

5. cvičení MOLEKULY A PEVNÉ LÁTKY

„Slib věrnosti voda od ledu dostala,
led ho od vody dostal.
Led najednou zmizel, jen voda zůstala.
Led však nezradil, roztál.”

Z tibetské poezie

- Vazba mezi atomy
- Struktura molekul
- Spektra molekul
- Pevné látky (struktura a vazba)
- Pásová struktura
- Polovodiče

Prostudujte: HRW- kap. 42 *Vedení elektriny v pevných látkách* a zodpovězte otázky k této kapitole

Z historie

- ⇒ 1784 *René Just Haüy*: otec moderní krystalografie – stavební kostičky, z nichž se vše staví – teselace
- ⇒ 1850 *Auguste Bravais*: 14 typů elementárních krystalových mřížek
- ⇒ 1890 *J. S. Fedorov*, *L. Schoenflies*: 230 prostorových grup symetrie krystalů
- ⇒ 1907 *A. Einstein*: seminální práce o tepelné kapacitě pevných látek (kmitající krystal je ekvivalentní souboru kvantových harmonických oscilátorů)
- ⇒ 1912 *W. Friedrich*, *P. Knipping*, *M. von Laue*: difrakce rentgenového záření na krystalech
- ⇒ 1913 *W. H. a W. L. Bragg*: určování krystalové struktury pomocí difrakce rentgenového záření
- ⇒ 1916 *P. P. Ewald*: dynamická teorie difrakce rentgenového záření
- ⇒ 1927 *W. Heitler*, *F. London*: první kvantově-mechanický výklad chemické vazby (k objasnění chemické vazby a struktury molekul významně přispěl Linus Pauling [Nobelova cena za chemii v roce 1954])
- ⇒ 1927 *A. Sommerfeld*: teorie volných elektronů založená na kvantové fyzice
- ⇒ 1928 *F. Bloch*: řešení Schrödingerovy rovnice v periodickém potenciálu (Blochovy funkce), pásová teorie pevných látek
- ⇒ 1930 *I. E. Tamm*: rozpracování kvantové teorie rozptylu světla – zavedení pojmu fonon pro kvantum energie kmitajícího krystalu – zrodila se první kvazičástice
- ⇒ 1949 *John Bardeen*, *Walter Houser Brattain*, *William Bradford Shockley*: tranzistorový jev (viz <http://www.pbs.org/transistor/>)
- ⇒ 1951 *D. Pines*, *D. Bohm*: důsledná kvantová teorie systému interagujících elektronů (Fermiho kapalina) – kvantitativní vysvětlení kovové vazby – zavedena další z kvazičástic plazmon
- ⇒ 1953 *J. D. Watson* a *F. Crick* (inspirováni knihou E. Schrödingera *Co je život?*) navrhli na základě rentgenostrukturních studií provedených *M. Wilkinsem* strukturu DNA
- ⇒ 1982 kvazikrystaly
- ⇒ nyní nanotechnologie

Problém č. 1 Iontová vazba

Vzdálenost iontů K^+ a Cl^- v molekule KCl je 0,267 nm.

Úkol 1. Najděte potenciální energii příslušející přitažlivé interakci mezi ionty (za předpokladu, že je považujeme za bodové náboje ve vzdálenosti 0,267 nm).

Ionizační energie draslíku je 4,34 eV a elektronová afinita chloru je 3,62 eV.

Úkol 2. Je-li disociační energie molekuly KCl rovna 4,49 eV, určete energii příslušející odpuzování iontů.

Problém č. 2 Rotace a vibrace molekul

(a) *Rotace molekul*

Energie rotace dvouatomové molekuly je $E_{\text{rot}} = \frac{L^2}{2I_T}$, kde L^2 je čtverec momentu hybnosti molekuly a I_T je moment setrvačnosti molekuly vzhledem k těžišti. Protože moment hybnosti je kvantován, $L^2 = \hbar^2 J(J+1)$, kde $J = 0, 1, 2, \dots$ (u rotace molekul se rotační kvantové číslo většinou značí J místo l), je kvantována i rotační energie molekuly

$$E_{\text{rot}J} \equiv E_J = \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2I_T}.$$

Má-li molekula elektrický dipólový moment (jako např. CO), může absorbovat nebo emitovat elektromagnetické záření. K přechodu však nemůže dojít mezi jakýmkoli dvěma rotačními stavy. Jediné přechody, které mohou nastat jsou ty, při nichž se rotační kvantové číslo J mění o +1 nebo -1; jinak řečeno podmínka pro dovolené přechody zní

$$\Delta J = \pm 1.$$

Výběrové pravidlo pro rotační přechody

Úkol 1. Najděte frekvence, které můžeme najít v rotačním spektru dvouatomových molekul.

