ČVUT

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

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

Třetí přepracované vydání *Elementární fyziky pevných látek* je oproti textu z roku 2016 ve všech částech doplněno a aktualizováno, nově byly zařazeny kapitoly 11, 12, 13 a další biografická hesla popisující životní osudy a dílo přírodovědců, kteří se o vývoj fyziky pevných látek nejvíce zasloužili.

Understanding the connections of physical properties of substances with their electronic and atomic structures is a prerequisite for efficient use of both known and newly developed materials. Knowledge of the basics of solids physics is therefore now becoming an obvious part of the general education of technicians and naturalists alike.

The university textbook *Elementary Physics of Solids* is intended to serve primarily those future engineers who will encounter the achievements of Solid Physics in their work on a daily basis, but do not have special instruction in this area included in the curriculum. Interpretation is simplified to the point where only the commonly known conclusions of quantum theory and statistical physics are sufficient for understanding, in addition to the relationships and patterns of classical physics. The first sections of the chapters are intended for beginning students in the bachelor degree program, for more advanced listeners the basic text is expanded to include Supplements.

The third revised edition of *Elementary Solid Physics* is added and updated in all parts compared to the 2016 text, with new chapters 11, 12, 13 and other biographical slogans describing life fates and the work of naturalists who were most deserving of the evolution of the physics of solids.

Recenze: prof. Ing. Zdeněk Janout, CSc.

© Ivo Kraus, Jaroslav Fiala, 2011, 2016, 2022

ISBN 978-80-01-06953-0

Obsah

Předmluva **9**

1 Vazby v pevných látkách **11**
1.1 Vznik kondenzované fáze . . . 11
1.2 Iontová (heteropolární) vazba . . . 15
1.3 Kovalentní (homeopolární) vazba . . . 17
1.4 Kovová vazba . . . 18
1.5 Vazba van der Waalsova . . . 20
1.6 Vazba vodíkovými můstky . . . 21
1.7 Smíšené vazby . . . 22

2 Struktura a vlastnosti krystalů **23**
2.1 Makroskopická souměrnost krystalů . . . 24
2.2 Krystalová mřížka . . . 32
2.3 Reciproká mřížka . . . 41
2.4 Souměrnost krystalových struktur . . . 42
2.5 Základní pojmy z fyziky a chemie krystalů . . . 43
2.6 Kapalné krystaly . . . 56
2.7 Kvazikrystaly, parakrystaly . . . 60
2.8 Obsah pojmů nanokrystal, nanostruktura, kvantová tečka a nanotechnologie 61
2.A Metody určování krystalové struktury . . . 65
2.B Vznik a růst krystalů . . . 75
2.C Příklady využití rentgenové difrakce . . . 82
2.D Rentgenová tomografie . . . 86
2.E Elektronová a neutronová difrakce . . . 89

3 Poruchy krystalové struktury **93**
3.1 Příčiny vzniku . . . 93
3.2 Klasifikace . . . 96
3.A Parakrystaly . . . 102
3.B Makromolekulární látky . . . 103
3.C Vliv teploty . . . 105
3.D Povrchy a rozhraní . . . 106
3.E Vznik defektů . . . 107
3.F Defekty jako nositelé energie . . . 108
3.G Jak strukturní poruchy ovlivňují mechanické vlastnosti . . . 109

4 Difuze v pevných látkách **115**

4.1 Definice . . . 115
4.2 Mechanismy difuze . . . 116
4.A Geometrie difuze . . . 119
4.B Mechanika difuze . . . 125

5 Mechanické vlastnosti pevných látek 131
5.1 Základní pojmy . . . 131
5.2 Úloha dislokací . . . 134
5.3 Mechanická pevnost . . . 142
5.A Lomová mechanika . . . 146
5.B Plastická deformace a lom . . . 148
5.C Únava . . . 150
5.D Tváření a rekrystalizace . . . 154
5.E Anelasticita . . . 156
5.F Hnací síla trhliny . . . 157
5.G Frankův-Readův mechanismus multiplikace dislokací . . . 158

6 Tuhé roztoky a tepelné zpracování 161
6.1 Homogenní a heterogenní slitiny . . . 161
6.2 Precipitace . . . 167
6.A Termodynamika . . . 172
6.B Kinetika . . . 180
6.C Termodynamické potenciály a fázové diagramy . . . 183

