

VYBRANÉ KAPITOLY Z MATERIÁLOVÉHO INŽENÝRSTVÍ V OBLASTI PALIVOVÝCH ČLÁNKŮ

Martin Tomáš

Západočeská univerzita v Plzni
Nové technologie - výzkumné centrum
Laboratoř pro pokročilé technologie na bázi polymerních materiálů

© 2020 Martin Tomáš
Všechna práva vyhrazena.

Tuto knihu lze šířit pouze se souhlasem Západočeské univerzity v Plzni.

Neoprávněné užití tohoto díla je porušením autorských práv a může zakládat občanskoprávní, správněprávní, popř. trestněprávní odpovědnost.

Tento výsledek vznikl v rámci projektu CENTEM, reg. č. CZ.1.05/2.1.00/03.0088, který je spolufinancován z ERDF v rámci programu MŠMT OP VaVpI, a v jeho navazující fázi udržitelnosti je podpořen projektem CENTEM PLUS (LO1402) financovaného v rámci programu MŠMT NPU I.

Recenzenti:

prof. Ing. František Maršík, DrSc.
prof. Ing. Josef Rosenberg, DrSc.

Odborná konzultace:

prof. Ing. Pavel Šafařík, CSc.
Dr. Ing. Pavel Novotný

PhDr. Martin Tomáš, Ph.D.

Vybrané kapitoly z materiálového inženýrství v oblasti palivových článků

358 stran

3 přílohy

1. vydání

ISBN 978-80-261-0941-9

Ediční číslo 55-024-20, číslo publikace 2342.

Vydala Západočeská univerzita v Plzni, P.O.Box 314, Univerzitní 8, 306 14 Plzeň.

Vydání publikace bylo schváleno Vědeckou redakcí Západočeské univerzity v Plzni.

Tato publikace neprošla redakční ani jazykovou úpravou.

Plzeň 2020

Vysázeno v L^AT_EX.

Nové technologie - výzkumné centrum
Západočeská univerzita v Plzni
mtomas(at)ntc.zcu.cz

Obsah

I Teoretický aparát materiálového inženýrství

1	Přehled základních pojmů a zákonů materiálového inženýrství	1
1.1	Kinematika materiálového bodu	4
1.2	Bilanční zákony	9
1.2.1	Bilance hmotnosti	11
1.2.2	Bilance hybnosti	16
1.2.3	Bilance momentu hybnosti	19
1.2.4	Bilance energie - I. Zákon termodynamiky	20
1.2.5	Bilance entropie - II. Zákon termodynamiky	28
2	Materiály v elektromagnetickém poli	35
2.1	Vlastnosti elektromagnetického pole – Maxwellovy rovnice	35
2.1.1	Bilance elektrického náboje a bilance elektrického indukčního toku .	36
2.1.2	Bilance magnetického náboje a bilance magnetického indukčního toku	39
2.2	Energie elektrického a magnetického pole v látkovém prostředí	41
2.2.1	Hybnost elektromagnetického pole	42
2.2.2	Bilance mechanické energie s vlivem elektromagnetického pole . . .	45
2.2.3	Bilance vnitřní energie při interakci s elektromagnetickým polem . .	47
2.3	Bilance entropie materiálového systému interagujícího s elektromagnetickým polem	48
2.3.1	Hustota produkce entropie při interakci s elektromagnetickým polem	49
2.4	Piezoelektrické materiály, magnetostrikce	51
2.4.1	Relaxační procesy v polarizovatelných a magnetizovatelných materiálech	53
3	Struktura hmoty – kvantově-mechanický popis	56
3.1	Klasická mechanika soustavy hmotných bodů	57
3.1.1	Vlnově-částicový dualismus	59
3.2	Kvantový harmonický oscilátor	61
3.3	Atomová spektra	67
3.3.1	Struktura atomového obalu	69

4	Základy <i>ab initio</i> výpočtů pro materiálový výzkum	78
4.1	Bornova – Oppenheimerova aproximace	79
4.2	Hartreeho – Fockova metoda	81
4.3	DFT – teorie funkcionálu hustoty	83
4.4	Relativistické korekce	84
5	Distribuční funkce a hustota stavů	87
5.1	Hustota stavů	87
5.2	Distribuční funkce	90
5.2.1	Boltzmannova statistika	90
5.2.2	Fermiho-Diracova statistika	97
5.2.3	Boseho-Einsteinova statistika	100
5.2.4	Souvislost mezi statistickou fyzikou a fenomenologickou termodynamikou	101
6	Termodynamické podmínky stability	105
6.1	Důsledky podmínek termodynamické stability	108
6.2	Princip minimální produkce entropie	111
6.2.1	Koncepce endoreverzibility jako důsledek principu minimální produkce entropie	113
6.2.2	Koncepce časové nevratnosti	117
7	Kmity mřížky – fonony	120
7.1	Kmity jednoatomového řetízku	120
7.2	Kmity dvouatomového řetízku	123
7.3	Einsteinův model	124
7.4	Debyeův model	127
8	Fermiho elektronový plyn	132
8.1	Tepelná kapacita elektronového plynu	135
8.2	Pásová struktura	137
9	Mikroskopická struktura materiálů	140
9.1	Amorfní látky	141
9.2	Symetrie krystalu	142
9.3	Označení grup – mezinárodní a Schoenfliesova notace	148
9.4	Koordinační číslo, koeficient zaplnění, Millerovy indexy	148
9.5	Poruchy krystalické struktury	150
9.5.1	Bodové poruchy	151
9.5.2	Čárové poruchy	152
9.5.3	Další poruchy	153

10	Analýza struktury materiálů	154
10.1	Rentgenová difrakce	155
10.1.1	Rayleighův rozptyl	155
10.1.2	Thomsonův rozptyl	156
10.1.3	Comptonův rozptyl	156
10.1.4	Braggův zákon	158
10.2	Reciproká mřížka	159
10.2.1	Difrakční podmínka	161
10.2.2	Brillouinova zóna	163
10.3	Vibrační spektroskopie	164
10.3.1	Infračervená spektroskopie	164
10.3.2	Ramanova spektroskopie	166
10.4	Fotoelektronová spektroskopie	167
10.5	Elektronová mikroskopie	169
11	Vazby v materiálech	172
11.1	van der Waalsova vazba	172
11.2	Kovalentní vazba	175
11.3	Kovová vazba	178
11.4	Iontová vazba	180
11.4.1	Madelungova konstanta	181
11.5	Vodíkové můstky	182
 II Aplikace teoretických závěrů		
12	Vodíkový palivový článek	184
12.1	Další typy palivových článků	187
12.2	Teoretický rámec pro popis palivového článku	188
12.3	Základní komponenty palivového článku	192
12.4	Využití palivových článků	194
13	Termodynamický popis palivového článku	198
13.1	Maximální účinnost palivového článku	206
13.2	Porovnání termodynamického modelu vodíkového palivového článku s experimentem	208
14	Polymerní materiály	212
14.1	Polarizace a difúze v polymerech	213
14.2	Využití polymerů v oblasti výroby elektrické energie	220

15 Polymerní membrány	228
15.1 Modifikace Nafionu	230
15.2 Alternativy Nafionu	232
15.3 Protonová vodivost	234
15.4 PVA membrány	235
15.5 Ekvivalentní obvody	240
16 Katalytické vrstvy	244
16.1 Otrava katalytické vrstvy	249
17 Difúzní vrstvy	252
18 Degradace komponent palivového článku	259
18.1 Degradace bipolárních desek	261
18.2 Degradace difúzních vrstev	262
18.3 Degradace katalytických vrstev	265
18.4 Degradace polymerní membrány	266
19 Testování a diagnostika palivových článků	269
19.1 Orientační testování (mikrocela)	271
19.2 Nízkoteplotní a vysokoteplotní palivové články	271
19.3 Akcelerované testování	273
19.4 Příklad testování palivového článku	275
 III Příloha	
A Grafické zobrazení struktury materiálů	280
B Dielektrické vlastnosti polymerů	283
B.1 Maxwellovy rovnice v materiálovém prostředí	284
B.1.1 Elektromagnetické potenciály	285
B.2 Mechanismy polarizace	290
B.2.1 Elementární teorie disperze	294
B.3 Princip příčinnosti a jeho důsledky	297
C Magnetické vlastnosti materiálů	303
C.1 Energie bodových nábojů ve vnějším magnetickém poli	306
C.2 Diamagnetismus a paramagnetismus látek	310
C.3 Feromagnetika	312
C.4 Energie magnetické anizotropie	317

Předmluva

In this house we obey the laws of
thermodynamics!

Homer Simpson

Tato kniha vznikla jako reakce na rostoucí poptávku po vodíkových palivových článkách s polymerní membránou. V současnosti neexistuje publikace, která by v českém jazyce pojednávala o výzkumu a vývoji tohoto typu palivových článků v dostatečné šíři. Některé publikace jsou zaměřeny na experimentální výzkum v této oblasti, jiné pojednávají o teoretických základech problematiky. Proto je tato kniha koncipována jako komplexní publikace, která se snaží o syntézu zcela fundamentálních teoretických zákonitostí i běžného laboratorního testování palivových článků. Některé kapitoly knihy jsou zaměřeny na obecné poznatky, s kterými se mohou zájemci o problematiku setkat během studia. Jiné části knihy jsou velmi specifické a týkají se pouze vodíkových palivových článků a pokroků v jejich vývoji. Mým cílem bylo vytvořit publikaci, kterou může čtenář využít během studia palivových článků mnohokrát. Kniha není myšlena jako obhajoba jediné myšlenky, kterou čtenář po přijetí hlavního sdělení odloží. Jedná se spíše o soubor základních informací, který může být platný při prvním setkání s danou problematikou a který poskytuje vstupní vysvětlení s odkazy na další práce nutné k celkovému pochopení často rozsáhlých částí oboru.

Právě odkazy na další literaturu jsou nedílnou součástí knihy. Nechtěl jsem vytvořit českou verzi skvělých knih od Barbira [1], Kulikovského [2] či Larminieho [3], k tomu se ostatně necítím dostatečně kompetentní. Kniha především podává přehled zajímavých myšlenek a akcentuje i praktické stránky výzkumu vodíkových palivových článků. Nejedná se tedy o vyčerpávající výčet všech možných přístupů, ale o můj výběr perspektivních směrů s potenciálem zaujmout čtenáře. Cílovou čtenářskou skupinou jsou především studenti se zájmem o fyzikální chemii, začínající vědečtí pracovníci i laická veřejnost hledající informace o obnovitelných zdrojích energie, modelování, testování a diagnostice vodíkových palivových článků s polymerní membránou. Kapitoly zaměřené na teoretické oblasti oboru předpokládají u čtenáře ovládnutí základů vyšší matematiky. Některé části knihy vyžadují znalosti pokročilé chemie. Snažil jsem se o srozumitelný popis výsledků těchto náročnějších pasáží, a proto jejich vynechání během studia nemusí mít zcela zásadní vliv na pochopení hlavní myšlenky dané kapitoly.

Obrázky v publikaci jsem vytvořil s využitím programů Molview¹, ChemDraw Ultra 12.0, CrystalWalk [4] a Brillouin Zone Viewer [5]. Využití tohoto software pro pedagogické účely mohu vřele doporučit. Periodická tabulka v úvodních stránkách je volně ke stažení pod odkazem [6].

Tato kniha by nevznikla, pokud by mně neposkytlo tvůrčí a podnětné prostředí výzkumné centrum Nové technologie fungující na Západočeské univerzitě v Plzni. Chci na tomto místě vyjádřit vděk vedení centra i řadovým pracovníkům, kteří k mým dotazům a námitkám vždy přistupovali s pochopením a ochotou pomoci. Kniha by nikdy nebyla sepsána bez úzké spolupráce výzkumného týmu, jehož členy jsou či byli František Maršík, Pavel Novotný, Lenka Loukotová, Tomáš Němec, Jagan Mohan Dodda, Tomáš Remiš, Ondřej Tuček a Fatemeh Gholami. Mnoho experimentální práce bylo vykonáno ve spolupráci s dalšími skvělými vědeckými pracovníky, například s Tomášem Kovářikem, Tomášem Křenkem, Davidem Riegrem, Jaroslavem Kadlecem, Petrem Franče, Lucií Kullovou, Marcelou Čekalovou, Michalem Polou a dalšími. Dále oceňuji přátelský přístup mnoha českých i zahraničních institucí, jako jsou ÚJV v Řeži, VŠCHT, MFF UK v Praze, DLR Stuttgart, ITLR Stuttgart, a soukromých společností FuMA-Tech a Ideevolutie. Velký dík patří též skupině přátel Uncle Paya za jejich inspirativní působení a nekonečné filozofické i všední diskuse.

V neposlední řadě musím poděkovat své rodině, která mě vždy motivovala k dalšímu poznávání.

¹Volně dostupné webové rozhraní na adrese <http://molview.org/>.

Seznam použitých zkratek

AST	Akcelerované testy	HK	Hohenbergův–Kohnův funkcionál
ATR	Zeslabený úplný odraz	MEA	Sestava membrán a elektrod
BoL	Počátek testování	OCV	Napětí nezatíženého článku
BP	Bipolární deska	PBI	Polybenzimidazol
CCM	Membrána s katalytickou vrstvou	PET	Polyetylén
DFT	Teorie hustoty funkcionálu	PFA	Polyfurfurylalkohol
DSC	Diferenciální skenovací kalorimetrie	PMMA	Polymethylmetakrylát
DVS	Dynamická sorpce par	PSFA	Kyselina perfluorosulfonová
EIS	Elektrochemická impedanční spektroskopie	PTFE	Teflon
EoL	Konec testování	PVA	Polyvinylalkohol
EW	Ekvivalentní hmotnost	SEM	Skenovací elektronová mikroskopie
FER	Množství uvolněných fluoridů	SSA	Kyselina sulfojantarová
FTIR	Infračervená spektroskopie	TEOS	Tetraethylortosilikát
GDE	Difúzní elektroda	TGA	Termogravimetrie
GDL	Difúzní vrstva	XPS	Fotoelektronová spektroskopie
		XRD	Rentgenová difrakce

Některé použité symboly

Symbol	Popis	Jednotka nebo hodnota
C_V	Tepelná kapacita	J K^{-1}
H	Entalpie	J
Q	Teplo	J
S	Entropie	J K^{-1}
T	Termodynamická teplota	K
U	Vnitřní energie	J
\mathbf{B}	Magnetická indukce	V sm^{-2}
\mathbf{D}	Elektrická indukce	C m^{-2}
\mathbf{E}	Intenzita elektrického pole	V m^{-1}
\mathbf{H}	Intenzita magnetického pole	A m^{-1}
\mathbf{M}	Magnetizace	A m^{-1}
\mathbf{P}	Polarizace	C m^{-2}
\mathbf{e}	Eulerův tenzor malých deformací	-
\mathbf{j}_e	Hustota toku elektrického náboje	A m^{-2}
\mathbf{j}_m	Hustota toku magnetického náboje	V m^{-2}
\mathbf{k}	Vlnový vektor	m^{-1}
\mathbf{q}	Hustota toku tepla	W m^{-2}
\mathbf{t}	Cauchyho tenzor napětí	Pa
χ_e	Relativní elektrická susceptibilita	-
χ_m	Relativní magnetická susceptibilita	-
η	Účinnost	-
ω	Úhlová frekvence	s^{-1}
ρ	Hustota v prostorovém popisu	kg m^{-3}
ρ_0	Hustota nedeformovaného tělesa v materiálovém popisu	kg m^{-3}
ρ_e	Hustota elektrického náboje	C m^{-3}
$\sigma(s)$	Hustota produkce entropie	$\text{J s}^{-1} \text{K}^{-1} \text{m}^{-3}$
G	Gibbsova volná energie	J

Některé použité symboly

Symbol	Popis	Jednotka nebo hodnota
M_α	Molární hmotnost komponenty α	kg mol^{-1}
N	Počet částic	–
V	Objem	m^3
$\mathbf{I}^K, \mathbf{I}_K$	Bázové vektory kartézského prostoru v materiálovém popisu	–
\mathbf{X}, X^I	Poloha materiálového bodu v materiálovém popisu	m
$\mathbf{d}, d^{kl}, d_l^k, d_{kl}$	Tensor rychlosti deformace (v referenčním stavu)	s^{-1}
$\mathbf{i}^k, \mathbf{i}_k$	Bázové vektory kartézského prostoru v prostorovém popisu (v aktuálním stavu)	–
$\mathbf{j}_{D\alpha}$	Hustota difúzního toku komponenty α	$\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$
\mathbf{n}	Vektor normály k ploše v prostorovém popisu	–
\mathbf{p}	Vektor hybnosti	kg m s^{-1}
\mathbf{q}, q_i	Vektor hustoty toku tepla	$\text{J m}^{-2} \text{s}^{-1}$
\mathbf{v}, v^i, v_i	Rychlost	m s^{-1}
\mathbf{x}, x^i	Aktuální poloha materiálového bodu	m
$d\mathbf{A}$	Element plochy v prostorovém popisu	m^2
da	Element plochy v materiálovém popisu	m^2
dv	Element objemu v prostorovém popisu	m^3
dx	Element křivky v prostorovém popisu	m
μ_α	Chemický potenciál komponenty α	J kg^{-1}
∂V	Hranice objemu V	m^2
f	Měrná volná energie	J kg^{-1}
s	Specifická entropie	$\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$
u	Specifická vnitřní energie	J kg^{-1}
w_α	Hmotnostní koncentrace komponenty α	–

Matematické operace

Symbol	Popis	Jednotka nebo hodnota
\square	$\square \equiv \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2}$	—
Δ	$\Delta \equiv \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$	—
$\mathbf{a} : \mathbf{b}$	Vnitřní (skalární) součin tenzorů \mathbf{a} a \mathbf{b}	—
$\mathbf{a} \cdot \mathbf{b}$	Skalární součin vektorů \mathbf{a} a \mathbf{b}	—
$\mathbf{a} \otimes \mathbf{b}$	Dyadický součin vektorů \mathbf{a} a \mathbf{b}	—
$\mathbf{a} \times \mathbf{b}$	Vektorový součin vektorů \mathbf{a} a \mathbf{b}	—
$\delta_{ij}, \delta^{ij}, \delta_j^i$	Kroneckerův symbol nebo jednotkový tenzor	—
div	$\operatorname{div} F \equiv \left(\frac{\partial F_x}{\partial x}, \frac{\partial F_y}{\partial y}, \frac{\partial F_z}{\partial z} \right)$	—
grad	$\operatorname{grad} f \equiv \left(\frac{\partial f}{\partial x}, \frac{\partial f}{\partial y}, \frac{\partial f}{\partial z} \right)$	—
rot	$\operatorname{rot} F \equiv \left(\frac{\partial F_z}{\partial y} - \frac{\partial F_y}{\partial z}, \frac{\partial F_x}{\partial z} - \frac{\partial F_z}{\partial x}, \frac{\partial F_y}{\partial x} - \frac{\partial F_x}{\partial y} \right)$	—
tr \mathbf{a}	Stopa tenzoru \mathbf{a}	—
∇	$\nabla \equiv \left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z} \right)$	—
$\overset{(o)}{\mathbf{a}}$	Deviátor tenzoru \mathbf{a}	—

Fyzikální konstanty

Symbol	Popis	Jednotka nebo hodnota
F	Faradayova konstanta	96485,332 C mol ⁻¹
N_A	Avogadrova konstanta	6,022 · 10 ²³ mol ⁻¹
R	Univerzální plynová konstanta	8,314 J K ⁻¹ mol ⁻¹
ϵ_0	Permitivita vakua	8,854 · 10 ⁻¹² F m ⁻¹
\hbar	Redukovaná Planckova konstanta	1,055 · 10 ⁻³⁴ J s
μ_0	Permeabilita vakua	4 π · 10 ⁻⁷ H m ⁻¹
e	Elementární náboj	1,602 · 10 ⁻¹⁹ C
h	Planckova konstanta	6,626 · 10 ⁻³⁴ J s
k_B	Boltzmannova konstanta	1,381 · 10 ⁻²³ J K ⁻¹

Periodická tabulka prvků

	I.A	II.A	III.B	IV.B	V.B	VII.B	VIII.B	VIII.B	IX.A	IV.A	V.A	VII.A	VIII.A
1	1.008 0,0899 1 H												4,00 0,1785 2 He
2	2,016 0,0035 3 Li	6,941 0,0379 4 Be											20,18 0,0005 7 B
3	9,012 0,0001 5 Li	9,012 0,0001 6 Be											12,01 0,0005 9 B
4	10,811 0,0001 7 B	10,811 0,0001 8 C											12,01 0,0005 9 B
5	12,011 0,0001 9 B	12,011 0,0001 10 C											12,01 0,0005 9 B
6	13,003 0,0001 11 B	13,003 0,0001 12 C											12,01 0,0005 9 B
7	14,003 0,0001 12 C	14,003 0,0001 13 N											12,01 0,0005 9 B
8	15,003 0,0001 13 N	15,003 0,0001 14 O											12,01 0,0005 9 B
9	16,003 0,0001 14 O	16,003 0,0001 15 F											12,01 0,0005 9 B
10	17,003 0,0001 15 F	17,003 0,0001 16 Ne											12,01 0,0005 9 B
11	18,998 0,0001 16 Ne	18,998 0,0001 17 Na											12,01 0,0005 9 B
12	19,998 0,0001 17 Na	19,998 0,0001 18 Mg											12,01 0,0005 9 B
13	20,180 0,0001 18 Mg	20,180 0,0001 19 Al											12,01 0,0005 9 B
14	20,180 0,0001 18 Mg	20,180 0,0001 20 Si											12,01 0,0005 9 B
15	20,180 0,0001 18 Mg	20,180 0,0001 21 P											12,01 0,0005 9 B
16	20,180 0,0001 18 Mg	20,180 0,0001 22 S											12,01 0,0005 9 B
17	20,180 0,0001 18 Mg	20,180 0,0001 23 Cl											12,01 0,0005 9 B
18	20,180 0,0001 18 Mg	20,180 0,0001 24 Ar											12,01 0,0005 9 B
19	20,180 0,0001 18 Mg	20,180 0,0001 25 K											12,01 0,0005 9 B
20	20,180 0,0001 18 Mg	20,180 0,0001 26 Ca											12,01 0,0005 9 B
21	20,180 0,0001 18 Mg	20,180 0,0001 27 Sc											12,01 0,0005 9 B
22	20,180 0,0001 18 Mg	20,180 0,0001 28 Ti											12,01 0,0005 9 B
23	20,180 0,0001 18 Mg	20,180 0,0001 29 V											12,01 0,0005 9 B
24	20,180 0,0001 18 Mg	20,180 0,0001 30 Cr											12,01 0,0005 9 B
25	20,180 0,0001 18 Mg	20,180 0,0001 31 Mn											12,01 0,0005 9 B
26	20,180 0,0001 18 Mg	20,180 0,0001 32 Fe											12,01 0,0005 9 B
27	20,180 0,0001 18 Mg	20,180 0,0001 33 Co											12,01 0,0005 9 B
28	20,180 0,0001 18 Mg	20,180 0,0001 34 Ni											12,01 0,0005 9 B
29	20,180 0,0001 18 Mg	20,180 0,0001 35 Cu											12,01 0,0005 9 B
30	20,180 0,0001 18 Mg	20,180 0,0001 36 Zn											12,01 0,0005 9 B
31	20,180 0,0001 18 Mg	20,180 0,0001 37 Ga											12,01 0,0005 9 B
32	20,180 0,0001 18 Mg	20,180 0,0001 38 Sr											12,01 0,0005 9 B
33	20,180 0,0001 18 Mg	20,180 0,0001 39 Y											12,01 0,0005 9 B
34	20,180 0,0001 18 Mg	20,180 0,0001 40 Zr											12,01 0,0005 9 B
35	20,180 0,0001 18 Mg	20,180 0,0001 41 Nb											12,01 0,0005 9 B
36	20,180 0,0001 18 Mg	20,180 0,0001 42 Mo											12,01 0,0005 9 B
37	20,180 0,0001 18 Mg	20,180 0,0001 43 Tc											12,01 0,0005 9 B
38	20,180 0,0001 18 Mg	20,180 0,0001 44 Ru											12,01 0,0005 9 B
39	20,180 0,0001 18 Mg	20,180 0,0001 45 Rh											12,01 0,0005 9 B
40	20,180 0,0001 18 Mg	20,180 0,0001 46 Pd											12,01 0,0005 9 B
41	20,180 0,0001 18 Mg	20,180 0,0001 47 Ag											12,01 0,0005 9 B
42	20,180 0,0001 18 Mg	20,180 0,0001 48 Cd											12,01 0,0005 9 B
43	20,180 0,0001 18 Mg	20,180 0,0001 49 In											12,01 0,0005 9 B
44	20,180 0,0001 18 Mg	20,180 0,0001 50 Sn											12,01 0,0005 9 B
45	20,180 0,0001 18 Mg	20,180 0,0001 51 Sb											12,01 0,0005 9 B
46	20,180 0,0001 18 Mg	20,180 0,0001 52 Te											12,01 0,0005 9 B
47	20,180 0,0001 18 Mg	20,180 0,0001 53 I											12,01 0,0005 9 B
48	20,180 0,0001 18 Mg	20,180 0,0001 54 Xe											12,01 0,0005 9 B
49	20,180 0,0001 18 Mg	20,180 0,0001 55 Cs											12,01 0,0005 9 B
50	20,180 0,0001 18 Mg	20,180 0,0001 56 Ba											12,01 0,0005 9 B
51	20,180 0,0001 18 Mg	20,180 0,0001 57 La											12,01 0,0005 9 B
52	20,180 0,0001 18 Mg	20,180 0,0001 58 Ce											12,01 0,0005 9 B
53	20,180 0,0001 18 Mg	20,180 0,0001 59 Pr											12,01 0,0005 9 B
54	20,180 0,0001 18 Mg	20,180 0,0001 60 Nd											12,01 0,0005 9 B
55	20,180 0,0001 18 Mg	20,180 0,0001 61 Pm											12,01 0,0005 9 B
56	20,180 0,0001 18 Mg	20,180 0,0001 62 Sm											12,01 0,0005 9 B
57	20,180 0,0001 18 Mg	20,180 0,0001 63 Eu											12,01 0,0005 9 B
58	20,180 0,0001 18 Mg	20,180 0,0001 64 Gd											12,01 0,0005 9 B
59	20,180 0,0001 18 Mg	20,180 0,0001 65 Tb											12,01 0,0005 9 B
60	20,180 0,0001 18 Mg	20,180 0,0001 66 Dy											12,01 0,0005 9 B
61	20,180 0,0001 18 Mg	20,180 0,0001 67 Ho											12,01 0,0005 9 B
62	20,180 0,0001 18 Mg	20,180 0,0001 68 Er											12,01 0,0005 9 B
63	20,180 0,0001 18 Mg	20,180 0,0001 69 Tm											12,01 0,0005 9 B
64	20,180 0,0001 18 Mg	20,180 0,0001 70 Yb											12,01 0,0005 9 B
65	20,180 0,0001 18 Mg	20,180 0,0001 71 Lu											12,01 0,0005 9 B
66	20,180 0,0001 18 Mg	20,180 0,0001 72 Hf											12,01 0,0005 9 B
67	20,180 0,0001 18 Mg	20,180 0,0001 73 Ta											12,01 0,0005 9 B
68	20,180 0,0001 18 Mg	20,180 0,0001 74 W											12,01 0,0005 9 B
69	20,180 0,0001 18 Mg	20,180 0,0001 75 Re											12,01 0,0005 9 B
70	20,180 0,0001 18 Mg	20,180 0,0001 76 Os											12,01 0,0005 9 B
71	20,180 0,0001 18 Mg	20,180 0,0001 77 Ir											12,01 0,0005 9 B
72	20,180 0,0001 18 Mg	20,180 0,0001 78 Pt											12,01 0,0005 9 B
73	20,180 0,0001 18 Mg	20,180 0,0001 79 Au											12,01 0,0005 9 B
74	20,180 0,0001 18 Mg	20,180 0,0001 80 Hg											12,01 0,0005 9 B
75	20,180 0,0001 18 Mg	20,180 0,0001 81 Tl											12,01 0,0005 9 B
76	20,180 0,0001 18 Mg	20,180 0,0001 82 Pb											12,01 0,0005 9 B
77	20,180 0,0001 18 Mg	20,180 0,0001 83 Bi											12,01 0,0005 9 B
78	20,180 0,0001 18 Mg	20,180 0,0001 84 Po											12,01 0,0005 9 B
79	20,180 0,0001 18 Mg	20,180 0,0001 85 At											12,01 0,0005 9 B
80	20,180 0,0001 18 Mg	20,180 0,0001 86 Rn											12,01 0,0005 9 B
81	20,180 0,0001 18 Mg	20,180 0,0001 87 Fr											12,01 0,0005 9 B
82	20,180 0,0001 18 Mg	20,180 0,0001 88 Ra											12,01 0,0005 9 B
83	20,180 0,0001 18 Mg	20,180 0,0001 89 Ac											12,01 0,0005 9 B
84	20,180 0,0001 18 Mg	20,180 0,0001 90 Th											12,01 0,0005 9 B
85	20,180 0,0001 18 Mg	20,180 0,0001 91 Pa											12,01 0,0005 9 B
86	20,180 0,0001 18 Mg	20,180 0,0001 92 U											12,01 0,0005 9 B
87	20,180 0,0001 18 Mg	20,180 0,0001 93 Np											12,01 0,0005 9 B
88	20,180 0,0001 18 Mg	20,180 0,0001 94 Pu											12,01 0,0005 9 B
89	20,180 0,0001 18 Mg	20,180 0,0001 95 Am											

Část I

Teoretický aparát materiálového inženýrství

1. Přehled základních pojmů a zákonů materiálového inženýrství

Pro popis naší reality používáme nástroje, které vycházejí z fundamentálních teorií. Pohyb makroskopických těles řeší obecná teorie relativity [7], [8], v praxi často využíváme nízkoenergetické limity typu Newtonových zákonů. Mikrosvět popisuje kvantová teorie [9], [10], která společně se speciální teorií relativity dala vzniknout Standardnímu částicovému modelu – velmi precizní teorii mikrosvěta. Trochu na pomezí obou teorií se pohybuje termodynamika, která respektuje kvantové zákonitosti a zároveň dává předpovědi pro makroskopické systémy. Termodynamika společně s kvantovou teorií představuje skvělý nástroj pro popis materiálů a jejich vlastností. Pro popis mechanických vlastností materiálů je pak výhodné využít klasické teorie, jakou je mechanika kontinua. Detailní a hluboký popis nalezne čtenář ve fundamentální knize de Groota a Mazura [11].

Moderní mechanika kontinua je založena na bilančních zákonech, které jsou považovány za definici bilancovaných veličin. Veličiny dělíme na *intenzivní* a *extenzivní*. Intenzivní veličiny nejsou aditivní, takže zvýšením množství materiálu o shodné hodnotě veličiny nedojde ke změně této veličiny. Pokud zkoumáme vzorek materiálu, jeho index lomu se nezvýší dodáním většího množství. Index lomu je typickým představitelem intenzivní veličiny, mezi které dále patří třeba teplota nebo tvrdost. Extenzivní veličiny jsou oproti tomu aditivní, takže dodáním dalšího množství materiálu se mění. Příkladem může být hmotnost, objem, nebo některá z forem energie.

Bilancované veličiny musí být extenzivní a hustotu této veličiny v bodě \mathbf{x} a čase t označíme $\phi(\mathbf{x}, t)$. Tím získáváme element materiálového kontinua, který se označuje jako *materiálový bod*. Pro celý systém o objemu \mathcal{V} , který je ohraničen orientovaným¹ povrchem $\partial\mathcal{V}$, označíme celkovou velikost veličiny jako $\Phi(t)$. Materiálový bod může být i směs chemicky reagujících komponent C_α , kde α rozlišuje jednotlivé komponenty. Obvyklý popis materiálového bodu je soustředěn na hustotu následujících veličin

¹V celé knize je pro orientaci plochy použito vnější normály, takže $d\mathbf{a} = \mathbf{n}da$, kde da značí velikost elementu plochy a \mathbf{n} je jednotkový vektor směřující do vnějšího systému.

$$\phi = \begin{pmatrix} m_\alpha, m_e, m_m \\ \mathbf{D}d\mathbf{a}, \mathbf{B}d\mathbf{a} \\ m_\alpha, m \\ m_\alpha \mathbf{v}_\alpha, m\mathbf{v} \\ \mathbf{x} \times m_\alpha \mathbf{v}_\alpha, \mathbf{x} \times m\mathbf{v} \\ (m_\alpha v_\alpha^2)/2, (mv^2)/2 \\ m_\alpha u_\alpha, mu \\ m_\alpha s_\alpha, ms \end{pmatrix} \begin{array}{l} \text{složky směsi, elektrické a magnetické náboje} \\ \text{tok elektrické a magnetické indukce} \\ \text{hmotnost} \\ \text{hybnost} \\ \text{moment hybnosti} \\ \text{mechanická energie} \\ \text{vnitřní energie} \\ \text{entropie} \end{array}, \quad (1.1)$$

kde ϕ označuje hustotu dané veličiny. Celková velikost veličiny ϕ v celém systému je dána integrací přes jeho objem

$$\Phi = \int_{\mathcal{V}} \phi dv \quad (1.2)$$

a její celkový tok do systému přes jeho hranici je

$$J_D(\phi) = - \int_{\partial\mathcal{V}} \mathbf{j}(\phi) d\mathbf{a}. \quad (1.3)$$

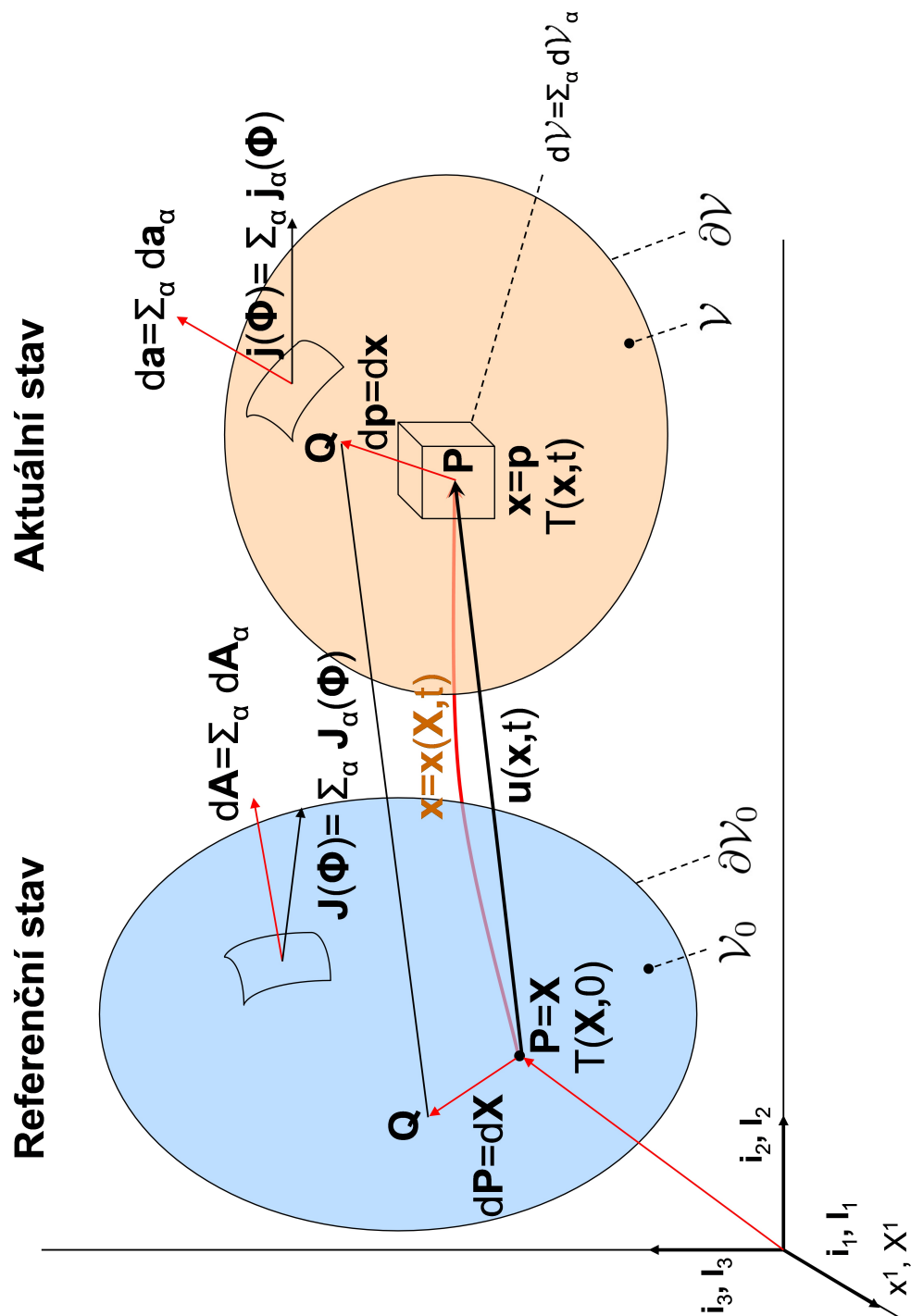
Záporné znaménko na pravé straně vztahu respektuje směr vnější normály. Označíme-li $\sigma(\phi)$ hustotu produkce veličiny ϕ , je její celková produkce v systému rovna

$$P(\phi) = \int_{\mathcal{V}} \sigma(\phi) dv. \quad (1.4)$$

Bilance jakékoliv extenzivní veličiny 1.1 je vyjádřena *bilančním zákonem*

$$\frac{d\Phi}{dt} = J_D(\phi) + P(\phi). \quad (1.5)$$

Tento zákon vyjadřuje obecně uznávaný fakt, že časová změna celkové hodnoty veličiny Φ může být způsobena jen jejím celkovým tokem přes rozhraní $J_D(\phi)$ a celkovou produkcí $P(\phi)$. Neexistuje jiná možnost, jak změnu veličiny způsobit. Symbolem $d\mathbf{a}$ označujeme orientovaný plošný element rozhraní $\partial\mathcal{V}$. Vnější normála rozhraní $\partial\mathcal{V}$ určuje, že díky zápornému znaménku před integrálem ve vztahu 1.3 vyjadřuje relace tok veličiny do systému. Bilanční vztah 1.5 ovšem neumožňuje popis kompletní evoluce systému. Pro zpřesnění popisu a zvýšení jeho aplikovatelnosti je nutné postulovat další předpoklady (Obr. 1).



