

## **ČÁST IX - MAKROSKOPICKÉ SYSTÉMY**

38 Struktura makroskopických systémů

39 Mechanické vlastnosti

40 Tepelné vlastnosti

41 Elektrické vlastnosti

42 Magnetické vlastnosti

43 Termoelektrické a optické vlastnosti

44 Fyzikální principy moderních elektronických  
a elektrotechnických prvků

Makroskopickými systémy budeme nazývat takové početné seskupení mikročástic (atomů a molekul), které se navenek projevují makroskopicky měřitelnými veličinami, např. tlakem, objemem, hmotností, atd. Přesto, že současná vyspělá experimentální technika umožňuje přímo zkoumat i vlastnosti nepříliš velkého počtu atomů a molekul (např. i jednoatomové vrstvy s počtem atomů řádově  $10^{10}$ ), běžné systémy, s kterými přicházíme do styku, obsahují  $10^{20}$  a více mikročástic. Jedná se tedy vždy o obrovský počet mikročástic, takže jsou v nich splněny podmínky pro platnost statistických zákonů. To nám poskytuje možnost popsat chování makroskopických systémů podobnými jednoduchými rovnicemi a vztahy, jako v případě jednotlivých molekul a atomů. Předpokladem však je, že známe "vnitřní" uspořádání těchto systémů, neboli jejich strukturu.

### 38 STRUKTURA MAKROSKOPICKÝCH SYSTÉMŮ

Typy makroskopických systémů

Pevné látky

Krystalická struktura

Ve stati o molekulách jsme viděli, že jednotlivé atomy a molekuly mají vždy potenciální možnost navzájem se přitahovat. Kromě iontové a valenční vazby vznikají mezi atomy a molekulami ještě i jiné přitažlivé síly, které jsou zapříčiněny permanentními resp. indukovanými elektrickými momenty. Tyto síly nazýváme Van der Waalsovy (nebo též kohézní) síly a příslušné vazby Van der Waalsovy vazby. Všechny uvedené síly mají tendenci soustředit všechny částice tvořící systém do hustého balíku s pravidelným uspořádáním limitovaným jen odpudivými silami souvisejícími se vzájemným prolínáním elektronových obalů. Kdyby tedy neexistoval žádný jiný rušivý činitel, znali bychom jen jeden typ makroskopických systémů - krystalický kondenzát s větší nebo menší hustotou. Proti uspořádávajícímu účinku přitažlivých sil působí však vždy chaotický tepelný pohyb atomů a molekul, který při dostatečně vysokých teplotách takové uspořádání úplně znemožňuje, při nižších teplotách dovoluje jen částečné uspořádání až při relativně nízkých teplotách díky malé intenzitě tepelného pohybu nemůže zabránit tomu, aby všechny látky mohly zkondenzovat do pevného skupenství. Díky tepelnému pohybu známe tedy několik specifických forem makroskopických systémů, tzv. skupenství. Blíže se s nimi seznámíme v následujícím článku.

#### 38.1 Typy makroskopických systémů

Všechny makroskopické systémy, se kterými se v přírodě setkáváme, seřazujeme v současnosti do čtyř základních skupenství: plazma, plyn, kapalina a pevná látka (věta 38.1 až 38.4). Pevné látky rozdělujeme dále na krystalické a nekrystalické. Uvedené stavy látek nejsou vždy ostře od sebe odlišitelné. Vzhledem k prakticky stejným dynamickým vlastnostem se např. plyny a kapaliny zařazují do jediné formy makroskopických systémů - tekutin. Některé pevné látky mají vlastnosti velmi blízké kapalinám, proto je nazýváme tekuté krystaly. Jindy zase kapaliny a pevné látky označujeme společným názvem - kondenzované systémy. V tomto článku budeme blíže zkoumat příčiny, které vedou ke vzniku

uvedených forem makroskopických systémů.

### 38.1

Plazma je systém volných (anebo alespoň částečně volných) elektricky nabitých částic, které se nacházejí v nábojové rovnováze, Součet kladného a záporného náboje v každém dostatečně velkém objemu se tedy rovná nule.

### 38.2

Plyn je systém částic (atomů resp. molekul), ve kterém nejsou splněny všechny podmínky pro vznik kondenzace. Všechny částice plynu se chovají jako volné, resp. jako téměř volné částice.

### 38.3

Kapalina je systém částic (atomů resp. molekul), ve kterém existuje tzv. blízké uspořádání, tj. pravidelné uspořádání částic do malých komplexů (kapek) v rozmezí několika nm, charakterizovaný jejich velkou pohyblivostí (malou viskozitou) ( $10^{-3} \div 10^4$  Pa.s).

### 38.4

Pevná látka je systém částic (atomů resp. molekul) vyznačuje se tzv. uspořádáním na velkou vzdálenost (kryštaly), nebo uspořádáním na malou vzdálenost (skla), ve kterých pohyblivost základních částic látky je silně omezená (viskozita dosahuje hodnot řádu  $10^{11}$  Pa.s).