7 Elektrony v pevných látkách 189
7.1 Drudeho (klasický) model volných elektronů v kovech (1900) . . . 189
7.2 Sommerfeldův (kvantový) model volných elektronů v kovech (1928) . . . 191
7.3 Pásový model elektronové struktury pevných látek . . . 197
7.4 Hallův jev . . . 204
7.5 Barva kovů . . . 204
7.6 Elektrické vlastnosti kovů . . . 205
7.A Supravodivost . . . 208

8 Tepelné vlastnosti pevných látek 213
8.1 Tepelná kapacita . . . 213
8.2 Klasický (Dulongův–Petitův) model tepelné kapacity . . . 213
8.3 Kvantové teorie tepelné kapacity . . . 214
8.4 Tepelná roztažnost . . . 218
8.5 Tepelná vodivost kovů . . . 220

9 Magnetické vlastnosti pevných látek 223
9.1 Základní pojmy . . . 223
9.2 Mikroskopický výklad magnetických vlastností látek . . . 226

10 Dielektrika 233
10.1 Izolant a dielektrikum . . . 233
10.2 Vodič a dielektrikum v elektrickém poli . . . 233
10.3 Speciální dielektrika . . . 236
10.A Lasery . . . 238

11 Povrchy pevných látek 247
11.1 Povrchová segregace . . . 247
11.2 Adsorpce . . . 249
11.A Specifika povrchů . . . 252
11.B Koroze . . . 259
11.C Oxidace . . . 264
11.D Tribologie . . . 270

12 Nanodisperzní pevné látky 275
12.1 Nanodisperzní (koloidní) stav . . . 275
12.2 Tuhé koloidy . . . 278
12.A Dynamika disperzoidů . . . 279
12.B Koloidní krystaly . . . 283

13 Jak rostou krystaly 287
13.1 Mechanismy . . . 287
13.2 Zonální, sektoriální a mozaiková struktura . . . 288
13.3 Křivé povrchy . . . 290
13.4 Buněčná a dendritická struktura . . . 290
13.5 Sférolitická struktura . . . 294
13.6 Eutektická krystalizace . . . 295
13.A Epitaxie . . . 299

Literatura doporučená k dalšímu studiu 303

Přírodovědci, kteří se zasloužili o rozvoj fyziky pevných látek 305
1 Avogadro, Amedeo . . . 305
2 Dulong, Pierre Louis . . . 306
3 Petit, Alexis Thérèse . . . 307
4 Miller, William Hallowes . . . 308
5 Bravais, Auguste . . . 309
6 Ångström, Anders Jonas . . . 310
7 Loschmidt, Johann Josef . . . 311
8 Clausius, Rudolf Julius Emanuel . . . 313
9 Waals, Johannes Diderik van der . . . 314
10 Gibbs, Josiah Willard . . . 315
11 Boltzmann, Ludwig Eduard . . . 317
12 Schoenflies (Schönflies), Arthur Moritz . . . 319
13 Lorentz, Hendrik Antoon . . . 320
14 Onnes, Heike Kamerlingh . . . 322
15 Hall, Edwin Herbert . . . 324
16 Reinitzer, Friedrich . . . 325
17 Planck, Max . . . 326
18 Curie, Pierre . . . 328
19 Bragg, William Henry a William Lawrence . . . 329
20 Drude, Paul Karl Ludwig . . . 331
21 Sommerfeld, Arnold Johannes Wilhelm . . . 332
22 Einstein, Albert . . . 334
23 Laue, Max Theodor Felix von . . . 335

24 Barkhausen, Heinrich Georg . . . 338
25 Debye, Peter Joseph William . . . 340
26 Bohr, Niels Henrik David . . . 342
27 Schottky, Walter Hans . . . 345
28 Ewald, Paul Peter . . . 347
29 Broglie, Louis de . . . 349
30 Pauli, Wolfgang Ernst . . . 350
31 Fermi, Enrico . . . 352
32 Heisenberg, Werner . . . 356
33 Pauling, Linus Carl . . . 357
34 Dirac, Paul Adrien Maurice . . . 358
35 Brattain, Walter Houser . . . 360
36 Lonsdaleová, Kathleen . . . 361
37 Yukawa, Hideki . . . 362
38 Landau, Lev Davidovič . . . 362
39 Bardeen, John . . . 365
40 Shockley, William Bradford . . . 366
41 Hosemann, Rolf . . . 367
42 Townes, Charles Hard . . . 368
43 Prochorov, Alexandr Michajlovič a Basov, Nikolaj Gennadijevič . . . 369
44 Feynman, Richard Phillips . . . 371
45 Kilby, Jack St. Clair . . . 372
46 Šechtman, Daniel (Dan) . . . 373
47 Geim, Andrej Konstantinovič . . . 374
48 Novoselov, Konstantin Sergejevič . . . 375