Obrázek 1: Těleso o objemu \mathcal{V}_0 a povrchu $\partial\mathcal{V}_0$ před deformací (dole) a po deformaci (nahore) s vyznačenými materiálovými body \mathbf{P} a \mathbf{Q} . Změna extenzivní veličiny Φ v objemu $\mathcal{V}(t)$ je způsobena hustotou toku $\mathbf{j}(\phi)$ přes rozhraní $\partial\mathcal{V}(t)$ a případnou produkcí $P(\phi)$. Při deformaci se mění spolu s tvarem tělesa i jeho hranice a její body se pohybují rychlostí $\mathbf{v}(\mathbf{x}, t)$. Tělesa eliptického tvaru znázorněná v obrázku mohou mít obecně tvar libovolný.

Objem $\mathcal{V}(t)$ a jeho povrch $\partial\mathcal{V}(t)$ obecně závisí na čase. Předpokládáme, že body povrchu jsou materiálové a pohybují se rychlostí $\mathbf{v}(\mathbf{x}, t)$, a toky definované vztahem 1.3 jsou toky difúzní (někdy nazývané konduktivní), které závisí jen na relativní rychlosti materiálových bodů vůči rychlosti hranice. V praxi se často, především pro tekutinové systémy či chemické reaktory, formuluje zákon bilance veličiny $\phi(\mathbf{x}, t)$ v pevném objemu V s pevným povrchem ∂V , což se označuje jako metoda kontrolního objemu, Obr.2. Pak je třeba uvažovat hustotu toku materiálových bodů $\phi\mathbf{v}$ vůči tomuto pevnému povrchu a bilanční zákon 1.5 má tvar

$$\frac{\partial\Phi}{\partial t} = J(\phi) + P(\phi), \quad (1.6)$$

kde celková velikost bilancované veličiny v objemu V je

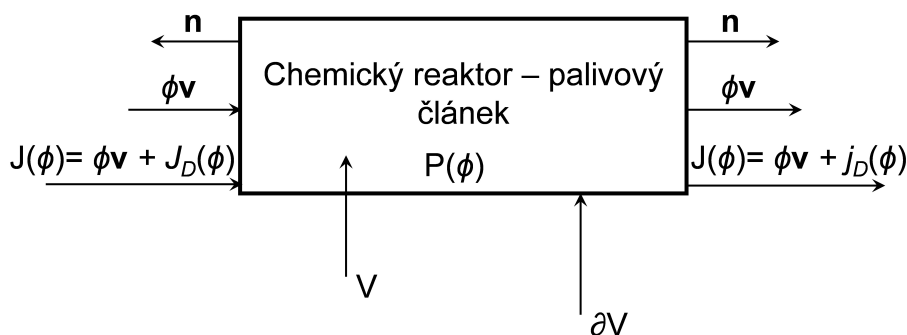
$$\Phi = \int_V \phi dv \quad (1.7)$$

a její celkový tok přes pevnou hranici do systému je

$$J(\phi) = - \int_{\partial V} \left(\phi\mathbf{v} + \mathbf{j}(\phi) \right) da. \quad (1.8)$$

Produkce veličiny ϕ v systému je pak rovna

$$P(\phi) = \int_V \sigma(\phi) dv. \quad (1.9)$$



Obrázek 2: Zákony bilance pomocí metody pevného kontrolního objemu V , jehož povrch je ∂V . Změna extenzivní veličiny Φ v objemu V je způsobena hustotou difúzního toku $J(\phi)$ a konvektivního toku $\phi\mathbf{v}$ přes hranici ∂V a produkcí $P(\phi)$ uvnitř systému.

1.1 Kinematika materiálového bodu

Vyšetříme nyní pohyb tělesa v euklidovském prostoru s třemi dimenzemi, ortonormální bází $\mathbf{i}_1, \mathbf{i}_2, \mathbf{i}_3$ a Euklidovskou metrikou. Materiálový bod, který se v čase t_0 nachází v *referenčním*

(počátečním) stavu v poloze² $\mathbf{X} = \mathbf{I}_1 X^1 + \mathbf{I}_2 X^2 + \mathbf{I}_3 X^3 = \mathbf{I}_K X^K$, se bude v čase t nacházet v *aktuálním stavu* v pozici $\mathbf{x} = \mathbf{i}_1 x^1 + \mathbf{i}_2 x^2 + \mathbf{i}_3 x^3 = \mathbf{i}_k x^k$. Vektorová báze použitá pro popis v referenčním stavu může být identická s vektorovou bází pro popis v aktuálním (deformovaném) stavu, tedy platí $\mathbf{I}_1 = \mathbf{i}_1, \mathbf{I}_2 = \mathbf{i}_2, \mathbf{I}_3 = \mathbf{i}_3$. Lagrangeovy souřadnice jsou tedy značeny jako \mathbf{X} , Eulerovy souřadnice pak jako \mathbf{x} . Při deformaci se materiálový bod P pohybuje po *trajektorii*, jejíž tvar je popsán funkcí

$$\begin{aligned} x^k &= x^k(X^K, t), & X^K &= x^k(X^k, t = 0) \quad \text{pro } k, K = 1, 2, 3, \\ \mathbf{x} &= \mathbf{x}(\mathbf{X}, t), & \mathbf{X} &= \mathbf{x}(\mathbf{X}, t = 0). \end{aligned} \quad (1.10)$$

Rozdíl mezi počáteční a konečnou polohou materiálového bodu P je $\mathbf{u} = \mathbf{x} - \mathbf{X}$ a tento vektor označujeme jako *vektor posunutí*. Přejod mezi Lagrangeovými a Eulerovými souřadnicemi pak bude

$$X^K = X^K(x^k, t), \quad \text{nebo} \quad \mathbf{X} = \mathbf{X}(\mathbf{x}, t), \quad (1.11)$$

za předpokladu, že je nenulový determinant

$$j = \left| \det \left| \frac{\partial x^k(X^K, t)}{\partial X^K} \right| \right| \neq 0. \quad (1.12)$$

Tato podmínka zajišťuje, že trajektorie zpětného pohybu, 1.11, existuje a že elementární objem dv_0 v okolí materiálového bodu P bude při každé deformaci nenulový a přejde na elementární objem $dv = j dv_0$.

Obecně je deformace tělesa popisována tenzorem

$$\begin{aligned} \mathbf{F} &\equiv F_I^i = \frac{\partial x^i(\mathbf{X}, t)}{\partial X^I}, & \text{nebo} & & \mathbf{F}^{-1} &\equiv (F_i^I)^{-1} = \frac{\partial X^I(\mathbf{x}, t)}{\partial x^i}, \\ \text{přičemž} & & \frac{\partial x^i(\mathbf{X}, t)}{\partial X^I} \frac{\partial X^I(\mathbf{x}, t)}{\partial x^l} &= \delta_l^i, & \text{nebo} & & \frac{\partial X^I(\mathbf{x}, t)}{\partial x^i} \frac{\partial x^i(\mathbf{X}, t)}{\partial X^L} &= \delta_L^I, \end{aligned} \quad (1.13)$$

který je označován jako *deformační gradient*. Pomocí těchto dvou tenzorů můžeme vyjádřit vzájemnou změnu polohy $d\mathbf{P}(\mathbf{X}, 0) = \mathbf{I}_K dX^K$ a $d\mathbf{p}(\mathbf{x}, t) = \mathbf{i}_k dx^k$ dvou materiálových bodů P, Q při deformaci, a to jak vzhledem k referenční soustavě, tak i vzhledem k aktuálnímu stavu. Na obrázku 1 je znázorněn právě vyložený popis. Spodní těleso představuje *referenční* soustavu a po podrobení tělesa deformaci získáváme odlišnou soustavu – *aktuální*, skutečnou. V aktuálním stavu se materiálový bod P , který se nacházel v počátečním stavu v poloze \mathbf{X} , nachází v čase t ve stavu \mathbf{x} , což označujeme jako aktuální konfiguraci. Do této konfigurace přejde materiálový bod P po trajektorii 1.10.

²Pokud nebude vyznačeno jinak, budeme užívat Einsteinovu sumační konvenci – pokud v součinu vystupují dva stejné indexy, pak se přes tyto indexy sčítá.

Absolutní změnu polohy dvou materiálových bodů P, Q v aktuální konfiguraci popisuje Cauchyho tenzor, který je symetrický a je přímo vyjádřen deformačním gradientem 1.13

$$\mathbf{c} = \mathbf{F}^{-T} \mathbf{F}^{-1}, \quad \text{nebo} \quad c_{kl} = \frac{\partial X^I}{\partial x^k} \frac{\partial X^J}{\partial x^l} \delta_{IJ}. \quad (1.14)$$

Eulerův tenzor (někdy nazýván Almaziho) je definován pomocí Cauchyho tenzoru vztahem

$$\mathbf{e} = \frac{1}{2}(\mathbf{I} - \mathbf{c}), \quad \text{nebo} \quad e_{kl} = \frac{1}{2}(\delta_{kl} - c_{kl}), \quad (1.15)$$

a často bývá vyjádřen pomocí vektoru posunutí $\mathbf{u} = \mathbf{x} - \mathbf{X}$ [12]

$$2e_{kl} = \frac{\partial u_k}{\partial x^l} + \frac{\partial u_l}{\partial x^k} - \delta_{mn} \frac{\partial u_m}{\partial x^k} \frac{\partial u_n}{\partial x^l}. \quad (1.16)$$

V případě malých posunutí \mathbf{u} se nelineární člen zanedbává a dostáváme tenzor malých deformací

$$\tilde{\mathbf{e}} = \tilde{e}_{kl} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_k}{\partial x^l} + \frac{\partial u_l}{\partial x^k} \right). \quad (1.17)$$

Pokud není uvedeno jinak, pracujeme s tenzorem malých deformací, přičemž vypouštíme $\tilde{}$ a označujeme jej jednoduše $\mathbf{e} \equiv e^{ij}$. Ve směsi pevných látek (slitině) se deformuje každá složka jinak, podle svých modulů stlačitelnosti. Složení směsi definujeme objemovým zastoupením \mathcal{V}_α jednotlivých složek. Systém o objemu $\mathcal{V} = \sum_\alpha \mathcal{V}_\alpha$ a hmotnosti $m = \sum_\alpha m_\alpha$ má hustotu $\rho = m/\mathcal{V}$ a specifický objem definujeme jako $v = 1/\rho$. Ve směsi tekutin o hustotách $\rho_\alpha = m_\alpha/\mathcal{V} = M_\alpha c_\alpha$ platí

$$\rho = \sum \rho_\alpha, \quad v = \sum_\alpha \frac{\mathcal{V}_\alpha}{m_\alpha} = \sum_\alpha \frac{\mathcal{V}_\alpha}{m_\alpha} \frac{m_\alpha}{m} = \sum_\alpha v_\alpha w_\alpha, \quad \text{pro} \quad v_\alpha = \frac{\mathcal{V}_\alpha}{m_\alpha}, \quad w_\alpha = \frac{\rho_\alpha}{\rho}, \quad (1.18)$$

kde M_α [kg/mol] je molární hmotnost a c_α [mol/m³] je molární koncentrace. Objem v_α je specifický objem složky C_α vztažený na jednotku hmotnosti této složky. Hmotnostní koncentraci vyjadřuje hmotnostní zlomek $w_\alpha = m_\alpha/m$, kterým je koncentrace popisována pro specifické veličiny směsi (vztaženo na jednotku hmotnosti celé směsi). Objemový zlomek složky C_α je definován poměrem

$$\xi_\alpha = \frac{\mathcal{V}_\alpha}{\mathcal{V}} = \rho_\alpha v_\alpha, \quad \text{při} \quad \sum_\alpha \xi_\alpha = 1. \quad (1.19)$$

Tento zlomek je využíván pro veličiny směsi charakterizující jejich deformaci (vztaženo na jednotku objemu). Stanovení souvislosti mezi deformacemi jednotlivých komponent \mathbf{e}_α a celkovým tenzorem deformace celé směsi, 1.15, je otevřený problém. V určitém přiblížení můžeme předpokládat [13], že je celkový tenzor deformace dán součtem deformací

jednotlivých složek³

$$\mathbf{e} = \sum_{\alpha} \xi_{\alpha} \mathbf{e}_{\alpha} = \sum_{\alpha} w_{\alpha} (\rho v_{\alpha}) \mathbf{e}_{\alpha}. \quad (1.25)$$

³Částečná deformace \mathbf{e}_{α} je deformace té části objemu, kterou zaujímá složka C_{α} . Součet deformací, vztah 1.25, ve směsi pevných látek (například v betonu, či kompozitních materiálech, jakými jsou kosti) je podobný součtu deformací ve směsi plynů. Podobnost je patrná z podobnosti jejich konstitutivních vztahů. Konstitutivní vztah pro směs dokonalých plynů (množství každé komponenty v celkovém objemu $\mathcal{V} = \sum_{\alpha} \mathcal{V}_{\alpha}$ je n_{α} kilomolů) může být vyjádřen ve dvou různých koncepcích, a sice

$$\mathcal{V} \sum_{\alpha} p_{\alpha} = \sum_{\alpha} n_{\alpha} RT \quad \text{or} \quad p = \rho \sum_{\alpha} \frac{w_{\alpha}}{M_{\alpha}} RT \quad (1.20)$$

Daltonova koncepce – součet parciálních tlaků,

$$p \sum_{\alpha} \mathcal{V}_{\alpha} = \sum_{\alpha} n_{\alpha} RT \quad \text{or} \quad p \sum_{\alpha} \frac{\mathcal{V}_{\alpha}}{\mathcal{V}} = p \sum_{\alpha} \xi_{\alpha} = \rho \sum_{\alpha} \frac{w_{\alpha}}{M_{\alpha}} RT$$

Amagatova koncepce – součet parciálních objemů.

Obě koncepce jsou ekvivalentní v případě, že platí $p_{\alpha} = \xi_{\alpha} p$. Na základě této analogie formulujeme i dvě koncepce pro popis směsi pevných materiálů. Nejčastěji jsou používány jen pro jednoosou deformaci, například pro $\mathbf{e} \equiv e_{11} = \varepsilon$ (odpovídá Daltonovu konceptu) a jednoosé zatížení, tedy $\mathbf{t} \equiv t_{11} = p$ (odpovídá Amagatově koncepci). Daltonův koncept, založený na myšlence, že celková hustota mechanické energie (celkový tlak) je rovna součtu mechanických energií obsažených v jednotlivých složkách, předpokládá, že se všechny složky deformují stejně, a je analogický Voituvo-Kelvinovu modelu visko-elastických materiálů, což bude zřejmé ve vztahu 1.78. Výchozím předpokladem je, že platí

$$p = \sum_{\alpha} \xi_{\alpha} p_{\alpha} = \sum_{\alpha} \xi_{\alpha} E_{\alpha} \varepsilon \quad \text{pro, } \varepsilon = \frac{p_{\alpha}}{E_{\alpha}}, \quad \text{kde } \alpha = 1, 2, \dots, \quad (1.21)$$

kde relativní prodloužení ve směru x značíme $e_{11} = \varepsilon$ a Youngův modul pružnosti komponenty C_{α} jsme označili jako E_{α} . Výsledný vztah pro elastický modul zapíšeme jako

$$E = \frac{p}{\varepsilon} = \sum_{\alpha} \xi_{\alpha} E_{\alpha} \quad \text{pro } \alpha = 1, 2, \quad (1.22)$$

$$E = \xi_1 E_1 + (1 - \xi_1) E_2, \quad \text{kde } p = \xi_1 p_1 + (1 - \xi_1) p_2$$

a tento vztah je znám jako Pravidlo směsi (*Rule of Mixtures*). Amagatův koncept předpokládá, že je hustota mechanické energie (velikost tlaku) v každé složce stejná, a tím je analogický Maxwellovo koncepci visko-plastických materiálů, která je založena na myšlence, že celková deformace je rovna součtu deformací jednotlivých složek s přihlédnutím k jejich objemovému zastoupení. Tedy pro jednoosou deformaci platí

$$\varepsilon = \sum_{\alpha} \xi_{\alpha} \varepsilon_{\alpha} = \sum_{\alpha} \xi_{\alpha} \frac{p}{E_{\alpha}}, \quad \text{pro, } \varepsilon_{\alpha} = \frac{p}{E_{\alpha}} \quad \text{pro } \alpha = 1, 2, \dots \quad (1.23)$$

Výsledný vztah pro elastický modul má tvar

$$E^{-1} = \frac{\varepsilon}{p} = \sum_{\alpha} \frac{\xi_{\alpha}}{E_{\alpha}} \quad \text{pro } \alpha = 1, 2, \quad (1.24)$$

$$E^{-1} = \frac{\xi_1 E_1 + (1 - \xi_1) E_2}{E_1 E_2}, \quad \text{kde } \varepsilon = \xi_1 \varepsilon_1 + (1 - \xi_1) \varepsilon_2.$$

Uvedený vztah se někdy označuje jako Inverzní pravidlo směsi (*Inverse Rule of Mixtures*).

Stopa $\text{tr } \mathbf{e} = e_{(1)}$ souvisí se změnou hustoty podle vztahu

$$e_{(1)} = \frac{v - v_0}{v_0} = \frac{\rho_0 - \rho}{\rho} \quad \text{a platí} \quad e_{(1)} = \sum_{\alpha} \xi_{\alpha} e_{\alpha(1)} = \sum_{\alpha} \rho_{\alpha} v_{\alpha} e_{\alpha(1)}. \quad (1.26)$$

Jak ukazují vztahy 1.18 a 1.19, souvislost mezi hmotnostním a objemovým zlomkem je poměrně složitá. Komplikace pramení z toho, že relace mezi hmotnostním a objemovým zlomkem zahrnuje vliv všech ostatních komponent v systému⁴. Obecně je deformace vyjádřena změnou velikosti objemu. Tuto změnu vyjadřuje stopa tenzoru deformace $\text{tr } \mathbf{e} \equiv e_{ll} \equiv e_{(1)}$, která souvisí se změnou hustoty 1.26 a v případě jednoosé deformace (například ve směru osy x) je přímo rovna relativní deformaci, tedy $e_{(1)} = e_{11} = \varepsilon$. Tohoto přiblížení je využito při formulaci vztahu 1.25.

Rychlost materiálového bodu P , který se nacházel v čase $t = 0$ v poloze \mathbf{X} , je definována obvyklým vztahem

$$v^i = \left. \frac{\partial x^i(\mathbf{X}, t)}{\partial t} \right|_{\mathbf{x}} = v^i(\mathbf{x}, t), \quad \text{nebo též} \quad \mathbf{v}(\mathbf{x}, t) = \left. \frac{\partial \mathbf{x}(\mathbf{X}, t)}{\partial t} \right|_{\mathbf{x}}. \quad (1.27)$$

Pomocí časové derivace deformačního tenzoru vyjádřeného v rovnici 1.13

$$\dot{\mathbf{F}} \equiv \frac{\dot{\partial x^i}}{\partial X^I} = \frac{\partial v^i(\mathbf{x}(\mathbf{X}, t), t)}{\partial x^l} \frac{\partial x^l}{\partial X^I}, \quad \dot{\mathbf{F}}^{-1} \equiv \frac{\dot{\partial X^I}}{\partial x^i} = -\frac{\partial v^l(\mathbf{x}, t)}{\partial x^i} \frac{\partial X^I}{\partial x^l} \quad (1.28)$$

můžeme popsat rychlost deformace

$$\dot{\mathbf{F}}\mathbf{F}^{-1} \equiv \frac{\partial v^i}{\partial x^l} \frac{\partial x^l}{\partial X^I} \frac{\partial X^I}{\partial x^j} = \frac{\partial v^i(\mathbf{x}, t)}{\partial x^j}. \quad (1.29)$$

Výsledný tenzor v rovnici 1.29 nazýváme *gradient rychlostního pole* a tento tenzor rozložíme na tenzor symetrický \mathbf{d} a tenzor antisymetrický (tenzor spinu) \mathbf{w} . Píšeme tedy

$$\frac{\partial v^i}{\partial x^j} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v^i}{\partial x^j} + \frac{\partial v^j}{\partial x^i} \right) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v^i}{\partial x^j} - \frac{\partial v^j}{\partial x^i} \right) = d^{ij} + w^{ij} \equiv \mathbf{d} + \mathbf{w}. \quad (1.30)$$

Tenzor rychlosti deformace souvisí s materiálovou derivací 1.36 tenzoru konečných deformací 1.15 jako [12]

$$\dot{e}_{ij} = d_{ij} - e_{lj} \frac{\partial v^l}{\partial x^i} - e_{il} \frac{\partial v^l}{\partial x^j}. \quad (1.31)$$

Tenzor rychlosti deformace \mathbf{d} pak můžeme rozdělit na část, která vyjadřuje rychlost objemových změn, což označíme $d_{(1)} = \text{tr } \mathbf{d} = d^{ll}$, a změnu tvaru (distorzi), kterou popíšeme jako

$${}^{(o)}d_{ij} = \frac{\dot{e}_{ij}}{e_{ij}} = d_{ij} - \frac{1}{3} d_{(1)} \delta_{ij}. \quad (1.32)$$

⁴Objem zaujímaný složkou C_{α} není roven parciálnímu objemu v_{α} , tedy $\xi_{\alpha} v = w_{\alpha} v_{\alpha} \neq v_{\alpha}$

Pro rychlost objemové změny pak platí $d_{(1)} = \dot{e}_{(1)}$, nebo v případě malých deformací $\dot{\mathbf{e}} = \mathbf{d}$. Pokud nebude uvedeno jinak, budeme tento vztah používat.

Nyní ke každému materiálovému bodu P v poloze \mathbf{X} přiřadíme teplotu $T(\mathbf{X}, t)$, která se během pohybu materiálového bodu mění, neboli

$$T(\mathbf{X}(\mathbf{x}, t), t) = T(\mathbf{x}, t). \quad (1.33)$$

Jak je uvedeno v této kapitole výše, lze vývoj systému popsat dvěma způsoby podle toho, jakou volíme soustavu. Popisujeme-li systém v soustavě referenční, využíváme

$$X^K, t \quad K = 1, 2, 3 \quad (1.34)$$

a odpovídající souřadnice nazýváme *Lagrangeovské*. Tento popis se často volí v případě malých deformací tuhých těles. Zvolíme-li k popisu vývoje systému souřadnice aktuální

$$x^k, t \quad k = 1, 2, 3, \quad (1.35)$$

pak popis označujeme jako *Eulerovský*. Souřadnice 1.35 jsou výhodnější pro popis fyzikálních polí v teorii elektromagnetického pole či v mechanice tekutin.

1.2 Bilanční zákony

Přejdeme od globální formulace zákona bilance 1.5 k formulaci lokální, použitelné pro libovolný geometrický bod \mathbf{x} v libovolném čase t . V aktuálním (Eulerově) popisu rozlišujeme časovou změnu v pevné poloze v prostoru, tedy v geometrickém bodě \mathbf{x} , a časovou změnu vázanou na konkrétní materiálový bod P . Časová změna v poloze \mathbf{x} je vyjádřena parciální derivací podle času $\frac{\partial f}{\partial t}|_{\mathbf{x}}$. Avšak časová změna veličiny $f(\mathbf{x}, t) = f(\mathbf{x}(\mathbf{X}, t), t)$ v materiálovém bodu, který se pohybuje po trajektorii 1.10, se skládá ze změny $f(\mathbf{x}, t)$ v geometrickém bodě \mathbf{x} a ze změny, ke které došlo při pohybu materiálového bodu. Skutečná změna, ke které dojde v pohybujícím se materiálovém bodě, je rovna součtu těchto dvou změn a označujeme ji jako *materiálovou derivaci*. Obvykle se značí tečkou [14]. Materiálová derivace pro diferencovatelnou funkci $f(\mathbf{x}, t) = f(\mathbf{x}(\mathbf{X}, t), t)$ je s ohledem na definici rychlosti 1.27 rovna

$$\begin{aligned} \dot{f}(\mathbf{x}, t) &= \frac{df(\mathbf{x}(\mathbf{X}, t))}{dt} = \left. \frac{\partial f(\mathbf{x}, t)}{\partial t} \right|_{\mathbf{x}} + \left. \frac{\partial x^l(\mathbf{X}, t)}{\partial t} \right|_{\mathbf{x}} \frac{\partial f(\mathbf{x}, t)}{\partial x^l} = \\ &= \frac{\partial f(\mathbf{x}, t)}{\partial t} + v^l \frac{\partial f(\mathbf{x}, t)}{\partial x^l} = \frac{\partial f}{\partial t} + (\mathbf{v} \cdot \nabla)f. \end{aligned} \quad (1.36)$$

Vektor maximálního růstu skalární veličiny $f(\mathbf{x}, t)$ je gradient

$$\nabla f = \text{grad} f = \left(\frac{\partial f}{\partial x^1} \mathbf{i}_1, \frac{\partial f}{\partial x^2} \mathbf{i}_2, \frac{\partial f}{\partial x^3} \mathbf{i}_3 \right), \quad \text{případně} \quad \left(\frac{\partial f}{\partial x}, \frac{\partial f}{\partial y}, \frac{\partial f}{\partial z} \right). \quad (1.37)$$

Velikost časové změny v bilančním zákonu 1.5 je dána materiálovou derivací

$$\begin{aligned}\dot{\Phi} &= \overline{\int_{\mathcal{V}} \phi dv} = \int_{\mathcal{V}} \left(\frac{d\phi}{dt} + \phi \frac{dv}{dt} \right) dv = \int_{\mathcal{V}} \left(\frac{\partial \phi}{\partial t} + v^l \frac{\partial \phi}{\partial x^l} + \phi \frac{\partial v^l}{\partial x^l} \right) dv = \\ &= \int_{\mathcal{V}} \left(\frac{\partial \phi}{\partial t} + \frac{\partial(\phi v^l)}{\partial x^l} \right) dv.\end{aligned}\quad (1.38)$$

Vzhledem k tomu, že se při deformaci mění i tvar tělesa, tedy i tvar jeho objemového elementu, je třeba stanovit jeho materiálovou derivaci podle

$$\frac{dv}{dt} = \dot{j} dv_0 = \frac{\partial v^l}{\partial x^l} dv. \quad (1.39)$$

Při úpravě jsme použili vztah pro materiálovou derivaci determinantu⁵, detailní popis nalezne čtenář v knize [12].

Pomocí Gaussovy věty převedeme povrchový integrál 1.8 na integraci přes objem a obecný bilanční zákon 1.5 má pak konečný tvar

$$\int_{\mathcal{V}} \left(\frac{\partial \phi}{\partial t} + \frac{\partial(\phi v^l)}{\partial x^l} + \frac{\partial j^l(\phi)}{\partial x^l} - \sigma(\phi) \right) dv = 0. \quad (1.41)$$

Za předpokladu, že zákon bilance platí pro libovolný objem, bude platit i lokálně, tedy i pro objem velikosti dv . Veličina Φ má hustotu ϕ a hustota jejího konduktivního toku přes hranici je $\mathbf{j}(\phi)$. Rozlišujeme tok konduktivní $\mathbf{j}(\phi)$, kterým se uskutečňuje vedením tepla, difúzí látek či přenosem elektrického náboje, a tok konvektivní, který je roven $\phi \mathbf{v}$. Zde \mathbf{v} je rychlost materiálového bodu 1.27 s hustotou veličiny ϕ (Obr. 2). Obecně můžeme tedy bilanční zákony pro veličinu Φ zapsat pomocí těchto dvou toků a hustoty produkce $\sigma(\phi)$. Lokální tvar bilančního zákona tak píšeme jako

$$\begin{aligned}\frac{\partial \phi}{\partial t} + \frac{\partial(\phi v^l)}{\partial x^l} + \frac{\partial j^l(\phi)}{\partial x^l} &= \sigma(\phi), \\ \frac{\partial \phi}{\partial t} + \operatorname{div}(\phi \mathbf{v}) + \operatorname{div} \mathbf{j}(\phi) &= \sigma(\phi).\end{aligned}\quad (1.42)$$

Je zřejmý rozdíl mezi výsledkem 1.42 a globální formulací 1.5 pro systém jako celek.

⁵Determinant 1.12 je součet všech permutací prvků $\frac{\partial x^i}{\partial X^I}$ pro $i, I = 1, 2, 3$ při respektování znaménka určeného jejich pořadím. Determinant lze vyjádřit pomocí permutačního symbolu (Lévi-Civita tenzoru) e^{ijk} , pro který platí $e^{123} = e^{231} = e^{312} = 1$, $e^{132} = e^{213} = e^{321} = -1$, takže

$$\begin{aligned}j &= \det \left| \frac{\partial x^i}{\partial X^I} \right| = \frac{1}{3!} e^{ijk} e^{IJK} \frac{\partial x^i}{\partial X^I} \frac{\partial x^j}{\partial X^J} \frac{\partial x^k}{\partial X^K}, \\ \dot{j} &= \frac{\partial j}{\partial \left(\frac{\partial x^i}{\partial X^I} \right)} \frac{\partial x^i}{\partial X^I} = \frac{\partial j}{\partial \left(\frac{\partial x^i}{\partial X^I} \right)} \frac{\partial v^i}{\partial x^l} \frac{\partial x^l}{\partial X^I} = j \frac{\partial v^i}{\partial x^i}, \quad \text{protože} \quad \frac{\partial j}{\partial \left(\frac{\partial x^i}{\partial X^I} \right)} \frac{\partial x^l}{\partial X^I} = \delta^{il}.\end{aligned}\quad (1.40)$$

1.2.1 Bilance hmotnosti

Jestliže si systém nevyměňuje přes svoji hranici s okolím žádnou hmotu, pak je konduktivní tok (difúze) nulový. Vzhledem k tomu, že hmota sama od sebe nevzniká a ani nezaniká, je i hustota produkce nulová. Celková hmotnost systému se zachovává. Hustotu hmotnosti označíme ρ . Za těchto podmínek je zákon bilance 1.42 pro $\phi = \rho$ roven [15]

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial(\rho v^i)}{\partial x^i} = 0, \quad \frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho \mathbf{v}) = 0. \quad (1.43)$$

Bilanci hmotnosti můžeme zapsat i pomocí materiálové derivace

$$\dot{\rho} + \rho \frac{\partial v^i}{\partial x^i} = 0, \quad \dot{\rho} + \rho \operatorname{div} \mathbf{v} = 0, \quad (1.44)$$

kterou často využijeme ve tvaru

$$\rho \overline{\left(\frac{f}{\rho}\right)} = \frac{\partial f}{\partial t} - \frac{\partial(v^i f)}{\partial x^i}, \quad (1.45)$$

kde $f(\mathbf{x}, t)$ je obecně veličina charakterizující vyšetřovaný materiál. Bilanční zákony v lokálním tvaru 1.42 představují možnost, jak popisovat procesy v systémech, které nejsou v rovnováze. Uvažujme nyní systém, který se skládá z r chemických komponent (složek) C_α , $\alpha = 1, 2, \dots, r$ o molárních hmotnostech M_α [kg/mol], které se zúčastní κ chemických reakcí či fázových přechodů $\rho = 1, 2, \dots, \kappa$ se stechiometrickými koeficienty $\nu_{\alpha\rho}, \nu'_{\alpha\rho}$. Tedy platí

$$\sum \nu_{\rho\alpha} C_\alpha \rightleftharpoons \sum \nu'_{\rho\alpha} C_\alpha \quad \nu_{\rho\alpha}, \nu'_{\rho\alpha} \in \mathbb{N}, \quad \rho = 1, 2, \dots, \kappa. \quad (1.46)$$

Tento systém označujeme jako *chemicky reagující směs* a chemické složky na levé straně rovnice 1.46 nazýváme *substráty* (reaktanty), u kterých vystupují stechiometrické koeficienty $\nu_{\alpha\rho}$, a chemické komponenty se stechiometrickými koeficienty $\nu'_{\alpha\rho}$ na pravé straně rovnice označujeme jako *produkty* chemické reakce. Chemické složení směsi může být popsáno různými způsoby, z nichž použijeme molární koncentraci c_α [mol/m³], hustotu složky ρ_α a hmotnostní koncentraci w_α , mezi kterými platí vztah $\rho_\alpha = \rho w_\alpha$ [kg/m³]. Uvedené veličiny určující chemické složení splňují následující identity

$$c = \sum c_\alpha, \quad \rho = \sum \rho_\alpha, \quad \sum w_\alpha = 1 \quad (1.47)$$

a dále platí

$$\rho_\alpha = M_\alpha c_\alpha, \quad c_\alpha = \rho \frac{w_\alpha}{M_\alpha}. \quad (1.48)$$

Bilance hmotnosti komponenty C_α má s ohledem na obecnou rovnici bilance 1.42, kde platí $\phi = \rho_\alpha$, tvar

$$\frac{\partial \rho_\alpha}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho_\alpha \mathbf{v}_\alpha) = \rho \omega_\alpha, \quad \omega_\alpha = \sum_{\rho=1} \frac{\nu_{\rho\alpha} M_\alpha}{\rho} \dot{\zeta}_\rho, \quad \dot{\zeta}_\rho = \frac{dc_\alpha}{\nu_{\rho\alpha} dt} \left[\frac{\text{kmol}}{\text{m}^3 \text{s}} \right]. \quad (1.49)$$

Rychlost ρ -té chemické reakce je popsána její extenzí $\dot{\zeta}_\rho = \nu_{\rho\alpha}^{-1} \dot{c}_\alpha$ [$\text{kmol m}^{-3}\text{s}^{-1}$], ω_α [$\text{kg m}^{-3}\text{s}^{-1}$] je rychlost vzniku (produkce) komponenty C_α ze všech chemických reakcí či fázových přechodů, které jsou v daném materiálovém bodě přítomny. Rychlost pohybu složky C_α jsme označili \mathbf{v}_α . Rovnici 1.49 tak můžeme zapsat pomocí difúzního toku

$$\mathbf{j}_{D_\alpha} = \rho_\alpha \mathbf{v}_{D_\alpha} = \rho_\alpha (\mathbf{v}_\alpha - \mathbf{v}), \quad (1.50)$$

abychom získali tvar

$$\rho \dot{\omega}_\alpha + \text{div } \mathbf{j}_{D_\alpha} = \rho \omega_\alpha. \quad (1.51)$$

Difúzní tok v každém materiálovém bodě směsi musí vyhovovat podmínce $\sum \mathbf{j}_{D_\alpha} = 0$. Zákon zachování hmoty v každé chemické reakci je pak vyjádřen rovnicí

$$\sum_\alpha \nu_{\rho\alpha} M_\alpha = 0 \quad \text{pro } \rho = 1, 2, \dots, k. \quad (1.52)$$

Chemický potenciál

Chemický potenciál μ_α zavedeme pomocí Gibbsovy volné energie jako⁶

$$g = \sum_\alpha w_\alpha \mu_\alpha = u - \frac{\mathbf{t}_{el}}{\rho} : \mathbf{e} - Ts \quad \text{pro pevné látky,} \quad (1.53)$$

$$g = \sum_\alpha w_\alpha \mu_\alpha = u + pv - Ts \quad \text{pro tekutiny} \quad (1.54)$$

a závisí na teplotě T a tlaku p , případně na elastické části tenzoru napětí \mathbf{t}_{el} , jak bude zřejmé ze vztahu 1.100 níže. Vnitřní energie u je definována níže uvedenou rovnicí bilance vnitřní energie 1.99 a entropie je definována zákonem bilance 1.131. Chemický potenciál má zásadní důležitost při popisu chemických reakcí a fázových přechodů [16]. Vyjadřuje energii, kterou jsou k sobě různé chemické složky vázány, a obecně jej lze charakterizovat jako ochotu materiálu k výměně částic. Při rozdílu chemických potenciálů substrátů a produktů dochází k chemické reakci. Je-li součet chemických potenciálů substrátů větší než součet chemických potenciálů produktů reakce, probíhá reakce samovolně – celkový chemický potenciál systému (Gibbsova volná energie) klesá $\Delta g < 0$. Chemický potenciál jednotlivých složek musí splňovat stejné podmínky jako ostatní termodynamické veličiny 1.18, 1.25. Abychom získali konzistentní popis, musí platit