Jednotlivé formy existence makroskopických systémů v definicích 38.1-38.4 jsme uvedli v takovém pořadí, v jakém je můžeme pozorovat při přechodu od velmi vysokých teplot k velmi nízkým teplotám. Začneme proto zkoumáním systémů při velmi vysokých teplotách. Připomeňme si nejprve energie, odpovídající jednotlivým vazbám a střední tepelné kinetické energie částic, které jsou rozhodující pro vznik dané fáze:

a) vazebná energie elektronů v obalu atomů

$$(4 - 25) eV,$$

b) vazebná energie kovalentních vazeb

$$(4 - 8) eV,$$

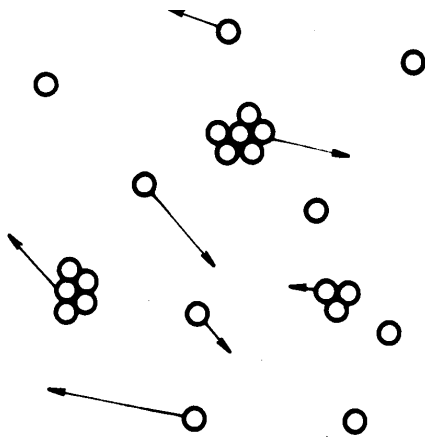
c) vazebná energie iontových vazeb

$$(3 - 4) eV,$$

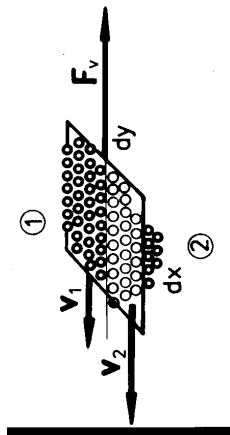
d) střední kinetická energie tepelného pohybu částic při pokojových teplotách ( $kT$ ) je  $0,03 eV$ .

Pro ostatní teploty se lehce vypočítá vynásobením příslušným součinitelem, takže např. pro  $T=10\ 000\ K$  je to  $1 eV$  a pro  $10^5\ K$  asi  $10eV$ .

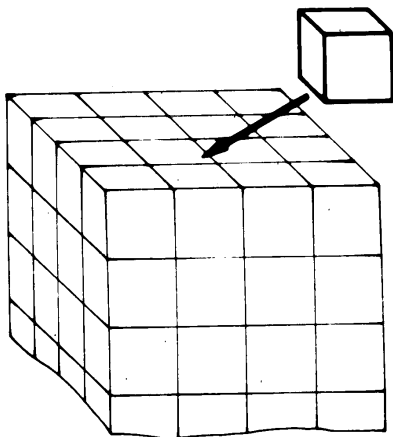
Podle toho může při velmi vysokých teplotách ( $10^5\ K$ ) existovat jen jedno skupenství -soubor volných jednoatomových zcela ionizovaných mikročástic, protože střední tepelná energie částic řádu  $10 eV$  stačí zabránit vzniku každé z uvedených vazeb a navíc zabezpečuje jejich téměř dokonalou ionizaci (při teplotách řádu  $10^8\ K$  se porušují dokonce i jaderné vazby a nastává možnost vzniku termojaderných reakcí, jak jsme to zdůraznili v článku (35.3). Takový systém nazýváme vysokoteplotní plazma. Analogický systém však můžeme vytvořit i při podstatně nižších teplotách, např. i při pokojové teplotě, jestliže zařídíme, aby ionizaci atomů zabezpečoval jiný činitel, např. elektrický náboj, nebo jestliže



Obr. 38.1 Shluky atomů při kondenzaci látek



Obr. 38.2 K definici dynamické viskozity



Obr. 38.3 Proces krystalizace kapaliny

vhodným způsobem zmenšíme ionizační energii atomů. V prostředích s permitivitou  $\epsilon_r$  klesá ionizační energie  $\epsilon_r^2$  - krátě, proto např. v polovodičích, ve kterých je  $\epsilon_r$  řádu desítek, je vazebná energie elektronů příměsových atomů jen asi 0,01 eV. V takových případech jsou již při pokojové teplotě všechny příměsové stomy ionizovány a vzniká tak systém: pevné kladné ionty + prakticky volné elektrony. Podle def. 38.1 se tento systém rovněž může nazývat plazma. Je příkladem tzv. nízkoteplotního plazmatu.

Jestliže snížíme teplotu na úroveň řádu  $10^4 K$ , plazma se začíná "deionozovat". Tepelná energie částic již nemůže zabránit přitažení elektronů jádru, ba často ani vzniku kovalentní vazby mezi stejnými atomy; proto vznikají elektricky prakticky neutrální atomy, resp. molekuly, avšak je dále znemožněno vytváření molekul Van der Waalsovými silami. Látka existuje ve stavu volných jedno - nebo víceatomových molekul, které nazýváme plyn. Můžeme sice zvýšit pravděpodobnost vzájemného přitažení více atomů nebo molekul tím, že je dáme do větší blízkosti, tj. zvýšíme tlak, avšak praxe ukazuje, že nad určitou kritickou teplotou nemůžeme dosáhnout kondenzaci ani při extrémně vysokých tlacích. Systém volných atomů (molekul) nad touto kritickou teplotou nazýváme plyn, pod ní - když ještě nezkondenzoval - hovoříme častěji o páře.

I v oblasti vysokých teplot může dojít k zárodkům kondenzace, jestliže se jedná o látku, ve které jsou předpoklady pro vznik kovalentní resp. iontové vazby. Proces se začíná tak, že několik atomů vytvoří shluky (obr. 38.1), uvnitř kterých jsou atomy pravidelně uspořádány podle povahy vazebních sil, avšak další atomy se nemohou na tyto shluky trvale navázat, protože jim v tom brání ještě stále velmi intenzivní

tepelný pohyb.