Literatura k biografickým heslům **376**
Jmenný rejstřík . . . 377
Věcný rejstřík . . . 378

Předmluva

Felix, qui potuit rerum cognoscere causas (Vergilius)

Šťastný je ten, kdo mohl poznat příčiny věcí

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

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

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

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

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

Třetí vydání *Elementární fyziky pevných látek* je oproti textu z roku 2017 ve všech částech doplněno a aktualizováno, nově byly zařazeny kapitoly 11, 12, 13 a další biografická hesla charakterizující životní osudy a dílo přírodovědců, kteří se o vývoj fyziky pevných látek nejvíce zasloužili.

Autoři

1

Vazby v pevných látkách

1.1 Vznik kondenzované fáze

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

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

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

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

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

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

přechod z uspořádání na dlouhou vzdálenost do uspořádání krátkodosahového (nebo žádného) představuje zhroucení vazeb, jejichž síly jsou více méně stejné a tání nastává při zcela určité teplotě.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

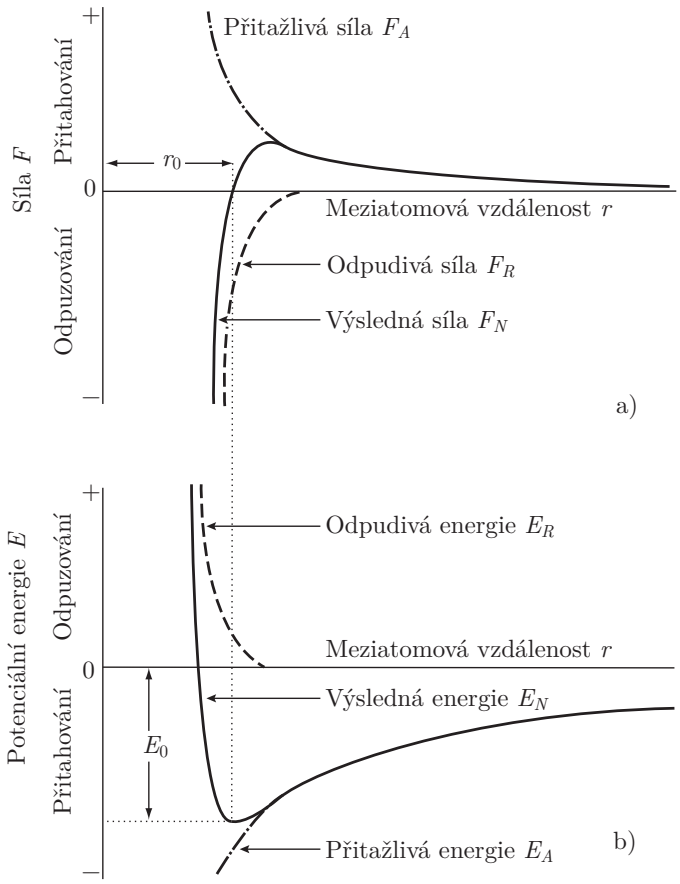
Podmínkou pro minimum funkce $E(r)$ při $r = r_0$ je

$$\left(\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}r}\right)_{r_0} = 0, \qquad \left(\frac{\mathrm{d}^2E}{\mathrm{d}r^2}\right)_{r_0} > 0. \tag{1.2}$$

Provedeme-li naznačené derivace, dospějeme k nerovnosti

$$m > n. \tag{1.3}$$

Dosah odpudivých sil $F_R = -\frac{\mathrm{d}E_R}{\mathrm{d}r}$ je tedy kratší než dosah přitažlivých sil $F_A = -\frac{\mathrm{d}E_A}{\mathrm{d}r}$.



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

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

jednu vazbu) nebo v kJ mol^{-1} (*molární vazebná energie* uvolněná při vzniku 1 molu daných vazeb). Čím je vazebná energie větší, tím pevněji jsou částice k sobě vázány.