⁶Zde dvojtečka označuje vnitřní (skalární) součin tenzorů, tedy platí $\mathbf{t} : \mathbf{e} = t^{ij} e_{ji} = \sum_{i,j} t^{ij} e_{ji}$.

$$\begin{aligned}
\dot{g} &= \sum_{\alpha} \dot{\mu}_{\alpha} w_{\alpha} + \sum_{\alpha} \mu_{\alpha} \dot{w}_{\alpha} = & (1.55) \\
&= \sum_{\alpha} \left[\underbrace{\dot{u}_{\alpha} - \left(\frac{\mathbf{t}_{el}}{\rho} \right) : (\overline{\rho v_{\alpha} \mathbf{e}_{\alpha}})}_{\dot{\mu}_{\alpha}} - T \dot{s}_{\alpha} - s_{\alpha} \dot{T} - (\rho v_{\alpha} \mathbf{e}_{\alpha}) : \left(\frac{\dot{\mathbf{t}}_{el}}{\rho} \right)} \right] w_{\alpha} + \\
&+ \sum_{\alpha} \left[u_{\alpha} - \left(\frac{\mathbf{t}_{el}}{\rho} \right) : (\rho v_{\alpha} \mathbf{e}_{\alpha}) - T s_{\alpha} \right] \dot{w}_{\alpha} = \\
&= \sum_{\alpha} \left(-s_{\alpha} \dot{T} - \rho v_{\alpha} \mathbf{e}_{\alpha} : \left(\frac{\dot{\mathbf{t}}_{el}}{\rho} \right) \right) w_{\alpha} + \sum_{\alpha} \mu_{\alpha} \dot{w}_{\alpha} = \\
&= -s \dot{T} - \mathbf{e} : \left(\frac{\dot{\mathbf{t}}_{el}}{\rho} \right) + \sum_{\alpha} \mu_{\alpha} \dot{w}_{\alpha}.
\end{aligned}$$

Pro tekutiny odvodíme analogicky vztah

$$\dot{g} = -s \dot{T} + v \dot{p} + \sum_{\alpha} \mu_{\alpha} \dot{w}_{\alpha}. \quad (1.56)$$

Uvedené vztahy platí ovšem pouze tehdy, jsou-li splněny podmínky 1.57 a 1.58 současně s podmínkou 1.61. Chemický potenciál jednotlivých složek musí být definován jako

$$\mu_{\alpha} = u_{\alpha} - \left(\frac{\mathbf{t}_{el}}{\rho} \right) : (\rho v_{\alpha} \mathbf{e}_{\alpha}) - T s_{\alpha} = h_{\alpha} - T s_{\alpha} \quad \text{pro pevné látky,} \quad (1.57)$$

$$\mu_{\alpha} = u_{\alpha} + p v_{\alpha} - T s_{\alpha} = h_{\alpha} - T s_{\alpha} \quad \text{pro tekutiny,} \quad (1.58)$$

kde jsou zavedeny entalpie pro pevné látky ve formě

$$\begin{aligned}
h_{\alpha} &= u_{\alpha} - \left(\frac{\mathbf{t}_{el}}{\rho} \right) : (\rho v_{\alpha} \mathbf{e}_{\alpha}), & (1.59) \\
h &= \sum_{\alpha} h_{\alpha} w_{\alpha} = \sum_{\alpha} \left(u_{\alpha} w_{\alpha} - \left(\frac{\mathbf{t}_{el}}{\rho} \right) : (\underbrace{\rho v_{\alpha} \mathbf{e}_{\alpha}}_{\xi_{\alpha}}) \right)
\end{aligned}$$

a pro tekutiny ve formě

$$h_{\alpha} = u_{\alpha} + p v_{\alpha} \quad \text{a} \quad h = \sum_{\alpha} h_{\alpha} w_{\alpha}. \quad (1.60)$$

Vztahy pro chemické potenciály jednotlivých složek 1.57 a 1.58 musí splňovat podmínku

$$\sum_{\alpha} \dot{\mu}_{\alpha} w_{\alpha} = \sum_{\alpha} \left[-T \dot{s}_{\alpha} - \left(\frac{\mathbf{t}_{el}}{\rho} \right) : (\overline{\rho v_{\alpha} \mathbf{e}_{\alpha}}) + \dot{u}_{\alpha} \right] w_{\alpha} = 0, \quad (1.61)$$

kteřou nazýváme Gibbsovou – Duhemovou podmínkou. Je-li tato podmínka splněna, získáme porovnáním odpovídajících členů ve vztahu 1.55 diferenciální rovnice pro chemické potenciály ve tvaru

$$\begin{aligned}\dot{\mu}_\alpha &= -s_\alpha \dot{T} - \rho v_\alpha \mathbf{e}_\alpha : \overline{\left(\frac{\mathbf{t}_{el}}{\rho}\right)} \quad \text{pro pevné látky,} \\ \dot{\mu}_\alpha &= -s_\alpha \dot{T} + v_\alpha \dot{p} \quad \text{pro tekutiny.}\end{aligned}\tag{1.62}$$

Podmínka 1.61 určuje relace mezi různými složkami směsi. Příkladem může být vztah chemického potenciálu μ_α ke koncentracím w_β za předpokladu, že $\beta \neq \alpha$ [17]. Ve speciálním případě, kdy platí

$$\dot{T} = \overline{\left(\frac{\mathbf{t}_{el}}{\rho}\right)} = 0,\tag{1.63}$$

tedy pro konstantní teplotu a tlak, můžeme ze vztahů 1.57 a 1.58 získat

$$\begin{aligned}\dot{\mu}_\alpha &= \dot{u}_\alpha - \frac{\mathbf{t}_{el}}{\rho} : \overline{\rho v_\alpha \mathbf{e}_\alpha} - T \dot{s}_\alpha \quad \text{pro pevné látky,} \\ \dot{\mu}_\alpha &= \dot{u}_\alpha + p \dot{v}_\alpha - T \dot{s}_\alpha \quad \text{pro tekutiny.}\end{aligned}\tag{1.64}$$

Ve směsi neinteragujících částic je chemický potenciál funkcí u_α , $\rho v_\alpha \mathbf{e}_\alpha$, v_α , s_α a je konstantní ($\dot{\mu}_\alpha = 0$). Relace 1.64 pak splňují Gibbsovu definici entropie (vztah 1.129) pro odpovídající částice, jestliže mezi nimi nedochází k chemickým reakcím. Gibbsova volná energie 1.53 a 1.54 (Gibbsův potenciál) se výrazně mění při difúzi (uvolňuje se teplo) dokonce i při konstantním tlaku a teplotě. Chemický potenciál složky C_α s koncentrací w_α vypočteme integrací vztahu 1.64 pro směs ideálních plynů nebo roztoků. Je-li komponenta C_α s molární koncentrací c_α ideální plyn, pak platí

$$p_\alpha = c_\alpha RT, \quad v_\alpha = \frac{RT}{M_\alpha p}.\tag{1.65}$$

Mikroskopická interpretace pak plyne ze vztahu 5.52 níže. Dosadíme měrný objem do rovnice pro chemický potenciál 1.64 a integrujeme při konstantní teplotě a entropii

$$\mu_\alpha(T, p_\alpha) - \bar{\mu}_\alpha(T, p) = \frac{RT}{M_\alpha} \ln \left(\frac{p_\alpha}{p}\right) = \frac{RT}{M_\alpha} \ln \left(\frac{c_\alpha}{c}\right) = \frac{RT}{M_\alpha} \ln x_\alpha.\tag{1.66}$$

Předpoklad konstantní entropie vychází z představy, že v ideálním plynu při konstantní teplotě nedochází k žádným dodatečným transportním ani strukturálním změnám. Zavedli jsme pro jednoduchost molární koncentraci $x_\alpha = c_\alpha/c$, kterou jsme již dříve využili ve vztazích 1.47 a 1.48. Důvodem je složitější vztah mezi molární a hmotnostní koncentrací. Platí tedy

$$\mu_\alpha(T, p, w_\alpha) = \bar{\mu}_\alpha(T, p) + \frac{RT}{M_\alpha} \ln x_\alpha \quad \left[\frac{\text{J}}{\text{kg}}\right], \quad \text{pro } x_\alpha = \frac{w_\alpha}{M_\alpha \sum_\beta \frac{w_\beta}{M_\beta}},\tag{1.67}$$

kde $\bar{\mu}_\alpha(T, p)$ je referenční potenciál čisté látky (tedy $x_\alpha = 1$), který je stanoven při $T = 298,15 \text{ K}$, $p = 1,013 \text{ bar}$ [17]. Při konkrétních výpočtech se místo koncentrace pracuje s aktivitou $a_\alpha = \gamma_\alpha x_\alpha$, se kterou korigujeme odchylku od ideálních směsí podle vztahu 1.65, přičemž γ_α se označuje jako aktivitní koeficient.

Při mísení Gibbsova volná energie klesá, avšak při mísení ideálních roztoků se jejich celková entalpie nemění, tedy platí, že $\Delta h_{mix} = 0$. Mějme dvě chemické složky, například kyslík a vodík, jejichž koncentrace v čase $t = 0$ budou $w_{O_2}(t = 0) = x_{O_2}(t = 0) = 1$, $w_{H_2}(t = 0) = x_{H_2}(t = 0) = 0$. Gibbsova volná energie 1.54 této směsi v čase klesá

$$\begin{aligned} g(t) - g(0) &= RT \left[\frac{w_{O_2}}{M_{O_2}} \ln x_{O_2} + \frac{w_{H_2}}{M_{H_2}} \ln x_{H_2} \right] \Big|_0^t = \\ &= \frac{w_{O_2}(t)}{M_{O_2}} \ln x_{O_2}(t) + \frac{w_{H_2}(t)}{M_{H_2}} \ln x_{H_2}(t) < 0. \end{aligned} \quad (1.68)$$

Proces mísení je příkladem samovolně probíhajícího procesu. Zobecněním dostáváme důležitý závěr, že všechny procesy, při nichž Gibbsova volná energie klesá, probíhají samovolně. Podle vztahu 1.56 entropie při mísení roste jako

$$\Delta s = s(t) - s(0) = - \left(\frac{\partial g}{\partial T} \right)_p = -R \left[\frac{w_{O_2}(t)}{M_{O_2}} \ln x_{O_2}(t) + \frac{w_{H_2}(t)}{M_{H_2}} \ln x_{H_2}(t) \right] \Big|_0^t > 0. \quad (1.69)$$

Tento proces je doprovázen uvolňováním tepla (směšovacím teplem) o velikosti $T\Delta s \geq 0$. Protože je toto uvolněné teplo kladné, do systému je dodáváno a směs se tudíž ohřívá. Jde-li o mísení částic stejného druhu, obecně částic ve stejném kvantovém stavu, pak je ve vztahu 1.69 hmotnostní i molární koncentrace částic stále rovna jedné a změna entropie je nulová. Tento závěr je znám jako Gibbsův paradox a potvrzuje jeden z předpokladů kvantové mechaniky, že částice stejného druhu ve stejném stavu jsou vzájemně nerozlišitelné.

Poznamenejme, že pokles Gibbsovy energie vznikající při mísení může být využit jak k ohřátí směsi, tak i ke zvýšení tlaku. Pokud mezi čistou látkou a směs vložíme membránu, kterou může procházet jen čistá látka, stoupne ve směsi tlak o velikost takzvaného osmotického tlaku. Tohoto procesu lze i energeticky využít v osmotických elektrárnách. Proces mísení mořské vody s vodou sladkou se využívá k výrobě elektrické energie tak, že tlakového spádu, který vznikne ve směsi mořské a sladké vody (brakické vody), využijeme k pohonu vodních turbín. Mísením vzniká neexpanzivní práce, jak bude zřejmé dále ve vztahu 1.127, jejíž velikost vypočteme z poklesu volné Gibbsovy energie 1.68.

V mořské vodě je při teplotách kolem 10°C přibližně 35 g soli v jednom litru. Hmotnostní koncentrace soli je tak $w_{NaCl} = 35/1035 = 0,0338$, takže koncentrace sladké vody je $w_{H_2O,see} = 1 - w_{NaCl} = 0,9662$. Molární hmotnosti soli a sladké vody jsou $M_{NaCl} = 58,5 \text{ [kg/kmol]}$ a $M_{H_2O} = 18 \text{ [kg/kmol]}$. Odpovídající molární koncentrace je s ohledem na vztah 1.48 rovna $c_{NaCl} = 35/58,5 = 0,598 \text{ kmol/m}^3$. Molární zlomky jsou s ohledem na 1.67 rovny $x_{NaCl} = 0,0107$, $x_{H_2O,see} = 1 - x_{NaCl} = 0,9893$. Gibbsova volná energie mísení

mořské vody (s koncentrací mořské vody $x_{H_2O,see} = 0,9893$) s vodou sladkou (s koncentrací $x_{H_2O} = 1$) je analogicky 1.68 dána vztahem

$$\begin{aligned} \Delta g = g_{mix} - \bar{g}_{H_2O} &= \left[w_{H_2O,see} \bar{\mu}_{H_2O} + w_{H_2O} \bar{\mu}_{H_2O} \right] + \\ &+ RT \left[\frac{w_{H_2O,see}}{M_{H_2O}} \ln x_{H_2O,see} + \frac{w_{H_2O}}{M_{H_2O}} \ln x_{H_2O} \right] - \bar{g}_{H_2O} = \\ &= \bar{g}_{H_2O} + RT \frac{w_{H_2O}}{M_{H_2O}} \ln x_{H_2O,see} - \bar{g}_{H_2O} = -1,36 \text{ kJ/kg}, \\ \text{pro } \bar{g}_{H_2O} &= w_{H_2O,see} \bar{\mu}_{H_2O} + w_{H_2O} \bar{\mu}_{H_2O} \quad \text{a} \quad T = 283 \text{ K}. \end{aligned} \quad (1.70)$$

Takto vzniklá Gibbsova volná energie se může s využitím polopropustné membrány (propouští jen sladkou vodu) přeměnit na neexpanzivní práci. Za přijatelného předpokladu, že je proces mísení izotermický a směs je v chemické rovnováze, tedy platí $\mu_{H_2O,see} = \mu_{H_2O}$, můžeme podle vztahu 1.56 zapsat

$$\Delta g = \frac{\Delta p}{\rho}, \quad \text{nebo} \quad \Delta p = \rho \Delta g = -14 \text{ bar}. \quad (1.71)$$

Hydrostatický tlak na straně sladké vody poklesne o 14 barů⁷. Jinými slovy, brakická voda vystoupá (teoreticky) až do výše 140 m. Reálně pozorovaný a uvažovaný rozdíl hladin je okolo 120 m. Důvodem může být jednak nižší teplota vody (nižší než 10°C) a aktivitní koeficient soli ve vodě, který je pro malé koncentrace $c_{NaCl} \in (0,01; 1)$ mol/l v rozmezí $\gamma_{NaCl} \in (0,968; 0,905)$.

1.2.2 Bilance hybnosti

Uvažujeme systém složený z α komponent. Celková hustota hybnosti materiálového bodu je $\phi = \rho \mathbf{v} = \sum_{\alpha} \rho_{\alpha} \mathbf{v}_{\alpha}$. Tok hybnosti hranicí systému je reprezentován *tenzorem tlaku* $\mathbf{P} \equiv P^{ij}$ [18] a zdroj hybnosti *objemovými silami* $\rho \mathbf{b} = \sum_{\alpha} \rho_{\alpha} \mathbf{b}_{\alpha}$. Tenzor tlaku je užíván pro tekutiny, avšak pro pevná tělesa je nahrazován *Cauchyho tenzorem napětí* $\mathbf{t} \equiv t^{ij}$ tak, že platí $\mathbf{P} = -\mathbf{t}$. Symbolem \mathbf{b}_{α} je označena vnější síla na jednotku hmotnosti komponenty C_{α} .

Definice tenzoru napětí souvisí s hustotou *vnějších povrchových sil*, které jsou vázány k povrchu tělesa s normálou \mathbf{n} a působí na element plochy $da = |\mathbf{d}\mathbf{a}|$. Vektor hustoty těchto povrchových sil označíme $\mathbf{t}_{(\mathbf{n})}$ a rozložíme ho na součet vektorů $\mathbf{t}_{(\mathbf{n})}^1 n_1 + \mathbf{t}_{(\mathbf{n})}^2 n_2 + \mathbf{t}_{(\mathbf{n})}^3 n_3 = \mathbf{t}_{(\mathbf{n})}^k n_k$, kde n_k jsou komponenty normály. Následně získáme j -tou komponentu vektoru $\mathbf{t}_{(\mathbf{n})}$ skalárním vynásobením bázovým vektorem \mathbf{i}^j , tudíž $t_{(\mathbf{n})}^j = (\mathbf{t}_{(\mathbf{n})}^k \cdot \mathbf{i}^j) n_k = t^{kj} n_k$, kde t^{kj} jsou složky *Cauchyova tenzoru napětí* v bázi $(\mathbf{i}^1, \mathbf{i}^2, \mathbf{i}^3)$.

Rovnice bilance celkové hybnosti je s ohledem na obecný zákon bilance 1.42 rovna

$$\frac{\partial \rho \mathbf{v}}{\partial t} + \text{div}(\rho \mathbf{v} \otimes \mathbf{v} - \mathbf{t}) = \sum_{\alpha} \rho_{\alpha} \mathbf{b}_{\alpha}, \quad (1.72)$$

⁷Vedlejší jednotka bar je často využívána v technické praxi. Platí, že 1 bar = 100 kPa.

kde $\mathbf{v} \otimes \mathbf{v}$ představuje dyadický součin⁸. Hustota toku hybnosti je $(\rho \mathbf{v} \otimes \mathbf{v} - \mathbf{t})$, kde $\rho \mathbf{v} \otimes \mathbf{v}$ představuje konvektivní člen a $\sum_{\alpha} \rho_{\alpha} \mathbf{b}_{\alpha}$ představuje člen zdrojový. Bilanci hybnosti 1.72 nyní přepíšeme do složkového tvaru jako

$$\frac{\partial \rho v^i}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x^j} (\rho v^j v^i - t^{ji}) = \rho b^i. \quad (1.73)$$

Cauchyho tenzor napětí $\mathbf{t} = t^{ij}$ je pro nepolární materiály (neobsahují elektrické či magnetické dipóly) symetrický, tedy platí $t^{ij} = t^{ji}$, jak bude zřejmé z tvaru zákona bilance momentu hybnosti 1.87. S využitím rovnice bilance hmotnosti 1.43 získá zákon bilance hybnosti tvar

$$\begin{aligned} \rho \dot{v}^i - \frac{\partial}{\partial x^j} t^{ji} &= \rho b^i, \\ \rho \dot{\mathbf{v}} - \operatorname{div} \mathbf{t} &= \rho \mathbf{b}. \end{aligned} \quad (1.74)$$

Z hlediska fyzikální povahy rozdělíme objemové síly $\mathbf{b} = \mathbf{b}^{emg} + \mathbf{b}^v$ na dvě části – elektromagnetické působení \mathbf{b}^{emg} a ostatní vnější působení \mathbf{b}^v , pod kterým si můžeme představit například gravitační sílu či síly vyvolané neinerciálním pohybem celého systému. Dodatečné objemové síly vyvolá odstředivé, Coriolisovo a Eulerovo zrychlení způsobené změnou rychlosti rotace.

Pokud chceme oddělit časově vratné a nevratné procesy, rozdělujeme tenzor napětí na část popisující čistě elastické změny a část popisující procesy, při kterých dochází k nevratným (disipativním) změnám [18]. Příkladem disipativní změny je vazké tečení. Za tohoto předpokladu platí

$$\mathbf{t} \equiv t^{ij} = t_{el}^{ij} + t_{dis}^{ij}. \quad (1.75)$$

Každý tenzor můžeme rozdělit na část diagonální (kulovou), která popisuje izotropní vlastnosti systému, a část nediagonální (deviátorovou) popisující anizotropní vlastnosti. Nejčastější tvary elastické části tenzoru napětí jsou

$$\begin{aligned} t^{ij} &= -p(\rho, T) && \text{pro tekutiny,} \\ t^{ij} &= -\beta^{ij}(T - T_0) + C^{ijkl} e_{kl} && \text{pro pevné látky,} \end{aligned} \quad (1.76)$$

kde $p(\rho, T)$ je statický (někdy nazývaný hydrodynamický či termodynamický) tlak, β^{ij} je tenzor tepelné roztažnosti a C^{ijkl} je tenzor elastických konstant.

Ve vícetříčlenném systému se každá složka může pohybovat samostatně a interagovat s ostatními složkami. Nejčastější případ silné vzájemné interakce nastává ve dvoufázovém systému, kde jsou kapky či tuhé částice strhávány proudícím plynem. K popisu i takových

⁸Dyadický součin je kartézským součinem vektoru \mathbf{v} na vektor \mathbf{v} , jehož výsledkem je tenzor 2. řádu, přičemž platí $(\mathbf{v} \otimes \mathbf{v})^{ij} = v^i v^j$.

jevů je třeba formulovat zákon bilance hybnosti pro každou chemickou komponentu C_α . Je třeba uvažovat i vzájemnou silovou interakci mezi složkami Γ_α , takže

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho_\alpha \mathbf{v}_\alpha) + \operatorname{div} (\rho_\alpha \mathbf{v}_\alpha \otimes \mathbf{v}_\alpha - \mathbf{t}_\alpha) = \rho_\alpha \mathbf{b}_\alpha + \rho_\alpha \Gamma_\alpha, \quad (1.77)$$

kde parciální veličiny splňují následující podmínky

$$\rho \mathbf{v} = \sum \rho_\alpha \mathbf{v}_\alpha, \quad \mathbf{t} = \sum \mathbf{t}_\alpha, \quad \rho \mathbf{b} = \sum \rho_\alpha \mathbf{b}_\alpha, \quad \rho \Gamma = \sum \rho_\alpha \Gamma_\alpha = 0. \quad (1.78)$$

Některá vnější silová pole jsou potenciální, například pole gravitační či elektrické. Pokud označíme φ_α jako skalární potenciál příslušného vnějšího silového pole, pak platí

$$\begin{aligned} \mathbf{b}_\alpha^{emg} &= -\nabla \varphi_\alpha \quad \text{pro potenciál elektromagnetických sil,} \\ \sum_\alpha \rho_\alpha \mathbf{b}_\alpha^v &= -\rho \nabla \varphi \quad \text{pro silová pole gravitace a neinerciálních systémů.} \end{aligned} \quad (1.79)$$

Gravitace a ostatní síly vyvolané neinerciálností systému souřadnic v tomto přiblížení působí na všechny komponenty stejnou silou. Podobně můžeme předpokládat, že vnitřní síly jsou potenciální, takže jejich velikost je dána gradientem obecné potenciální energie γ_α

$$\Gamma_\alpha = -\nabla \gamma_\alpha \quad (1.80)$$

za předpokladu, že platí

$$\sum_\alpha \rho_\alpha \Gamma_\alpha = -\sum_\alpha \rho \nabla \gamma_\alpha = 0. \quad (1.81)$$

Vztah 1.81 vyjadřuje vzájemnou kompenzaci vnitřních sil. Potenciální energie γ_α popisuje vzájemné působení všech ostatních složek na složku α . Celková hybnost systému se může změnit jen výměnou hybnosti s vnějším prostředím. Bilance hybnosti celé směsi je dána vztahem 1.77, přičemž se sčítá přes všechny složky. Výsledkem je

$$\rho \dot{\mathbf{v}} + \operatorname{div} \left(\sum_\alpha \rho_\alpha \mathbf{v}_{D_\alpha} \otimes \mathbf{v}_{D_\alpha} - \mathbf{t} \right) = \rho \mathbf{b} = \rho (\mathbf{b}^{emg} + \mathbf{b}^v). \quad (1.82)$$

Vnější objemové síly jsme opět rozdělili na síly vyvolané elektromagnetickým polem \mathbf{b}^{emg} a síly \mathbf{b}^v způsobené gravitačním polem či silami vyvolanými dodatečným zrychlením v případě neinerciální soustavy. Srovnáním s rovnicí bilance hybnosti 1.74 vidíme, že více-složkový systém si navíc může vyměňovat hybnost prostřednictvím členu $\sum \rho_\alpha \mathbf{v}_{D_\alpha} \otimes \mathbf{v}_{D_\alpha}$, kde $\mathbf{v}_{D_\alpha} = \mathbf{v}_\alpha - \mathbf{v}$ je difúzní rychlost využitá ve vztahu 1.50.

1.2.3 Bilance momentu hybnosti

Bilanci momentu hybnosti k nějakému bodu \mathbf{y}_0 v prostoru nalezneme jako bilanci vektorového součinu⁹ bilance hybnosti 1.74 s vektorem $\mathbf{x} - \mathbf{y}_0$

$$(\mathbf{x} - \mathbf{y}_0) \times \rho \mathbf{v} \equiv \rho [(\mathbf{x} - \mathbf{y}_0) \times \mathbf{v}]^i = \rho e^{ijk} (x^j - y_0^j) v^k. \quad (1.83)$$

Musíme vyjádřit moment vnějších povrchových sil, které jsou vázány k povrchu tělesa s normálou \mathbf{n} a působí na element plochy $da = |\mathbf{d}\mathbf{a}|$. Vektor hustoty povrchových sil $\mathbf{t}_{(\mathbf{n})}$ rozložíme na součet vektorů $\mathbf{t}_{(\mathbf{n})}^1 n_1 + \mathbf{t}_{(\mathbf{n})}^2 n_2 + \mathbf{t}_{(\mathbf{n})}^3 n_3 = \mathbf{t}_{(\mathbf{n})}^k n_k$, kde n_k jsou komponenty normály. Skalárním vynásobením bázovým vektorem \mathbf{i}^j , získáme j -tou komponentu vektoru $\mathbf{t}_{(\mathbf{n})}$. Tato komponenta souvisí s Cauchyho tenzorem napětí t^{kj} vztahem $t_{(\mathbf{n})}^j = (\mathbf{t}_{(\mathbf{n})}^k \cdot \mathbf{i}^j) n_k = t^{kj} n_k$, což souvisí s bilancí hybnosti v předchozí kapitole 1.2.2. Vektor hustoty povrchové síly $\mathbf{t}_{(\mathbf{n})}$ působící na element plochy da vyvolá sílu velikosti $\mathbf{t}_{(\mathbf{n})}^k n_k da$ a moment této síly je

$$(\mathbf{x} - \mathbf{y}_0) \times \mathbf{t}_{(\mathbf{n})}^k n_k da \equiv [(\mathbf{x} - \mathbf{y}_0) \times \mathbf{t}_{(\mathbf{n})}^k n_k]^i da = e^{ijl} (x^j - y_0^j) t^{kl} n_k da. \quad (1.84)$$

Zdroj hustoty momentu vyjádříme jako

$$(\mathbf{x} - \mathbf{y}_0) \times \rho \mathbf{b} + \mathbf{m} \equiv [(\mathbf{x} - \mathbf{y}_0) \times \rho \mathbf{b} + \mathbf{m}]^i = e^{ijk} \rho (x^j - y_0^j) b^k + m^i. \quad (1.85)$$

Zdroj může být vyvolán vnějšími objemovými silami nebo hustotou vnitřního momentu hybnosti \mathbf{m} . Ten může být generován elektrickými či magnetickými dipóly, detaily jsou uvedeny v Příloze B a C. V tom případě pak mluvíme o *polárních materiálech*.

Nyní dosadíme do obecného zákona bilance 1.42 odpovídající toky 1.84 a zdroje 1.85, takže

$$\begin{aligned} e^{ijk} \left((x^j - y_0^j) \rho v^k + (x^j - y_0^j) \frac{\partial t^{mk}}{\partial x^m} - \rho (x^j - y_0^j) b^k \right) &= m^i - e^{ijk} \frac{\partial x^j}{\partial x^m} t^{mk} = \\ &= m^i - e^{ijk} t^{jk} = 0 \end{aligned} \quad (1.86)$$

Při úpravě jsme použili bilanci hmotnosti 1.43, bilanci hybnosti 1.74 a identitu $\frac{\partial x^m}{\partial x^k} = \delta_k^m$. Konečný tvar bilance momentu hybnosti je

$$e^{ijk} t^{jk} = m^i, \quad (1.87)$$

přičemž pro $\mathbf{m} = 0$ platí, že $t^{ij} = t^{ji}$. Pro nepolární materiály je tedy tenzor napětí symetrický.

⁹Lze vyjádřit pomocí permutačního symbolu (Lévi-Civitova tenzoru) e^{ijk} , pro který platí $e^{123} = e^{231} = e^{312} = 1$, $e^{132} = e^{213} = e^{321} = -1$.

1.2.4 Bilance energie - I. Zákon termodynamiky

Bilance mechanické energie pro komponentu C_α plyne z rovnice hybnosti 1.77 po skalárním vynásobení rychlostí \mathbf{v}_α . Získáváme

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \left(\rho_\alpha \frac{\mathbf{v}_\alpha^2}{2} \right) + \operatorname{div} \left(\rho_\alpha \mathbf{v}_\alpha \left(\frac{\mathbf{v}_\alpha^2}{2} \right) - \mathbf{t}_\alpha \cdot \mathbf{v}_\alpha \right) &= \\ &= -\mathbf{t}_\alpha : \nabla \mathbf{v}_\alpha + \rho_\alpha \mathbf{v}_\alpha (\mathbf{b}_\alpha + \mathbf{\Gamma}_\alpha) - \rho \omega_\alpha \left(\frac{\mathbf{v}_\alpha^2}{2} \right), \end{aligned} \quad (1.88)$$

kde poslední člen na druhém řádku je důsledek rovnice bilance 1.49 a reprezentuje přírůstek kinetické energie po vzniku komponenty C_α . Produkci energie způsobenou vnějšími povrchovými silami vyjadřuje¹⁰ člen $\mathbf{t}_\alpha : \nabla \mathbf{v}_\alpha$.

Bilance mechanické energie pro celou směs je dána součtem mechanických (kinetických) energií 1.88 přes všechny složky, takže zapíšeme

$$\rho \frac{\mathbf{v}^2}{2} = \sum_\alpha \rho_\alpha \frac{\mathbf{v}_\alpha^2}{2}. \quad (1.89)$$

Výsledkem je rovnice, ve které nelze definovat některé členy, například $\sum_\alpha \mathbf{t}_\alpha \cdot \mathbf{v}_\alpha$, nebo $\sum_\alpha \rho \omega_\alpha \left(\frac{\mathbf{v}_\alpha^2}{2} \right)$ a další. Tento postup by vyžadoval zavedení dodatečných materiálových relací, které by popis zkomplikovaly. Z těchto důvodů formulujeme bilanci mechanické energie pro celou směs pomocí rovnice celkové hybnosti ve tvaru 1.82. Konečný tvar bilance mechanické energie materiálového bodu vzhledem k jeho rychlosti \mathbf{v} pak bude

$$\begin{aligned} \overline{\rho \left(\frac{\mathbf{v}^2}{2} \right)} + \operatorname{div} \left(\mathbf{v} \cdot \sum_\alpha (\rho_\alpha \mathbf{v}_{D_\alpha} \otimes \mathbf{v}_{D_\alpha}) - \mathbf{t} \cdot \mathbf{v} \right) &= \\ &= \sum_\alpha \rho_\alpha \mathbf{v}_{D_\alpha} \otimes \mathbf{v}_{D_\alpha} : \nabla \mathbf{v} - \mathbf{t} : \nabla \mathbf{v} + \rho \mathbf{b} \cdot \mathbf{v}. \end{aligned} \quad (1.90)$$

Tato rovnice slouží k formulaci zákona bilance celkové energie, jejíž specifická hustota pro každou komponentu je

$$\varepsilon_\alpha = \frac{\mathbf{v}_\alpha^2}{2} + u_\alpha + \varphi_\alpha + \gamma_\alpha \left[\frac{\text{J}}{\text{kg}} \right]. \quad (1.91)$$

Celková energie je součtem všech známých forem energie, kterými jsou energie kinetická $\mathbf{v}_\alpha^2/2$, energie vnějších potenciálních sil φ_α (gravitační a elektromagnetické) a energie vzájemného působení složek γ_α (třeba interakce mezi kapkami či nanočásticemi). Neznámá je velikost vnitřní energie u_α . Její hodnotu určíme pomocí zákona bilance celkové energie,

¹⁰Symbolem $\mathbf{t} : \nabla \mathbf{v} = t^{ij} \frac{\partial v^i}{\partial x^j} \equiv \sum_{ij} t^{ij} \frac{\partial v^i}{\partial x^j}$ značíme vnitřní součin tenzorů.

který formulujeme pro každý materiálový bod směsi – hustota produkce celkové specifické energie je v každém materiálovém bodě nulová. Platí tak

$$\rho\varepsilon = \sum_{\alpha} \rho_{\alpha}\varepsilon_{\alpha}, \quad \sigma(\varepsilon) = \sum_{\alpha} \sigma(\varepsilon_{\alpha}) = 0. \quad (1.92)$$

Jednotlivé formy energie se tedy pouze přeměňují. Bilance celkové specifické energie ε_{α} komponenty C_{α} je

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \left[\rho_{\alpha} \left(\frac{1}{2} \mathbf{v}_{\alpha}^2 + u_{\alpha} + \varphi_{\alpha} + \gamma_{\alpha} \right) \right] + \operatorname{div} \left[\rho_{\alpha} \mathbf{v}_{\alpha} \left(\frac{1}{2} \mathbf{v}_{\alpha}^2 + u_{\alpha} + \varphi_{\alpha} + \gamma_{\alpha} \right) \right] + \\ + \operatorname{div}(\mathbf{j}_{q\alpha} - \mathbf{t}_{\alpha} \cdot \mathbf{v}_{\alpha}) = \\ = \rho_{\alpha} \frac{\partial(\varphi_{\alpha} + \gamma_{\alpha})}{\partial t} + \sigma(\varepsilon_{\alpha}). \end{aligned} \quad (1.93)$$

Lokální změna celkové specifické energie ε_{α} může být ovlivněna tepelným tokem $\mathbf{j}_{q\alpha}$, mechanickým výkonem vnějších povrchových sil $\mathbf{t}_{\alpha} \cdot \mathbf{v}_{\alpha}$, lokální časovou změnou potenciální energie vnějších objemových sil $\frac{\partial\varphi_{\alpha}}{\partial t}$, lokální časovou změnou potenciální energie vnitřních interakcí $\frac{\partial\gamma_{\alpha}}{\partial t}$ a energetickou interakcí ostatních komponent směsi $\sigma(\varepsilon_{\alpha})$.

Bilancujme nyní jen kinetickou a vnitřní energii. Bilanční rovnici 1.93 přepíšeme pomocí zákona bilance komponenty C_{α} 1.49 do tvaru

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \left[\rho_{\alpha} \left(\frac{1}{2} \mathbf{v}_{\alpha}^2 + u_{\alpha} \right) \right] + \operatorname{div} \left[\rho_{\alpha} \mathbf{v}_{\alpha} \left(\frac{1}{2} \mathbf{v}_{\alpha}^2 + u_{\alpha} \right) \right] + \operatorname{div}(\mathbf{j}_{q\alpha} - \mathbf{t}_{\alpha} \cdot \mathbf{v}_{\alpha}) = \\ = \rho_{\alpha} \mathbf{v}_{\alpha} (\mathbf{b}_{\alpha} + \mathbf{\Gamma}_{\alpha}) - \rho\omega_{\alpha}(\varphi_{\alpha} + \gamma_{\alpha}) + \sigma(\varepsilon_{\alpha}). \end{aligned} \quad (1.94)$$

Součtem přes všechny složky (1.94) dostáváme bilanční rovnici, která obsahuje všechny známé energetické interakce a je vhodná k formulaci bilance celkové vnitřní energie. Vzhledem k aditivnosti vnitřní energie v příslušném materiálovém bodu platí

$$\rho u = \sum_{\alpha} \rho_{\alpha} u_{\alpha}, \quad \text{nebo} \quad u_{\alpha} = \sum_{\alpha} w_{\alpha} u_{\alpha}, \quad \text{kde} \quad w_{\alpha} = \frac{\rho_{\alpha}}{\rho} \quad (1.95)$$

a bilanci celkové energie můžeme vyjádřit ve tvaru

$$\begin{aligned} \rho \left[\frac{1}{2} \mathbf{v}^2 + u \right] + \operatorname{div} \left(\mathbf{j}_q + \sum \mathbf{j}_{D_{\alpha}} u_{\alpha} \right) + \operatorname{div} \left(\mathbf{v} \cdot \sum \rho_{\alpha} \mathbf{v}_{D_{\alpha}} \otimes \mathbf{v}_{D_{\alpha}} - \mathbf{t} \cdot \mathbf{v} \right) - \\ - \operatorname{div} \left(\sum \mathbf{t}_{\alpha} \cdot \mathbf{v}_{D_{\alpha}} \right) = \\ = \sum \mathbf{j}_{D_{\alpha}} \cdot (\mathbf{b}_{\alpha} + \mathbf{\Gamma}_{\alpha}) - \sum \rho\omega_{\alpha}(\varphi_{\alpha} + \gamma_{\alpha}) + \rho \mathbf{b} \cdot \mathbf{v}. \end{aligned} \quad (1.96)$$

Při úpravách jsme použili bilanci hmotnosti 1.43, dále difúzní rychlost $\mathbf{v}_{D_\alpha} = \mathbf{v}_\alpha - \mathbf{v}$, podmínku 1.78 a zákon zachování celkové specifické energie 1.92. Celková hustota tepelného toku je součtem parciálních toků

$$\mathbf{j}_q = \sum_{\alpha} \mathbf{j}_{q\alpha}. \quad (1.97)$$

Aktuální vnitřní energie 1.95 v rovnici 1.96 je součet vnitřní energie nerozlišitelných částic (částice stejného druhu) $u_{\alpha-ND}$ a kinetické energie difúze¹¹.