Vzhledem na relativně malou silovou interakci mezi těmito shluky - může jít nanejvýš o Van der Waalsovy síly - jsou tyto shluky pohyblivé a celý systém může lehce měnit svůj tvar. Takový stav látky nazýváme kapalina. Je to tedy systém submikroskopických krystalů, které si navzájem kladou jen malý odpor při pohybu. Tečná síla přepočítaná na jednotku plochy  $F_v$  (obr. 38.2), úměrná gradientu rychlosti mezi sousedními shluky, tj. síla

$$F_v = \frac{dF}{dS} = \frac{dF}{dx dy} = \eta |\text{grad } v| \quad (38.1)$$

se nazývá viskosní síla a  $\eta$  dynamická viskozita. Pro kapaliny má hodnotu řádu ( $10^{-3}$  -  $10^4$ ) Pa.s.

I když otázka vzniku kapaliny při ochlazení plynu je kvalitativně takto objasněná, přece jen otázka její stabilní existence v dosti širokém teplotním intervalu (od teploty k zkapalnění až po teplotu vypařování) představuje ještě stále vážný fyzikální problém. Dalo by se totiž očekávat, že při dalším snížení teploty pod bodem zkapalnění budou shluky postupně narůstat, jejich pohyblivost postupně klesat, až postupně kapalina spojitě přejde do pevné fáze. U některých látek se tento proces skutečně pozoruje, avšak většina látek vykazuje v určitém teplotním intervalu stabilní "kapalinovou" konfiguraci. Vysvětlujeme si to tak, že při takovém uspořádání má tzv. volná energie (článek 40.4) určité relativní minimum (absolutní minimum má při vykrytalizování).

Při snížení teploty na hodnotu, kterou nazýváme bodem tuhnutí, intenzita tepelného pohybu poklesne natolik, že již nestačí zabránit růstu submikroskopických krystalitů a vznikne pevná látka. Charakter vazebních sil spolu s požadavkem minima volné energie vznikajícího systému nutí atomy zaujmout místa v pravidelné "mřížce". Při tuhnutí kapaliny vzniká tedy přirozeně krystal, tj. látka s uspořádaností na velkou vzdálenost. Je nutno si však uvědomit, že proces ukládání atomů do mřížky neprobíhá samovolně a automaticky. Brání v tom "neochota" krystalického zárodku začít s výstavbou nové vrstvy, (obr. 38.3) a zejména viskozita, která snižuje pohyblivost jednotlivých atomů a molekul. Jakmile poskytneme atomům dostatek času, tj. jakmile taveninu ochlazujeme dostatečně pomalu, vždy vznikne krystal. Jestliže však rychlost ochlazení je příliš vysoká, atomy nestačí zaujmout správná místa v mřížce a látka ztuhne v té struktuře, jakou měla tavenina. Jediný rozdíl takto vzniklé pevné látky v porovnání s kapalinou je v tom, že pohyblivost jejich shluků je silně omezená. Dynamická viskozita vzroste na hodnotu řádově  $10^{11}$  Pa.s. Takovou formu pevné látky nazýváme sklo. Vykazuje jen uspořádanost na malou vzdálenost. Připomeňme, že kromě běžných (silikátových) skel umíme v současnosti vyrábět i polovodičová a kovová skla.

Látky s kovalentní a iontovou vazbou se vyznačují vysokou teplotou zkapalnění a tuhnutí, látky s Van der Waalsovými vazbami mají tyto teploty podstatně nižší. Tak např. helium zkapalní až při 4,2 K.

Při tuhnutí organických sloučenin, jejichž podstatou jsou složité molekuly s permanentními elektrickými momenty, se setkáváme často se zajímavým jevem. Těžiště molekul v kapalně fázi vykazují

jen uspořádání na malou vzdálenost (charakteristický pro kapaliny), zatímco orientace jejich elektrických momentů jeví uspořádání na velkou vzdálenost, charakteristickou pro krystaly. Takové látky nazýváme kapalně krystaly.

## 38.2 Pevné látky

V užším smyslu se pevné látky často ztotožňují s krystaly. Taková definice pevné látky není dostatečně logická, protože jednak nekystalické látky mohou být téměř stejně pevné jako krystaly a na druhé straně zase některé krystaly mohou být kapalně. Zdá se proto rozumnější definovat pevné látky jako systém vzájemně tak silně vázaných atomů a molekul, že jejich dynamická viskozita má hodnotu řádově  $10^{11}$  Pa.s a větší. Soudržnost a pevnost pevné látky zabezpečují vazební síly, které můžeme rozdělit do pěti skupin: iontové, kovalentní, kovové, Van der Waalovy a vodíkové vazební síly. Podle těchto vazeb rozdělujeme pevné látky do pěti skupin. Blíže jsou definovány větami 38.5-38.9.

### 38.5

Iontové pevné látky (existují prakticky jen v krystalické formě) jsou látky, ve kterých je vazba podmíněna elektrostatickými silami mezi kladnými a zápornými ionty. Vyznačují se velkou tvrdostí a vysokým bodem tání.

### 38.6

Kovalentní pevné látky jsou látky, ve kterých se vazba uskutečňuje dvojicemi elektronů s opačně orientovanými spiny. Jsou velmi tvrdé a mají vysoký bod tání.

### 38.7

Kovy jsou látky, ve kterých se vazba uskutečňuje vzájemnou interakcí všech iontů s plynem prakticky volných elektronů. Jsou kujné, lesklé a mají velmi dobrou elektrickou a tepelnou vodivost.