V rotačním spektru molekuly CO absorpční čáry v mikrovlnné oblasti při vlnových délkách 2,60 mm, 1,30 mm, 0,866 mm, 0,650 mm.

Úkol 2. Najděte moment setrvačnosti I_T molekuly CO a délku vazby (vzdálenost mezi jádry atomů C a O).

Tip: Ukažte, že $I_T = \mu R^2$, kde μ je redukovaná hmotnost molekuly a R je délka vazby (HRW – příklad 11.9).

(b) *Vibrace molekul*

Molekula může nejen rotovat, ale i kmitat. Molekula představuje kvantový harmonický oscilátor. Má-li kmitající molekula elektrický dipólový moment (jako např. CO), může absorbovat nebo emitovat elektromagnetické záření. Může přitom docházet pouze k takovým přechodům mezi vibračními stavy, pro něž platí *výběrové pravidlo* $\Delta v = \pm 1$ (u vibrace molekul se vibrační kvantové číslo většinou značí v místo n).

Úkol 3. Molekula CO vykazuje silnou absorpci v infračervené oblasti při frekvenci $6,42 \times 10^{13}$ Hz. Vypočtete silovou konstantu vazby (tj. tuhost ekvivalentní pružinky).

Tip: $\omega = \sqrt{k/\mu}$, kde k je tuhost pružiny a μ je redukovaná hmotnost molekuly.

Úkol 4. Vazba mezi atomy vodíku a chloru v molekule H^{35}Cl má silovou konstantu 516 N/m. Je pravděpodobné, že při pokojové teplotě bude molekula chlorovodíku kmitat ve svém prvním excitovaném vibračním stavu?

Tip: Ve statistické fyzice se odvozuje, že pravděpodobnost, že systém, který je v termodynamické rovnováze s rezervoárem o teplotě T , je ve stavu o energii E , je úměrná $e^{-E/kT}$, kde k je Boltzmannova konstanta.

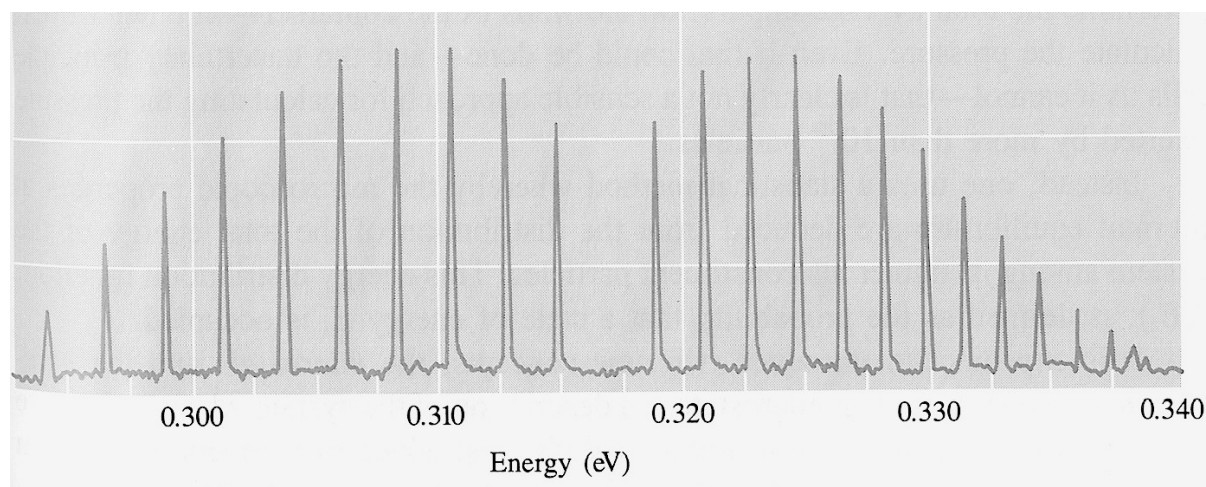
(c) Vibračně rotační spektra molekul

V první aproximaci jsou kmity a rotace molekuly navzájem nezávislé. Potom jsou energetické hladiny molekuly dány vztahem