Bilanci vnitřní energie směsi získáme odečtením mechanické energie směsi 1.90 od rovnice bilance celkové energie směsi 1.96. Výsledkem je I. Zákon termodynamiky v lokálním tvaru¹²

$$\begin{aligned} \rho \dot{u} + \operatorname{div} \left(\mathbf{j}_q + \sum \mathbf{j}_{D_\alpha} \cdot \left(u_\alpha \mathbf{I} - \frac{\mathbf{t}_\alpha}{\rho_\alpha} \right) \right) &= \mathbf{t} : \nabla \mathbf{v} - \sum \rho_\alpha \mathbf{v}_{D_\alpha} \otimes \mathbf{v}_{D_\alpha} : \nabla \mathbf{v} + \\ &+ \sum \mathbf{j}_{D_\alpha} \cdot (\mathbf{b}_\alpha + \mathbf{\Gamma}_\alpha) - \sum \rho \omega_\alpha (\varphi_\alpha + \gamma_\alpha). \end{aligned} \quad (1.99)$$

Porovnáním s obecným zákonem bilance 1.42 vidíme, že změna vnitřní energie je ovlivněna konduktivním tokem tepla \mathbf{j}_q a difúzním tokem \mathbf{j}_{D_α} entalpie jednotlivých složek \mathbf{h}_α . Vzhledem k tomu, že složky tenzoru napětí \mathbf{t}_{el} reprezentují hustotu mechanické energie v příslušných směrech, je pro účely silové interakce na povrchu systému entalpie definována jako tenzor

$$\begin{aligned} \rho_\alpha \mathbf{h}_\alpha &= \rho_\alpha u_\alpha \mathbf{I} - \mathbf{t}_{\alpha,el}, \quad \text{kde } \mathbf{t}_\alpha = \mathbf{t}_{\alpha,el} + \mathbf{t}_{\alpha,dis} \\ \rho \mathbf{h} &= \sum_{\alpha} \rho_\alpha \mathbf{h}_\alpha = \rho u \mathbf{I} - \mathbf{t}_{el}. \end{aligned} \quad (1.100)$$

Difúzní tok disipativní části tenzoru napětí $\mathbf{v}_{D_\alpha} \cdot \mathbf{t}_{\alpha,dis}$ reprezentuje tok energie vznikající nevratnými procesy na povrchu tělesa, tedy třením či vazkým tečením. V tomto pojetí je entalpie pro pevná tělesa tenzorem 2. řádu.

¹¹Toto pojetí je blízké Boltzmannově interpretaci entropie, která předpokládá existenci molekulárního chaosu i v malém makroskopickém systému, jakým je materiálový bod [19]. Pouze vnitřní energie nerozlišitelných částic $u_{\alpha-ND}$ by měla být chápána jako vnitřní energie tepelného pohybu

$$u_\alpha = u_{\alpha-ND} + \frac{\mathbf{v}_{D_\alpha}^2}{2} \quad (1.98)$$

a energie u_α v rovnici 1.96 obsahuje navíc kinetickou energii difúze [11]. Tento člen může mít vliv jen v podmínkách, kde $\frac{\mathbf{v}_{D_\alpha}^2}{2} \sim \dot{u}_\alpha$. Tato podmínka může být splněna jen v extrémních situacích, třeba při extrémním zředění či při velmi nízkých teplotách. Z těchto důvodů je kinetická energie difúze ve vztahu 1.98 zanedbávána.

¹²Symbolem $\mathbf{I} \equiv \delta^{ij}$ označujeme jednotkový tenzor, tedy $\delta^{ij} = 1$ pro $i = j$ a $\delta^{ij} = 0$ pro $i \neq j$.

Pro tekutiny je elastická část tenzoru napětí diagonální (tekutiny jsou izotropní) a entalpie má v tomto pojetí¹³ tvar

$$\begin{aligned}\rho_\alpha h_\alpha &= \rho_\alpha u_\alpha + p_\alpha \left[\frac{\text{J}}{\text{m}^3} \right], \quad \text{pro } \mathbf{t}_\alpha = -p_\alpha \mathbf{I} + \mathbf{t}_{\alpha, \text{dis}}, \\ \rho h &= \sum_\alpha \rho_\alpha h_\alpha = \rho u + p,\end{aligned}\tag{1.101}$$

takže člen $\mathbf{j}_{D_\alpha} h_\alpha$ je difúzní tok takto definované entalpie.

Poznamenejme, že standardně je entalpie pro směs pevných látek s ohledem na vztahy 1.25 definována jako

$$\begin{aligned}h_\alpha &= u_\alpha - \left(\frac{\mathbf{t}_{el}}{\rho} \right) : (\rho v_\alpha \mathbf{e}_\alpha) \left[\frac{\text{J}}{\text{kg}} \right], \\ h &= \sum_\alpha h_\alpha w_\alpha = \sum_\alpha \left(u_\alpha w_\alpha - \left(\frac{\mathbf{t}_{el}}{\rho} \right) : \underbrace{(\rho_\alpha v_\alpha \mathbf{e}_\alpha)}_{\xi_\alpha} \right) = u - \left(\frac{\mathbf{t}_{el}}{\rho} \right) : \mathbf{e}\end{aligned}\tag{1.102}$$

a pro směs tekutin jako

$$\begin{aligned}h_\alpha &= u_\alpha + p v_\alpha, \\ h &= \sum_\alpha h_\alpha w_\alpha = u + p v.\end{aligned}\tag{1.103}$$

Vzhledem k obecnému zákonu bilance 1.5 je změna celkové vnitřní energie systému dána

$$\begin{aligned}\dot{U} &- J_D(U) = P(U) \\ \text{pro } \dot{U} &= \int_{\mathcal{V}} \rho \dot{u} dv = \int_{\mathcal{V}} \left(\frac{\partial(\rho u)}{\partial t} + \text{div}(\rho u \mathbf{v}) \right) dv,\end{aligned}\tag{1.104}$$

kde celkový tok energie do systému je roven

$$\begin{aligned}J_D(U) &= - \int_{\partial \mathcal{V}} \left[\mathbf{j}_q + \sum \mathbf{j}_{D_\alpha} \cdot \left(u_\alpha \mathbf{I} - \frac{\mathbf{t}_\alpha}{\rho_\alpha} \right) \right] da = J_q(U) + J_{Dh}(U) \\ \text{pro } J_q(U) &= - \int_{\partial \mathcal{V}} \mathbf{j}_q da \quad \text{a} \quad J_{Dh}(U) = - \int_{\partial \mathcal{V}} \sum \mathbf{j}_{D_\alpha} \cdot \left[u_\alpha \mathbf{I} - \frac{\mathbf{t}_\alpha}{\rho_\alpha} \right] da.\end{aligned}\tag{1.105}$$

¹³Toto pojetí odpovídá známému Daltonovu konceptu směsi 1.78, takže platí $p = \sum_\alpha p_\alpha$ v pevném objemu \mathcal{V} a stavová rovnice složky C_α dokonalého plynu je pak $p_\alpha = \frac{w_\alpha \rho RT}{M_\alpha}$. Obvykle je směs interpretována pomocí Amagatovy koncepce, ve které předpokládáme, že při pevně daném tlaku p platí $\mathcal{V} = \sum_\alpha \mathcal{V}_\alpha$. Pro specifický objem platí $v = \frac{1}{\rho} = \sum_\alpha w_\alpha v_\alpha$ a stavová rovnice rovnice složky C_α dokonalého plynu je pak $p v_\alpha = \frac{RT}{M_\alpha}$. Daltonova koncepce je identická s koncepcí Amagatovou zavedením objemového zlomku $\xi_\alpha = \mathcal{V}_\alpha / \mathcal{V}$ tak, že $p_\alpha = \xi_\alpha p = c_\alpha RT$, kde $c_\alpha = \rho_\alpha / M_\alpha$. V případě směsi dokonalých plynů jsou obě koncepce identické, avšak pro směs reálných plynů je přesnější Amagatova koncepce, protože alespoň přibližně zachycuje interakci mezi molekulami různých druhů.

Tok tepla do systému kondukcí je označen jako $J_q(U)$, v klasické termodynamice se též užívá ΔQ . Pro tekutiny je měrná entalpie dána vztahem 1.101 a při zanedbání disipativních procesů platí

$$J_{Dh}(U) = - \int_{\partial V} \sum \mathbf{j}_{D\alpha} h_\alpha \mathbf{d}\mathbf{a}. \quad (1.106)$$

Tento člen je nenulový jen u otevřených systémů, které si vyměňují se svým okolím hmotu. Typickým příkladem jsou živé systémy, nebo chemické reaktory, jako je palivový článek. V případě, že je použita metoda bilance pro pevný kontrolní objem (Obr. 2), zákon bilance vnitřní energie má tvar 1.6 a celkový tok z objemu obsahuje ještě tok konvektivní 1.8.

Členy na pravé straně rovnice 1.99 reprezentují produkci vnitřní energie, a to jak při vratných procesech (isentropická expanze či komprese), tak i při procesech nevratných. Celková velikost produkce vnitřní energie je

$$P(U) = \int_V \left(\mathbf{t} : \nabla \mathbf{v} - \sum \rho_\alpha \mathbf{v}_{D\alpha} \otimes \mathbf{v}_{D\alpha} : \nabla \mathbf{v} + \right. \quad (1.107) \\ \left. + \sum \mathbf{j}_{D\alpha} \cdot (\mathbf{b}_\alpha + \mathbf{\Gamma}_\alpha) - \sum \rho \omega_\alpha (\varphi_\alpha + \gamma_\alpha) \right) dV.$$

Z celkové produkce vnitřní energie se soustředíme nejdříve na tu část, která je generovaná gradientem rychlostního pole a pochází od povrchových sil (tenzoru tlaku), tedy

$$\mathbf{t} : \nabla \mathbf{v} = (\mathbf{t}_{el} + \mathbf{t}_{dis}) : \mathbf{d}. \quad (1.108)$$

Pro pevná elastická tělesa má pak tvar

$$(\mathbf{t}_{el} : \mathbf{d} + \mathbf{t}_{dis}) : \mathbf{d}, \quad \text{pro pružinu} \quad \frac{E\dot{\varepsilon}^2}{2} + \eta\dot{\varepsilon}^2, \quad (1.109)$$

kde $\varepsilon = \Delta L/L$ je relativní změna délky L , E je Youngův modul pružnosti a η je vnitřní tlumení (viskozita). První člen vyjadřuje mechanickou energii obsaženou v elastické části materiálu a druhý člen energii, která se přemění na teplo.

Pro tekutiny má člen 1.108 tvar

$$(\mathbf{t}_{el} + \mathbf{t}_{dis}) : \mathbf{d} = -p \operatorname{div} \mathbf{v} + \mathbf{t}_{dis} : \mathbf{d} = -\rho p \dot{v} + \mathbf{t}_{dis} : \mathbf{d}. \quad (1.110)$$

Produkci 1.108 rozdělíme na část vratnou a část disipativní charakterizovanou členem $\mathbf{t}_{dis} : \mathbf{d}$. Vratná část celkové produkce je

$$P_{rev}(U) = \int_V \mathbf{t}_{el} : \mathbf{d} dV \quad \text{pro pevné látky,} \quad (1.111) \\ P_{rev}(U) = - \int_V p \operatorname{div} \mathbf{v} dV \quad \text{pro tekutiny}$$

a může vratným procesem narůstat i klesat. Příkladem může být vratná (isentropická) komprese a expanze.

První zákon termodynamiky 1.99 v lokálním tvaru lze rovněž formulovat pomocí entalpie 1.60 a 1.102. Vratné části produkce 1.111 zahrneme do entalpie. Tenzor rychlosti deformace 1.31 lze pro malé deformace nahradit jako $\mathbf{d} = \dot{\mathbf{e}}$ a pak platí

$$\mathbf{t}_{el} : \mathbf{d} = \mathbf{t}_{el} : \dot{\mathbf{e}} = \rho \frac{\mathbf{t}_{el}}{\rho} : \dot{\mathbf{e}} = \rho \overline{\left(\frac{\mathbf{t}_{el}}{\rho} : \mathbf{e} \right)} - \rho \overline{\left(\frac{\mathbf{t}_{el}}{\rho} \right)} : \mathbf{e}. \quad (1.112)$$

Dosazením do rovnice 1.99 dostáváme pro směs pevných látek

$$\begin{aligned} \rho \dot{h} + \operatorname{div} \left(\mathbf{j}_q + \sum \mathbf{j}_{D_\alpha} \cdot \left[u_\alpha \mathbf{I} - \frac{\mathbf{t}_\alpha}{\rho_\alpha} \right] \right) &= \\ &= \rho \overline{\left(\frac{\mathbf{t}_{el}}{\rho} \right)} : \mathbf{e} + \mathbf{t}_{dis} : \mathbf{d} - \sum \rho_\alpha \mathbf{v}_{D_\alpha} \otimes \mathbf{v}_{D_\alpha} : \nabla \mathbf{v} + \\ &+ \sum \mathbf{j}_{D_\alpha} \cdot (\mathbf{b}_\alpha + \mathbf{\Gamma}_\alpha) - \sum \rho \omega_\alpha (\varphi_\alpha + \gamma_\alpha). \end{aligned} \quad (1.113)$$

Podobně pro směs tekutin, elastický člen $-\rho p \dot{v}$ ve vztahu 1.110 převedeme na levou stranu rovnice 1.99 a zavedeme entalpii 1.60. Při úpravě použijeme bilanci hmotnosti 1.44 a první zákon termodynamiky získává tvar

$$\begin{aligned} \rho \dot{h} + \operatorname{div} \left(\mathbf{j}_q + \sum \mathbf{j}_{D_\alpha} \cdot \left[u_\alpha \mathbf{I} - \frac{\mathbf{t}_\alpha}{\rho_\alpha} \right] \right) &= \\ &= \dot{p} + \mathbf{t}_{dis} : \mathbf{d} - \sum \rho_\alpha \mathbf{v}_{D_\alpha} \otimes \mathbf{v}_{D_\alpha} : \nabla \mathbf{v} + \\ &+ \sum \mathbf{j}_{D_\alpha} \cdot (\mathbf{b}_\alpha + \mathbf{\Gamma}_\alpha) - \sum \rho \omega_\alpha (\varphi_\alpha + \gamma_\alpha). \end{aligned} \quad (1.114)$$

Na příkladu tekutin ukážeme souvislost s obvyklou formulací zákona bilance energie v klasické termodynamice. S použitím bilance hmotnosti 1.44 lze vratnou část produkce 1.111 rozdělit na dvě části

$$P_{rev}(U) = - \int_{\mathcal{V}} p \operatorname{div} \mathbf{v} dv = \int_{\mathcal{V}} \mathbf{v} \cdot \nabla p dv - \int_{\partial \mathcal{V}} p \mathbf{v} da. \quad (1.115)$$

Za předpokladu, že je v objemu \mathcal{V} gradient tlaku nulový, popisuje povrchový integrál mechanický výkon vnějších povrchových sil dodávaný do systému ($-p\dot{\mathcal{V}}$), tudíž píšeme

$$P_{exp}(U) = - \int_{\partial \mathcal{V}} p \mathbf{v} da \quad \text{pro } p(\mathbf{x}, t) = \text{konstanta}, \quad x \in \mathcal{V}. \quad (1.116)$$

Odpovídající práci nazýváme *expanzivní práce* a označujeme souhrnně jako $P_{exp}(U) = -\dot{W}_{exp} \sim p\dot{\mathcal{V}}$. Tato práce je významná u strojů využívajících změnu objemu ke generaci mechanické práce, například pístové spalovací stroje, plynové turbíny a podobně.

Soustředíme se na člen s gradientem tlaku, tedy člen

$$\begin{aligned}
P_{nexp}(U) &= \int_{\mathcal{V}} \mathbf{v} \cdot \nabla p \, dv = - \int_{\mathcal{V}} \frac{\partial p}{\partial t} \, dv + \int_{\mathcal{V}} \dot{p} \, dv, \quad \text{nebo} \quad (1.117) \\
P_{nexp}(U) &= -\mathcal{V} \frac{\partial p}{\partial t} + \mathcal{V} \dot{p} \quad \text{pro} \quad \frac{\partial p}{\partial t} = 0 \quad \text{a} \quad \mathcal{V} = \text{konstanta.}
\end{aligned}$$

Tato část produkce vnitřní energie, která je způsobena nárůstem tlaku, vede k *neexpanzivnímu* výkonu mechanických sil. Odpovídající práci nazýváme *neexpanzivní* a označujeme jako $P_{nexp}(U) = -\dot{W}_{nexp} \sim \mathcal{V} \Delta p$. Nárůst tlaku může být vyvolán nejen vnějšími povrchovými a objemovými silami, ale i disipativními procesy, jako jsou chemické (elektrochemické) reakce, fázové přechody či bobtnání. Celková produkce vnitřní energie se skládá ze dvou částí $P_{exp}(U)$ a $P_{nexp}(U)$ vyvolaných vratnými procesy a další částí, která je vyvolána disipativními procesy. Píšeme tedy

$$\begin{aligned}
P(U) &= P_{rev} + P_{dis}(U) \quad \text{kde} \quad P_{rev}(U) = P_{exp}(U) + P_{nexp}(U), \quad (1.118) \\
P_{dis}(U) &= \int_{\mathcal{V}} \left(\mathbf{t}_{dis} : \mathbf{d} - \sum \rho_{\alpha} \mathbf{v}_{D\alpha} \otimes \mathbf{v}_{D\alpha} : \nabla \mathbf{v} + \right. \\
&\quad \left. + \sum \mathbf{j}_{D\alpha} \cdot (\mathbf{b}_{\alpha} + \mathbf{\Gamma}_{\alpha}) - \sum \rho \omega_{\alpha} (\varphi_{\alpha} + \gamma_{\alpha}) \right) \, dv.
\end{aligned}$$

Produkce vnitřní energie vyvolaná disipativními procesy se skládá z několika procesů. Viskózní proudění materiálu vede k přeměně mechanické energie na teplo, jehož hustota produkce je vyjádřena členem $\mathbf{t}_{dis} : \mathbf{d}$. Difúze způsobuje deformaci systému, například bobtnáním, které může být charakterizováno členem $\sum \rho_{\alpha} \mathbf{v}_{D\alpha} \otimes \mathbf{v}_{D\alpha} : \nabla \mathbf{v}$.

Vnitřní energie je dále produkována i vnějšími objemovými silami, jako jsou síla elektrická či gravitační. Platí tedy

$$\sum_{\alpha} \mathbf{j}_{D\alpha} \cdot (\mathbf{b}_{\alpha}^{emg} + \mathbf{b}^v) \quad \text{pro} \quad \mathbf{b}_{\alpha}^{emg} = -\nabla \varphi_{\alpha} = -\frac{z_{\alpha} F}{M_{\alpha}} \nabla \phi, \quad \mathbf{b}^v = -\nabla \phi. \quad (1.119)$$

Vnější elektrická síla produkuje ve vodivém materiálu teplo s hustotou produkce

$$\begin{aligned}
\sum_{\alpha} \mathbf{j}_{D\alpha} \mathbf{b}_{\alpha}^{emg} &= -\sum_{\alpha} \mathbf{j}_{D\alpha} \frac{z_{\alpha} F}{M_{\alpha}} \nabla \phi = -\sum_{\alpha} c_{\alpha} \mathbf{v}_{D\alpha} z_{\alpha} F \nabla \phi = \quad (1.120) \\
&= -\mathbf{j}_e \nabla \phi = -\text{div}(\mathbf{j}_e \phi) + \phi \text{div} \mathbf{j}_e.
\end{aligned}$$

Počet kladných elektrických nábojů vázaných na jednu částici komponenty C_{α} (molekulu či atom) značíme z_{α} , $F = 9,64853 \cdot 10^4$ [C/mol] je Faradayova konstanta a $c_{\alpha} = \rho_{\alpha}/M_{\alpha}$ je molární koncentrace. Hustotu elektrického toku označíme \mathbf{j}_e a celkovou produkci vnitřní energie vlivem elektrického pole vypočteme podle

$$P(U)_e = - \int_{\partial \mathcal{V}} \phi \mathbf{j}_e \, da + \int_{\mathcal{V}} \phi \text{div} \mathbf{j}_e \, dv. \quad (1.121)$$

Tento příspěvek odpovídá ohřevu Jouleovým teplem. Povrchový integrál popisuje celkový výkon generovaný elektrickým proudem. Objemový integrál je v případě, že v systému nevznikají volné elektrické náboje, roven nule, protože platí $\text{div} \mathbf{j}_e = 0$.

Gravitační síla působí na každý materiálový bod o jednotkové hmotnosti stejnou silou, takže platí $\sum_{\alpha} \mathbf{j}_{D\alpha} \cdot \mathbf{b}^v = -\text{grad} \varphi \mathbf{b}^v \cdot \sum_{\alpha} \mathbf{j}_{D\alpha} = 0$, tedy tento člen nepřispívá ke změně vnitřní energie. Změna vnitřní energie vyvolaná vnitřními silami je dána vztahem

$$\sum_{\alpha} \mathbf{j}_{D\alpha} \cdot \mathbf{\Gamma}_{\alpha} \quad \text{pro} \quad \mathbf{\Gamma}_{\alpha} = \nabla(\sigma a), \quad (1.122)$$

což je konkrétní příklad kapilárních sil, kde σ [N/m = J/m²] je povrchové napětí (hustota povrchové energie mezi pevnou látkou a kapalinou), a a [m²/kg] je specifický povrch pevné látky u porézního materiálu. Poslední člen produkce vnitřní energie (1.99) má tvar

$$\rho \sum_{\alpha} \omega_{\alpha} (\varphi_{\alpha} + \gamma_{\alpha}). \quad (1.123)$$

Člen $\omega_{\alpha} \varphi_{\alpha}$ popisuje příspěvek nabitých částic objevujících se během chemických reakcí a jejich interakci s vnějším elektrickým polem. Dalším možným příspěvkem je energetická interakce těchto částic s povrchem tekutiny (vliv povrchového napětí) vyjádřená členem $\omega_{\alpha} \gamma_{\alpha}$.

Uvedená analýza jednotlivých členů v rovnici produkce vnitřní energie 1.107 nám dovoluje lépe interpretovat I. Zákon termodynamiky v klasické formulaci 1.125. Pro celý otevřený systém, který není v termodynamické rovnováze, má I. Zákon termodynamiky tvar

$$\begin{aligned} J_q + J_{Dh} &= \dot{U} - P_{exp} - P_{nexp}(U) - P_{dis}(U) = \\ &= \dot{U} + \dot{W}_{exp} + \dot{W}_{nexp} - P_{dis}(U), \quad \text{kde} \quad \dot{U} = \int_{\mathcal{V}} \rho \dot{u} dv. \end{aligned} \quad (1.124)$$

Zde \dot{W}_{exp} je výkon spojený se změnou objemu systému a odpovídá expanzivní práci 1.116. Člen $\dot{W}_{nexp} = -P_{nexp}(U)$ je produkce neexpanzivního výkonu (nárůstu tlaku, v případě palivového článku je to produkce odváděného elektrického výkonu $-\dot{W}_e$) spojená s neexpanzivní prací při konstantním objemu systému 1.117. Procesy doprovázející oba tyto zdroje vnitřní energie mohou být vratné. Nevratná produkce vnitřní energie $P_{dis}(U)$ 1.118 je vyvolána disipativními procesy, které převádějí určité formy energie, jako je chemická, mechanická či elektrická, na teplo. I. Zákon termodynamiky má význam zákona zachování celkové energie vyjádřeného formou bilance vnitřní energie 1.104. Klasický tvar I. Zákona termodynamiky pro uzavřený ($J_{Dh} = 0$) rovnovážný ($P_{dis}(U) = 0$) systém je

$$\Delta Q = \Delta U + \Delta W_{exp} \quad \text{pro} \quad J_q(U) = \Delta Q, \quad \Delta W_{exp} = p \Delta \mathcal{V}. \quad (1.125)$$

Protože je systém v termodynamické rovnováze, neexistují v něm ani tlakové gradienty, takže $\nabla p = 0$ a neexpanzivní práce 1.117 je nulová.

Alternativní tvar I. Zákona termodynamiky, vztah 1.124, je formulován pomocí entalpie 1.102 a 1.60. Integrací přes objem dostáváme jeho globální tvar

$$\begin{aligned} J_q + J_{Dh} &= \dot{H} - P_{nexp}(U) - P_{dis}(U) = \\ &= \dot{H} + \dot{W}_{nexp} - P_{dis}(U) \quad \text{pro} \quad \dot{H} = \int_{\mathcal{V}} \rho \dot{h} dv, \end{aligned} \quad (1.126)$$

kde $\dot{W}_{nexp} = -P_{nexp}(U) \sim -\mathcal{V}\dot{p}$ je neexpanzivní práce. Toky a produkce mají stejné hodnoty jako v případě bilance vnitřní energie 1.124.

Pro uzavřený systém platí $J_{Dh} = 0$ a pro systém s konstantním objemem pak píšeme

$$J_q = \dot{Q} = \dot{H} + \dot{W}_{nexp} \quad \text{pro} \quad \dot{W}_{nexp} = -\mathcal{V}\dot{p}. \quad (1.127)$$

Vztah 1.126 je výhodný pro popis palivových článků a elektrických baterií, kde platí $\dot{W}_{nexp} = \dot{W}_e = -\mathcal{P}_e$. U globální formulace I. Zákona termodynamiky (vztahy 1.124 a 1.126) není zřejmé, které fyzikální procesy jsou zahrnuty v tocích a produkcích. Porovnáním s odpovídajícími lokálními tvary 1.99 a 1.114 však můžeme příspěvky od jednotlivých procesů identifikovat.

1.2.5 Bilance entropie - II. Zákon termodynamiky

Formulujeme nyní II. Zákon termodynamiky jako bilanci entropie pro celý systém. Jeho lokální tvar plyne z obecného zákona bilance 1.42, tedy

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(\rho s) + \text{div}(\rho \mathbf{v}s + \mathbf{j}(s)) &= \sigma(s) \geq 0, \\ \text{nebo} \quad \rho \dot{s} + \text{div} \mathbf{j}(s) &= \sigma(s) \geq 0, \end{aligned} \quad (1.128)$$

kde $\mathbf{j}(s)$ je hustota toku entropie a $\sigma(s)$ je hustota její produkce. Dříve zavedená Gibbsova volná energie 1.53 a 1.54 je kompatibilní s následující definicí entropie

$$\begin{aligned} T\dot{s} &= \dot{u} - \frac{\mathbf{t}_{el}}{\rho} : \mathbf{d} - \sum_{\alpha} \mu_{\alpha} \dot{w}_{\alpha} \quad \text{pro pevné látky,} \\ T\dot{s} &= \dot{u} + p\dot{v} - \sum_{\alpha} \mu_{\alpha} \dot{w}_{\alpha} \quad \text{pro tekutiny.} \end{aligned} \quad (1.129)$$

Tyto vztahy se označují jako Gibbsova definice entropie. Použijeme zákon bilance hmotnosti 1.51, bilance mechanické energie 1.90 a vnitřní energie 1.99. Rovnici 1.129 vynásobíme celkovou hustotou ρ a dosadíme změnu vnitřní energie 1.99. Tenzor napětí rozložíme na část elastickou a disipativní

$$\mathbf{t} = \sum_{\alpha} \mathbf{t}_{\alpha} = \mathbf{t}_{el} + \mathbf{t}_{dis} = \sum_{\alpha} \mathbf{t}_{el\alpha} + \sum_{\alpha} \mathbf{t}_{dis\alpha}. \quad (1.130)$$

Po úpravách má bilance entropie tvar

$$\begin{aligned}
\rho T \dot{s} = & - \operatorname{div} \left(\mathbf{j}_q + \sum \mathbf{j}_{D\alpha} \cdot \left[u_\alpha \mathbf{I} - \frac{\mathbf{t}_\alpha}{\rho_\alpha} \right] \right) + \\
& + \left(\mathbf{t}_{el} + \mathbf{t}_{dis} - \sum_\alpha \rho_\alpha \mathbf{v}_{D\alpha} \otimes \mathbf{v}_{D\alpha} \right) : (\mathbf{d} + \mathbf{w}) + \\
& + \sum_\alpha \mu_\alpha \operatorname{div} \mathbf{j}_{D\alpha} - \mathbf{t}_{el} : \mathbf{d} + \sum_\alpha \mathbf{j}_{D\alpha} \cdot (\mathbf{b}_\alpha + \mathbf{\Gamma}_\alpha) - \\
& - \rho \sum \omega_\alpha (\mu_\alpha + \varphi_\alpha + \gamma_\alpha).
\end{aligned} \tag{1.131}$$

Gradient rychlosti $\nabla \mathbf{v} = \mathbf{d} + \mathbf{w}$ jsme rozložili na část symetrickou $\mathbf{d} = \dot{\mathbf{e}}$ a antisymetrickou \mathbf{w} , což je tenzor vířivosti. Součin $\mathbf{d} : \mathbf{w}$ symetrického tenzoru \mathbf{d} s antisymetrickým tenzorem \mathbf{w} je nula. Příspěvek chemických reakcí (včetně nerovnovážných fázových přechodů) je zahrnut v afinitě

$$\mathcal{A}_\rho = - \sum_\alpha \nu_{\rho\alpha} M_\alpha (\mu_\alpha + \varphi_\alpha + \gamma_\alpha) = - \sum_\alpha \nu_{\rho\alpha} M_\alpha \mu_{e\alpha} \left[\frac{\text{J}}{\text{kmol}} \right]. \tag{1.132}$$

Z praktických důvodů zavedeme elektrochemický potenciál jako

$$\mu_{e\alpha} = \mu_\alpha + \varphi_\alpha + \gamma_\alpha \quad \text{pro} \quad \mu_\alpha(T, p, w_\alpha) = \bar{\mu}_\alpha(T, p) + \frac{RT}{M_\alpha} \ln w_\alpha \left[\frac{\text{J}}{\text{kg}} \right]. \tag{1.133}$$

S využitím zákona bilance hmotnosti pro složku C_α , vztah 1.49, nalezneme vztah

$$-\rho \sum_\alpha \omega_\alpha (\mu_\alpha + \varphi_\alpha + \gamma_\alpha) = - \sum_{\alpha, \rho} \nu_{\rho\alpha} M_\alpha \mu_{e\alpha} \dot{\zeta}_\rho = \sum_\rho \mathcal{A}_\rho \dot{\zeta}_\rho \left[\frac{\text{J}}{\text{m}^3 \text{s}} \right], \tag{1.134}$$

který zahrnuje příspěvky od všech chemických reakcí. Tok entropie zahrnuje příspěvek všech chemických komponent a s ohledem na definici chemického potenciálu 1.57 a 1.58 je roven

$$\begin{aligned}
T \mathbf{j}_{D_\alpha} s_\alpha &= \mathbf{j}_{D_\alpha} \cdot \left(u_\alpha \mathbf{I} - \frac{\mathbf{t}_\alpha}{\rho_\alpha} - \mu_\alpha \mathbf{I} \right) = \mathbf{j}_{D_\alpha} \cdot (\mathbf{h}_\alpha - \mu_\alpha \mathbf{I}) \quad \text{pro pevné látky,} \\
T \mathbf{j}_{D_\alpha} s_\alpha &= \mathbf{j}_{D_\alpha} (u_\alpha + p v_\alpha - \mu_\alpha) = \mathbf{j}_{D_\alpha} (h_\alpha - \mu_\alpha) \quad \text{pro tekutiny.}
\end{aligned} \tag{1.135}$$

Entalpie je z důvodu fyzikální interpretace odpovídajících entropických toků definována vztahy 1.60 a 1.100. Vyjádříme-li entropii pomocí měřitelných veličin (u_α , μ_α , \mathbf{t}_α), je rychlost změny entropie rovna

$$\begin{aligned}
 \rho \dot{s} = & - \operatorname{div} \left[\frac{\left(\mathbf{j}_q - \sum_{\alpha} \mathbf{j}_{D\alpha} \mu_{\alpha} + \sum \mathbf{j}_{D\alpha} \cdot \left[u_{\alpha} \mathbf{I} - \frac{\mathbf{t}_{\alpha}}{\rho_{\alpha}} \right] \right)}{T} \right] + \\
 & + \left[\mathbf{j}_q + \sum \mathbf{j}_{D\alpha} \cdot \left(u_{\alpha} \mathbf{I} - \frac{\mathbf{t}_{el\alpha} + \mathbf{t}_{dis\alpha}}{\rho_{\alpha}} \right) \right] \cdot \nabla \left(\frac{1}{T} \right) + \\
 & + \frac{1}{T} \left[\mathbf{t}_{dis} - \sum_{\alpha} \rho_{\alpha} \mathbf{v}_{D\alpha} \otimes \mathbf{v}_{D\alpha} \right] : \mathbf{d} - \\
 & - \sum \mathbf{j}_{D\alpha} \cdot \left[\nabla \left(\frac{\mu_{\alpha}}{T} \right) + \frac{\mathbf{b}_{\alpha}}{T} + \frac{\mathbf{\Gamma}_{\alpha}}{T} \right] + \sum_{\rho} \frac{\mathcal{A}_{\rho} \dot{\zeta}_{\rho}}{T}.
 \end{aligned} \tag{1.136}$$

Po porovnání s obecným bilančním zákonem 1.128 dostaneme konečný tvar hustoty toku entropie

$$\mathbf{j}(s) = \mathbf{j}_{D\alpha} s_{\alpha} + \frac{\mathbf{j}_q}{T} = \frac{\mathbf{j}_q - \sum_{\alpha} \mathbf{j}_{D\alpha} \mu_{\alpha} + \sum \mathbf{j}_{D\alpha} h_{\alpha}}{T} \tag{1.137}$$

a hustoty produkce entropie

$$\begin{aligned}
 \sigma(s) = & \left[\mathbf{j}_q + \sum \mathbf{j}_{D\alpha} h_{\alpha} + \mathbf{v}_{D\alpha} \cdot \mathbf{t}_{dis\alpha} \right] \cdot \nabla \left(\frac{1}{T} \right) + \\
 & + \frac{1}{T} \left[\mathbf{t}_{dis} - \sum_{\alpha} \rho_{\alpha} \mathbf{v}_{D\alpha} \otimes \mathbf{v}_{D\alpha} \right] : \mathbf{d} - \\
 & - \sum \mathbf{j}_{D\alpha} \cdot \left[\nabla \left(\frac{\mu_{\alpha}}{T} \right) + \frac{\mathbf{b}_{\alpha}}{T} + \frac{\mathbf{\Gamma}_{\alpha}}{T} \right] + \sum_{\rho} \frac{\mathcal{A}_{\rho} \dot{\zeta}_{\rho}}{T} \geq 0.
 \end{aligned} \tag{1.138}$$

Nerovnost 1.138 je lokální tvar II. Zákona termodynamiky. Globální tvar II. Zákona termodynamiky je

$$\dot{S} - J_D(S) = P(S) \geq 0, \quad \text{pro} \quad \dot{S} = \int_{\mathcal{V}} \rho \dot{s} dv = \int_{\mathcal{V}} \left(\frac{\partial(\rho s)}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho s \mathbf{v}) \right) dv, \tag{1.139}$$

kde celkový tok entropie přes hranici systému $\partial\mathcal{V}$, který mění při deformaci svůj tvar, je $J_D(S)$. Můžeme jej rozdělit do následujících částí¹⁴

$$\begin{aligned}
 J_D(S) & = - \int_{\partial\mathcal{V}} \mathbf{j}(s) da = - \int_{\partial\mathcal{V}} \left(\sum_{\alpha} \mathbf{j}_{D\alpha} s_{\alpha} + \frac{\mathbf{j}_q}{T} \right) da = \\
 & = - \int_{\partial\mathcal{V}} \frac{\mathbf{j}_q}{T} da - \int_{\partial\mathcal{V}} \frac{\sum_{\alpha} \mathbf{j}_{D\alpha} h_{\alpha}}{T} da + \int_{\partial\mathcal{V}} \frac{\sum_{\alpha} \mathbf{j}_{D\alpha} \mu_{\alpha}}{T} da = \\
 & = J_q(S) + J_{Dh}(S) - J_{Dg}(S).
 \end{aligned} \tag{1.140}$$

¹⁴Z historických důvodů je teplo do systému dodávané uvažováno jako kladné, a proto i entropický tok je považován za pozitivní, pokud směřuje do systému.