### 38.8

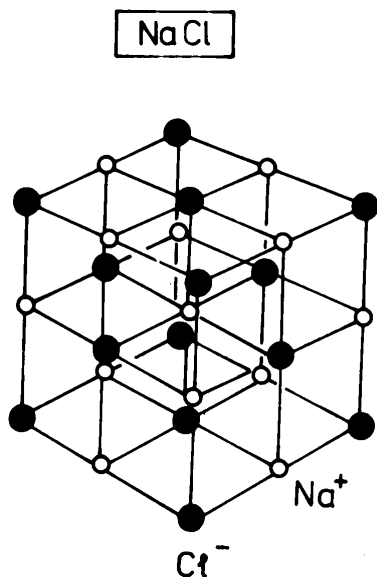
Molekulární pevné látky jsou látky, ve kterých se vazba uskutečňuje prostřednictvím Van der Waalových sil. Jsou měkké a mají nízký bod

V článku o molekulách s iontovou vazbou jsme viděli, že pro atomy dvou vhodných prvků je energeticky výhodnější stav, ve kterém jeden z nich odevzdá svůj elektron druhému. Tak se z neutrálních atomů stanou ionty, které se vzájemně přitahují. Jejich elektrostatické síly nejsou nasycené, působí stejně na všechny strany a na všechny v okolí se nacházející ionty. Proto jestliže se systém skládá z většího počtu takových atomů při dostatečně nízké teplotě, všechny se na sebe váží a vytvoří krystal (obr. 38.4) jako jednu obrovskou molekulu. Tento proces probíhá tak rychle, že se doposud nepodařilo čistě iontové látky připravit v nekystalické formě. Zpravidla jednoduchá konfigurace iontových krystalů umožňuje výpočet i celkové vazebné energie tj. energie potřebné na rozštěpení krystalu na jednotlivé atomy. Jestliže předpokládáme, že krystal obsahuje  $N$  iontů a  $N$  kationů, můžeme jeho celkovou energii související s elektrostatickou

tání.

38.9

Pevné látky s vodíkovými vazbami jsou látky, ve kterých se vazba realizuje pomocí tzv. vodíkových můstků. Příkladem takové látky je led.



Obr. 38.4 Krystal s iontovou vazbou - NaCl

$$W_e = N \left[ \sum_j \left( -\frac{A}{r_{ij}} \right) + \sum_{j'} \frac{A}{r_{ij'}} \right], \quad (38.2)$$

interakcí vyjádřit ve tvaru

kde  $r_{ij}$  je vzájemná vzdálenost i-tého a j-tého iontu nabitého nábojem opačného znaménka a  $r_{ij'}$  vzdálenost i-tého a j-tého iontu nabitého stejným nábojem a platí

$$A = 1/4 \pi \epsilon .$$

Jestliže předpokládáme, že jde o kubický krystal (např. *NaCl*), můžeme vzdálenosti  $r_{ij}$  vyjádřit vztahem  $r_{ij} = \alpha_{ij} r$ , kde  $r$  je vzdálenost sousedních iontů, takže je

$$W_e = -N \frac{A}{r} \left( \sum_j \frac{1}{\alpha_{ij}} - \sum_{j'} \frac{1}{\alpha_{ij'}} \right) = -N \frac{\alpha_M A}{r}, \quad (38.3)$$

kde

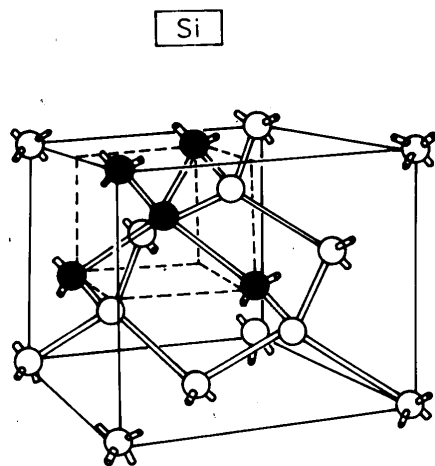
$$\alpha_M = \sum_j \frac{1}{\alpha_{ij}} - \sum_{j'} \frac{1}{\alpha_{ij'}} . \quad (38.4)$$

Podobně jako v případě jediné molekuly můžeme i celkovou energii krystalu související s odpuzováním iontů v důsledku překryvu jejich elektronových obalů vyjádřit vztahem

$$W_r = N \frac{B}{r^n}, \quad (38.5)$$

kde  $B$  je konstanta, jejíž velikost závisí na složení molekuly.

Celková vazebná energie krystalu je



Obr. 38.5 Krystal s kovalentní vazbou - Si

tedy určena vztahem

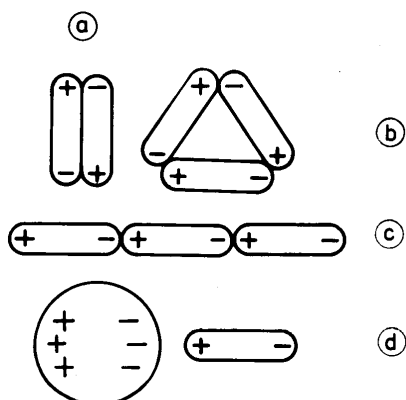
$$W = W_e + W_r = N \left( -\frac{\alpha_M A}{r} + \frac{B}{r^n} \right). \quad (38.6)$$

Podobným postupem jako v případě jedné molekuly (pomocí rovnice  $dW/dr=0$ ) dostaneme pro celkovou vazebnou energii krystalu výsledný vztah

$$W = -\alpha_M N \frac{A}{r_o} \left( 1 - \frac{1}{n} \right). \quad (38.7)$$

Konstanta  $\alpha_M$  se nazývá Madelungova konstanta. V iontových látkách má hodnoty od (1,6-1,8) eV. Vazebná energie přepočítaná na jeden iont je kolem (3-4) eV, tj. poměrně značná hodnota, proto iontové krystaly mají obecně značnou tvrdost a vysoký bod tání.