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

Elektronegativita

Elektronegativitu χ jako bezrozměrnou veličinu, charakterizující schopnost atomu přitahovat ve sloučenině vazebné elektrony, zavedl v roce 1932 americký chemik a dvojnásobný laureát Nobelovy ceny (za chemii 1954, za mír 1962) Linus Pauling (1901–1994). Paulingovy číselné hodnoty χ_P jednotlivých prvků jsou z intervalu od 0 do 4. Nejvyšší elektronegativitu mají prvky (tzv. *elektronegativní*), které vznikem aniontu dosáhnou elektronové konfigurace následujícího vzácného plynu. Opakem elektronegativity je *elektropozitivita* – schopnost atomu uvolňovat valenční elektrony. Prvky, jejichž kationt dosáhne konfigurace předcházejícího vzácného plynu, jsou nazývány *elektropozitivní*.

Prvky s vysokou elektronegativitou (nekovy, např. F, Cl, O, S) jsou příjemci elektronu, v molekule mají záporný náboj a tvoří anionty, prvky s nízkou elektronegativitou (kovy, např. Na, K, Mg, Ti) jsou naopak dárci elektronu, tvoří kationty.

Atomy s nepříliš rozdílnou elektronegativitou vytvářejí kovalentní vazbu, v případě velmi rozdílných elektronegativit se vytvoří vazba iontová.

Kromě Paulinga definoval elektronegativitu také např. Robert Sanderson Mulliken (1896–1986), laureát Nobelovy ceny za chemii v roce 1966. Mullikenovy hodnoty χ_M se vypočítají jako polovina součtu první ionizační energie (ionizačního potenciálu) I a elektronové afinity E_{af} příslušného prvku: $\chi_M = {}^1\!/_2(I + E_{af})$. Většina prvků má elektronegativity χ_P a χ_M blízké, u He nebo Ne jsou však hodnoty χ_M větší než 4; $\chi_M(\mathrm{He}) = 5{,}5$, $\chi_M(\mathrm{Ne}) = 4{,}60$.

* * *

Energie potřebná k uvolnění *nejslaběji* vázaného elektronu z neutrálního atomu v plynném stavu, je označována jako *první ionizační energie* I_1. Její nejvyšší hodnoty mají vzácné plyny (He, Ne, Ar, Kr), nejnižší hodnoty naopak alkalické kovy (Li, Na, K, Rb). Na odtržení druhého elektronu od kationtu s nábojovým číslem +1 je potřebná *druhá ionizační energie* I_2 atd.

Zatímco ionizační energie charakterizuje míru snadnosti vzniku kationtu, *elektronová afinita* je energie, která se při vzniku aniontu z atomu v plynném stavu uvolní. Halogeny mají vysokou tendenci přijímat elektron a vytvářet záporné ionty, u vzácných plynů je naopak elektronová afinita velmi nízká.

Mechanismus, který udržuje nukleony v atomovém jádře

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

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

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

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

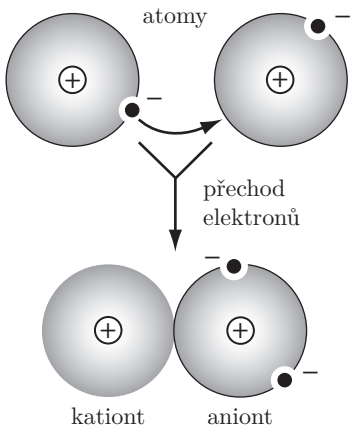
Ve své mezonové teorii Yukawa zavedl pro popis vzájemného působení jaderných částic potenciál, který je známý jako Yukawův. Zjistil také, že mezony mohou mít kladný i záporný náboj a že se mohou měnit na elektrony a elektricky neutrální neutrina.