Celkovou produkci entropie získáme integrací hustoty produkce 1.138 přes objem systému

$$P(S) = \int_V \sigma(s) dv \geq 0. \quad (1.141)$$

Pro systémy, jejichž objem V je v čase konstantní a hranicí objemu protéká konvektivní tok, je bilance celkové entropie dána vztahem

$$\frac{\partial S}{\partial t} - J(S) = P(S) \geq 0 \quad \text{pro} \quad S = \int_V \rho s dv, \quad P(S) = \int_V \sigma(S) dv, \quad (1.142)$$

kde tok entropie zahrnuje i tok konvektivní 1.8. S ohledem na definici chemického potenciálu 1.57 a 1.58 lze konvektivní tok entropie vyjádřit konvektivním tokem entalpie a Gibbsovy volné energie

$$\rho s \mathbf{v} = \mathbf{v} \sum_{\alpha} \rho_{\alpha} s_{\alpha} = \frac{\mathbf{v}}{T} \sum_{\alpha} \rho_{\alpha} (h_{\alpha} - \mu_{\alpha}). \quad (1.143)$$

Celkový tok entropie přes pevnou hranici ∂V je roven

$$\begin{aligned} J(S) &= - \int_{\partial V} [\rho s \mathbf{v} + \mathbf{j}(s)] da = - \int_{\partial V} \left[\rho s \mathbf{v} + \mathbf{j}_{D_{\alpha}} s_{\alpha} + \frac{\mathbf{j}_q}{T} \right] da \\ &= - \int_{\partial V} \rho s \mathbf{v} da - \int_{\partial V} \frac{\mathbf{j}_q}{T} da - \int_{\partial V} \frac{\sum \mathbf{j}_{D_{\alpha}} h_{\alpha}}{T} da + \int_{\partial V} \frac{\sum \mathbf{j}_{D_{\alpha}} \mu_{\alpha}}{T} da \\ &= J(S)_{konv} + J_q(S) + J_{Dh}(S) - J_{Dg}(S). \end{aligned} \quad (1.144)$$

Pro nerovnovážný systém v ustáleném stavu má II. Zákon termodynamiky tvar

$$-J(S) = P(S) \geq 0 \quad (1.145)$$

a entropický tok $J(S) = J(S)_{konv} + J_D(S)$ je vždy negativní, tedy teplo vznikající nerovnovážnými procesy musí být odváděno ze systému. Jinými slovy, nerovnovážný systém vždy produkuje entropii $P(S) \geq 0$, která musí být kompenzována negativním tokem entropie. Tento negativní tok entropie se vedle toku konvektivního $J(S)_{konv}$ skládá z toku tepla $J_{Dg}(S)$, toku entalpie $J_{Dh}(S)$ a toku Gibbsovy volné energie $J_{Dg}(S)$.

Pro uzavřený systém, který si nevyměňuje s okolím hmotu, jsou toky $J(S)_{konv}$, $J_{Dh}(S)$ a $J_{Dg}(S)$ nulové, přičemž bilance entropie má tvar uváděný v klasické rovnovážné termodynamice, tedy

$$J_q(S) = \frac{\Delta Q}{T} = P(S) \geq 0, \quad \text{nebo} \quad T \Delta S = \underbrace{T \Delta S_{eq}}_{\Delta Q} + \underbrace{T \Delta S_{ir}}_{P(S) \geq 0} \geq \Delta Q. \quad (1.146)$$

Tato nerovnost je klasickou formulací II. Zákona termodynamiky. Doplňme-li ji I. Zákonem termodynamiky 1.125, respektive ve formě 1.127, dostáváme klasický tvar bilance energie formulovaný pomocí entropie

$$\begin{aligned} T\Delta S &\geq \Delta U + W_{exp}, \quad \text{nebo} \\ T\Delta S &\geq \Delta H + W_{nexp}. \end{aligned} \quad (1.147)$$

Klasická nerovnovážná termodynamika

Produkce entropie, vztah 1.138, je bilineární forma

$$\sigma(s) = \sum_{\gamma} J_{\gamma} X_{\gamma} \geq 0, \quad (1.148)$$

kde J_{γ} jsou termodynamické toky a X_{γ} jsou termodynamické síly; konkrétní forma jednotlivých termodynamických sil a toků je uvedena v Tab. 1.

Toky J_{γ}	Síly X_{γ}
teplo \mathbf{j}_q	$\nabla\left(\frac{1}{T}\right)$
termodifúze $\mathbf{j}_{D_{\alpha}} h_{\alpha}$	$\nabla\left(\frac{1}{T}\right)$
koncentrační difúze $\mathbf{j}_{D_{\alpha}}$	$\left(\frac{\nabla\mu_{\alpha}}{T}\right)$
elektrický proud $\mathbf{j}_{e,\alpha}$	$\frac{\mathbf{b}_{\alpha}}{T} = -\frac{z_{\alpha}F}{M_{\alpha}T} \nabla\phi$
visko-plastické procesy - pevné látky $\mathbf{t}_{dis}(T, \mathbf{d}, \dot{\mathbf{t}}_{dis})$	$\frac{\mathbf{d}}{T}$
visko-plastické procesy - tekutiny p_{dis}	$\frac{\text{div } \mathbf{v}}{T}$
visko-plastické procesy - viskozita $\mathbf{t}_{dis} - \sum_{\alpha} \rho_{\alpha} \mathbf{v}_{D_{\alpha}} \otimes \mathbf{v}_{D_{\alpha}}$	$\frac{\overset{(o)}{\mathbf{d}}}{T}$
visko-plastické procesy - bobtnání $\mathbf{v}_{D_{\alpha}}$	$\mathbf{t}_{dis,\alpha} \cdot \nabla\left(\frac{1}{T}\right)$
kapilární tok \mathbf{j}_{D_c}	$\frac{\mathbf{\Gamma}_c}{T} = +\frac{1}{T} \nabla(\sigma \cdot a)$
chemické reakce a fázové přechody $\dot{\zeta}_{\rho}$	$\frac{\mathcal{A}_{\rho}}{T}$

Tabulka 1: Nezávislé termodynamické síly a odpovídající toky.

Předposlední člen v produkci entropie, vztah 1.138, reprezentuje následující nezávislé procesy.

1. Difúze vyvolaná gradientem chemického potenciálu

$$\mathbf{j}_{D_\alpha} \sim \nabla \left(\frac{\mu_\alpha(p, T, w_\alpha)}{T} \right); \quad (1.149)$$

2. elektrický tok (Ohmův zákon) vyvolaný gradientem elektrického potenciálu

$$\mathbf{j}_{e,\alpha} \sim -\frac{z_\alpha F}{M_\alpha T} \nabla \phi, \quad (1.150)$$

kde z_α je počet elementárních elektrických nábojů vázaných na komponentu C_α a F je Faradayova konstanta. Elektrický potenciál¹⁵ je značený ϕ [V] a měřený ve voltech. Jeden volt je pak takový energetický rozdíl (spád), který udělí náboji o velikosti jednoho coulombu ($1C = 6,241508 \cdot 10^{18}e$) energii jeden joule;

3. kapilární tok vyvolaný povrchovým napětím

$$\mathbf{j}_{D_c} \sim \frac{1}{T} \nabla(\sigma a), \quad (1.151)$$

kde σ [N/m = J/m²] je povrchové napětí (hustota povrchové energie) mezi povrchem pevné látky a kapalinou, a [m²/kg] je specifický povrch pevné látky (porézního materiálu, elektrody palivového článku). Obecně povrchové napětí závisí na koncentraci a teplotě, takže $\sigma = \sigma(w_\alpha, T)$, a na specifickém povrchu $a = a(\mathbf{x})$.

Závislost toků na silách je vyjádřena *konstitutivními vztahy*, jejichž obecný tvar je

$$J_\gamma = J_\gamma(X_1, X_2, \dots, X_\alpha, \dots, T, \mathbf{t}_{el}, w_\alpha). \quad (1.152)$$

Rozvojem do mocninné řady v okolí rovnovážného stavu $X_{eq\alpha} = 0$, $J_{eq\alpha} = 0$ získáme

$$J_\gamma = \sum_\delta \left(\frac{\partial J_\gamma}{\partial X_\delta} \right)_{eq} X_\delta + O(X_\gamma X_\delta), \quad (1.153)$$

kde $O(X_\gamma X_\delta)$ jsou malé členy vyšších řádů, které jsou obvykle pro další úvahy zanedbávány. Obecný tvar linearizovaných konstitutivních vztahů, vyjádřených jako 1.152, je

$$J_\gamma = \sum L_{\gamma\delta}(T, \mathbf{t}_{el}, w_\gamma) X_\delta \quad \text{pro} \quad L_{\gamma\delta}(T, \mathbf{t}_{el}, w_\gamma) = \left. \frac{\partial J_\gamma(T, \mathbf{t}_{el}, w_\gamma)}{\partial X_\delta} \right|_{eq}. \quad (1.154)$$

Pro tekutiny platí, že $\mathbf{t}_{el} \rightarrow p$. Další omezení pro tyto lineární vztahy nalezneme po dosazení do produkce entropie, vztah 1.148, takže

$$\sigma(s) = \sum_\gamma J_\gamma X_\gamma = \sum_{\gamma,\delta} L_{\gamma\delta} X_\gamma X_\delta \geq 0. \quad (1.155)$$

¹⁵Platí $\varphi_\alpha = \frac{z_\alpha F}{M_\alpha} \phi$.

Dostáváme pozitivně semidefinitní bilineární formu, jejíž koeficienty závisí na parametrech $(T, \mathbf{t}_{el}, w_\gamma)$. K tomu, aby forma 1.155 byla pozitivně definitní, musí podle Sylvestrový věty splňovat podmínku

$$L_{11} > 0, \det \begin{vmatrix} L_{11} & L_{12} \\ L_{21} & L_{22} \end{vmatrix} > 0, \dots \det \begin{vmatrix} L_{11} & L_{12} & \dots & L_{1n} \\ L_{21} & L_{22} & \dots & \\ \cdot & & & \\ \cdot & & & \\ \cdot & & & \\ L_{n1} & \dots & \dots & L_{nn} \end{vmatrix} > 0, \quad (1.156)$$

tedy platí, že všechny principiální subdeterminanty jsou pozitivní. Z fyzikálních důvodů platí i symetrie matice

$$L_{\gamma\delta} = L_{\delta\gamma}, \quad (1.157)$$

což je známá *Onsagerova relace symetrie*.

Původní zdůvodnění vycházelo z předpokladu, že nevratnost makroskopických procesů je způsobena molekulárním chaosem. Při chaosu nelze rozlišit směr srážek mezi částicemi, a tak mohou probíhat i v opačném smyslu (reverzibilně). Pak ovšem tento předpoklad vedl k závěru, že i závislost mezi termodynamickou silou a termodynamickým tokem může být reciproká [11].

Dalším východiskem je existence extrémálního principu (minima produkce entropie [20]) v okolí rovnovážného stavu

$$\begin{aligned} \sigma(s) &= \sigma(s_{eq}) + \sum_{\gamma} \frac{\partial \sigma}{\partial X_{\gamma}} \delta X_{\gamma} + \frac{1}{2} \sum_{\gamma, \delta} \frac{\partial^2 \sigma}{\partial X_{\gamma} \partial X_{\delta}} \delta X_{\gamma} \delta X_{\delta} + \dots \\ &= \sum_{\gamma, \delta} L_{\gamma\delta} X_{\gamma} X_{\delta} \geq 0. \end{aligned} \quad (1.158)$$

Předpokládáme, že v rovnovážném stavu, $X_{eq, \gamma} = 0$, je hustota produkce entropie nulová a v nerovnovážném stavu, $X_{\gamma} = X_{eq, \gamma} + \delta X_{\gamma}$, je minimální. Jestliže existují druhé derivace, tak jejich hodnota nezávisí na jejich pořadí. Tím je symetrie materiálových koeficientů dokázána.

2. Materiály v elektromagnetickém poli

Pro studium chování materiálů v elektromagnetickém poli se jako výhodné jeví využití materiálové derivace a dalších poznatků mechaniky kontinua. Navíc můžeme výsledný popis rozšířit tak, aby zahrnoval i mechanické vlastnosti materiálu. Získáme tak unikátní rámec, který respektuje elektrické i mechanické vlastnosti materiálu a který je založený na bilančních rovnicích. V následujícím textu je použit formalismus mechaniky kontinua [12] a [21], který může v mnoha ohledech činit potíže. Jeho zvládnutí je však pro pochopení popisu nezbytné.

2.1 Vlastnosti elektromagnetického pole – Maxwellovy rovnice

Popis interakce materiálu s elektromagnetickým polem vychází z analýzy elektrických a magnetických nábojů uvnitř materiálu a dále z bilance elektrického a magnetického indukčního toku v časově proměnných oblastech. Výhodou této formulace je zahrnutí Lorentzovy síly, která musí být při klasickém odvození uváděna jako dodatečná vlastnost magnetického pole. Dalším důležitým důsledkem je současná existence elektrického a magnetického pole a jejich relace (i když jen v semi-relativistické aproximaci) při pohybu materiálových bodů. Obecně jsou vztahy mezi vektory elektrického a magnetického pole odvozovány na základě invariance Maxwellových rovnic vůči Lorentzově transformaci. Současně tento postup ukazuje na hlubokou souvislost vlastností prostoročasu a vlastností fyzikálního pole.

Budeme vyšetřovat část materiálu o objemu \mathcal{V} , která je oddělena rozhraním $\partial\mathcal{V}$. Označme hustotu volného elektrického náboje jako ρ_e a vektor toku volných elektrických nábojů jako $\mathbf{j}_e \equiv j_e^i$. Poznamenejme, že jde o konduktivní tok v intencích vztahu 1.120 a vztahu 1.150. Použijeme notaci, kdy tečka naznačuje materiálovou (časovou) derivaci, vztah 1.36, a pruh značí část, kterou je třeba derivovat [22]. Zavedeme rovněž rychlost materiálového bodu $\mathbf{v} = \mathbf{v}(\mathbf{x}, \mathbf{t}) \equiv v^i$, která bude záviset na pozici \mathbf{x} a času t .

2.1.1 Bilance elektrického náboje a bilance elektrického indukčního toku

Bilance elektrického náboje v časově proměnné oblasti \mathcal{V} je dána integrálem

$$\overline{\int_{\mathcal{V}} \rho_e dv} + \int_{\partial\mathcal{V}} \mathbf{j}_e \cdot \mathbf{da} = 0. \quad (2.1)$$

Skalární součin dvou vektorů $\mathbf{j}_e \cdot \mathbf{da}$ lze zapisovat¹ i ve složkách $j_e^i da_i$. Tímto způsobem lze obecně popsat pohyb elektrického náboje v rámci vybraného objemu \mathcal{V} a skrz jeho rozhraní $\partial\mathcal{V}$. Abychom zjistili lokální tvar těchto rovnic, využijeme Gaussovy věty. Píšeme tedy

$$\frac{\partial \rho_e}{\partial t} + \operatorname{div}(\mathbf{j}_e + \rho_e \mathbf{v}) = 0. \quad (2.2)$$

Tento tvar představuje zákon zachování elektrického náboje a vyjadřuje, že elektrický náboj nikde nevzniká, ani nezaniká. Pro spojení popisu s reálně měřitelnými vlastnostmi materiálů (množství volných nábojů) je nutné zavést vektor elektrické indukce \mathbf{D} , s jehož využitím můžeme rozlišit vázaný a volný elektrický náboj v materiálu. Vektor \mathbf{D} je definován vztahem

$$\int_{\mathcal{V}} \rho_e dv = \int_{\partial\mathcal{V}} \mathbf{D} da, \quad (2.3)$$

což je ekvivalentní diferenciální rovnici pro vektor \mathbf{D}

$$\operatorname{div} \mathbf{D} = \rho_e, \quad \text{nebo} \quad \frac{\partial D^i}{\partial x^i} = \rho_e. \quad (2.4)$$

Vektor elektrické indukce tedy souvisí s volným elektrickým nábojem. Nyní využijeme rovnice 2.1, ve které hustotu volného náboje nahradíme vektorem \mathbf{D} . Časová změna celkového volného náboje je rovna

$$\overline{\int_{\mathcal{V}} \rho_e dv} = \overline{\int_{\mathcal{V}} \operatorname{div} \mathbf{D} dv} = \int_{\mathcal{V}} \left[\frac{\partial \operatorname{div} \mathbf{D}}{\partial t} + \operatorname{div}(\mathbf{v} \operatorname{div} \mathbf{D}) \right] dv = - \int_{\mathcal{V}} \operatorname{div} \mathbf{j}_e dv. \quad (2.5)$$

Původní vztah pro lokální tvar bilance elektrického náboje 2.2 tedy můžeme přepsat jako

$$\operatorname{div} \left[\frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} + \mathbf{v} \operatorname{div} \mathbf{D} + \mathbf{j}_e \right] = 0. \quad (2.6)$$

¹Tečku označující skalární součin budeme v případech, kde není nebezpečí, že dojde k záměně s jiným typem součinu, vynechávat.

Vezmeme-li do úvahy matematickou identitu²

$$\operatorname{div} \operatorname{rot} \mathcal{H} = 0 \quad (2.10)$$

platnou pro libovolný vektor \mathcal{H} , můžeme do bilance náboje zahrnout i existenci magnetického pole \mathcal{H} , které působí na elektrický náboj pohybující se rychlostí \mathbf{v} . Vztah 2.6 tedy můžeme přepsat do tvaru

$$\frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} + \mathbf{v} \operatorname{div} \mathbf{D} + \mathbf{j}_e = \operatorname{rot} \mathcal{H} \quad (2.11)$$

za předpokladu, že vektor \mathcal{H} reprezentuje intenzitu magnetického pole vztaženou k materiálovému bodu pohybujícímu se rychlostí \mathbf{v} . Ve stacionárním případě pro $\mathbf{v} = 0$ je tento vztah znám jako *Ampérův zákon*, tedy $\mathbf{j}_e = \operatorname{rot} \mathcal{H}$. Vektor tohoto neznámého magnetického pole není určen jednoznačně, musí ale souviset s materiálovou derivací velikosti elektrického indukčního toku plochou \mathcal{S}_e , která je ohraničena křivkou \mathcal{C}_e (Obr. 3).

Pohybující se náboj ρ_e (rovnice 2.4) generuje jisté magnetické pole, které označíme \mathcal{H} a hledáme jeho souvislost se změnou elektrického indukčního toku, tedy

$$\overline{\int_{\mathcal{S}_e} \mathbf{D} \mathbf{d}a} + \int_{\mathcal{S}_e} \mathbf{j}_e \mathbf{d}a = \int_{\partial \mathcal{S}_e \equiv \mathcal{C}_e} \mathcal{H} \mathbf{d}s. \quad (2.12)$$

Tento vztah můžeme interpretovat jako Ampérův zákon zobecněný na nestacionární případy. V tomto pojetí je Ampérův zákon důsledkem zákona zachování elektrického náboje (vztahy 2.1 a 2.4) při respektování jeho změny (pohybu) v prostoru a čase. Provedeme-li naznačenou materiálovou derivaci integrálu přes časově proměnnou plochu \mathcal{S}_e , dostáváme obecný vztah pro změnu elektrického indukčního toku³

$$\overline{\int_{\mathcal{S}_e} \mathbf{D} \mathbf{d}a} = \int_{\mathcal{S}_e} \left[\frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} + \operatorname{rot}(\mathbf{D} \times \mathbf{v}) + \mathbf{v} \operatorname{div} \mathbf{D} \right] \mathbf{d}a. \quad (2.14)$$

²Identita 2.10 je důsledkem antisymetrie operátoru rotace. V kartézském souřadnicovém systému pro tento operátor platí

$$\frac{\partial}{\partial x^i} \left[e^{ijk} \frac{\partial \mathcal{H}_k}{\partial x^j} \right] = 0. \quad (2.7)$$

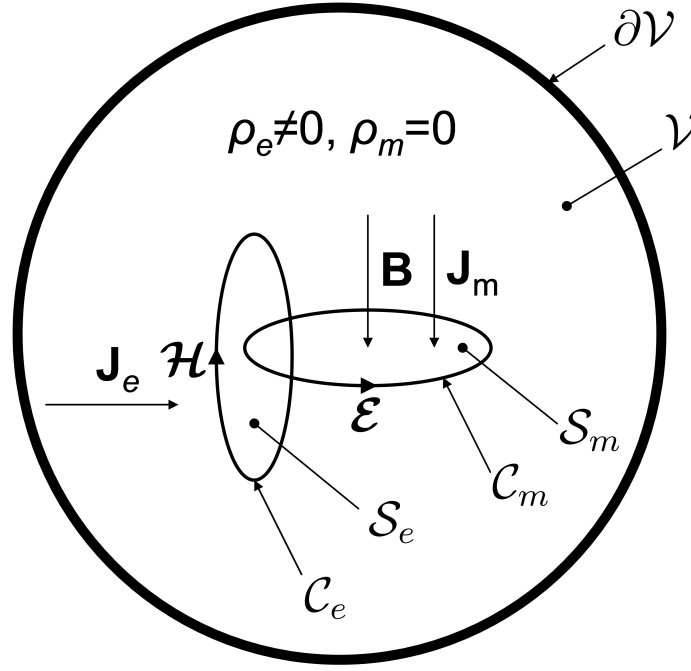
Použili jsme permutační symbol 3. řádu e^{ijk} , který má následující vlastnosti [18]

$$e^{ijk} = e_{ijk}, \quad (2.8)$$

$$e^{123} = e^{231} = e^{312} = 1, \quad e^{132} = e^{213} = e^{321} = -1 \quad (2.9)$$

a ostatní složky jsou nulové.

³Uvážíme, že materiálová derivace elementu plochy je dána vztahem $\overline{da_i} = \frac{\partial v^k}{\partial x^k} da_i - \frac{\partial v^k}{\partial x^i} da_k$ [12]. Materiálovou derivaci plošného integrálu (2.3), jehož integrační oblast se mění v čase, pak vypočteme podle následujícího vztahu



Obrázek 3: Vzájemný vztah elektrických a magnetických veličin v libovolném objemu \mathcal{V} platný v obecném tělese. Plochou \mathcal{S}_e , která je ohraničená křivkou (vodičem) \mathcal{C}_e , protéká elektrický proud \mathbf{J}_e a indukuje ve vodiči \mathcal{C}_e magnetické pole \mathcal{H} . Plochou \mathcal{S}_m ohraničenou křivkou \mathcal{C}_m protéká magnetický indukční tok \mathbf{B} a indukuje ve vodiči (křivce) \mathcal{C}_m elektrické pole \mathcal{E} . Tvar obou ploch a jejich hranic se může v průběhu času měnit.

S pomocí elektrické indukce, definované vztahem 2.4, můžeme zapsat lokální formu bilance

$$\begin{aligned}
 \overline{\int_{\mathcal{S}_e} D^l da_l} &= \int_{\mathcal{S}_e} (\dot{D}^l da_l + D^l \dot{da}_l) = \int_{\mathcal{S}_e} \left[\frac{\partial D^l}{\partial t} + v^k \frac{\partial D^l}{\partial x^k} + D^l \frac{\partial v^k}{\partial x^k} \right] da_l - D^l \frac{\partial v^k}{\partial x^l} da^k = \quad (2.13) \\
 &= \int_{\mathcal{S}_e} \left\{ \frac{\partial D^l}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x^k} [v^k D^l - D^k v^l] \right\} da_l + v^l \frac{\partial D^k}{\partial x^k} da^l = \\
 &= \int_{\mathcal{S}_e} \left\{ \frac{\partial D^l}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x^k} [(\delta_m^k \delta_n^l - \delta_n^k \delta_m^l) v^m D^n] \right\} da_l + v^l \frac{\partial D^k}{\partial x^k} da^l = \\
 &= \int_{\mathcal{S}_e} \left[\frac{\partial D^l}{\partial t} + e^{ikl} \frac{\partial}{\partial x^k} (e_{imn} v^m D^n) + v^l \frac{\partial D^k}{\partial x^k} \right] da^l \equiv \\
 &\equiv \int_{\mathcal{S}_e} \left[\frac{\partial D^l}{\partial t} + e^{ikl} \frac{\partial}{\partial x^k} (\mathbf{v} \times \mathbf{D})_i + v^l \operatorname{div} \mathbf{D} \right] da^l = \\
 &= \int_{\mathcal{S}_e} \left[\frac{\partial D^l}{\partial t} + [\operatorname{rot} (\mathbf{D} \times \mathbf{v})]^l + v^l \operatorname{div} \mathbf{D} \right] da^l.
 \end{aligned}$$

Při odvození byla použita identita $e^{ikl} e_{imn} = \delta_m^k \delta_n^l - \delta_n^k \delta_m^l$.

elektrického náboje

$$\frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} + \rho_e \mathbf{v} + \mathbf{j}_e = \text{rot}(\mathcal{H} + \mathbf{v} \times \mathbf{D}). \quad (2.15)$$

Z obecného vztahu 2.15 je zřejmé, že magnetické pole je indukováno nejen konduktivním tokem \mathbf{j}_e (nejčastěji popsaným Ohmovým zákonem), ale i unášením volného elektrického náboje ρ_e a časově proměnnou elektrickou indukcí \mathbf{D} . Člen $\partial \mathbf{D} / \partial t$ se někdy označuje jako Maxwellův proud a uplatňuje se (často nepříznivě) při přenosu střídavého proudu v kondenzátorech, kde způsobuje jejich přehřívání. V laboratorní soustavě, vůči které se materiálový bod pohybuje rychlostí \mathbf{v} , naměříme intenzitu magnetického pole \mathbf{H} , která je rovna

$$\mathbf{H} = \mathcal{H} + \mathbf{v} \times \mathbf{D}, \quad \text{nebo} \quad H^i = \mathcal{H}^i + e^{ijk} v_j D_k, \quad (2.16)$$

přičemž pro materiálový bod v klidu ($\mathbf{v} = 0$) platí

$$\mathbf{H} = \mathcal{H}. \quad (2.17)$$

2.1.2 Bilance magnetického náboje a bilance magnetického indukčního toku

Vektor magnetické indukce \mathbf{B} zavedeme do popisu obdobně jako vektor elektrické indukce. Označíme hustotu magnetického náboje jako ρ_m a jeho bilanční zákon je

$$\int_{\partial \mathcal{V}} \mathbf{B} d\mathbf{a} = \int_{\mathcal{V}} \text{div} \mathbf{B} dv = \int_{\mathcal{V}} \rho_m dv = 0. \quad (2.18)$$

Jeho lokální tvar pak bude

$$\text{div} \mathbf{B} = \rho_m = 0. \quad (2.19)$$

Bilance magnetického náboje, vztah 2.19, tedy dokládá neexistenci magnetického náboje. Provedeme stejnou úpravu pro magnetické náboje jako v případě nábojů elektrických 2.5, a protože neexistují volné magnetické náboje, neexistují ani jejich toky, tedy dostáváme

$$\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} + \text{rot} \mathcal{E} = 0. \quad (2.20)$$

Opět jsme použili diferenciální identitu 2.10 a \mathcal{E} představuje vektor elektrického pole působícího na elektrický náboj pohybující se rychlostí \mathbf{v} . Rovnice 2.20 tak představuje *Faradayův zákon indukce*, který je v tomto pojetí důsledkem zákona zachování magnetických nábojů. Velikost neznámého vektoru \mathcal{E} upřesníme pomocí materiálové derivace toku magnetické indukce povrchem \mathcal{S}_m s rozhraním \mathcal{C}_m (Obr. 3). Použijeme stejný postup jako v případě vztahu 2.14 a dostaneme

$$\overline{\int_{\mathcal{S}_m} \mathbf{B} d\mathbf{a}} = \int_{\mathcal{S}_m} \left(\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} + \text{rot}(\mathbf{B} \times \mathbf{v}) + \mathbf{v} \text{div} \mathbf{B} \right) d\mathbf{a}. \quad (2.21)$$

Lokální tvar rovnice 2.21 získáme obdobně jako v předchozím textu. Protože volný magnetický náboj neexistuje, můžeme zapsat

$$\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} + \text{rot}(\boldsymbol{\mathcal{E}} + \mathbf{B} \times \mathbf{v}) = 0. \quad (2.22)$$

Intenzita elektrického pole z hlediska stacionárního pozorovatele bude

$$\mathbf{E} = \boldsymbol{\mathcal{E}} - \mathbf{v} \times \mathbf{B}, \quad \text{nebo} \quad E^i = \mathcal{E}^i - e^{ijk} v_j B_k. \quad (2.23)$$

Vektory \mathbf{E} a \mathbf{H} jsou spojeny s nehybným pozorovatelem, okolo kterého se materiálové body pohybují rychlostí \mathbf{v} . Oproti tomu jsou vektory $\boldsymbol{\mathcal{E}}$ a $\boldsymbol{\mathcal{H}}$ spojeny s pozorovatelem, vůči kterému jsou materiálové body nehybné. Jinými slovy, pozorovatel je spojen s pohybujícím se materiálovým bodem. Elektrické pole zaznamenané v libovolném pohybujícím se materiálovém bodě pak bude

$$\boldsymbol{\mathcal{E}} = \mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}, \quad \text{nebo} \quad \mathcal{E}^i = E^i + e^{ijk} v_j B_k. \quad (2.24)$$

Tento vztah popisuje *Lorentzovu sílu*, která působí na materiálový bod pohybující se rychlostí \mathbf{v} v magnetickém poli \mathbf{B} . Velikosti všech vektorů jsou ovlivněny materiálovými vlastnostmi. Elektrické vlastnosti jsou vyjádřeny vektorem polarizace

$$\mathbf{P} = \mathbf{D} - \epsilon_0 \mathbf{E} = \boldsymbol{\chi}_e \epsilon_0 \mathbf{E}, \quad (2.25)$$

kde $\boldsymbol{\chi}_e$ je tenzor elektrické susceptibility a ϵ_0 je elektrická permitivita vakua, detailní informace nalezne čtenář v Příloze B. Magnetické vlastnosti charakterizuje vektor magnetizace [23]

$$\mathbf{M} = \frac{\mathbf{B}}{\mu_0} - \mathbf{H} = \boldsymbol{\chi}_m \mathbf{H} = \frac{\boldsymbol{\chi}_m}{\mu_0} (\boldsymbol{\chi}_m + \mathbf{I})^{-1} \mathbf{B}, \quad (2.26)$$

kde $\boldsymbol{\chi}_m$ je tenzor magnetické susceptibility, μ_0 je magnetická permeabilita vakua, \mathbf{I} je jednotkový tenzor, podrobnosti jsou uvedeny v Příloze C. Uvážíme-li, že polarizace a magnetizace vakua jsou nulové, mají tyto vektory jasný fyzikální význam

$$-\text{div} \mathbf{P} = \rho_b, \quad (2.27)$$

$$\frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t} + \text{rot} \mathbf{M} = \mathbf{j}_b, \quad (2.28)$$

kde ρ_b je hustota vázaného náboje (například v dipólech) a \mathbf{j}_b je hustota elektrického toku vázaných nábojů (tedy například Maxwellův posuvný proud).

Maxwellovy rovnice

Zapišme nyní podobu Maxwellových rovnic teorie elektromagnetického pole. První dvojice Maxwellových rovnic, která je důsledkem bilance elektrického náboje a bilance elektrického indukčního toku, bude mít tvar

$$\operatorname{div}\mathbf{D} = \rho_e, \quad \frac{\partial\mathbf{D}}{\partial t} + \rho_e\mathbf{v} + \mathbf{j}_e = \operatorname{rot}\mathbf{H}. \quad (2.29)$$

A druhá dvojice Maxwellových rovnic, která je důsledkem bilance neexistence magnetických nábojů a bilance magnetického indukčního toku, bude

$$\operatorname{div}\mathbf{B} = 0, \quad \frac{\partial\mathbf{B}}{\partial t} + \operatorname{rot}\mathbf{E} = 0. \quad (2.30)$$

Všechny uvedené veličiny jsou měřeny v systému souřadnic, který je v klidu vůči laboratoři. Zavedením materiálových vztahů 2.25 a 2.26 můžeme první soustavu Maxwellových rovnic vyjádřit ve tvaru, ze kterého lze explicitně určit vliv vázaného náboje ρ_b a jeho odpovídajícího elektrického toku \mathbf{j}_b . Tedy píšeme

$$\begin{aligned} \epsilon_0\operatorname{div}\mathbf{E} - \rho_e &= -\operatorname{div}\mathbf{P} = \rho_b, \\ \frac{1}{\mu_0}\operatorname{rot}\mathbf{B} - \epsilon_0\frac{\partial\mathbf{E}}{\partial t} - \rho_e\mathbf{v} - \mathbf{j}_e &= \frac{\partial\mathbf{P}}{\partial t} + \operatorname{rot}\mathbf{M} = \mathbf{j}_b. \end{aligned} \quad (2.31)$$

Odtud je zřejmý i tvar Maxwellových rovnic ve vakuu, kde nejsou žádné vázané náboje. Řešení těchto rovnic je podrobně uvedeno v Příloze B.