Kovalentní pevné látky vznikají z atomů, ve kterých je tendence k tvorbě kovalentních vazeb. Jsou tedy charakteristické pro systém atomů jednoho anebo příbuzného druhu. Kovalentní vazby jsou výrazně nasycené, proto daný atom může mít kolem sebe jen tolik sousedů, kolik má valenčních elektronů. Čtyřmocné prvky, např. Si, Ge, C vytvářejí proto strukturu, ve které každý atom je obklopen čtyřmi sousedy (obr. 38.5). Podle údajů uvedených (v článku 38.1) je vazebná energie kovalentních vazeb vyšší, než v případě iontových vazeb, proto tyto látky mají ještě větší tvrdost a vyšší bod tání.



Obr. 38.6 Způsoby navázání elektrických dipólů v molekulárních pevných látkách

Na druhé straně však tvorba krystalů neprobíhá tak rychle, jako v případě iontových látek, proto dostatečně rychlým ochlazením je možno je vyrobit i v nekystalické formě. Je známá celá řada látek (silikátová a jiná skla), která i při pomalém chlazení vytvoří amorfni strukturu. Jiná tzv. polovodičová



skla, se musí vyrábět prudkým ochlazením taveniny.

Zvláštním případem látek s kovalentní vazbou jsou kovy. Vazba se v nich vytváří tak, že prakticky volné elektrony (jeden nebo dva od každého atomu) vytvářejí navzájem kovalentní vazbu mezi ionty, mezi kterými se právě nacházejí. Tento způsob vytváření vazby nijak neomezuje počet sousedů, proto kovy jsou látky s největším možným počtem atomů v okolí každého jednotlivého atomu. Tento počet - tzv. koordinační číslo může být až 12 a odpovídá nejtěsnějšímu uspořádání koulí v prostoru. Lehce pochopíme, že kovová vazba není tak pevná jako kovalentní nebo iontová. Např. každý atom lithia může poskytnout jen jeden elektron na tvorbu vazeb. Jelikož má v okolí 8 sousedů, zúčastňuje se vazby prakticky jen 1/8 elektronu. Kovy mají proto malou pevnost, avšak zato mají velmi dobrou kujnost. To je podmíněno tím, že přemísťování iontů nezpůsobuje narušení krystalu, jelikož v něm neexistují přísně lokalizované vazby. Kromě toho okolnost, že elektrony odpovědné za vazbu jsou prakticky volné, zabezpečuje u kovů velkou elektrickou a tepelnou vodivost, lesk atd.

I když tvorba krystalů v kovech probíhá velmi rychle, podařilo se v posledních letech připravit (metodou extrémně rychlého chlazení taveniny) více typů kovových slitin v nekystalické formě. Ukázalo se, že nekystalické kovové slitiny mají téměř stejně dobré vlastnosti jako krystalické, v některých směrech je i překonávají (magnetické vlastnosti, korozivzdornost aj.).

Molekulové pevné látky se vyznačují tím, že jejich soudržnost zabezpečují Van der Waalsovy síly. Souvisí se vzájemným přitahováním jejich permanentních, resp. indukovaných dipólů. V článku 19.4 jsme ukázali, že tyto síly klesají se čtvrtou, resp. až se sedmou mocninou vzdálenosti a jsou tedy v porovnání s iontovými resp. kovalentními silami podstatně slabší. Jednotlivé způsoby navázání permanentních elektrických dipólů jsou znázorněny na obr. (36a-d). Vazbou prostřednictvím permanentních elektrických dipólů nacházíme v chemicky inertních látkách (vzácné plyny).

Krystaly s vodíkovou vazbou se vyznačují tzv. vodíkovými mosty. Vznikají tehdy, když se vodík slučuje se silně elektronegativními prvky (O, F, N). Vodík se k jednomu atomu připojuje valenčně, k druhému elektrostaticky. Příkladem takové pevné látky je např. led. Vodíková vazba je silnější jako Van der Waalsova, proto má led relativně vysoký bod tání.

Závěrem je třeba poznamenat, že jen málokdy se setkáváme s uvedenými čistými typy vazeb. Krystaly  $NaCl$  a  $KCl$  můžeme považovat za čistě iontové krystaly, krystaly  $Ge$  a  $Si$  za čistě kovalentní, avšak krystaly látek  $A^{III}B^V$  (např.  $InSb$ ,  $GaAs$ ) se vyznačují částečně kovalentní a částečně iontovou vazbou.

V přírodě nacházíme ještě i takové pevné látky, ve kterých jsou jednorozměrné resp. dvojrozměrné vrstvy vytvořené atomy spojenými kovalentními vazbami a udržované spolu slabými Van der Waalsovými silami (obr. 38.7). Příkladem takových pevných látek jsou grafit a slída, molekulární krystaly nebo polymery. Nazývají se proto i dvojrozměrné krystaly. Jednotlivé vrstvy můžeme od sebe lehce oddělit, což má v praxi značný význam (umožňuje např. psaní tuhou, křídou apod.).