$$E_{v,J} = h\omega_0\left(v + \frac{1}{2}\right) + \frac{h^2}{2I_T} J(J+1).$$

Úkol 5. S užitím příslušných výběrových pravidel nalezněte frekvence čar vibračně rotačního spektra.

Úkol 6. Obrázek ukazuje vibračně rotační absorpční spektrum dvouatomové molekuly HBr.



Z těchto dat

(i) určete silovou konstantu vazby a délku vazby,

(ii) dále odhadněte teplotu plynu.

Tipy:

1. Existují dva stabilní izotopy bromu ^{79}Br a ^{81}Br , které jsou v přírodě zastoupeny v podstatě stejným dílem.
2. Intenzita čar odráží populace výchozích rotačních stavů. Ta je úměrná součinu Boltzmannova faktoru $\exp(-E_J/kT)$, kde E_J je energie J -tého rotačního stavu, a jeho degeneraci, která je rovna $2J + 1$.

(d) *Tepelná kapacita víceatomového plynu* (znovu prostuduje HRW - čl. 20.8 – 20.10)

Rotace i vibrace přispívají k tepelné kapacitě víceatomového plynu. Dále budeme studovat, jak k tepelné kapacitě přispívají vibrace molekuly.

Úkol 7a. Ukažte, že střední hodnota energie kvantového harmonického oscilátoru s úhlovou frekvencí ω , který je součástí systému o teplotě T , je dána vztahem

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{1}{2} h\omega + \frac{h\omega}{\exp(h\omega/kT) - 1}.$$

Tip: Prostudujete Dodatek k2. cvičení a stejně jako tam při výpočtu užitě, že

$$\sum_{n=0}^{\infty} n \exp(-n\alpha) = -\frac{\partial}{\partial \alpha} \sum_{n=0}^{\infty} \exp(-n\alpha).$$

Úkol 7b. Vypočtěte tepelnou kapacitu C_V^{vib} plynu tvořeného N dvouatomovými molekulami danou jejich vibracemi. Načrtněte závislost C_V^{vib} na teplotě, speciálně se zabývejte oblastí vysokých teplot a oblastí nízkých teplot, kdy $T \rightarrow 0$. Diskutujte případ plynu tvořeného lehkými molekulami vodíku a případ plynu tvořeného molekulami kyslíku.

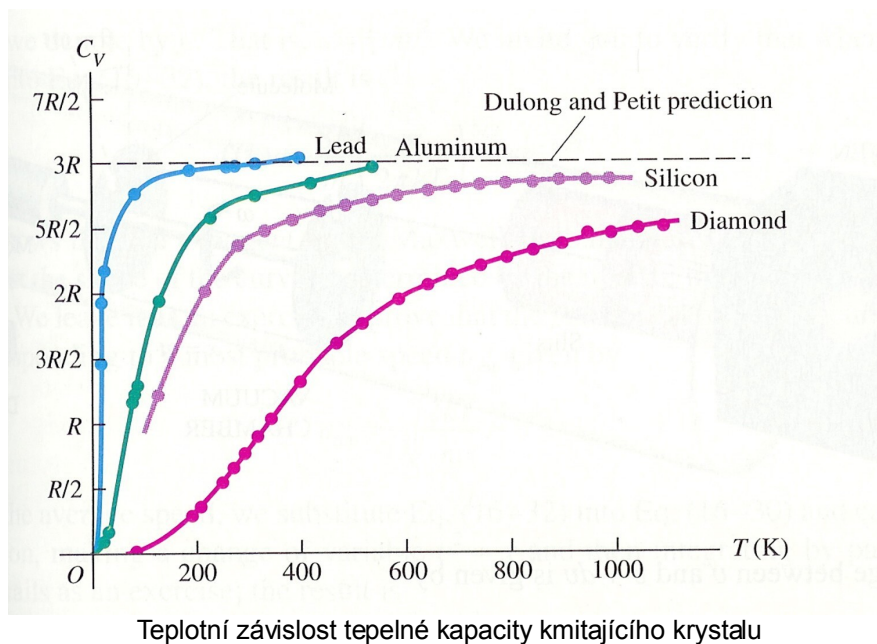
Tipy:

1. $C_V^{vib} = \left(\frac{U}{T} \right)_V$, kde $U = N \langle \varepsilon \rangle$
2. Při vysokých teplotách je $h\omega \ll kT$.