2.2 Energie elektrického a magnetického pole v látkovém prostředí

Soustředme se nyní na energii přijatou a naopak emitovanou materiálem. Elektromagnetické pole působící na materiálové prostředí s ním interaguje. Jednak se v něm šíří, přičemž se v něm může pohlcovat, popřípadě se může i zesilovat. Hustota jeho energie je vyjádřena vektorovým součinem

$$\frac{1}{c^2}(\mathbf{E} \times \mathbf{H}) = \epsilon_0\mathbf{E} \times \mu_0\mathbf{H}, \quad (2.32)$$

kde $c^2 = 1/\epsilon_0\mu_0$ je rychlost světla ve vakuu. Vektor vzniklý vektorovým součinem $\mathbf{E} \times \mathbf{H}$ nazýváme Poyntingovým vektorem a představuje hustotu toku výkonu s jednotkou $[\text{W}/\text{m}^2]$. S využitím materiálových vztahů 2.25 a 2.26 pak můžeme zapsat

$$\frac{1}{c^2}(\mathbf{E} \times \mathbf{H}) = (\mathbf{D} \times \mathbf{B}) - (\mathbf{P} \times \mathbf{B}) - \frac{1}{c^2}(\mathbf{E} \times \mathbf{M}). \quad (2.33)$$

2.2.1 Hybnost elektromagnetického pole

Pro bilanci hustoty hybnosti 1.74 je třeba nalézt konkrétní tvar toku a sil způsobených interakcí s elektromagnetickým polem

$$\frac{1}{c^2} \frac{\partial}{\partial t} (\mathbf{E} \times \mathbf{H})^i = \frac{\partial t^{emg,ji}}{\partial x^j} - b^{emg,i} \left[\frac{\text{N}}{\text{m}^3} \right]. \quad (2.34)$$

Změnu hybnosti elektromagnetického pole v materiálovém prostředí budeme formulovat pomocí následujících veličin

$$\mathbf{B}, \mathbf{E}, \mathbf{P}, \mathbf{M}, \mathbf{J}_e = \mathbf{j}_e + \rho_e \mathbf{v}, \rho_e. \quad (2.35)$$

Pro nalezení konkrétního tvaru tenzoru napětí \mathbf{t}^{emg} a vektoru objemové síly \mathbf{b}^{emg} musíme nalézt vhodné vyjádření parciálních časových derivací jednotlivých částí Poyntingova vektoru 2.33, tedy

$$\frac{\partial(\mathbf{D} \times \mathbf{B})_r}{\partial t} = \left[\mathbf{D} \times \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \right]_r + \left[\frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \times \mathbf{B} \right]_r = e_{rsi} D^s \frac{\partial B^i}{\partial t} + e_{ris} B^s \frac{\partial D^i}{\partial t}. \quad (2.36)$$

Levou stranu rovnice 2.36 upravíme pomocí Maxwellových rovnic 2.29 a 2.30 do tvaru⁴

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\mathbf{D} \times \mathbf{B})_r}{\partial t} = & - (\rho_e E_r + e_{ris} J_e^i B^s) - P^k \frac{\partial E_k}{\partial x^r} - M_k \frac{\partial B^k}{\partial x^r} + \\ & + \frac{\partial}{\partial x^j} \left[D^j E_r + B^j H_r + \left(B^k M_k - \frac{\epsilon_0}{2} E^k E_k - \frac{1}{2\mu_0} B^k B_k \right) \delta_r^j \right], \end{aligned} \quad (2.39)$$

kde je využito tenzorové identity $e_{rsi} e^{ijk} = \delta_r^j \delta_s^k - \delta_r^k \delta_s^j$. Využijeme vlastností⁵ materiálové derivace 1.45 a upravíme druhý člen na pravé straně rovnice 2.33 jako

⁴K odvození vztahu 2.37 použijeme několik matematických úprav. Časovou derivaci nahradíme pomocí Maxwellovy rovnice 2.30, takže

$$\begin{aligned} [\mathbf{D} \times \text{rot } \mathbf{E}]_r &= e_{rsi} e^{ijk} D_s \frac{\partial}{\partial x^j} E^k = (\delta_r^j \delta_s^k - \delta_r^k \delta_s^j) \left(D^s \frac{\partial E^k}{\partial x^j} \right) = \\ &= D^k \frac{\partial E^k}{\partial x^r} - D^j \frac{\partial E^r}{\partial x^j} = \epsilon_0 \frac{\partial E_k E^k}{\partial x^r} + P_k \frac{\partial E^k}{\partial x^r} - \frac{\partial(D^j E_r)}{\partial x^j} + \rho_e E_r \end{aligned} \quad (2.37)$$

a dále je využito definice polarizace 2.25 a rovnice $\text{div } \mathbf{D} = \rho_e$. Stejnou úpravu použijeme při výpočtu členu $\left(\frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \times \mathbf{B} \right)_r$. Uvedené úpravy mohou být vyjádřeny i ve standardní vektorové notaci

$$\begin{aligned} \mathbf{A} \times \text{rot } \mathbf{B} &= -\mathbf{B} \times \text{rot } \mathbf{A} + \nabla(\mathbf{A} \cdot \mathbf{B}) - (\mathbf{A} \cdot \nabla)\mathbf{B} - (\mathbf{B} \cdot \nabla)\mathbf{A}, \\ 2\mathbf{A} \times \text{rot } \mathbf{A} &= \nabla(\mathbf{A}^2) - 2(\mathbf{A} \cdot \nabla)\mathbf{A}. \end{aligned} \quad (2.38)$$

⁵Ve tvaru $\rho \left(\frac{1}{\rho} \right) = \frac{\partial v^i}{\partial x^i}$.

$$\begin{aligned}
\frac{\partial(\mathbf{P} \times \mathbf{B})_r}{\partial t} &= \overline{(\mathbf{P} \times \mathbf{B})_r} - v^j \frac{\partial(\mathbf{P} \times \mathbf{B})_r}{\partial x^j} = \\
&= \overline{(\mathbf{P} \times \mathbf{B})_r} - \frac{\partial}{\partial x^j} [v^j (\mathbf{P} \times \mathbf{B})_r] + (\mathbf{P} \times \mathbf{B})_r \frac{\partial v^j}{\partial x^j} = \\
&= \rho \left[\overline{\frac{1}{\rho} (\mathbf{P} \times \mathbf{B})_r} \right] - \frac{\partial}{\partial x^j} [v^j (\mathbf{P} \times \mathbf{B})_r].
\end{aligned} \tag{2.40}$$

Při úpravě členů $\mathbf{P} \times \mathbf{B}$, $\frac{1}{c^2} (\mathbf{E} \times \mathbf{M})$ jsme použili materiálovou derivaci, vztah 1.36, a bilanci hmotnosti, vztah 1.44. Člen, který zahrnuje vliv magnetizace, upravíme podobně

$$\frac{1}{c^2} \frac{\partial(\mathbf{E} \times \mathbf{M})_r}{\partial t} = \frac{\rho}{c^2} \left[\overline{\frac{1}{\rho} (\mathbf{E} \times \mathbf{M})_r} \right] - \frac{\partial}{c^2 \partial x^j} [v^j (\mathbf{E} \times \mathbf{M})_r]. \tag{2.41}$$

Časovou derivaci Poyntingova vektoru 2.33 nalezneme tak, že od rovnice 2.36 odečteme rovnice 2.40 a 2.41. S ohledem na zákon zachování hybnosti (rovnice 2.34) můžeme pro tenzor napětí vznikající vlivem povrchových sil způsobených elektromagnetickým polem zapsat

$$t^{emg,ji} = D^j E^i + B^j H^i + \left(B^l M^l - \frac{\epsilon_0}{2} E^l E_l - \frac{1}{2\mu_0} B^l B_l \right) \delta^{ji} + v^j e^{ikl} P^k B^l + \frac{v^j}{c^2} e^{ikl} E^k M^l. \tag{2.42}$$

Objemové síly způsobené elektromagnetickým polem mají konečný tvar

$$b^{emg,i} = \rho_e E^i + e^{ikl} J_{e,k} B^l + \left(P^l \frac{\partial E_l}{\partial x^r} + M^l \frac{\partial B_l}{\partial x^r} \right) \delta^{ri} + \rho e^{ikl} \left[\overline{\frac{1}{\rho} P_k B_l} \right] + \frac{\rho}{c^2} e^{ikl} \left[\overline{\frac{1}{\rho} E_k M_l} \right]. \tag{2.43}$$

S ohledem na tenzor napětí 2.42 a objemovou sílu 2.43 můžeme formulovat zákon bilance celkové hybnosti 1.73 za přítomnosti elektromagnetického pole. Hustota celkové hybnosti je

$$\rho v^i + \frac{1}{c^2} (\mathbf{E} \times \mathbf{H})^i \tag{2.44}$$

a její zákon bilance (rovnováha sil) získá tvar

$$\frac{\partial}{\partial t} \left[\rho v^i + \frac{1}{c^2} (\mathbf{E} \times \mathbf{H})^i \right] = \frac{\partial}{\partial x^j} (-\rho v^i v^j + t^{nemg,ji} + t^{emg,ji}) + b^{emg,i} + b^{v,i}. \tag{2.45}$$

Tenzor napětí rozdělíme na tenzor napětí vyvolaný vnější povrchovou (vtištěnou) silou, $t^{nemg,ji}$ (vztah 1.75; pro odlišení jsme v této kapitole tenzor napětí popisující vliv vnějších

povrchových sil neelektromagnetického původu označili indexem $nemg$), a tenzor napětí vyvolaný elektromagnetickým polem, $t^{emg,ji}$. Mechanické působení je tedy ovlivněno přítomností elektrického pole, a proto celková objemová síla závisí i na polarizaci \mathbf{P} a magnetizaci \mathbf{M} .

Ani tenzor napětí $t^{emg,ji}$, ani vektor sil $b^{emg,i}$ nejsou definovány jednoznačně, avšak součty $t^{ji} = t^{nemg,ji} + t^{emg,ji}$ a $b^i = b^{emg,i} + b^{v,ji}$ již jednoznačné jsou. Mechanická interakce mezi elektromagnetickým polem a materiálem je vyjádřena pomocí vektorů polarizace \mathbf{P} a magnetizace \mathbf{M} . Vektor elektromagnetických sil 2.43 je vyjádřen pomocí veličin

$$\mathbf{E}, \mathbf{D}, \mathbf{H}, \mathbf{B}, \mathbf{P}, \mathbf{M}, \mathbf{J}_e, \rho_e, \quad (2.46)$$

které jsou měřeny v nepohyblivém souřadnicovém systému. Pozorovatel, který se pohybuje s materiálovým bodem, vnímá rozdílné působení vnějšího pole. Toto pole je popsáno veličinami

$$\mathcal{E}, \mathcal{D}, \mathcal{H}, \mathcal{B}, \mathcal{P}, \mathcal{M}, \mathbf{J}_e, \rho_e. \quad (2.47)$$

Vztah těchto veličin k veličinám 2.46 je v semi-relativistickém přiblížení určen transformacemi 2.16, 2.23 a platí

$$\begin{aligned} \mathbf{E} &= \mathcal{E} - \mathbf{v} \times \mathbf{B}, & \mathbf{H} &= \mathcal{H} + \mathbf{v} \times \mathbf{D}, & \mathbf{M} &= \mathcal{M} - \mathbf{v} \times \mathbf{P}, & \mathbf{j}_e &= \mathbf{J}_e - \rho_e \mathbf{v}, \\ \mathbf{B} &= \mathcal{B} + \frac{1}{c^2} \mathbf{v} \times \mathbf{E}, & \mathbf{P} &= \mathcal{P} + \frac{1}{c^2} \mathbf{v} \times \mathbf{M}, & \mathbf{D} &= \mathcal{D} - \frac{1}{c^2} \mathbf{v} \times \mathbf{H}. \end{aligned} \quad (2.48)$$

Tyto transformace ukazují, že i při rychlostech mnohem menších, než je rychlost světla, jsou intenzity elektrického a magnetického pole a magnetizace silně ovlivněny pohybem materiálového bodu.

Souvislost magnetizace s polarizací je důsledek pohybu vázaného náboje. Fyzikální podoba tohoto jevu je patrna z formální podobnosti pravé strany druhé rovnice 2.31 s rovnicí popisující vznik Maxwellova proudu 2.15. V transformačních vztazích 2.48 zanedbáme členy obsahující c^{-2} . Po dosazení do 2.43 dostáváme tvar pro objemovou sílu vhodný pro popis deformujících se těles (obecně i tekutinových systémů) vystavených elektromagnetickým vlivům, tedy píšeme⁶

$$b^{emg,i} = \rho_e \mathcal{E}^i + e^{ijk} j_{e,j} B_k + \left(P^l \frac{\partial \mathcal{E}_k}{\partial x^r} + \mathcal{M}^l \frac{\partial B_l}{\partial x^r} \right) \delta^{ri} + e^{ijk} \left(\overset{\star}{P}_j B_k + P_j \overset{\star}{B}_k \right), \quad (2.49)$$

$$\text{kde } \overset{\star}{A}_i = \frac{\partial A_i}{\partial t} + v^l \frac{\partial A_i}{\partial x^l} + A_i \frac{\partial v^l}{\partial x^l} - A^l \frac{\partial v^i}{\partial x^l} = \frac{\partial A_i}{\partial t} + e_i^{jk} e_k^{rs} \frac{\partial (A_r v_s)}{\partial x^j} + v^i \frac{\partial A^l}{\partial x^l}.$$

⁶Ve vektorovém zápisu má použitá operace tvar $\overset{\star}{\mathbf{A}} = \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} + \text{rot}(\mathbf{A} \times \mathbf{v}) + \mathbf{v} \text{div} \mathbf{A}$. Poznamenejme, že tato derivace je rovna materiálové derivaci $\overline{\mathbf{A}} \cdot d\mathbf{a} = \overset{\star}{\mathbf{A}} \cdot d\mathbf{a}$ a odpovídá změně velikosti toku vektoru \mathbf{A} materiálovou ploškou $d\mathbf{a}$. Geometrický význam této derivace je zřejmý ze srovnání s materiálovou derivací plošného integrálu ve vztahu 2.13. Tok vektoru \mathbf{A} odpovídající plochou je konstantní, je-li $\overset{\star}{\mathbf{A}} = 0$ [12].

Tento výraz již obsahuje elektrické pole a magnetizaci vnímané pozorovatelem v pohybujícím se materiálovém bodu. Z těchto vztahů je patrné, že i při malých rychlostech \mathbf{v} volného či vázaného náboje (například elektretů – permanentně polarizovaných těles) může docházet k významným silovým účinkům dokonce i v homogenním magnetickém poli.

2.2.2 Bilance mechanické energie s vlivem elektromagnetického pole

Vynásobením bilance hybnosti 2.45 rychlostí v^i dostaneme lokální tvar bilance mechanické energie

$$\frac{\partial}{\partial t} \left[\rho \frac{v^i v_i}{2} \right] + \frac{\partial}{\partial x^j} \left[\rho \frac{v^i v_i}{2} v^j - t^{ji} v_i \right] + t^{ji} \frac{\partial v_j}{\partial x^i} = b^{emg, i} v_i + b^{v, i} v_i. \quad (2.50)$$

V rovnici 2.43 zanedbáme člen obsahující c^{-2} , takže výkon vnějších objemových sil měřených v laboratorní (klidné) soustavě je

$$b^{emg, i} v_i = \rho_e E^i v_i + e^{ikl} j_{e, k} B_l v_i + v_i \left[P^l \frac{\partial E_l}{\partial x^i} + M^l \frac{\partial B_l}{\partial x^i} \right] + \rho e^{ikl} v_i \left[\frac{1}{\rho} P_k B_l \right]. \quad (2.51)$$

Využijeme vztahu pro bilanci hmotnosti 1.43 a vzhledem k identitě $\mathbf{v}(\mathbf{v} \times \mathbf{B}) = 0$ můžeme rovnici 2.51 přepsat do tvaru

$$\begin{aligned} b^{emg, i} v_i &= \rho_e E^i v_i + e^{ikl} j_{e, k} B_l v_i + \frac{\partial}{\partial x^j} \left[(P^l E_l) v^j \right] - E_l \dot{P}^l + E_l \frac{\partial P^l}{\partial t} - \\ &- P^l E_l \left(\frac{\dot{1}}{\rho} \right) \rho + M^l \dot{B}_l - M^l \frac{\partial B_l}{\partial t} + \left(\frac{\dot{1}}{\rho} \right) \rho e^{ikl} P_k B_l v_i + \\ &+ e^{ikl} \dot{P}_k B_l v_i + e^{ikl} P_k \dot{B}_l v_i. \end{aligned} \quad (2.52)$$

Energetické účinky na pohybující se materiálový bod nalezneme pomocí transformačních vztahů 2.48 pro intenzitu elektrického pole \mathbf{E} a magnetizaci \mathbf{M} . Výsledkem je vztah pro výkon objemových sil, který „vnímá“ pohybující se materiálový bod

$$\begin{aligned} b^{emg, i} v_i &= \rho_e E^i v_i + e^{ikl} j_{e, k} B_l v_i + \frac{\partial}{\partial x^j} \left[(P^l E_l) v^j \right] + E_l \frac{\partial P^l}{\partial t} + \\ &+ M^l \dot{B}_l - M^l \frac{\partial B_l}{\partial t} - \rho \mathcal{E}_l \left(\frac{\dot{P}^l}{\rho} \right). \end{aligned} \quad (2.53)$$

Dále vezmeme do úvahy materiálové vztahy 2.25 a 2.26, které definují polarizaci a magnetizaci, a za současného využití materiálové derivace 1.45 dostáváme

$$\begin{aligned}
b^{emg,i}v_i &= \rho_e E^i v_i + e^{ikl} j_{e,k} B_l v_i + \frac{\partial}{\partial x^j} \left[(P^l E_l + \mathcal{M}^l B_l) v^j \right] - \rho B_l \left(\frac{\dot{\mathcal{M}}^l}{\rho} \right) - \\
&- \rho \mathcal{E}_l \left(\frac{\dot{\mathcal{P}}^l}{\rho} \right) - \frac{\partial}{\partial t} \left[\frac{\epsilon_0}{2} E^l E_l + \frac{1}{2\mu_0} B^l B_l - \mathcal{M}^l B_l \right] + E_l \frac{\partial D^l}{\partial t} + H_l \frac{\partial B^l}{\partial t}.
\end{aligned} \quad (2.54)$$

Poslední dva členy rovnice 2.54 můžeme pomocí Maxwellových rovnic 2.29 a 2.30 upravit do formy

$$\begin{aligned}
E_i \frac{\partial D^i}{\partial t} + H_k \frac{\partial B^k}{\partial t} &= -E_i J_e^i + e^{ijk} E_i \frac{\partial H_k}{\partial x^j} - e^{kji} H_k \frac{\partial E_i}{\partial x^j} = \\
&= -\rho_e E_i v^i + j_e^i E_i + \frac{\partial}{\partial x^j} (e^{jki} H_k E_i)
\end{aligned} \quad (2.55)$$

a rozepsáním posledního členu získáváme

$$\frac{\partial}{\partial x^j} (e^{jki} H_k E_i) = e^{jki} E_i \frac{\partial H_k}{\partial x^j} + e^{jki} H_k \frac{\partial E_i}{\partial x^j} = e^{ijk} E_i \frac{\partial H_k}{\partial x^j} - e^{kji} H_k \frac{\partial E_i}{\partial x^j}. \quad (2.56)$$

Tento výsledek dosadíme do rovnice pro výkon objemových sil 2.54 působících na pohybující se materiálový bod. Porovnáním s rovnicí pro bilanci mechanické energie 2.50 získáváme konečný vztah pro zdroj mechanické energie vlivem elektromagnetického pole⁷

$$\begin{aligned}
b^{emg,i}v_i &= -\frac{\partial}{\partial t} \left[\frac{\epsilon_0}{2} E^l E_l + \frac{1}{2\mu_0} B^l B_l - \mathcal{M}^l B_l \right] + \\
&+ \frac{\partial}{\partial x^j} \left[(P^l E_l + \mathcal{M}^l B_l) v^j + e^{jki} H_k E_i \right] - \\
&- j_e^i \mathcal{E}_i - \rho B_l \left(\frac{\dot{\mathcal{M}}^l}{\rho} \right) - \rho \mathcal{E}_l \left(\frac{\dot{\mathcal{P}}^l}{\rho} \right).
\end{aligned} \quad (2.57)$$

Abychom zdůraznili, že jde o výkon „vnímaný“ pohybujícím se materiálovým bodem, vyjádřili jsme ve zdrojovém členu elektrické pole $\mathcal{E} = \mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}$ i magnetickou indukci $\mathbf{B} = \mathcal{B}$ a polarizaci $\mathbf{P} = \mathcal{P}$ hodnotami měření v pohybující se soustavě. Produkce hustoty kinetické energie, $\sigma(\varepsilon_{kin})$, pak musí být součtem hustoty kinetické energie a hustoty elektromagnetické energie. Platí tedy

$$\sigma(\varepsilon_{kin}) = \frac{\partial}{\partial t} \left[\rho \frac{v^i v_i}{2} + \frac{\epsilon_0}{2} E^l E_l + \frac{1}{2\mu_0} B^l B_l - \mathcal{M}^l B_l \right] + \frac{\partial}{\partial x^j} j_{kin}^j, \quad (2.58)$$

⁷Pro tok hustoty elektrického proudu platí $\mathbf{v}(\mathbf{j}_e \times \mathbf{B}) = -\mathbf{j}_e(\mathbf{v} \times \mathbf{B})$.

kde hranatá závorka označuje hustotu kinetické energie ε_{kin} , a pro tok hustoty kinetické energie můžeme zapsat

$$j_{kin}^j = \rho \frac{v^i v_i}{2} v^j - t^{ji} v_i - P^l E_l v^j - \mathcal{M}^l B_l v^j - e^{jki} H_k E_i. \quad (2.59)$$

Vztah pro produkci hustoty kinetické energie tak získává konečný tvar

$$\sigma(\varepsilon_{kin}) = -j_{e,i} \mathcal{E}_i - \rho \mathcal{E}_i \left(\frac{\dot{\mathcal{P}}^i}{\rho} \right) - \rho B_l \left(\frac{\dot{\mathcal{M}}^l}{\rho} \right) + b^{v,i} v_i - t^{ij} \frac{\partial v_j}{\partial x^i}, \quad (2.60)$$

kde první člen na pravé straně přísluší vodivostnímu proudu (Jouleovu teplu), druhý a třetí člen popisují změnu polarizace materiálu a změnu magnetizace materiálu působením vnějšího elektromagnetického pole. Poslední dva členy rovnice 2.60 popisují produkci kinetické energie způsobenou vnějšími objemovými silami \mathbf{b}^v nemající původ v elektromagnetické interakci a produkci generovanou všemi povrchovými silami reprezentovanými tenzorem napětí \mathbf{t} .

2.2.3 Bilance vnitřní energie při interakci s elektromagnetickým polem

Vyjdeme z obecného lokálního tvaru zákona bilance 1.42 a označíme hustotu celkové energie jako

$$\varepsilon_{tot} = \rho u + \varepsilon_{kin} \quad (2.61)$$

a hustotu jejího toku jako

$$j_{tot}^i = \rho u v^i + j_q^i + j_{kin}^i. \quad (2.62)$$

Bilanční rovnice pak získá tvar

$$\sigma(\varepsilon_{tot}) = 0 = \frac{\partial \varepsilon_{tot}}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x^j} j_{tot}^j. \quad (2.63)$$

Produkce celkové energie musí být nulová – energie se zachovává, nevzniká ani nezaniká. Odtud plyne, že produkce hustoty vnitřní energie je v absolutní hodnotě rovna produkci hustoty celkové kinetické energie, neboli

$$\sigma(\rho u) = -\sigma(\varepsilon_{kin}). \quad (2.64)$$

Bilanci vnitřní energie tedy přepíšeme do tvaru

$$\frac{\partial(\rho u)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x^j} [\rho u v^j + j_q^j] = \sigma(\rho u) = -\sigma(\varepsilon_{kin}). \quad (2.65)$$

S využitím bilance hmotnosti 1.43 a hustoty produkce kinetické energie 2.60 dostáváme konečný tvar bilance vnitřní energie

$$\rho \dot{u} = -\frac{\partial j_q^i}{\partial x^i} + t^{ij} \frac{\partial v_j}{\partial x^i} + j_e^i \mathcal{E}_i + \rho \mathcal{E}_i \left(\frac{\dot{\mathcal{P}}^i}{\rho} \right) + \rho \mathcal{B}_i \left(\frac{\dot{\mathcal{M}}^i}{\rho} \right) + Q^{ext}. \quad (2.66)$$

Člen $Q^{ext} = -b_i^v v^i$ vyjadřuje množství tepla absorbovaného nebo emitovaného v důsledku interakce s jinými silovými poli, než je pole elektromagnetické (gravitační a neinerciální síly). Tato rovnice je alternativní vyjádření I. Zákona termodynamiky pro případ interakce těles s elektromagnetickým polem, jak je zřejmé ze vztahu 1.99.

2.3 Bilance entropie materiálového systému interagujícího s elektromagnetickým polem

Jako S označíme entropii celého systému o objemu \mathcal{V} a hustotě ρ . Podotkněme, že objem tělesa a jeho povrch, $\partial\mathcal{V}$, se při pohybu mění (deformují), jak je naznačeno na Obr. 1. Celková entropie systému je pak

$$S = \int_{\mathcal{V}} \rho s dv, \quad (2.67)$$

kde s značí měrnou entropii. Tok entropie povrchem $\partial\mathcal{V}$ je roven

$$J_D(S) = - \int_{\partial\mathcal{V}} \frac{j_q^i}{T} da_i + \int_{\mathcal{V}} \frac{Q^{ext}}{T} dv, \quad (2.68)$$

kde figuruje vektor toku tepla $\mathbf{j}_q = j_q^i$ a teplo absorbované či emitované v interakci s vnějšími silovými poli jsme označili Q^{ext} . Entropický tok 2.68 je tok konduktivní, a tím je zřejmá korespondence s obecným bilančním zákonem 1.5. Celková produkce entropie je rovna

$$P(S) = \int_{\mathcal{V}} \sigma(S) dv, \quad (2.69)$$

kde $\sigma(S)$ je hustota produkce entropie. Bilance entropie pro celé těleso (systém) je tedy

$$\dot{S} - J_D(S) = P(S) \geq 0 \quad (2.70)$$

a připomeňme, že tečkou značíme materiálovou derivaci. Lokální tvar bilance entropie 2.70 má tvar

$$\rho \dot{s} + \frac{\partial}{\partial x^i} \left(\frac{j_q^i}{T} \right) - \frac{Q^{ext}}{T} = \sigma(S) \geq 0. \quad (2.71)$$

Produkce entropie 2.70 a hustota produkce entropie 2.71 jsou vždy pozitivní. Tyto nerovnosti vyjadřují II. Zákon termodynamiky a souvisí tak se vztahy 1.42 a 1.139.

2.3.1 Hustota produkce entropie při interakci s elektromagnetickým polem

Hustotu produkce entropie vyjádříme pomocí I. Zákona termodynamiky – bilance vnitřní energie 2.66. Na levé straně nerovnosti 2.71 osamostatníme členy

$$\frac{1}{T} \frac{\partial j_q^i}{\partial x^i} - \frac{Q^{ext}}{T} \quad (2.72)$$

a dosadíme za ně odpovídající členy z bilance vnitřní energie 2.66. Po úpravě má hustota produkce entropie pro materiály nacházející se v elektrickém a magnetickém poli tvar

$$\sigma(S) = \rho \left(\dot{s} - \frac{\dot{u}}{T} \right) + q^i \frac{\partial}{\partial x^i} \left(\frac{1}{T} \right) + \frac{t^{ij} \partial v_j}{T \partial x^i} + j_e^i \frac{\mathcal{E}_i}{T} + \rho \frac{\mathcal{E}_i}{T} \overline{\left(\frac{\mathcal{P}^i}{\rho} \right)} + \rho \frac{\mathcal{B}_i}{T} \overline{\left(\frac{\mathcal{M}^i}{\rho} \right)} \geq 0. \quad (2.73)$$

Platnost II. Zákona termodynamiky je zajištěna jen v případě, že je produkce entropie kladná. Místo vnitřní energie, která je funkcí entropie, což není přímo měřitelná veličina, zavedeme⁸ měrnou volnou energii, f , která je definována jako

$$f = u - Ts. \quad (2.74)$$

Po provedení naznačených derivací platí

$$\dot{s} - \frac{\dot{u}}{T} = - \left(\dot{f} + s\dot{T} \right) \frac{1}{T}. \quad (2.75)$$

Pro naše účely budeme předpokládat, že volná energie je funkcí následujících vzájemně nezávislých parametrů

$$f = f \left(\rho_e, e_{ij}, d_{ij}, T, \frac{\partial T}{\partial x^i}, \frac{\mathcal{P}^i}{\rho}, \frac{\mathcal{M}^i}{\rho} \right), \quad (2.76)$$

kde e_{ij} je tenzor deformace a d_{ij} je tenzor rychlosti deformace. S ohledem na tuto funkční závislost a po provedení materiálové derivace ve výrazu 2.75, vztah pro hustotu produkce entropie 2.73 získá tvar

$$\begin{aligned} T\sigma(S) &= -\rho \left[s\dot{T} + \frac{\partial f}{\partial \rho_e} \dot{\rho}_e + \frac{\partial f}{\partial e_{ij}} d_{ij} + \frac{\partial f}{\partial d_{ij}} \dot{d}_{ij} + \frac{\partial f}{\partial T} \dot{T} + \right. \\ &+ \left. \frac{\partial f}{\partial (\partial T / \partial x^i)} \overline{\left(\frac{\partial T}{\partial x^i} \right)} + \frac{\partial f}{\partial (\mathcal{P}^i / \rho)} \overline{\left(\frac{\mathcal{P}^i}{\rho} \right)} + \frac{\partial f}{\partial (\mathcal{M}^i / \rho)} \overline{\left(\frac{\mathcal{M}^i}{\rho} \right)} \right] - \\ &- \frac{j_q^i}{T} \frac{\partial T}{\partial x^i} + t^{ij} d_{ij} + j_e^i \mathcal{E}_i + \rho \mathcal{E}_i \overline{\left(\frac{\mathcal{P}^i}{\rho} \right)} + \rho \mathcal{B}_i \overline{\left(\frac{\mathcal{M}^i}{\rho} \right)} \geq 0. \end{aligned} \quad (2.77)$$

⁸V předchozím textu byla stejným symbolem, f , označena libovolná diferencovatelná funkce.

Přeskupením členů pak dostáváme

$$\begin{aligned}
T\sigma(S) &= -\rho\left(s + \frac{\partial f}{\partial T}\right)\dot{T} + \left(t_{el}^{ij} - \rho\frac{\partial f}{\partial e_{ij}}\right)d_{ij} + \rho\left(\mathcal{E}_i - \frac{\partial f}{\partial(\mathcal{P}^i/\rho)}\right)\left(\frac{\dot{\mathcal{P}}^i}{\rho}\right) + \\
&+ \rho\left(\mathcal{B}_i - \frac{\partial f}{\partial(\mathcal{M}^i/\rho)}\right)\left(\frac{\dot{\mathcal{M}}^i}{\rho}\right) - \frac{j_q^i}{T}\frac{\partial T}{\partial x^i} + t_{dis}^{ij}d_{ij} + j_e^i\mathcal{E}_i - \\
&- \rho\left[\frac{\partial f}{\partial\rho_e}\dot{\rho}_e + \frac{\partial f}{\partial d_{ij}}\dot{d}_{ij} + \frac{\partial f}{\partial(\partial T/\partial x^i)}\left(\frac{\dot{\partial T}}{\partial x^i}\right)\right] \geq 0,
\end{aligned} \tag{2.78}$$

kde je tenzor napětí rozdělen na část elastickou a část disipativní (viskózní) $t^{ij} = t_{el}^{ij} + t_{dis}^{ij}$, podle obecného vztahu 1.130. Nerovnost 2.78 musí platit pro jakýkoliv termodynamický proces funkčně závislý na proměnných 2.76 a jejich časových derivacích. Platnost vztahu 2.78 je zachována, pokud jsou splněny následující podmínky

$$\frac{\partial f}{\partial T} = -s, \tag{2.79}$$

$$t_{el}^{ij} = \rho\frac{\partial f}{\partial e_{ij}}, \tag{2.80}$$

$$\mathcal{E}_i = \frac{\partial f}{\partial(\mathcal{P}^i/\rho)}, \tag{2.81}$$

$$\mathcal{B}_i = \frac{\partial f}{\partial(\mathcal{M}^i/\rho)}, \tag{2.82}$$

$$\frac{\partial f}{\partial\rho_e} = 0, \quad \frac{\partial f}{\partial d_{ij}} = 0, \quad \frac{\partial f}{\partial(\partial T/\partial x^i)} = 0 \tag{2.83}$$

a navíc musí platit nerovnost

$$T\sigma(S) = \frac{j_q^i}{T}\frac{\partial T}{\partial x^i} + t_{dis}^{ij}d_{ij} + j_e^i\mathcal{E}_i \geq 0. \tag{2.84}$$

Vztah 2.84 označujeme jako *disipativní nerovnost* a vztahy 2.79 až 2.83 jsou takzvané *konstitutivní vztahy* [22]. Vidíme, že jeden z důsledků II. Zákona termodynamiky vyjádřeného nerovností 2.73 je vedle disipativní nerovnosti 2.84 i skutečnost, že volná energie je nezávislou funkcí T , \mathbf{e} , \mathcal{P} a \mathcal{B} . Z výše uvedených podmínek plyne, že nezávisí na ρ_e , \mathbf{d} , ani na $\text{grad} T$. Volnou energii 2.74 můžeme s ohledem na konstitutivní vztahy 2.79 až 2.83 vyjádřit jako

$$-\dot{f} = T\dot{s} + s\dot{T} - \dot{u} = s\dot{T} - \frac{1}{\rho}t_{el}^{ij}d^{ij} - \mathcal{E}_i\left(\frac{\dot{\mathcal{P}}^i}{\rho}\right) - \mathcal{B}_i\left(\frac{\dot{\mathcal{M}}^i}{\rho}\right). \tag{2.85}$$

Tato koncepce je využita pro popis feromagnetik v Příloze C, konkrétně ve vztahu C.44. Důsledkem je definice entropie pro termo-visko-elastické materiály vykazující elektrickou polarizaci a magnetizaci

$$T\dot{s} = \dot{u} - \frac{1}{\rho} t_{el}^{ij} d^{ij} - \mathcal{E}_i \left(\frac{\dot{\mathcal{P}}^i}{\rho} \right) - \mathcal{B}_i \left(\frac{\dot{\mathcal{M}}^i}{\rho} \right). \quad (2.86)$$

Elastická část tenzoru napětí pro homogenní anizotropní termo-elastické pevné těleso závisí na řadě materiálových parametrů, jak bude zřejmé ze vztahu 2.93 níže. Pro tekutiny je elastická část tenzoru napětí izotropní tenzor $t_{el}^{ij} = -p\delta^{ij}$, kde p je statický tlak (někdy nazývaný hydrodynamický, popřípadě termodynamický). Odpovídající člen ve vztahu pro entropii 2.86 lze upravit do tvaru

$$-\frac{1}{\rho} t_{el}^{ij} d^{ij} = \frac{p}{\rho} \left(\frac{\partial v_l}{\partial x^l} \right) = p \left(\frac{\dot{\Gamma}}{\rho} \right) \quad (2.87)$$

a dostáváme klasickou Gibbsovu definici entropie pro tekutiny v elektromagnetickém poli

$$T\dot{s} = \dot{u} + p \left(\frac{\dot{\Gamma}}{\rho} \right) - \mathcal{E}_i \left(\frac{\dot{\mathcal{P}}^i}{\rho} \right) - \mathcal{B}_i \left(\frac{\dot{\mathcal{M}}^i}{\rho} \right). \quad (2.88)$$

Samotná entropie tedy závisí na vnitřní energii u , deformaci e_{ij} , polarizaci \mathcal{P}^i a magnetizaci \mathcal{M}_i v pohybujícím se materiálovém bodu. Z konstitutivních vztahů 2.79 až 2.83 je zřejmé, že entropie nezávisí na hustotě elektrického náboje ρ_e , rychlosti deformace d_{ij} a ani na teplotním gradientu $\partial T/\partial x^i$.

2.4 Piezoelektrické materiály, magnetostrikce

S ohledem na vztahy 2.79 až 2.83 je zřejmé, že volná energie závisí na T , \mathbf{e} , \mathcal{P} a \mathcal{M} . Navíc můžeme předpokládat, že i polarizace a magnetizace závisí na teplotě a deformaci, jak pozorujeme například u pyroelektrik, feroelektrik⁹ či feromagnetik [26]. Vyšetříme nyní takovou závislost pro volnou energii. Za těchto předpokladů má hustota produkce entropie 2.73 tvar

$$T\sigma(S) = T\rho \left(\dot{s} - \frac{\dot{u}}{T} \right) + Tj_q^i \frac{\partial}{\partial x^i} \left(\frac{1}{T} \right) + t^{ij} \frac{\partial v_j}{\partial x^i} + j_e^l \mathcal{E}_l \left(\frac{\dot{\mathcal{P}}^i}{\rho} \right) + \rho \mathcal{B}_i \left(\frac{\dot{\mathcal{M}}^i}{\rho} \right) \geq 0. \quad (2.89)$$

S využitím vztahů 2.74, 2.75 a po provedení materiálové derivace získáváme

⁹Feroelektrika, tedy materiály s hysterezní závislostí intenzity elektrického pole a polarizace (například Seignettova sůl), poprvé popsal ve své disertační práci americký vědec českého původu Joseph Valasek [24], [25].

$$\begin{aligned}
T\sigma(S) &= -\rho \left[s + \frac{\partial f}{\partial T} + \rho \mathcal{E}_i \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mathcal{P}^i}{\rho} \right) + \rho \mathcal{B}_i \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mathcal{M}^i}{\rho} \right) \right] \dot{T} + \\
&+ \left[t_{el}^{ij} - \rho \frac{\partial f}{\partial e_{ij}} + \rho \mathcal{E}_i \frac{\partial}{\partial e_{ij}} \left(\frac{\mathcal{P}^i}{\rho} \right) + \rho \mathcal{B}_i \frac{\partial}{\partial e_{ij}} \left(\frac{\mathcal{M}^i}{\rho} \right) \right] d_{ij} - \\
&- \frac{j_q^i}{T} \frac{\partial T}{\partial x^i} + t_{dis}^{ij} d_{ij} + j_e^i \mathcal{E}_i \geq 0.
\end{aligned} \tag{2.90}$$

Vztah 2.90 musí platit pro všechny hodnoty \dot{T} a $\dot{e}_{ij} = d_{ij}$. Nerovnost 2.89 platí za předpokladu, že entropie a elastická část tenzoru napětí splňují podmínky

$$-s = \frac{\partial f}{\partial T} + \rho \mathcal{E}_i \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mathcal{P}^i}{\rho} \right) + \rho \mathcal{B}_i \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mathcal{M}^i}{\rho} \right), \tag{2.91}$$

$$t_{el}^{ij} = \rho \frac{\partial f}{\partial e_{ij}} + \rho \mathcal{E}_i \frac{\partial}{\partial e_{ij}} \left(\frac{\mathcal{P}^i}{\rho} \right) + \rho \mathcal{B}_i \frac{\partial}{\partial e_{ij}} \left(\frac{\mathcal{M}^i}{\rho} \right). \tag{2.92}$$

Navíc platí i disipativní nerovnost 2.84. Průběh entropie je dán teplotní závislostí polarizace a magnetizace – s teplotou se tedy entropie mění, což může souviset se změnou vnitřní struktury (například ztráta permanentní magnetizace při dosažení Curieovy teploty, vztah C.42). Povšimněme si navíc souvislosti polarizace a tenzoru napětí. Jedná se o *piezoelektrické* vlastnosti materiálu, tedy vznik polarizace při aplikaci mechanického napětí. Podobně lze měnit magnetizaci materiálu. Významný je i opačný efekt, kdy vnější magnetické pole způsobuje deformaci materiálu – *magnetostrikce*. Tyto jevy, respektive jejich reverzní varianty, z popisu přirozeně vystupují a na jejich detailnější popis se nyní zaměříme.