1.2 Iontová (heteropolární) vazba

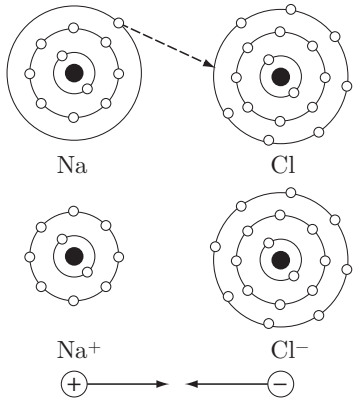
Podstatou iontové vazby je existence přitažlivých elektrostatických sil mezi nesouhlasně nabitými ionty. Je obvyklá u atomů se značně rozdílným počtem valenčních elektronů (typickými kovy a nekovy). Vazebný model takového spojení navržený v roce 1924 německým fyzikem Waltherem Kosselem (1888–1956), vychází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

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

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



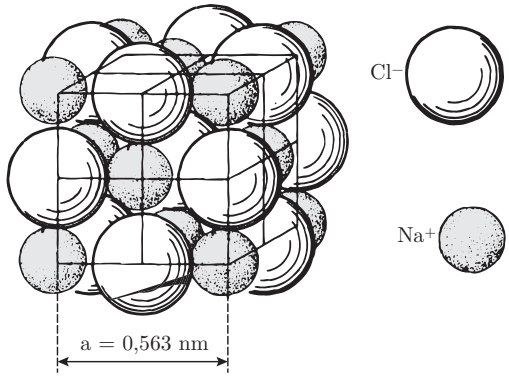
Obr. 1.2: Princip iontové vazby



Obr. 1.3: Vznik molekuly NaCl

Jaké jsou vlastnosti iontových krystalů?

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



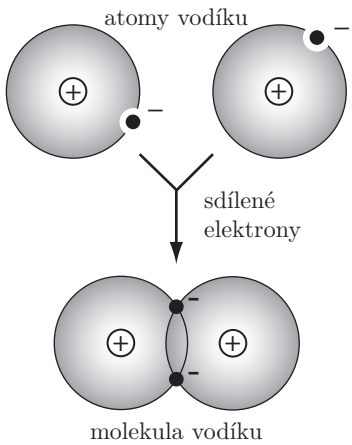
Obr. 1.4: Struktura NaCl

1.3 Kovalentní (homeopolární) vazba

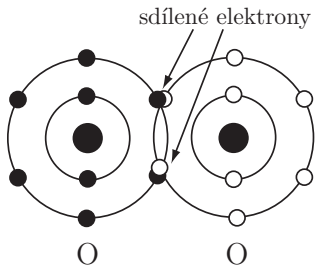
Při vzniku kovalentní vazby, která se uskutečňuje mezi elektricky neutrálními atomy s nízkým nebo nulovým rozdílem elektronegativit, hrají důležitou roli tzv. nepárové elektrony; nepárovým elektronem rozumíme takový elektron, k němuž neexistuje v tomtéž atomu elektron s opačným spinem. Uvažujme F s elektronovou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

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

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



Obr. 1.5: Vznik molekuly H_2 jedním elektronovým párem



Obr. 1.6: Vznik molekuly O_2 dvěma elektronovými páry

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

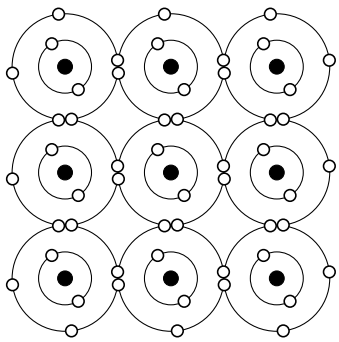
Charakteristické rysy kovalentní vazby:

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

Vlastnosti kovalentních (valenčních) krystalů:

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

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



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

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

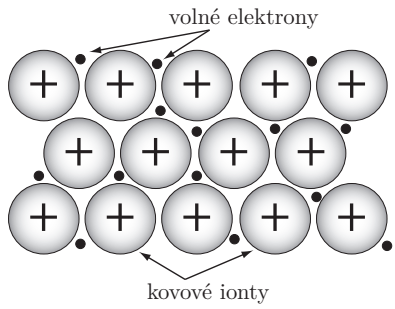
Při spojení různých atomů dojde vlivem odlišných elektronegativit k nerovnoměrnému rozložení sdílených elektronů. Vznikne *polární* vazba, molekula se bude chovat jako permanentní dipól. Polární kovalentní vazbu můžeme považovat za přechodný typ – s částečně kovalentním, částečně iontovým charakterem.