Poznámka:

Stejně jako atomy v molekule kmitají i atomy v krystalu. Krystal však tvoří systém spřažených oscilátorů, a tudíž se v něm šíří elastická vlna. Energie mřížkových kmitů je kvantována a toto kvantum představující kolektivní excitaci kmitů celé mřížky se nazývá, v analogii s fotonem, fonon. Fonon je kvazičásticí, která má nejen energii, ale i (kvazi)hybnost. Kvantování kmitů mřížky vede stejně jako u molekul k tomu, že tepelná kapacita daná kmity mřížky při nižších teplotách ztlačně klesá. To bylo experimentálně zjištěno již na přelomu 19. a 20. století, tedy

ještě před vznikem kvantové teorie. A byl to právě opět A. Einstein¹, který tento z pohledu klasické fyziky nevysvětlitelný poznatek zdůvodnil na základě předpokladu, že energie harmonického oscilátoru je kvantována.²



Problém č. 3 Krystalová struktura

a) Součinitel zaplnění

Ukažte, že při nejtěsnějším uspořádání stejných koulí v prosté (sc), v prostorově centrované (bcc) a v plošně centrované (fcc) kubické mřížce platí pro součinitel zaplnění (podíl objemu koulí a celkového objemu krystalu) tyto vztahy:

$$f_{sc} = \pi/6, f_{bcc} = \pi\sqrt{3}/8, f_{fcc} = \pi\sqrt{2}/6.$$

b) Atomové poloměry

Lithium, železo a wolfram mají bcc mřížku s mřížkovým parametrem po řadě 3,50 Å, 2,86 Å a 3,16 Å. Nalezněte jejich atomové poloměry. Proč má lithium s atomovým číslem 3, malým ve srovnání s atomovým číslem železa 26 a wolframu 74, největší atomový poloměr?

Problém č. 4 Vodivost kovů a polovodičů

- a) Mikroskopický pohled na Ohmův zákon: HRW – čl. 27.6
- b) Koncentrace vodivostních elektronů v kovu: HRW – kap. 42: 1 C

¹ A. Einstein: “Die Plancksche Theorie der Strahlung und die Theorie der spezifischen Wärme. Ann. Phys. **22** (1907), pp. 180–190.

² Tento (pro praxi významný) výsledek zaujal předního fyzikálního chemika W. Nersta do té míry, že přesvědčil bohatého belgického průmyslníka v oblasti technické chemie Solvaye, aby svolal skupinu předních fyziků, aby diskutovali problémy záření a kvant (tato setkání přirozeně Solvay velkoryse financoval). Solvayské konference, z nichž první se uskutečnila na podzim 1911, významně přispěly k podivuhodnému rozvoji moderní fyziky v prvních desetiletích minulého století.

- c) Srovnání koncentrací vodivostních elektronů v kovu a molekul v ideálním plynu: HRW – kap. 42: 2 C; 19 Ú
- d) Fermiho energie a Fermiho rychlost: HRW – kap. 42: 7 C
- e) Teplotní závislost rezistivity kovu a polovodiče: HRW – kap. 42: 5 C

Problém č. 5 Fermiho-Diracova statistika

- a) Kov: HRW – kap. 42: 21 Ú
- b) Izolant: HRW – kap. 42: 18 Ú
- c) Čistý polovodič: HRW – kap. 42: 38 Ú
- d) Dotovaný polovodič: HRW – kap. 42: 42 Ú

Problém č. 6 Pásová struktura a optické vlastnosti pevných látek

- a) HRW – kap. 42: 37 Ú
- b) HRW – kap. 42: 46 Ú