### 38.3 Krystalická struktura

Uspořádání stavebních částic v krystalicky pevné látce můžeme vyjádřit jako určitou trojrozměrnou periodickou funkci prostorových souřadnic. Ze zkušenosti víme, že takových funkcí může

být mnoho, avšak teoreticky se dá dokázat, že jich nemůže být nekonečně mnoho. Řešení této otázky, stejně jako otázky nevhodnějšího popisu krystalografických struktur vyžaduje zavedení několika nových pojmů. Tyto pojmy a jejich aplikace při zkoumání krystalické struktury pevných látek tvoří náplň krystalografie. Jelikož fyzikální vlastnosti látek jsou kvantitativně definovány typem krystalické struktury, musíme se se základními pojmy krystalografie seznámit i na tomto místě (věty 38.10 až 38.13).

## 38.10

Struktura krystalu je určena typem prostorové mřížky a bázi. Prostorová mřížka je definována systémem uzlových bodů, tj. bodů, které mají stejné okolí. Báze je skupina částic (může být i jediná) umístěna do každého uzlového bodu.

## 38.11

Prostorová mřížka je matematicky popsána pomocí mřížkových vektorů, definovaných trojicí vektorů  $e_1$ ,  $e_2$  a  $e_3$

$$\mathbf{r} = m\mathbf{e}_1 + n\mathbf{e}_2 + p\mathbf{e}_3, \quad (38.8)$$

kde  $m$ ,  $n$  a  $p$  jsou celá čísla. Rovnoběžnostěn sestavený pomocí základních vektorů se nazývá buňka. Jestliže na její objem připadá jen jeden atom, hovoříme o primitivní buňce.

## 38.12

Přímka procházející aspoň dvěma uzlovými body se nazývá uzlová přímka, rovina procházející alespoň třemi uzlovými body se nazývá uzlová rovina. Uzlovou přímku označujeme souřadnicemi bodu ležícího nejbliže k bodu zvolenému za základ ( $[m, n, p]$ ), uzlovou rovinu určujeme pomocí tzv. Millerových indexů  $h, k, l$  ( $h, k, l$ ). Jsou určeny převrácenými hodnotami poměrných úseků, které vytíná rovina položená nejbliže k rovnoběžné rovině procházející uzlovým bodem zvoleným za

S ohledem na to, že krystal je periodický útvar, můžeme v něm najít soustavu bodů, které mají stejné okolí. V rovinném krystalu znázorněném na obr. 38.8 představují soustavu bodů např. průsečíky svislých a vodorovných přímek. Tyto body nazýváme uzlovými body. Uzlové body definují tzv. mřížku krystalu. Všechny uzlové body mřížky mají stejné okolí, proto krystal můžeme vytvořit tak, že do každého uzlového bodu umístíme stejnou skupinu částic, tzv. bázi. V případě struktury znázorněné na obr. 38.8 je takovou bází dvojice atomů. Mřížka a báze definují tedy strukturu krystalu (věta 38.10).

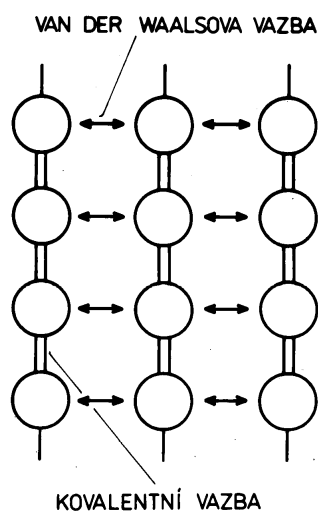
Z geometrického hlediska je mřížka určena soustavou mřížkových vektorů definovaných tzv. základními vektory  $e_1$ ,  $e_2$  a  $e_3$  a soubory celých čísel  $m, n, p$  (vztah 38.8). Je zřejmé, že zadáním tří základních (nekomplanárních) vektorů  $e_1, e_2$  a  $e_3$  je mřížka jednoznačně určena. Obráceně to však neplatí. Při zadané mřížce je výběr základních vektorů nejednoznačný. Mřížku znázorněnou na obr. 38.8 bychom mohli popsat např. pomocí dvojic základních vektorů znázorněných na obr. 38.9. I rovnoběžnostěn vytvořený ze základních vektorů, který nazýváme základní buňka, může mít proto při dané mřížce rozličný tvar. Aby se vyloučila tato nejednoznačnost, dodržují se při výběru základních vektorů tyto konvence:

- symetrie základní buňky je stejná jako symetrie mřížky,
- základní vektory svírají co možná největší

základ.

38.13

Teoreticky existuje 230 typů prostorových struktur odpovídajících 14 typům prostorových mřížek, které můžeme roztrdit do 7 základních krystalografických soustav - triklinické, monoklinické, ortorombické, tetragonální, triagonální, hexagonální a kubické.



Obr. 38.7 Dvojrozměrný krystal

počet pravých úhlů,

c) objem základní buňky má být co nejmenší.