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

1.4 Kovová vazba

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

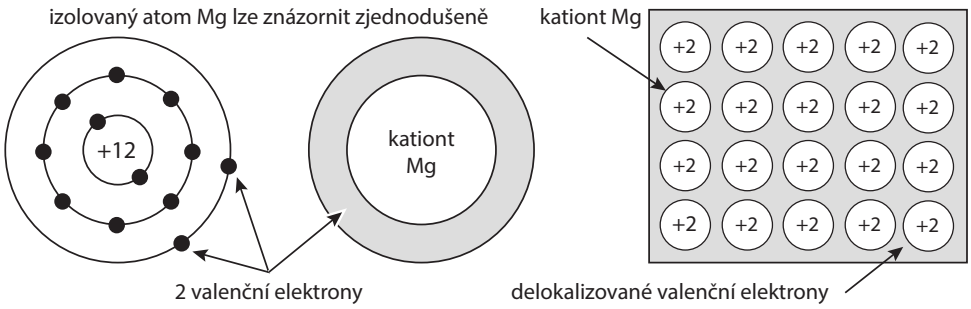
Vznik stabilních grup atomů při kovové vazbě probíhá tak, že v průběhu kondenzace kovových par ztrácejí valenční elektrony vazbu s jednotlivými atomy, mohou se pohybovat téměř zcela volně a jsou společné pro všechny atomy obsažené v celém objemu. Kapalný nebo tuhý kov lze pak považovat za soustavu kladných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



Obr. 1.8: Kov jako systém kationtů a volných elektronů

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

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



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

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

Atomy *přechodných (přechodových, tranzitivních)* kovů, např. Cr, Mn, Fe, Co, Ni, u nichž nejsou orbitály d zcela zaplněné, jsou kromě kovové vazby vázány také kovalentní vazbou. Vazbová energie iontů je v takových krystalech podstatně vyšší než energie iontů

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

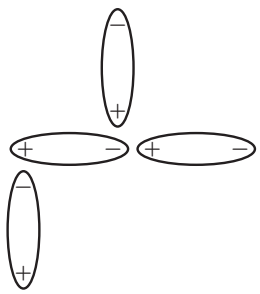
alkalických kovů, např. u Fe cca 4,2 eV/atom (403 kJ/mol), u Na jenom 1,14 eV/atom (110 kJ/mol).

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

  Uvažujme kovové lithium, jehož atomy jsou uspořádány v kubické prostorově centrované mřížce s koordinačním číslem 8; jediný valenční elektron lithiového atomu se musí podílet celkem na 8 vazbách. Každá z vazeb Li-Li zahrnuje tedy $2 \cdot \frac{1}{8} = 1/4$ elektronu namísto dvou elektronů jako u obyčejných kovalentních vazeb. Vazby zde tedy *nejsou nasycené*; totéž platí o vazbách v ostatních kovech. Nejpozoruhodnějším důsledkem nenasycených vazeb v kovech je schopnost valenčních elektronů přecházet volně od atomu k atomu. V uvedeném případě lithia stráví elektron mezi každým z osmi párů iontů Li^+ jen krátkou dobu a může přejít i k vazbě, která se jeho *mateřského* iontu vůbec netýká.
- Kovová vazba je svou podstatou *izotropní*. Protože počet nejbližších sousedních atomů je omezen pouze geometrickými možnostmi uspořádání, mají struktury kovů nejvyšší koordinační čísla (8 a 12) a tím vysoké hustoty uspořádání 68 % a 74 %. Směrová nezávislost kovové vazby umožňuje tvorbu slitin.
- Díky vysoké koncentraci volně pohyblivých elektronů jsou kovy elektricky i tepelně dobře vodivé.
- Protože kovy nemají ani určité lokalizované vazby mezi sousedními atomy, ani konfiguraci střídajících se kladných a záporných iontů, lze polohové uspořádání atomů měnit, aniž by se krystal porušil; to se projevuje dobrou kujností a tažností některých kovů.
- Volné elektrony nejsou fixovány na určitých energetických hladinách, mohou tedy pohlcovat i emitovat světlo všech vlnových délek; důsledkem je vysoká opacita (schopnost absorpce) a lesk kovů. (Objasnění barvy kovů podle pásové teorie je uvedeno v odst. 7.5.)
- Energie kovové vazby dosahuje 1 až 2 eV/atom (100 až 200 kJ/mol). U Hg je však jen 0,7 eV/atom (teplota tání −38,83 °C), zatímco u wolframu 8,8 eV/atom (teplota tání 3410 °C).