Uvedeme příklad tvaru tenzoru napětí pro termoelastický materiál. Elastickou část tenzoru napětí můžeme popsat jako

$$t_{el}^{ij} = \beta^{ij}(T - T_0) + C^{ijkl} e_{kl}, \tag{2.93}$$

kde C^{ijkl} představuje tenzor čtvrtého řádu, jehož složky jsou elastické konstanty. Symbol β^{ij} značí tenzor druhého řádu popisující teplotní roztažnost a platí $\beta^{ij} = \alpha_{kl} C^{ijkl}$, kde α_{kl} jsou koeficienty teplotní roztažnosti. Pro homogenní, izotropní, termo-elastický materiál pak platí $\beta = 3K\alpha$ a elastická část tenzoru napětí je rovna

$$t_{el}^{ij} = -\beta(T - T_0)\delta^{ij} + Ke_1\delta^{ij} + 2\hat{\mu} \overset{(o)}{e}^{ij}, \tag{2.94}$$

kde K je modul objemové pružnosti, $\hat{\mu}$ je modul pružnosti ve smyku a α je koeficient lineární teplotní roztažnosti. Symbolem $\overset{(o)}{e}^{ij}$ značíme deviatorickou část Eulerova tenzoru deformace, která popisuje deformaci bez změny objemu, například torzi [18]. Podle konstitutivních vztahů 2.81 a 2.82 závisí polarizace i magnetizace na lokální intenzitě elektrického

a magnetického pole a na deformaci. Předpokládáme lineární závislost na tenzorech γ^{lik} a λ^{lik} , které budou charakterizovat piezoelektrický a magnetostrikční jev. Teplotně závislé musí být i materiálové parametry – elektrická a magnetická susceptibilita χ_e^{lm} a χ_m^{lm} (definované vztahy 2.25 a 2.26). Pro piezoelektrický jev bude tedy platit

$$\mathcal{P}^l = \epsilon_0 \chi_e^{lm} \mathcal{E}_m + \gamma^{lik} e_{ik} \quad (2.95)$$

a pro magnetostrikční jev zapíšeme

$$\mathcal{M}^l = \epsilon_0 \chi_m^{lk} \mathcal{H}_k + \lambda^{lik} e_{ik}. \quad (2.96)$$

Po porovnání s konstitutivním vztahem 2.92 můžeme psát

$$\rho \mathcal{E}_l \frac{\partial}{\partial e_{ij}} \left(\frac{\mathcal{P}^l}{\rho} \right) = \gamma^{lij} \mathcal{E}_l \quad (2.97)$$

a

$$\rho \mathcal{B}_l \frac{\partial}{\partial e_{ij}} \left(\frac{\mathcal{M}^l}{\rho} \right) = \lambda^{lij} \mathcal{B}_l. \quad (2.98)$$

Elastická část tenzoru napětí 2.92 obsahuje vedle obvyklé deformace vyvolané vnější povrchovou silou 2.94 i část deformace způsobenou elektrickým (vztah 2.97) a magnetickým (vztah 2.98) polem. Můžeme tak zapsat finální rovnice. Pro piezoelektrický jev platí

$$t_{el}^{ij} = \beta^{ij} (T - T_0) + C^{ijkl} e_{kl} + \gamma^{mij} \mathcal{E}_m \quad (2.99)$$

a pro magnetostrikci

$$t_{el}^{ij} = \beta^{ij} (T - T_0) + C^{ijkl} e_{kl} + \lambda^{lij} \mathcal{B}_l. \quad (2.100)$$

2.4.1 Relaxační procesy v polarizovatelných a magnetizovatelných materiálech

Definici entropie 2.86 můžeme také využít k popisu relaxačních procesů, které jsou důsledkem odchylky od rovnovážného stavu [11]. Je-li vnější elektrické pole označeno jako \mathcal{E}_{eq} a vnější magnetické pole jako \mathcal{B}_{eq} , pak časová změna entropie bude

$$T \dot{s} = \dot{u} - \frac{\mathbf{t}_{el}}{\rho} \dot{\mathbf{e}} - \mathcal{E}_{eq} \left(\frac{\dot{\mathcal{P}}}{\rho} \right) - \mathcal{B}_{eq} \left(\frac{\dot{\mathcal{M}}}{\rho} \right). \quad (2.101)$$

Připomeňme, že Eulerův tenzor deformace, \mathbf{e} , fyzikálně odpovídá změně tvaru elementárního objemu způsobené mechanickým působením (Obr. 1). Tenzor napětí je opět rozdělen na disipativní a elastickou složku, uvažována je ovšem jen složka elastická. Rovnovážným hodnotám elektrické a magnetické indukce, \mathcal{E}_{eq} respektive \mathcal{B}_{eq} odpovídají rovnovážné

hodnoty magnetizace a polarizace. Využijeme-li obecnou definici entropie 2.86 a definici materiálové derivace entropie 2.101, platí

$$\rho T \dot{s} = -\frac{\partial j_q^i}{\partial x^i} + t_{dis}^{ij} d^{ij} + j_e^i \mathcal{E}_i + \rho(\mathcal{E}_i - \mathcal{E}_{eq,i}) \left(\frac{\dot{\mathcal{P}}^i}{\rho} \right) + \rho(\mathcal{B}_i - \mathcal{B}_{eq,i}) \left(\frac{\dot{\mathcal{M}}^i}{\rho} \right) - b_i^v v^i. \quad (2.102)$$

Pro malé deformace platí, že tenzor rychlosti deformace je roven materiálové derivaci tenzoru deformace, tedy $\dot{\mathbf{e}} = \mathbf{d}$, respektive $\dot{e}^{ij} = d^{ij}$, člen $t_{dis}^{ij} d^{ij}$ pak vyjadřuje teplo dodávané vazkým třením při deformaci materiálu. Získáváme tak odlišný tvar pro hustotu produkce entropie

$$\begin{aligned} \sigma_G(S) &= \rho \dot{s} + \frac{\partial}{\partial x^i} \left(\frac{j_q^i}{T} \right) - \frac{Q^{ext}}{T} = \\ &= \frac{j_q^i}{T^2} \frac{\partial T}{\partial x^i} + \frac{t_{dis}^{ij}}{T} d^{ij} + j_e^i \frac{\mathcal{E}_i}{T} + \rho \frac{\mathcal{E}_i - \mathcal{E}_{eq,i}}{T} \left(\frac{\dot{\mathcal{P}}^i}{\rho} \right) + \rho \frac{\mathcal{B}_i - \mathcal{B}_{eq,i}}{T} \left(\frac{\dot{\mathcal{M}}^i}{\rho} \right) \geq 0. \end{aligned} \quad (2.103)$$

Připomeňme, že ve vztahu 2.103 představuje symbol $Q^{ext} = -b_i^v v^i$ okolní teplo absorbované či emitované materiálem. Protože vztah 2.103 popisuje produkci entropie způsobenou odchylkou od rovnovážného stavu, lze využít k popisu relaxace – tedy procesů, které nastávají po začátku či konci působení libovolné interakce. Pro systém, který se nachází v klidu (materiálové body v systému se nepohybují, $\mathbf{v} = 0$), můžeme relaxační procesy vyjádřit lineárními vztahy

$$\frac{d\mathbf{P}}{dt} = -\frac{L_e(\mathbf{E}_{eq} - \mathbf{E})}{T} \geq 0, \quad (2.104)$$

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = -\frac{L_m(\mathbf{B}_{eq} - \mathbf{B})}{T} \geq 0, \quad (2.105)$$

kde neznámé parametry L_e a L_m je potřeba určit měřením. V lokálně rovnovážném systému musí navíc platit

$$\mathbf{E}_{eq} = \frac{\mathbf{P}}{\chi_e \epsilon_0}, \quad (2.106)$$

$$\mathbf{B}_{eq} = \frac{\mu \mathbf{M}}{\chi_m}, \quad (2.107)$$

kde $\mu = \mu_0 \mu_r$, jak je zřejmé z definičních vztahů 2.26 a C.2. S využitím těchto vztahů dostáváme následující lineární diferenciální rovnice

$$\frac{d\mathbf{P}}{dt} = -\frac{L_e}{\chi_e \epsilon_0 T} (\mathbf{P} - \chi_e \epsilon_0 \mathbf{E}) \geq 0, \quad (2.108)$$

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = -\frac{L_m \mu}{\chi_m T} (\mathbf{M} - \chi_m \mathbf{H}) \geq 0. \quad (2.109)$$

Řešením těchto rovnic za počátečních podmínek $\mathbf{P} = 0$, $\mathbf{M} = 0$ v čase $t = 0$ můžeme stanovit velikost odpovídajících relaxačních časů. Po sepnutí elektromagnetického pole se hodnota polarizace a magnetizace mění s časem podle následujících vztahů

$$\mathbf{P} = \chi_e \epsilon_0 \mathbf{E} \left[1 - \exp \left(- \frac{t}{\tau_e} \right) \right], \quad (2.110)$$

$$\mathbf{M} = \chi_m \mathbf{H} \left[1 - \exp \left(- \frac{t}{\tau_m} \right) \right], \quad (2.111)$$

kde pro relaxační časy platí

$$\tau_e = \frac{\chi_e \epsilon_0 T}{L_e}, \quad (2.112)$$

$$\tau_m = \frac{\chi_m T}{\mu L_m}. \quad (2.113)$$

V nekonečně vzdáleném časovém okamžiku pak hodnoty polarizace a magnetizace dosáhnou rovnovážných hodnot. Konkrétní hodnoty susceptibilit je možné stanovit i na základě mikroskopických modelů, jak je uvedeno v Příloze B a C, konkrétně v relacích B.78 a C.2.

3. Struktura hmoty – kvantově-mechanický popis

Chování objektů mikrosvěta (molekul, atomů a elementárních částic) vychází z jejich fyzikální povahy. Zásadní rozdíl oproti makroskopickým objektům byl pozorován při průchodu elektronů velmi malým otvorem, kdy byl na stínítku pozorován podobný difrakční obraz jako při průchodu světla. Jedná se o slavný dvojštěrbinový experiment, který vedl k představě o vlnově–částicové povaze mikroskopických objektů (vlnově–korpuskulární dualismus). I když ve Wilsonově mlžné komoře pozorujeme trajektorii elektronu, nedokážeme současně určit jeho polohu a hybnost s libovolnou přesností. Nabízí se analogie s optikou. Jestliže klasická mechanika stojí na pojmu trajektorie, tak geometrická optika stojí na pojmu dráha paprsku. Trajektorie a hybnost materiálového bodu (atomu či elementární částice) mají ve vlnové optice analogii v šíření vlny s určitým vlnovým vektorem. Vlnový vektor je definován normálou k vlnoploše (směr šíření) a vlnovou délkou. Nahrazuje tudíž trajektorii a hybnost. Energie částice je reprezentována vlnou délkou – obecně frekvencí vlny.

Na druhé straně, ve vlnové optice je základním fyzikálním jevem šíření postupné vlny $\exp(-i\omega t + i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$ s vlnovou délkou λ a fázovou rychlostí $c = \omega/k$ ve směru \mathbf{r} . Vlna má úhlovou frekvenci $\omega = 2\pi f$ a šíří se ve směru vlnového vektoru $\mathbf{k} = \frac{2\pi\mathbf{n}}{\lambda}$, který určuje směr postupující vlnoplochy (\mathbf{n} je jednotkový vektor kolmý k vlnoploše). Délka vlny je určena velikostí vlnového vektoru $|\mathbf{k}| = k = 2\pi/\lambda$ a rychlost vlnoplochy je $c = f\lambda$. Tato vlna vytváří při průchodu otvorem, jehož velikost je srovnatelná s její vlnovou délkou, difrakční obraz. Analogie difrakce elektronů a světla na otvorech určitých velikostí vedla k vlnové interpretaci pohybu mikročástic [27].

Při pozorování nějakého objektu světelnou vlnou potřebujeme, aby se vlna na objektu odrazila či rozptýlila. Pozorovatelná změna nastane, pokud se výrazně změní amplituda vlny. K tomu dojde, pokud se v nějakém pevném okamžiku $t = 0$ fáze vlny změní o více než 2π , tedy například pro směr x by pak platilo

$$\Delta k \Delta x \geq 2\pi. \quad (3.1)$$

Stejná situace nastane, jestliže v nějakém pevném bodě $x = 0$ pozorujeme časovou změnu objektu. Pozorovatelná změna vyžaduje splnění podmínky

$$\Delta \omega \Delta t \geq 2\pi. \quad (3.2)$$

3.1 Klasická mechanika soustavy hmotných bodů

Analogie mezi pohybem hmotných bodů a světlem dostává hluboký fyzikální smysl, jestliže použijeme Hamiltonovy formulace mechaniky hmotných bodů, která vychází z *účinkové funkce* S . Princip nejmenší akce je obecným principem pohybu mechanických systémů (hmotných bodů) a je formulován pomocí Lagrangeovy funkce, jejíž explicitní znalost má zásadní význam [28]. Nejdůležitějším členem této funkce je kinetická energie v inerciálním systému, který je nejčastěji popisován kartézskými souřadnicemi. Jen tak lze dobře splnit Galileův princip relativity, který zajišťuje, že neexistují žádné zdánlivé síly. Pro jeden hmotný bod o hmotnosti m ve vnějším energetickém poli $V(x^i, t)$ má účinková funkce tvar [28], [29]

$$S(x^i(t), t, x^i(t_1), t_1) = \int_{t_1}^t L(x^i(t), \dot{x}^i(t), t) dt, \quad (3.3)$$

kde $x^i(t)$, $\dot{x}^i(t)$ ($i = 1, 2, 3$) jsou kartézské souřadnice polohy (trajektorie) a složky rychlosti tohoto hmotného bodu. Lagrangeova funkce L je pak definována jako rozdíl kinetické, $m\frac{(\dot{x}^i)^2}{2}$, a potenciální energie, $V(x^i, t)$. V kartézských souřadnicích má tvar

$$L(x^i(t), \dot{x}^i(t), t) = \frac{m(\dot{x}^i)^2}{2} - V(x^i, t). \quad (3.4)$$

Trajektorie $x^i(t)$ hmotného bodu je určena extrémem (minimem) funkcionálu 3.3, tedy podmínkou $\delta S = 0$. Podmínku extrému stanovíme pomocí variace funkcionálu 3.3 jako

$$\delta S = \frac{\partial S}{\partial x^i} \delta x^i(t) + \frac{\partial S}{\partial x^i} \delta x^i(t_1) = \frac{\partial L}{\partial \dot{x}^i} \delta x^i \Big|_{t_1}^t - \int_{t_1}^t \left[\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{x}^i} \right) - \frac{\partial L}{\partial x^i} \right] \delta x^i dt = 0. \quad (3.5)$$

Jsou-li t_1 a t nějaké pevné časy, pak platí $\delta x^i(t_1)$, $\delta x^i(t) = 0$ a extrém tak nastává za podmínky

$$\frac{d}{dt} p_i = \dot{p}_i = \frac{\partial L}{\partial x^i}, \quad p_i = \frac{\partial L}{\partial \dot{x}^i} \quad i = 1, 2, 3, \quad (3.6)$$

což jsou Lagrangeovy rovnice a s ohledem na tvar funkce 3.4 jsou ekvivalentní Newtonově pohybové rovnici $m\ddot{x}_i = -\frac{\partial V}{\partial x^i}$.

Předpokládáme, že integrál v podmínce 3.5 je nulový pro každý (i proměnný) čas t , což znamená, že $\delta x^i(t) \neq 0$. Z podmínky extrému 3.5 dále plyne dodatečný vztah pro hybnost p_i , který je roven gradientu účinkové funkce, tedy

$$p_i = \frac{\partial L}{\partial \dot{x}^i} = \frac{\partial S}{\partial x^i}. \quad (3.7)$$

Časová derivace funkce 3.3 je pak rovna

$$\frac{dS}{dt} = \frac{\partial S}{\partial t} + \frac{\partial S}{\partial x^i} \dot{x}^i = \frac{\partial S}{\partial t} + p_i \dot{x}^i = L(x^i, \dot{x}^i, t). \quad (3.8)$$

Místo funkce $L(x^i, \dot{x}^i, t)$ je výhodné zavést pomocí Legendrovy transformace funkci

$$H(x^i, p_i, t) = p_i \dot{x}^i - L(x^i, \dot{x}^i, t), \quad (3.9)$$

která, jak se snadno přesvědčíme dosazením do 3.4, má význam *celkové energie* (součet kinetické a potenciální energie) částice a je funkcí pouze proměnných $x^i(t)$, $p_i(t)$ a t . Tuto funkci nazýváme *hamiltoniánem* systému. Diferenciál této funkce je s ohledem na vztahy 3.6 a 3.7 roven

$$dH = \frac{\partial H}{\partial p_i} dp^i + \frac{\partial H}{\partial x^i} dx^i + \frac{\partial H}{\partial t} dt = \dot{x}^i dp^i - \dot{p}_i dx^i - \frac{\partial L}{\partial t} dt. \quad (3.10)$$

Porovnáním členů v této rovnici dostáváme Hamiltonovy kanonické rovnice

$$\dot{x}^i = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial x^i}, \quad \frac{\partial H}{\partial t} = -\frac{\partial L}{\partial t}. \quad (3.11)$$

Dosazením hamiltoniánu 3.9 do vztahu 3.8 dostáváme Hamiltonovu – Jacobiho rovnici

$$\frac{\partial S(x^i, t)}{\partial t} + H\left(x^i, \frac{\partial S}{\partial x^i}, t\right) = 0, \quad (3.12)$$

která je stejně jako rovnice 3.11 obecným vyjádřením zákona pohybu mechanických nekonzervativních systémů (hamiltonián 3.9 závisí explicitně na čase). Rovnice 3.12 je skalární, a je tudíž invariantní vůči transformaci souřadnic. Splňuje tak důležitý princip objektivnosti [12]. To znamená, že tvar rovnic 3.11 je stejný i pro křivočaré souřadnice $x^i \equiv q^i$ a zobecněné hybnosti p^i . Tento fakt je označován jako *kanonická invariance*.

Velmi užitečným modelem mechanických soustav je harmonický oscilátor, který vykonává periodický pohyb podobně jako hodiny. Skládá se z pružiny s elastickou konstantou E spojenou s hmotou m . Jestliže se omezíme na malé výchylky ve směru x a zanedbáme všechny tlumící procesy, pak je prodloužení pružiny ve směru x úměrné působící vnější povrchové síle $-T_x = E_x x$ (pružina je na jednom konci pevně uchycena, proto síla působí v záporném směru souřadnice x). Ze zákona bilance hybnosti 1.74 a bilance mechanické energie 1.90 potom plyne

$$m\ddot{x} - T_x = 0, \quad \frac{d}{dt} \left[m \left(\frac{\dot{x}^2}{2} \right) + E_x \left(\frac{x^2}{2} \right) \right] = 0. \quad (3.13)$$

Hamiltonián – celková energie – harmonického oscilátoru kmitajícího s frekvencí ω je

$$H = \frac{1}{2m} [p^2 + (m\omega x)^2] = \text{konstanta}, \quad \text{pro } p = m\dot{x}, \quad \omega = \sqrt{\frac{E_x}{m}}. \quad (3.14)$$

Snadno se přesvědčíme, že Hamiltonovy rovnice 3.11 jsou zákonem bilance hybnosti 3.13. Hamiltonián částice v silovém potenciálním poli $V(\mathbf{x})$ je roven

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{x}) \quad (3.15)$$

a pro soustavu (systém) N hmotných bodů má hamiltonián 3.9 tvar

$$H = \sum_{k=1}^N m_k \frac{(\dot{x}_k)^2}{2} + \frac{1}{2} \sum_{k,n=1}^N V_{kn}(|x_k - x_n|, t), \quad (3.16)$$

kde první člen vyjadřuje kinetickou energii všech částic a $V_{kn}(|x_k - x_n|, t)$ je pak energie vzájemné interakce hmotných bodů (včetně vlivu vnějšího prostředí). Hamiltonovy rovnice 3.11 tohoto systému pak mají tvar

$$\dot{x}_k = \frac{\partial H}{\partial p_k}, \quad \dot{p}_k = -\frac{\partial H}{\partial x_k}, \quad \frac{\partial H}{\partial t} \neq 0 \quad \text{pro } k = 1, 2, \dots, N. \quad (3.17)$$

Říkáme, že systém skládající se z N vzájemně interagujících hmotných bodů (molekul, atomů) je konzervativní, jestliže jeho hamiltonián nezávisí explicitně na čase, tedy platí $\frac{\partial H}{\partial t} = 0$. Invariance rovnic 3.17 vůči transformaci $t \rightarrow -t$ je pro konzervativní systém zřejmá ($x_k(t) = x_k(-t)$, $p_k(t) = -p_k(-t)$).

V předcházejících kapitolách, které se věnovaly fenomenologickému popisu reálných systémů, jsme zjistili, že pohybové rovnice materiálových bodů tuto invarianci vůči záměně směru času nerespекtují. Hlavním principem vývoje systému byl II. Zákon termodynamiky 1.128 diktovaný pozitivní produkcí entropie. Tento rozpor mezi obecně vratnými procesy na mikroskopické úrovni a nevratností procesů na makroskopické úrovni je možné vysvětlit poslušností nestabilit při nekonečně složité interakci mnoha částic. Korelace mezi velmi vzdálenými částicemi mohou být porušeny i velmi malými fluktuacemi polohy a hybnosti, takže rekonstrukce jejich zpětného vývoje není možná [30]. Tuto myšlenku podporuje i experimentálně pozorovaná neurčitost při pohybu mikročástic, interpretovaná vlnovým charakterem jejich pohybu.

3.1.1 Vlnově-částicový dualismus

Chování mikročástic odporuje zásadním způsobem jak popisu fenomenologickému, kde výchozím pojmem je materiálový bod, tak i popisu soustavy hmotných bodů ve formulaci klasické (obecné i relativistické) mechaniky. Tyto rozdíly lze shrnout do dvou základních tezí.

- 1) Pojem trajektorie mikročástice tak, jak ho známe při popisu materiálových bodů 1.10 a jak je definován při popisu hmotných bodů 3.17, ztrácí význam, platí *relace neurčitosti*.
- 2) Mikročástice stejného druhu jsou nerozlišitelné, tedy v souboru částic stejného druhu (příkladem atomů vodíku, elektronů, protonů apod.) ztrácí smysl jejich individuální popis.

Zřetelná podobnost mezi vlastnostmi šíření vln a chování mikročástic vedla k vlnově-částicovému dualismu, který je vyjádřen následujícími vztahy

$$\mathbf{k} = \frac{\mathbf{p}}{\hbar}, \quad \omega = \frac{E}{\hbar}, \quad \hbar = 1,05457 \cdot 10^{-34} [\text{J s}], \quad (3.18)$$

kde \mathbf{k} je vlnový vektor, \mathbf{p} je hybnost částice, ω je úhlová frekvence vlny a $E \equiv H$ je celková energie částice (hamiltonián 3.9). Konstantou úměrnosti mezi vlnovým a částicovým charakterem je redukováná Planckova konstanta \hbar . Rovinná vlna reprezentující pohyb mikročástice je v této analogii popsána jako

$$\psi = \exp(-i\omega t + i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) = \exp\left(-i\frac{E}{\hbar}t + i\frac{\mathbf{p}}{\hbar} \cdot \mathbf{r}\right), \quad (3.19)$$

kde \mathbf{r} je polohový vektor a symbolem ψ budeme značit *vlnovou funkci*. Vztah 3.19 můžeme ještě upravit pro případ volné částice ($\mathbf{p} = \text{konstanta}$) integrací časové derivace účinkové funkce 3.8 za použití Hamiltonovy-Jacobiho rovnice 3.12. Píšeme tedy

$$\psi = \exp\left(i\frac{S}{\hbar}\right), \quad \text{kde } S = -Et + \mathbf{p} \cdot \mathbf{r}. \quad (3.20)$$

Z tohoto vztahu plyne, že fáze rovinné vlny je určena účinkovou funkcí 3.3. S ohledem na vztahy 3.7 a 3.12 můžeme zapsat

$$\mathbf{p} = \frac{\partial S}{\partial \mathbf{r}} \equiv \text{grad } S, \quad E = -\frac{\partial S}{\partial t} \quad (3.21)$$

a odpovídající derivace pro samotnou vlnu pak mají tvar

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{iE}{\hbar}\psi, \quad \text{grad}\psi = \frac{i\mathbf{p}}{\hbar}\psi, \quad \frac{\partial^2 \psi}{\partial (x^k)^2} \equiv \text{div grad}\psi \equiv \Delta\psi = -\frac{(p_k)^2}{\hbar^2}\psi. \quad (3.22)$$

Takže rovnice 3.19 pro vlnu charakterizující (popisující) pohyb částice je dána hamiltoniánem 3.15 a platí

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta\psi + V(\mathbf{x})\psi. \quad (3.23)$$

Tuto rovnici poprvé formuloval Schrödinger během Vánoc v roce 1925. Fyzikálně je funkce $\psi(\mathbf{x}, t)$ interpretována jako vlna pravděpodobnosti s podmínkami

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_V |\psi|^2 dv = 0, \quad \int_V |\psi|^2 dv = 1, \quad \text{kde } |\psi|^2 = \psi\psi^*. \quad (3.24)$$

Funkce ψ^* je komplexně sdružená k funkci ψ a ve vztahu 3.20 je tedy imaginární jednotka i nahrazena $-i$. Jde o parciálně diferenciální rovnici, která musí být ještě doplněna počátečními a okrajovými podmínkami určujícími její hodnoty na hranicích řešené oblasti. Je-li řešenou oblastí pevný objemu V , je normována v tomto objemu k jedné. Tudíž kvadrát velikosti funkce ψ je roven hustotě pravděpodobnosti výskytu částice v místě (\mathbf{x}, t) a v objemu V částice jistě existuje.

Dosazením vztahů 3.18 do podmínek přesnosti pozorování 3.1 a 3.2 dostáváme odpověď na první tezi, a sice

$$\Delta\mathbf{p}\Delta\mathbf{x} \geq 2\pi\hbar, \quad \Delta E\Delta t \geq 2\pi\hbar, \quad (3.25)$$

což jsou relace neurčitosti a je zřejmé, že není možné změřit zcela přesně současně polohu a hybnost částice. Právě tak není možné určit v jediném okamžiku její přesnou energii.

3.2 Kvantový harmonický oscilátor

Na mikroskopické úrovni lze vlastnosti systémů mnoha částic, jako jsou fotony, fonony, ale i vibrační spektra dvouatomových molekul vodíku či kyslíku, modelovat pomocí harmonického oscilátoru 3.14 popsaného metodami kvantové mechaniky. Zavedení *kreačních a anihilačních operátorů* poskytuje efektivní metodu k popisu změn energetických stavů elektronů v potenciálních polích ostatních nábojů. V řadě oblastí chemie a fyziky je tato metoda známa pod nepříliš vhodným termínem *druhé kvantování*.

K popisu kvantového harmonického oscilátoru využijeme metodu zpracovanou Paulem Diracem [9], [31]. Využijeme „žebříčkové“ operátory¹, což je velmi elegantní metoda odvození důležitých vztahů. Vyjdeme ze Schrödingerovy rovnice 3.23 pro stacionární případ. Z důvodu lepšího formálního zpracování zavedeme pro operaci derivování 3.22 a násobení operátory – operátor hybnosti a operátor polohy [29]

$$\mathbf{p} \Rightarrow \frac{\partial \psi}{\partial \mathbf{r}} \equiv \frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \psi, \quad \mathbf{x} \Rightarrow \mathbf{r} \psi \equiv \mathbf{r} \psi. \quad (3.26)$$

Operátor polohy je tedy prosté násobení. Dosazením do hamiltoniánu harmonického operátoru klasické mechaniky 3.14 dostáváme Schrödingerovu rovnici pro harmonický oscilátor v kvantové mechanice

$$\frac{1}{2m} (\mathbf{p}^2 + (m\omega \mathbf{r})^2) \psi = \mathfrak{H} \psi = E \psi. \quad (3.27)$$

Vztah na levé straně označíme jako operátor energie (hamiltonián)

$$\mathfrak{H} = \frac{1}{2m} (\mathbf{p}^2 + (m\omega \mathbf{r})^2), \quad (3.28)$$

který lze rozložit na součin dvou operátorů²

$$o_- = \frac{1}{\sqrt{2\hbar m \omega}} (i\mathbf{p} + m\omega \mathbf{r}), \quad (3.30)$$

$$o_+ = \frac{1}{\sqrt{2\hbar m \omega}} (-i\mathbf{p} + m\omega \mathbf{r}). \quad (3.31)$$

¹Z anglického *ladder operator* [9].

²Analogicky vztahu pro součet čtverců

$$r^2 + s^2 = (ir + s)(-ir + s). \quad (3.29)$$

Součin těchto operátorů o_- a o_+ dává zpětně vztah

$$o_- o_+ = \frac{1}{\sqrt{2\hbar m\omega}} (i\mathbf{p} + m\omega\mathbf{r}) (-i\mathbf{p} + m\omega\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{2\hbar m\omega}} (\mathbf{p}^2 + [m\omega\mathbf{r}]^2 - im\omega[\mathbf{r}\mathbf{p} - \mathbf{p}\mathbf{r}]), \quad (3.32)$$

který však není původním operátorem energie 3.28. Operátory 3.28 a 3.32 se liší v posledním členu $[\mathbf{r}\mathbf{p} - \mathbf{p}\mathbf{r}]$. Díky své struktuře (změna pořadí) se tento výraz nazývá *komutátor operátoru hybnosti a polohy*. Komutátor je obecně operátor, který vyjadřuje vliv pořadí operací aplikovaných na nějakou libovolnou funkci $f(x)$. Pro náš konkrétní případ operátorů 3.26 zjistíme účinek komutátoru výpočtem

$$\begin{aligned} [\mathbf{r}, \mathbf{p}]f(x) &\equiv [\mathbf{r}\mathbf{p} - \mathbf{p}\mathbf{r}]f(x) & (3.33) \\ [\mathbf{r}, \mathbf{p}]f(x) &= \left[\mathbf{r} \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} (f) - \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} (\mathbf{r}f) \right] = \\ &= \frac{\hbar}{i} \left(\mathbf{r} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} - \mathbf{r} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} - f \right) = i\hbar f(x). \end{aligned}$$

Vliv pořadí aplikace operátorů na funkci $f(x)$ (tedy účinek komutátoru) je tak roven

$$[\mathbf{r}, \mathbf{p}] = i\hbar. \quad (3.34)$$

Porovnáním s relacemi neurčitosti 3.25 (nahradíme-li v nich odpovídající veličiny operátory) dostáváme obdobné výsledky. Platí obecný závěr, že veličiny, jejichž operátory spolu nekomutují, není možno současně přesně změřit. Jinými slovy – platí mezi nimi relace neurčitosti.

S využitím vlastností komutátoru 3.34 získá součin 3.32 tvar

$$o_- o_+ = \frac{1}{\hbar\omega} \mathfrak{H} + \frac{1}{2} \quad (3.35)$$

a osamostatněním hamiltoniánu získáváme jeho vyjádření pomocí operátorů 3.30 a 3.31

$$\mathfrak{H} = \hbar\omega \left(o_- o_+ - \frac{1}{2} \right). \quad (3.36)$$

Provedeme-li stejný proces se součinem 3.32 ale s opačným pořadím operátorů, dostáváme

$$o_+ o_- = \frac{1}{\hbar\omega} \mathfrak{H} - \frac{1}{2} \quad (3.37)$$

a můžeme určit hodnotu jejich komutátoru jako

$$[o_-, o_+] = o_- o_+ - o_+ o_- = 1. \quad (3.38)$$

Schrödingerovu rovnici časově nezávislého harmonického oscilátoru 3.27 můžeme zapsat pomocí libovolné kombinace operátorů 3.35 nebo 3.37

$$\begin{aligned}\hbar\omega\left(o_+o_- + \frac{1}{2}\right)\psi &= E\psi, \\ \hbar\omega\left(o_-o_+ - \frac{1}{2}\right)\psi &= E\psi\end{aligned}\tag{3.39}$$

a řešit ji formálně jako rovnici pro operátory. Podotkněme, že pro všechny uvedené operátory platí asociativní zákon. Schrödingerova rovnice pro operátor o_+ má tudíž řešení

$$\begin{aligned}\mathfrak{H}(o_+\psi) &= \hbar\omega\left(o_+o_- + \frac{1}{2}\right)(o_+\psi) = \hbar\omega\left(o_+o_-o_+ + \frac{1}{2}o_+\right)\psi = \\ &= \hbar\omega o_+\left(o_-o_+ + \frac{1}{2}\right)\psi = o_+\left[\hbar\omega\left(o_+o_- + 1 + \frac{1}{2}\right)\psi\right] = \\ &= o_+(\mathfrak{H} + \hbar\omega)\psi = o_+(E + \hbar\omega)\psi = (E + \hbar\omega)(o_+\psi).\end{aligned}\tag{3.40}$$

Vlastní hodnotou operátoru o_+ je

$$E + \hbar\omega.\tag{3.41}$$

Stejným postupem nalezneme řešení pro operátor o_-

$$\begin{aligned}\mathfrak{H}(o_-\psi) &= \hbar\omega\left(o_-o_+ - \frac{1}{2}\right)(o_-\psi) = \hbar\omega o_-\left(o_+o_- - \frac{1}{2}\right)\psi = \\ &= o_-\left[\hbar\omega\left(o_-o_+ - 1 - \frac{1}{2}\right)\psi\right] = o_-(\mathfrak{H} - \hbar\omega)\psi = \\ &= o_-(E - \hbar\omega)\psi = (E - \hbar\omega)(o_-\psi).\end{aligned}\tag{3.42}$$

Vlastní hodnota operátoru o_- je pak

$$E - \hbar\omega.\tag{3.43}$$

Řešení 3.41 a 3.43 ukazují, že operátory umožňují změnu energie v definovaném směru. Operátorem o_+ můžeme energii zvyšovat (řešení 3.41), z tohoto fyzikálního důvodu nazýváme tento operátor *kreačním*, nebo snižovat (řešení 3.43), pak operátor o_- nazýváme *anihilačním*. Energií měníme po přesně daných krocích, a proto jsou tyto operátory označovány jako žebříčkové – mění energii podobně jako při šplhání po žebříku vzhůru a obráceně. Sestupování po žebříku ovšem musí mít svůj limit, protože existuje nenulová energie základního stavu, pod kterou by řešení nemělo smysl. Předpokládejme, že existuje nějaké nejnižší limitní řešení

$$o_-\psi_0 = 0,\tag{3.44}$$

a na příkladu jednorozměrného harmonického oscilátoru (kmitá pouze ve směru souřadnice x) stanovíme jeho hodnotu. Po dosazení vztahů 3.26 a 3.30 do podmínky 3.44 platí pro nejnižší hodnotu energie rovnice

$$\frac{1}{\sqrt{2\hbar m\omega}} \left(\hbar \frac{d}{dx} + m\omega x \right) \psi_0 = 0. \quad (3.45)$$

Řešením rovnice nalezneme průběh funkce $\psi_0(x)$. Vztah 3.45 přepíšeme do tvaru

$$\frac{d\psi_0}{dx} = -\frac{m\omega}{\hbar} x \psi_0. \quad (3.46)$$

Tato lineární diferenciální rovnice má v nekonečné oblasti $x \in (-\infty, +\infty)$ řešení tvaru

$$\int \frac{d\psi_0}{\psi_0} = -\frac{m\omega}{\hbar} \int x dx. \quad (3.47)$$

Integrací získáváme

$$\ln \psi_0 = -\frac{m\omega}{2\hbar} x^2 + B, \quad (3.48)$$

kde B je neznámá integrační konstanta. Odstraníme přirozený logaritmus a získáme

$$\psi_0(x) = A \exp \left[-\frac{m\omega}{2\hbar} x^2 \right], \quad (3.49)$$

přičemž neznámou konstantu $A = \exp(B)$ určíme z předpokladu 3.24, což fyzikálně znamená, že oscilátor v uvažované geometrické oblasti s touto energií existuje. Tudiž

$$1 = |A|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left[-\frac{m\omega x^2}{\hbar} \right] dx = |A|^2 \sqrt{\frac{\pi\hbar}{m\omega}}, \quad \text{neboli} \quad A^2 = \sqrt{\frac{m\omega}{\pi\hbar}}. \quad (3.50)$$

Konečný tvar funkce pravděpodobnosti pro nejnižší energetický stav kvantového harmonického oscilátoru je

$$\psi_0(x) = \sqrt[4]{\frac{m\omega}{\pi\hbar}} \exp \left[-\frac{m\omega}{2\hbar} x^2 \right]. \quad (3.51)$$

Vlastní funkce ψ_0 splňuje přirozený požadavek, že je v nekonečnu nulová. Hodnotu hledané energie nalezneme dosazením do Schrödingerovy rovnice (první z rovnic 3.39), tedy

$$\hbar\omega \left(o_+ o_- + \frac{1}{2} \right) \psi_0 = E_0 \psi_0. \quad (3.52)$$

Podle předpokladu hledáme stav s nejnižší hodnotou energie 3.52, jehož funkce pravděpodobnosti ψ_0 splňuje podmínku 3.44. Hodnota energie odpovídající tomuto nejnižšímu stavu je

$$E_0 = \frac{1}{2} \hbar\omega. \quad (3.53)$$

Aplikací kreačního operátoru o_+ můžeme nalézt stav libovolně vyšší.

$$\psi_n(x) = A_n(o_+)^n\psi_0(x) \quad \text{pro } n = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (3.54)$$

Povolené energie kvantového harmonického oscilátoru nalezneme opakovanou aplikací kreačního operátoru, platí pak

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega. \quad (3.55)$$

Kreační a anihilační operátory jsou rovněž využívány v kvantové teorii pole, kupříkladu při kvantování elektromagnetického pole. Kvantové pole je pak chápáno jako systém kvantových harmonických oscilátorů a energetické změny kvant těchto polí jsou zprostředkovány právě pomocí těchto operátorů.