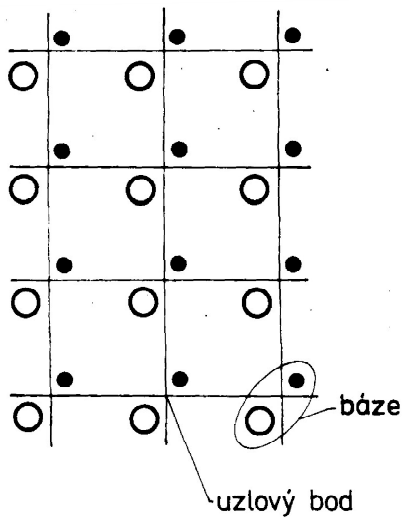
Lehce si ověříme, že z dvojic vektorů znázorněných na obr. 38.9 vyhovuje prvním dvěma kritériím jen jedna dvojice silně vytištěných vektorů.

Absolutní hodnoty vektorů  $e_1$ ,  $e_2$  a  $e_3$  vybraných podle uvedených konvencí a úhly  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , které navzájem svírají, se nazývají mřížkové konstanty.

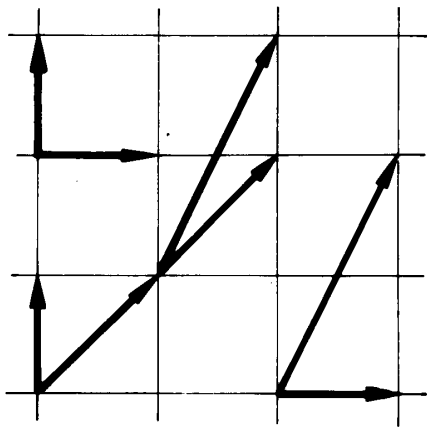
Od základní buňky musíme odlišovat tzv. primitivní buňku. Ta má tu vlastnost, že na její objem připadá jeden atom, přesněji jeden uzlový bod. Rozdíl mezi primitivní a základní buňkou (v rovině) ilustruje obr. 38.10. Buňka (a) je primitivní, buňka (b) je základní. Základní buňka je sice složitější, ale má vyšší symetrii která definuje symetrii celé mřížky. A.Bravais zjistil již v roce 1848, že existuje jen 14 typů základních buněk prostorových mřížek odpovídající 7 krystalografickým soustavám (viz. 38.13).

Jsou uvedeny v tabulce, přičemž písmena P označují, že jde o primitivní buňku, C bazálně centrovanou buňku (dvě protilehlé stěny jsou centrované), I prostorově centrovanou buňku (mají uzel i ve své středě) a F plošně centrovanou buňku (všechny stěny jsou centrované). Jak jsme již uvedli, na primitivní buňku připadá jeden uzel, na základní bazálně nebo prostorově centrovanou buňku připadají dva uzly, na plošně centrovanou buňku čtyři uzly.

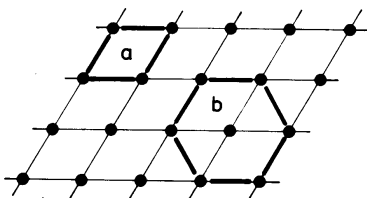
Vložením "báze" do mřížky se její symetrie zmenší. Můžeme dokázat, že tím v každé ze základních (7) krystalografických mřížek vznikla 32 pododdělení, které spolu s původními sedmi tvoří 230 tzv. Fedorovských grup, tj. 230 typů symetrie prostorových struktur. Dopusud se našli reprezentanti pro asi



Obr. 38.8 Soustava bodů se stejným okolím



Obr. 38.9 Dvojice základních vektorů pro soustavu bodů z obr. 38.8



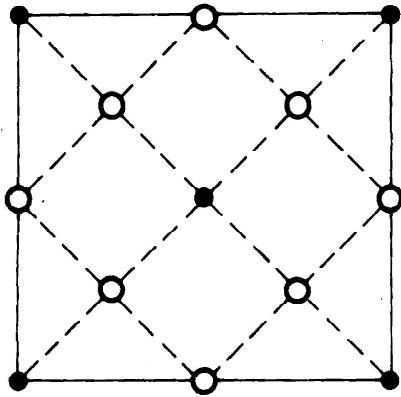
Obr. 38.10 Primitivní (a) a základní (b) buňka

50 Fedorovských grup. Z ostatních grup jsou v přírodě nejčastěji zastoupeny kubická mřížka (F nebo I typ základní buňky) a hexagonální mřížka, ve kterých krystalizují zejména kovy. Kubickou plošně centrovanou mřížku má např. diamant a důležité polovodiče - germanium a křemík. Jejich struktura je však složitější, protože jejich báze se skládá ze dvou atomů. Jestliže jeden atom umístíme do uzlového bodu, druhý atom báze je posunutý o  $1/4$  délky tělesové úhlopříčky v jejím směru (obr. 38.11). Někdy se tato mřížka posuzuje i jako dvě jednoduché kubické mřížky zasunuté do sebe. Podobně jako diamant krystalizují i další významné polovodiče, např. InSb, InAs a GaAs. Rozdíl je jen v tom, že jejich báze se skládá z nestejných atomů.

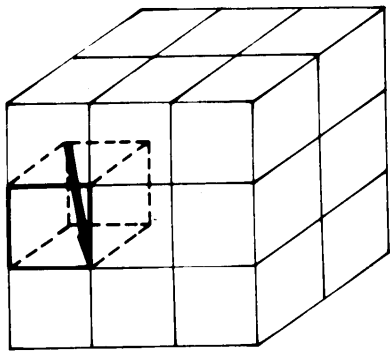
Je třeba ještě poznamenat, že každý reálný krystal se jen více méně přibližuje popsáním dokonalým typům. Obsahuje vždy rozličné defekty (vysunutí atomů z normálních poloh, cizí atomy, tzv. dislokace apod.).