1.5 Vazba van der Waalsova

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



Obr. 1.10: Schéma van der Waalsovy vazby

Mechanismy vzniku van der Waalsovy vazby

- Molekuly, u nichž je koncentrace elektronů na různých koncích různá, tzv. *polární* molekuly – s permanentním elektrickým dipólovým momentem – mají tendenci řadit se k sobě konci opačné polarity; v této orientaci se navzájem silně přitahují (obr. 1.10).

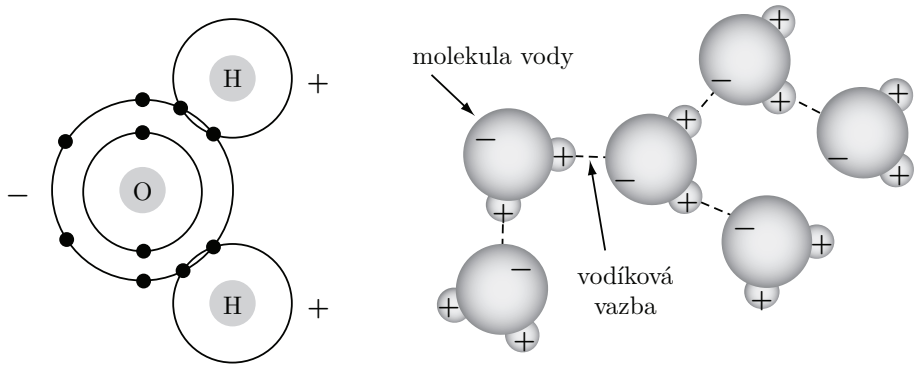
- Polární molekula může přitahovat rovněž molekuly, jimž permanentní dipólový moment normálně chybí: elektrické pole polární molekuly vyvolá přerozdělení náboje ve druhé *nepolární* molekule, výsledkem je přitažlivá síla.
- Rozdělení elektronů v nepolární molekule je sice v průměru symetrické, v každém okamžiku však *asymetrické*. Z nepolárních molekul vzniknou dipóly, které se mohou při vhodné orientaci navzájem přitahovat. Tento mechanismus působí nejen mezi všemi molekulami, ale i mezi všemi atomy včetně atomů vzácných plynů, které jinak neinteragují.

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

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

1.6 Vazba vodíkovými můstky

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



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

Vodíkovými vazbami jsou drženy pohromadě např. molekuly vody v ledu (uvnitř molekul působí však vazby kovalentní). V prostoru je každá molekula vody vázána k dalším molekulám čtyřmi vodíkovými vazbami. Důsledkem takového rozložení atomů je menší hustota vody v tuhém skupenství než ve skupenství kapalném; sladkovodní led má hustotu cca 920 kg/m^{-3}. Při tání ledu se vodíkové vazby budou rozpadat, hustota vody poroste. Zároveň však v důsledku teplotní roztažnosti začne postupně klesat. Obě tyto protichůdné tendence jsou příčinou anomálního průběhu závislosti hustoty vody na teplotě; nejvyšší hodnoty dosáhne hustota při teplotě 4 °C. Energie vodíkové vazby obvykle nepřekračuje 0,5 eV/atom. U ledu je asi 0,48 eV/atom (50 kJ/mol).

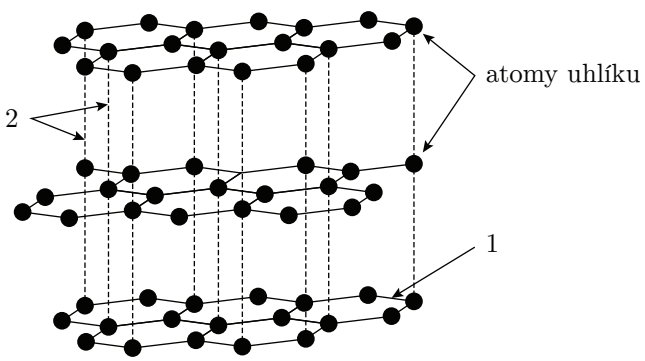
1.7 Smíšené vazby

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

Pokud se u pevné látky vyskytuje pouze jeden mechanismus vazby, jde o látku tzv. homodesmického typu (látku s homodesmickou strukturou); příkladem je krystal diamantu, kde jsou atomy uhlíku vázány kovalentní vazbou. Většina pevných látek patří však k typům smíšeným – heterodesmickým – s převažujícím podílem vazby jednoho typu.

Uveďme několik konkrétních příkladů:

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



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