Definicemi 38.12 se zavádí pojem uzlové přímky a uzlové roviny. Orientovaný směr uzlové přímky vyjadřujeme pomocí souřadnic mřížkového vektoru (38.8), který je s ní rovnoběžný a určuje polohu bodu ležícího v tomto směru nejbližší k počátku (obr. 38.12). Příslušné souřadnice píšeme do hranaté závorky, přičemž zápornou souřadnici vyznačujeme vodorovnou čárkou nad číslem. Uzlová přímka znázorněná na obr. 38.12 má tedy označení  $[111]$ .

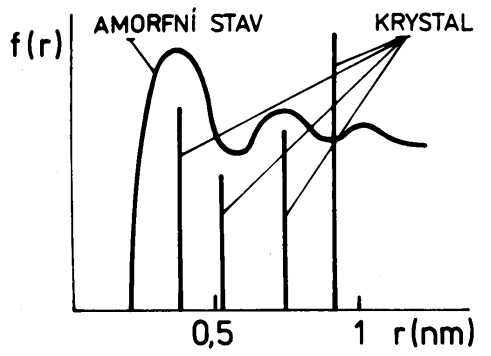
Nejméně třemi uzlovými body můžeme vést rovinu. Takové roviny nazýváme uzlové roviny. Jejich sklon vzhledem k základním vektorům vyjadřujeme pomocí Millerových indexů stručně definovaných v def. 38.12. Jeden uzlový bod zvolíme za počátek souřadné soustavy. Tímto bodem prochází jedna ze



Obr. 38.11 Struktura typu diamantu



Obr. 38.12 Jedna z uzlových přímek



Obr. 38.13 funkce radiálního rozložení pro krystalický a amorfní stav

systemu uzlových rovin, rovnoběžných se zkoumanou rovinou. Nejbližší další rovina vytíná na základních vektorech úseky, které jsou pravými zlomky základních vektorů (např.  $1/2$ ,  $1/1$ ,  $1/3$ ). Jejich převrácené hodnoty nazýváme Millerovy indexy a značíme je písmeny  $h$ ,  $k$ ,  $l$ . Samotnou rovinu označujeme potom souborem těchto čísel napsaných do kulaté závorky ( $h,k,l$ ).

Je zřejmé, že uzlové roviny určené Millerovými indexy jsou právě ty roviny, na kterých nastává odraz rentgenových resp. elektronových paprsků uvažovaný při odvozování Braggovy rovnice (30.12). Tato rovnice je základem všech experimentálních metod zkoumání krystalografických struktur. Osnova uzlových rovin musí svírat s paprsky dané vlnové délky úhel  $\alpha$ , aby se mohly pozorovat difrakční maxima. Tuto nutnou vzájemnou orientaci můžeme dosáhnout více způsoby.

Laue použil při svých pokusech polychromatický svazek rentgenových paprsků a pevně fixoval krystal. Při takovém uspořádání se pro libovolně orientovanou osnovu mřížkových rovin vždy najde vlnová délka splňující Braggovu rovnici.

Průslušná vlnová délka však není známá, proto Laueho metodou nemůžeme získat údaje o mezivinných vzdálenostech resp. mřížkových konstantách. Z tohoto hlediska je výhodnější metoda spočívající na monochromatickém záření o známé vlnové délce a rotujícím krystalu (tzv. metoda rotujícího krystalu). Můžeme však použít i nepohyblivý vzorek, jestliže je složen z velkého počtu drobných chaoticky orientovaných krystalů. Z nich jsou některé orientovány tak, že je splněna Braggova rovnice. Touto práškovou, tzv. Debyeovou-Schererovou metodou můžeme zkoumat i polykrystalické látky. Registrací difrakčních směrů (tj. úhlů  $\alpha$ )

a intenzit difragovaných svazků můžeme získat potřebné informace pro nalezení struktury zkoumaného krystalu. Vzhledem na složitost vztahů určujících intenzity difragovaných paprsků můžeme tento celý problém dořešit do konce jen pomocí výkonných počítačů

Difrakčními metodami můžeme řešit i otázku, zda je látka v krystalickém, nebo nekystalickém stavu. Na obr. 38.13 je znázorněná tzv. funkce radiálního rozložení částic  $f(r)$ , tj. počet atomů připadající na jednotkový interval vzdálenosti měření od atomu zvoleného za základ pro krystalický a amorfni stav. Z obrázku začíná existence uspořádání na velkou vzdálenost v krystalu a jen uspořádání na malou vzdálenost v amorfni stavu.

Tabulka  
přehled krystalografických soustav

soustava	mřížkové konstanty	typ mřížek
kubická	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P, I, F
tetragonální	$a = b, c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P, I
rombická	$a, B, C$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P, C, I, F
monoklinická	$a, b, c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$	P, C
triklinická	$a, b, c$ $\alpha, \beta, \gamma$	
hexagonální	$a = b, c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	
trigonální	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	

BRAVAIS Auguste (bravé), 1811-1863, francouzský fyzik a krystalograf. Je zakladatelem učení o geometrické struktuře krystalů. Využil možných translací jednoho bodu mřížky a odvodil 14 základních typů krystalografických mřížek.