Na příkladu harmonického oscilátoru ukážeme fyzikální interpretaci ψ jako vlny pravděpodobnosti 3.24. Nejnižší energetický stav je popsán funkcí 3.51, takže hustota pravděpodobnosti je

$$|\psi_0(x)|^2 = \sqrt{\frac{m\omega}{\pi\hbar}} \exp\left[-\frac{m\omega}{\hbar}x^2\right], \quad (3.56)$$

což je Gaussova křivka s maximem v bodě $x = 0$. Poloha elektronu je jaksi „rozmazána“ kolem nuly. Střední hodnota polohy a střední hodnota kvadrátu výchylky jsou pak

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_0(x)x\psi_0(x)dx = 0 \quad \text{a} \quad \langle x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_0(x)x^2\psi_0(x)dx = \frac{\hbar}{2m\omega}. \quad (3.57)$$

Odtud je zřejmý fyzikální význam vlnové funkce. Je-li oscilátor v energetickém stavu E_n , pak jsou jeho střední hodnota polohy a střední hodnota kvadrátu výchylky dány [17]

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_n(x)x\psi_n(x)dx = 0 \quad \text{a} \quad \langle x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_n(x)x^2\psi_n(x)dx = \left(n + \frac{1}{2}\right)\frac{\hbar}{m\omega}, \quad (3.58)$$

neboli kvadrát výchylky roste se stoupající energií.

Z hlediska matematiky jsou problémy kvantové mechaniky *okrajové úlohy* ke stanovení *vlastních funkcí* a *vlastních hodnot* příslušných lineárních diferenciálních operátorů. Vlastní hodnoty jsou vždy určeny konkrétními okrajovými podmínkami. Například ke stanovení vlastních funkcí operátoru energie 3.27 je třeba řešit lineární diferenciální rovnici

$$\frac{1}{2m} \left(\frac{d^2\psi}{dx^2} + (m\omega x)^2 \right) \psi_n = E_n \psi \quad (3.59)$$

a velikost energie E_n je určena z okrajových podmínek. V případě harmonického oscilátoru musí všechny vlastní funkce ψ_n , které vyhovují diferenciální rovnici 3.59, splňovat okrajovou podmínku $\psi_n(x \rightarrow -\infty) = \psi_n(x \rightarrow \infty) = 0$ a vlastní hodnota operátoru 3.28 je hodnota energie E_n .

Každý operátor reprezentuje nějakou fyzikální veličinu. Výpočet očekávaných fyzikálních hodnot obecného operátoru \mathfrak{A} se provádí skalárním součinem podle následujícího obecného schématu

$$\langle A \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_n^*(x) \mathfrak{A} \psi_n(x) dx \equiv \langle n | \mathfrak{A} | n \rangle = A_n, \quad (3.60)$$

$$\text{například } \langle E_n \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_n^*(x) \mathfrak{H} \psi_n(x) dx = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega.$$

Tedy ortonormalizované vlastní vlnové (stavové) funkce operátoru \mathfrak{A} určují jeho vlastní hodnoty A_n . Tyto vlastní hodnoty jsou střední velikosti odpovídajících fyzikálních veličin, které lze experimentálně zjišťovat, což je zřejmé z příkladu operátoru celkové energie harmonického oscilátoru 3.28 a 3.36.

Podobně postupujeme i v případě konečné potenciálové jámy v obecné Schrödingerově rovnici 3.23, kde se průběh potenciálu $V(\mathbf{x})$ mění v závislosti na poloze v prostoru. Ukážeme na jednorozměrném případě, jaké možné varianty řešení mohou pro různé hodnoty energie částice existovat v závislosti na rozměrech potenciálové jámy.

Pro konečnou jámu tvaru $V(x) = \infty$ pro $x \in (-\infty, 0)$, $V(x) = 0$ pro $x \in (0, a)$ a $V(x) = V_0$ pro $x \in (a, \infty)$ a pro částici v ní o energii $E < V_0$ jsou okrajové podmínky $\psi = 0$ pro $x \in (-\infty, 0)$ a diskrétní hodnoty pro $x \in (0, \infty)$. Na rozhraní $x = a$ je funkce ψ spojitá i se svojí první derivací $\frac{d\psi}{dx}|_{x=a}$, tedy je nenulová i mimo potenciálovou jámu. Energetické spektrum E_n je diskrétní. V případě, že energie částice je $E > V_0$, pak se částice může libovolně pohybovat po celém prostoru $x \in (0, \infty)$ a spektrum částice je spojitě (částice může nabývat libovolnou energii).

Budeme uvažovat konečnou potenciálovou jámu jako v předchozím případě jen s tím rozdílem, že potenciálová bariéra velikosti $V(x) = V_0$ je konečně široká, tedy platí $V(x) = V_0$ jen pro $x \in (a, b)$ a pro $x \in (b, \infty)$ platí $V(x) = 0$. V této jámě se nachází částice s energií E a s ohledem na 3.21 můžeme stanovit účinkovou funkci této částice jako

$$\frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V_0 = E, \quad \text{nebo} \quad \frac{d^2 S}{dx^2} = 2m(E - V_0). \quad (3.61)$$

Omezíme se na *kvaziklasické přiblížení*, takže nebudeme řešit Schrödingerovu rovnici 3.23, ale vyjdeme z funkce S , kterou nalezneme integrací přes interval (a, \tilde{x}) . Hledaná funkce ψ (vlna pravděpodobnosti) má podle vztahu 3.20 tvar

$$\psi = \exp\left(\frac{iS}{\hbar}\right) = \exp\left[\frac{i}{\hbar} \int_a^{\tilde{x}} \sqrt{2m(V_0 - E)} dx\right]. \quad (3.62)$$

Pravděpodobnost výskytu částice je podle 3.24 rovna

$$\psi\psi^* = \left[\exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int_a^{\tilde{x}} \sqrt{2m(V_0 - E)} dx\right) \right]^2 = \exp\left[-\frac{2}{\hbar} \int_a^{\tilde{x}} \sqrt{2m(V_0 - E)} dx\right]. \quad (3.63)$$

Pak tedy pravděpodobnost výskytu částice mezi počátkem bariéry a a jejím koncem b poklesne o hodnotu

$$p_T = \exp \left[-\frac{2}{\hbar} \int_a^b \sqrt{2m(V_0 - E)} dx \right]. \quad (3.64)$$

Ani mimo potenciálovou jámu konečné šířky tak není pravděpodobnost výskytu částice nulová. Tomuto jevu, který nemá v klasické mechanice obdoby, říkáme *tunelový jev*. Vysvětluje rozpad α , který probíhá u těžkých prvků nacházejících se v Mendělejevově periodické soustavě za olovem. Předpokládejme, že energii částice v potenciálové jámě známe s přesností ΔE , pak podle relace neurčitosti 3.25 můžeme odhadnout časový interval rozpadu $\Delta t \geq 2\pi\hbar/\Delta E$. Tedy čím přesněji známe energii částice (šířka energetické hladiny jde k nule), s tím menší přesností můžeme stanovit její rozpad. Přesně může být určena jen energie takového stavu, který může existovat nekonečně dlouho.

3.3 Atomová spektra

Řešení Schrödingerovy rovnice pro elektron v elektrickém poli jádra atomu vede k velmi dobrému přiblížení jak v popisu energetických stavů elektronů, tak i v popisu struktury elektronového obalu atomu. Hamiltonián systému se skládá z kinetické energie jádra a elektronů a Coulombovské potenciální energie elektronu. Předpokládejme, že z_N je počet elektrických nábojů v jádře (pořadové číslo v Mendělejevově tabulce), a indexem N označme veličiny vztažené k atomovému jádru. Tvar hamiltoniánu včetně jeho operátoru je pak vzhledem k obecné formulaci 3.15 a 3.21 roven

$$\begin{aligned} H &= \frac{\mathbf{p}_N^2}{2m_N} + \frac{\mathbf{p}_e^2}{2m_e} + \frac{z_N e^2}{4\pi\epsilon_0 r}, \\ \mathfrak{H} &= -\frac{\hbar}{2m_N} \Delta_N - \frac{\hbar}{2m_e} \Delta_e - \frac{z_N e^2}{4\pi\epsilon_0 r}. \end{aligned} \quad (3.65)$$

Zajímá nás především pohyb elektronu vůči jádru atomu, a proto je výhodné použít těžišтовую soustavu. Jestliže navíc předpokládáme, že se těžiště této soustavy nepohybuje, tak se vůči sobě pohybují jen jádro a elektron nějakou rychlostí \mathbf{v} a jejich celková kinetická energie je $\frac{\tilde{m}\mathbf{v}^2}{2}$, kde $\tilde{m} = \frac{m_N m_e}{m_N + m_e}$ je redukovaná hmota. Detailní popis nalezne čtenář například v [27]. Uvážíme-li, že $m_N \gg m_e$, platí pak $\tilde{m} \approx m_e$. Vzhledem k tomu, že střed atomu je mnohem hmotnější než jeho elektronový obal a vykazuje určité sférické symetrie, je přirozené použít pro formulaci hamiltoniánu sférické³ souřadnice r, θ, ϕ . Výchozí tvar

³Vztah mezi kartézskými a sférickými souřadnicemi je dán transformací

$$x = r \sin \theta \cos \phi, \quad y = r \sin \theta \sin \phi, \quad z = r \cos \theta \quad (3.66)$$

a element objemu je pak $dv = r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi$.

Schrödingerovy rovnice 3.24 pro stacionární procesy v systému jádro – elektron je

$$-\left(\frac{\hbar^2}{2\tilde{m}}\Delta + \frac{z_N e^2}{4\pi\epsilon_0 r}\right)\psi = E\psi. \quad (3.67)$$

Operátor energie ve sférických souřadnicích s počátkem v atomovém jádru je

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2\tilde{m}}\Delta\psi &\equiv -\frac{\hbar^2}{2\tilde{m}}\left[\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\psi}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2\sin\theta}\left(\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\psi}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\phi^2}\right)\right] = \\ &= -\frac{\hbar^2}{2\tilde{m}r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR(r)}{dr}\right)Y(\theta,\phi) + R(r)\frac{\mathfrak{M}^2}{2\tilde{m}r^2}Y(\theta,\phi). \end{aligned} \quad (3.68)$$

Vlnovou funkci jsme předpokládali ve tvaru součinu dvou funkcí

$$\psi(r,\theta,\phi) = R(r)Y(\theta,\phi). \quad (3.69)$$

Funkce $R(r)$ popisuje bilanci energie v radiálním směru a funkce $Y(\theta,\phi)$ bilanci energie rotujících elektronů. Rotace elektronů je charakterizována⁴ operátorem \mathfrak{M}_z . Na rotující elektron působí síla ve směru gradientu magnetického pole, vztah 2.49, což bylo prokázáno Sternovým – Gerlachovým pokusem. Magnetické pole rozdělí rotující elektrony do k diskretních hodnot úhlu θ . Hodnota jednotlivých složek je $M_z = \hbar k$, pro $k \in \langle -l, l \rangle$, tedy $2l + 1$ hodnot. V operátoru 3.68 vystupuje kvadrát momentu hybnosti a fyzikální význam pak má kvadrát odpovídajících vlastních hodnot $(\hbar k)^2$. Střední hodnota kvadrátu momentu hybnosti je $\overline{M_z^2} = \frac{\hbar^2}{(2l+1)}\sum_{-l}^l k^2 = \frac{\hbar^2}{3}l(l+1)$. Protože směr osy z může být libovolný, jsou vlastní hodnoty operátorů pro osy x, y stejné. Střední hodnota celkového momentu hybnosti pro všechny jeho možné (přípustné) hodnoty je součet přes všechny tři osy, tedy $\overline{M^2} = \hbar^2 l(l+1)$. Výsledkem této úvahy jsou vlastní hodnoty operátoru $\mathfrak{M}^2 Y(\theta,\phi) = \hbar^2 l(l+1)Y(\theta,\phi)$. Dosazením takto upraveného operátoru 3.68 do Schrödingerovy rovnice 3.67 dostáváme její konečnou podobu

$$-\frac{\hbar^2}{2\tilde{m}r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR(r)}{dr}\right) + \left[\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\tilde{m}r^2} - \frac{z_N e^2}{4\pi\epsilon_0 r}\right]R(r) = ER(r). \quad (3.73)$$

⁴Moment hybnosti elektronu vzhledem k počátku souřadnic je $\mathbf{M} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$. Ve válcových souřadnicích r, ϕ, z je jeho složka $M_z = xp_y - yp_x$. Operátor této složky je s ohledem na 3.26 roven

$$\mathfrak{M}_z = \mathbf{r}\mathbf{p}_y - \mathbf{y}\mathbf{p}_x = \frac{\hbar}{i}\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right). \quad (3.70)$$

Uvážíme-li definici válcových souřadnic

$$x = r \cos \phi, \quad y = r \sin \phi, \quad z = z, \quad (3.71)$$

zjistíme výpočtem tvar operátoru složky z momentu hybnosti, tedy

$$\mathfrak{M}_z = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial\phi}, \quad \text{nebo} \quad p_\phi = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial S}{\partial\phi}. \quad (3.72)$$

Řešením této lineární diferenciální rovnice jsou funkce, které musí být ve velké vzdálenosti od jádra nulové. Tyto funkce tvoří ortonormální systém (jsou vzájemně kolmé a jsou normovány k jedničce), závisí na vzdálenosti r a parametrech n, l . Lze je vyjádřit jako součin polynomů a exponenciální funkce. Jejich obecný tvar je [17]

$$R_{n,l}(r) = N_{n,l} L_{n,l} \left(\frac{\tilde{r}}{a_0} \right)^l e^{-\tilde{r}/2a_0}, \quad \text{kde} \quad \tilde{r} = \frac{2z_e r}{a_0}, \quad a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2} = 0,0529177 \text{ nm}. \quad (3.74)$$

Zavedli jsme bezrozměrnou vzdálenost od jádra \tilde{r} a Bohrov poloměr a_0 , který odpovídá poloměru elektronové orbity s nejnižší energií. Symboly $N_{n,l}$, $L_{n,l}$ značí polynomy proměnné \tilde{r} závislé na parametrech n, l . Úplná vlnová funkce vyhovující operátoru 3.67 je $\psi(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r) Y_{l,m_l}(\theta, \phi)$, kde funkce $R_{n,l}(r)$ popisuje radiální rozložení elektronových slupek a odpovídající vlastní hodnoty určují energii rotujícího elektronu. Symbolem $Y_{l,m_l}(\theta, \phi)$ jsou označeny sférické harmonické funkce popisující prostorové rozložení rotujících elektronů (magnetické kvantové číslo m_l), které bylo odhaleno Sternovým – Gerlachovým experimentem [17].

Zásadní důležitost řešení rovnice 3.73 tkví v možnosti kvantifikovat energetické stavy jednotlivých atomů včetně jejich elektronových obalů. Je zřejmé, že získáme různé hodnoty energie pro elektron s různými hodnotami momentu hybnosti. Pro $l = 0$ dostáváme hodnoty energie závislé jen na čísle n ve tvaru

$$E_n = \frac{z_e^2 \tilde{m} e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2 n^2} \quad \text{pro} \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (3.75)$$

Omezíme-li se na vodík, můžeme toto řešení identifikovat s Rydbergovou konstantou, \mathcal{R} , pokud ve vztahu 3.75 položíme $z_e = 1, n = 1$. Píšeme tedy

$$E_1 = -hc\mathcal{R}_H = -\frac{z_e^2 \tilde{m} e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2 n^2}, \quad (3.76)$$

$$\text{pak platí} \quad \mathcal{R}_H = \frac{\tilde{m}_H}{m_e} \mathcal{R}, \quad \text{kde} \quad \mathcal{R} = \frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 h^3 c} = 1,09737 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}.$$

Významná je ionizační energie nutná k oddělení elektronu od atomového jádra vodíku (od protonu), která je rovna $E_{ion} = hc\mathcal{R}_H = 2,179 \cdot 10^{-18} \text{ J} = 13,6 \text{ eV}$.

3.3.1 Struktura atomového obalu

Stav jednoho elektronu v poli centrální síly jádra je popsán vlnovou funkcí $\psi(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r) Y_{l,m_l}(\theta, \phi)$. Energie $E_{n,l}$ odpovídající tomuto stavu jsou vlastní hodnoty operátoru energie 3.67. Vzhledem ke vztahu 3.60 formálně zapíšeme

$$\langle \psi^* | \mathfrak{H} | \psi \rangle = \langle E_{n,l,m_l} \rangle \equiv |n, l, m_l\rangle, \quad \text{pro} \quad \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \psi^* \psi dv = 1. \quad (3.77)$$

Význam závorek $\langle \psi^* |$ a $|\psi\rangle$ je stejný jako ve vztahu pro harmonický oscilátor 3.60, vyjadřují tedy integraci přes celý prostor ve sférických souřadnicích. Řešením hamiltoniánu 3.67 je stav elektronu $|n, l, m_l\rangle$ určen třemi kvantovými čísly.

- Hlavní kvantové číslo $n = 1, 2, \dots, 7$, což je číslo periody v periodické tabulce.
- Vedlejší kvantové číslo $l = 0, 1, 2, \dots, n - 1$ charakterizující podslupku.
- Magnetické kvantové číslo $m_l = l, l - 1, l - 2, \dots, -l$ popisující *orbitaly*.

Elektron neopisuje jednoznačnou orbitu okolo atomového jádra, ale vymezíme prostor, kde se s určitou pravděpodobností nalézá, a tento prostor označíme jako *orbital*. Dále platí výběrová pravidla, kdy Δn nabývá libovolné hodnoty, $\Delta m_l = 0, \pm 1$, $\Delta l = \pm 1$. Praktickým důsledkem jsou i energie elektronů charakterizované hlavním kvantovým číslem n . Všechny elektronové orbitaly příslušející jednomu číslu n nazýváme energetickou slupkou a toto číslo též určuje tvar a velikost orbitalu. Každý elektron v energetické slupce má energii

$$E_n = -\frac{hc\mathcal{R}_{\text{atom}}}{n^2}, \quad hc\mathcal{R}_{\text{atom}} = \frac{z_e^2 \tilde{m}_{\text{atom}} e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2}, \quad (3.78)$$

$$\text{kde } \tilde{m}_{\text{atom}} = \frac{m_{\text{atom}} m_e}{m_{\text{atom}} + m_e}.$$

Hmotnost jader těchto prvků (atomů) značíme m_{atom} . Vztah 3.78 platí pro všechny prvky periodické soustavy. Velikost azimutálního momentu hybnosti elektronu (určená vedlejším kvantovým číslem l) je podle výše uvedeného vztahu $\sqrt{l(l+1)}\hbar$ a velikost průmětu tohoto momentu do libovolné osy je $m_l \hbar$. Význam těchto čísel je zřejmý při popisu magnetických vlastností pevných látek, Příloha C. Každá slupka n se skládá z podslupek, které značíme malými písmeny

$$\begin{array}{cccccccc} l & = & 0 & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 & \dots \\ & & & s & p & d & f & g & h & i & \dots \end{array}$$

Uvedená výběrová pravidla předepisují možné změny stavu elektronu v atomu při excitaci či relaxaci (deexcitaci). Energetickou hladinu může elektron měnit relativně libovolně, avšak azimutální či magnetické kvantové číslo může změnit jen o jedničku. Tato pravidla vysvětlují pozorované spektroskopické přechody.

Výše definovaný stav elektronu neodpovídá experimentům. Snadno nahlédneme, že například pro slupku $n = 1$ existuje pouze jedno azimutální číslo $l = 0$, kterému přísluší podslupka s . Pro magnetické číslo máme rovněž hodnotu $m_l = 0$, tudíž existuje jen jedna podslupka. V Mendělejevově tabulce prvků nalezneme v první periodě dva prvky, H a He, z nichž helium má dva elektrony, které mají mít podle vztahu 3.78 stejnou energii. Ve skutečnosti se tyto elektrony liší ještě dalším kvantovým číslem, které se nazývá *spin*.

Toto poslední kvantové číslo značíme s a vyjadřuje moment hybnosti rotujícího elektronu, jehož velikost je analogicky momentu hybnosti elektronu kolem jádra, vztah 3.72, rovna hodnotě $s = \hbar/2$. Spinové číslo zavedl do popisu Wolfgang Pauli. Stern a Gerlach pozorovali v magnetickém poli rozštěpení, například do osy z , i pro podslupku $l = 0$ na dvě hodnoty momentu hybnosti o velikosti $m_s \hbar$. Z těchto důvodů bylo zavedeno⁵ spinové magnetické číslo $m_s = \pm 1/2$.

Z uvedené diskuze o existenci spinu plyne, že ten není důsledkem řešení Schrödingerovy rovnice ve formě 3.67, která vychází z hamiltoniánu klasické mechaniky 3.65. Hamiltonián, ze kterého lze odvodit i existenci spinu, vychází z relativistické mechaniky, kde je do celkové energie zahrnuta i klidová energie hmoty. Podrobněji bude tato problematika vyložena v kapitole věnované relativistickým korekcím.

Objevením vlastního momentu hybnosti u elektronu (spinu) se změní i celkový moment rotujícího elektronu⁶. Z těchto důvodů je celkový moment hybnosti elektronu součtem hybnosti rotujícího elektronu kolem jádra, jehož operátor je \mathfrak{M} , a vlastního momentu hybnosti elektronu (spinu) s operátorem σ

$$\mathbf{j} = \mathfrak{M} + \sigma, \quad \text{například} \quad j_z \psi_{m_j} = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{d\phi} \psi_{m_j} = \left(m_l \pm \frac{1}{2} \right) \hbar \psi_{m_j} \quad (3.79)$$

$$\text{pro} \quad \psi_{m_j} = \exp[im_l \phi] \exp\left[\pm \frac{i}{2} \phi\right].$$

Ve vztahu jsme u vlnové funkce pro jednoduchost pominuli normovací faktor. Z uvedené relace plyne, že každý orbital se dělí na dva dílčí. Toto rozdělení, označované jako *jemná struktura*, je pozorovatelné jen v silném magnetickém poli. Rotující elektron sám generuje magnetické pole, které interaguje s vnějším nehomogenním magnetickým polem, a na elektron působí objemová síla, jak je popsáno druhým členem na pravé straně ve vztahu 2.51. Síla je ovšem téměř zanedbatelná, protože je nízká i magnetizace způsobená elektronem (nízký je magnetický moment elektronu).

Pauliho vylučovací princip

Stav libovolné částice by neměl záviset na použitém souřadnicovém systému. Vedle posunutí a rotace je důležitou transformací inverze. Operátor inverze změní znaménka souřadnic u

⁵Zajímavostí je, že až následné diskuse ve fyzikální komunitě (Kronig, Uhlenbeck, Goudsmit) vedly k představě, že toto číslo představuje vlastní rotaci elektronu ovšem v rámci kvantově-mechanického pohledu [32]. Mnoho fyziků si tak dodnes představuje elektron jako setrvačnick s tím, že si jsou vědomi limitů této analogie. Je známo, že sám Pauli na otázku skvělého českého fyzika Kvasnici, jak si spin částice představuje, odpověděl, že samozřejmě jako setrvačnick, protože ví, že je to špatně.

⁶Obecně je moment hybnosti antisymetrický tenzor, který má v trojrozměrném prostoru jen tři nezávislé komponenty. Lze ovšem reprezentovat vektorem, přesněji pseudovektorem [12]. Při změně soustavy souřadnic se transformuje jako tenzor, nikoliv jako vektor.

vlnové funkce ψ . Pokud je funkce lichá, tak změní i její znaménko⁷, tedy

$$\begin{aligned} \mathcal{I}\psi(x, y, z) &= \psi(-x, -y, -z) = -\psi(x, y, z) = C\psi(x, y, z), & (3.81) \\ \text{při zpětné transformaci } \mathcal{I}\psi(-x, -y, -z) &= C^2\psi(x, y, z), \quad \text{tedy } C = \pm 1, \\ \mathcal{I}\mathcal{H}\psi &= \mathcal{H}\mathcal{I}\psi. \end{aligned}$$

Operátor energie klasické mechaniky je sudá funkce souřadnic, a proto operátor inverze souřadnic \mathcal{I} jeho tvar nemění (operátory komutují). Tudíž, hodnoty energie nezávisí na volbě souřadnic ani při jejich inverzi. Jinými slovy, operátor \mathcal{I} je stejně významný jako zákon zachování celkové energie, tedy hamiltonián. Tuto dodatečnou vlastnost materiálových systémů označujeme jako *zákon zachování parity*.

Jiná situace je v případě momentu hybnosti, který – jak jsme se zmínili výše, vztah 3.70 – je výsledkem vektorového součinu majícího vlastnosti antisymetrického tenzoru [12]. To je další z důvodů, proč existence spinu není kompatibilní s klasickou mechanikou, ve které není možné rozlišit vliv inverze, jak je zřejmé z tvaru hamiltoniánů 3.14 a 3.16. Ze vztahu 3.81 plyne, že vlnová funkce může být sudá (nemění znaménko) nebo lichá (znaménko mění). Jak jsme již poznamenali, v případě výpočtu energetických stavů 3.60 a 3.77 nebylo třeba zákon zachování parity uvažovat. Jiná situace je při popisu rotace elektronu. Orientace prostoru je dána pořadím bázových vektorů ($\mathbf{i}_1, \mathbf{i}_2, \mathbf{i}_3$). Toto pořadí se označuje jako pravotočivá orientace.

Zaměníme-li pořadí bázových vektorů tak, že $\mathbf{i}_1 \rightarrow \mathbf{i}_2, \mathbf{i}_2 \rightarrow \mathbf{i}_1$, změní se pravotočivá soustava na levotočivou. Při pravotočivé orientaci směřuje bázový vektor \mathbf{i}_3 , a tedy i osa z , vzhůru. Při modifikaci bázových vektorů uvedeným způsobem a ponechání původní orientace prostoru ($\mathbf{i}_1, \mathbf{i}_2, \mathbf{i}_3$), bude bázový vektor \mathbf{i}_3 , a tedy i osa z na Obr. 1, směřovat dolů. Tudíž, modifikací pořadí dvou bázových vektorů (jejich permutací) při zachování orientace prostoru se změní smysl rotace kolem osy z . Chceme-li popsat rotaci elektronu v obou případech (jak nám velí fyzikální experiment), musíme použít vlnové funkce, které jsou schopny zachytit změnu smyslu rotace při přechodu od pravotočivé soustavy k soustavě levotočivé. Obě soustavy jsou z hlediska objektivity zákonů rovnocenné. Tuto vlastnost mají jen liché funkce 3.81, neboť při transformaci $z \rightarrow -z$, tedy přechodem k levotočivé orientaci, se mění i hodnota funkce $\psi(z) = \psi(-z) = -\psi(z)$. Použijeme tak funkce, které jsou z hlediska záměny orientace prostoru antisymetrické.

Mikroskopické částice, které jsou ve stejném stavu, jsou nerozlišitelné, což je jeden ze základních předpokladů kvantové mechaniky. Tento fakt je potvrzen Gibbsovým paradoxem mísení látek 1.69 ve stejném stavu⁸ Rozlišení dvou orientací částic s neceločíselným spinem, tedy $s = 1/2, 3/2, \dots$, je tak možné jen s pomocí antisymetrických funkcí.

⁷Inverzi souřadnic nelze realizovat žádnou jinou transformací než

$$x = -x', \quad y = -y', \quad z = -z', \quad \det \left| \frac{\partial(x, y, z)}{\partial(x', y', z')} \right| = -1. \quad (3.80)$$

⁸Například při mísení dvou stejných plynů nedochází ke vzniku tepla. Tento paradox je možno vysvětlit jen tak, že částice plynu, které jsou ve stejném stavu, jsou nerozlišitelné.

Mějme uvnitř nějakého orbitalu dva elektrony, které jsou ve dvou stavech $\psi_{n_1}(1)$, $\psi_{n_2}(2)$. Označme formálně tyto stavy $|n_1\rangle$, $|n_2\rangle$. Protože jsou částice nerozlišitelné, nedokážeme určit, který elektron je v jakém stavu. Budeme předpokládat, že každý z nich může být v obou stavech. Tento smíšený stav označíme

$$\begin{aligned} |n_1, n_2, S\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(|n_1\rangle |n_2\rangle + |n_2\rangle |n_1\rangle \right), \\ |n_1, n_2, A\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(|n_1\rangle |n_2\rangle - |n_2\rangle |n_1\rangle \right). \end{aligned} \quad (3.82)$$

Jestliže jsou částice n_1, n_2 identické a tudíž nerozlišitelné, pak musí být antisymetrická vlnová funkce $|n_1, n_2, A\rangle$ nulová. Symetrická část funkce $|n_1, n_2, S\rangle$ je pak nenulová. Jsou-li částice rozlišitelné (mají různou orientaci spinu a při inverzi by se změnil smysl rotace), pak jsou popsány antisymetrickou vlnovou funkcí. Tato vlastnost částic s poločíselným spinem – fermionů – se označuje jako *Pauliho vylučovací princip*.

Dirac odvodil, že antisymetrickou vlnovou funkci N elektronů lze zapsat formou determinantu

$$\Psi_{n_1, n_2, \dots, n_N}^A(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_{n_1}(1) & \Psi_{n_1}(2) & \cdots & \Psi_{n_1}(N) \\ \Psi_{n_2}(1) & \Psi_{n_2}(2) & \cdots & \Psi_{n_2}(N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_{n_N}(1) & \Psi_{n_N}(2) & \cdots & \Psi_{n_N}(N) \end{vmatrix}. \quad (3.83)$$

Antisymetrická vlnová funkce vede k Fermiho – Diracově statistice, naopak, symetrická vlnová funkce umožňuje obsazení stejného kvantového stavu mnoha částicemi (mohou mít shodnou čtveřici kvantových čísel). Soubor částic se symetrickou vlnovou funkcí pak popisujeme Boseho – Einsteinovo statistikou. Symetrická vlnová funkce přísluší například fotonům.

Struktura Mendělejevovy tabulky prvků

Kvantovou teorii vodíkového atomu využívající kvantová čísla n, l, m_l, s , která jsou důsledkem operátoru energie 3.77 a operátoru spinu 3.79, lze s jistou přesností zobecnit na ostatní atomy v přírodě. Každý atom, který není vystaven vnějším energetickým vlivům, směřuje ke stavu s minimální celkovou energií vyjádřenou hamiltoniánem 3.65. V důsledku toho jsou postupně obsazovány nejnižší slupky $n = 1, 2, 3, \dots$ a v nich jejich podslupky v pořadí $s < p < d < f$. Takže v okolí atomového jádra s počtem protonů (atomovým číslem) z_e bude stejný počet elektronů obsazovat podslupky v pořadí

$$1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s... \quad (3.84)$$

kde každý orbital příslušné podslupky může být obsazen až dvěma elektrony (důsledek spinu elektronu). První číslo je číslo slupky n (číslo periody v Mendělejevově tabulce) a písmeno je název podslupky $l = 0, 1, 2, \dots, n - 1$ (souvisí se sloupcem Mendělejevovy tabulky). Tato posloupnost vyjadřuje Aufbau princip (výstavbový princip), který zohledňuje i vzájemnou elektronovou interakci. Důsledkem této interakce je poloha elektronů ustavená tak, aby celková energie atomu byla minimální. Dochází tak k tomu, že přestože některá podslupka není zcela zaplněna, začíná se obsazovat slupka vyšší.

V první slupce platí, že $n = 1, l = 0$ a počet orbitalů, který určuje magnetické kvantové číslo, je roven $m_l = 1$. Vzájemná interakce je velmi slabá, takže pro vodík a helium ($z_e = 1, 2$) je konfigurace elektronů jednoznačně $1s$ a $1s^2$. Na jediném orbitalu jsou dva elektrony s opačně orientovaným spinem. Ve druhé slupce $n = 2$, kde číslo podslupky nabývá hodnoty $l = 1$ a počet orbitalů $m_l = 3$, už dochází k jejich vzájemnému ovlivňování. Maximální počet elektronů ve druhé slupce (periodě) je dán součtem $1s^2 + 2s^2 + 2p^6 = 10$ (každý orbital je obsazen dvěma elektrony), takže maximální atomové číslo v této slupce je $z_e = 10$, a to odpovídá neonu. Při zaplňování podslupky p již dochází k takové vzájemné interakci, že elektron obsadí další orbital, aniž by byly obsazeny dvojicí elektronů předchozí orbitály. Tuto skutečnost lze ukázat na příkladu dvou atomů, které jsou pro naše účely významné. Jedná se o atom dusíku $z_e = 7$ a atom kyslíku $z_e = 8$. Uvážíme, že pro orbitální moment velikosti $l = 1$ existují 3 různá magnetická čísla $m = -1, 0, 1$, kterým odpovídají tři různé geometrické realizace orbitálního momentu. Označíme-li je p_x, p_y, p_z , pak obsazení podslupek dusíku bude $2s^2, 2p_x^1, 2p_y^1, 2p_z^1$ a obsazení podslupek kyslíku bude $2s^1, 2p_x^2, 2p_y^1, 2p_z^1$. Tedy, podslupky mohou být obsazeny i nespárovanými elektrony v závislosti na orientaci spinů. Tento problém řeší Hundovo pravidlo – atom zaujímá ve svém základním stavu konfiguraci odpovídající největšímu počtu nespárovaných elektronů. Pravidlo lze objasnit pomocí vzájemné korelace spinů dvou elektronů; elektrony zaujmou pozice, ve kterých se co nejméně ovlivňují (celková energie atomu je minimální) [17]. Podrobněji o metodách výpočtu složitějších atomů a molekul pojednává následující kapitola.

Teoretické řešení 3.74 však platí s dostatečnou přesností jen pro helium $\text{He}=1s^2$ a pro neon $\text{Ne}=1s^2 2s^2 2p^6$. Pro ostatní vzácné (inertní) plyny se uplatňuje pravidlo 3.84. Pro argon $n = 3$ již není podslupka d obsazena a obsazení elektronů je $\text{Ar}=[\text{He}]3s^2 3p^6$. Podslupka $3d$ začíná být obsazována až při $n = 4$ po obsazení slupky $4s^2$, tedy u skandia (Sc). Plně obsazena je až u mědi, kde dosáhne plného počtu elektronů $3d^{10}$. Postupné obsazování podslupky d vede k dalšímu rozčlenění prvků podle chemických vlastností.

Důležitý význam z hlediska materiálového inženýrství mají svislé sloupce Mendělejevovy tabulky, které se označují jako *skupiny* a obsahují prvky podobných chemických vlastností. Tyto vlastnosti z velké části určuje počet valenčních elektronů v podslupkách s, p, d . Vlastnosti související s podslupkami s a p popisujeme římskou číslicí označující počet elektronů na těchto valenčních podslupkách a písmenem A. Například sodík Na, který má obsazení $[\text{He}]3s^1$, patří do skupiny IA a kyslík O s obsazením $[\text{He}]2s^2 2p^4$ patří do skupiny VIA. Do skupiny B patří prvky s valenčními podslupkami s, d , jako je například titan Ti, který má obsazení $[\text{Ar}]3d^2 4s^2$, tedy patří do skupiny IVB a určuje specifické vlastnosti této skupiny. Zcela plně je slupka $3d^{10}$ obsazena u mědi Cu $[\text{Ar}]3d^{10} 4s^1$, atom má tudíž jeden volný valenční elektron a patří do skupiny IB. To vysvětluje specifickou fyzikální vlastnost

prvků této skupiny, kterou je výtečná elektrická a tepelná vodivost.

Důležitým prvkem pro naše účely je platina Pt s atomovým číslem $z_e = 78$. Tento prvek se nachází na energetické hladině $n = 6$, tedy v 6. periodě, a mohl by teoreticky mít pro $l = 5$ až 6 podslupek. Skutečná konfigurace všech 78 elektronů vyhovuje pravidlu 3.84 tak, že jsou plně obsazeny slupky až po $n = 4$, tedy po konfiguraci kryptonu. Na chemické vlastnosti prvků v 5. a 6. periodě má opět zásadní vliv obsazení podslupek $4d$ a $5d$. Maximální počet elektronů na podslupce d je 10. Její obsazení mezi počtem $d^6, d^7, d^8, d^9, d^{10}$ vymezuje meziskupinu prvků mezi skupinami VIIB a IB označovanou římskou číslicí VIII. Právě do této zvláštní meziskupiny patří i platina. Její elektronová konfigurace se skládá z konfigurace vzácného plynu xenonu $Xe = [Kr]4d^{10}5s^25p^6$ doplněnou ještě jedním elektronem z 6. energetické hladiny, tedy $Pt = [Xe]4f^{14}5d^96s$. Zřejmě je to tato konfigurace elektronového obalu, která propůjčuje platině mimořádné katalytické schopnosti.

Z hlediska vzniku molekul skládajících se z různých atomů je důležité *oxidační číslo*. Oxidační číslo, někdy označované jako mocenství, je definováno jako součet kladných a záporných nábojů v atomu. Při účasti v polární vazbě odpovídá toto číslo počtu přijatých, nebo odevzdaných elektronů. Pokud atom elektrony přijímá, je oxidační číslo záporné a prvek působí jako oxidant. Nejčastějšími oxidanty jsou kyslík O_2 , peroxid vodíku H_2O_2 , kyselina dusičná HNO_3 a další látky. Oxidační elektrodou je anoda, kterou elektrony vstupují do vnějšího elektrického obvodu. Například ve vodíkovém palivovém článku je vodík na anodě oxidován, je mu tedy odebrán elektron, který odchází do elektrického obvodu. Dochází k oxidaci $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$. Vzniklý proton H^+ má oxidační číslo kladné a je přitahován na katodu, kde je zpětně redukován, tedy je mu elektron dodán. Na katodě je přebytek elektronů, které přichází z elektrického obvodu a jsou protonu H^+ a kyslíku dodávány. Dochází tedy k redukci $1/2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$. Gibbsova volná energie této oxidačně-redukční reakce je záporná a je přeměňována v elektrickou práci. Proces probíhá spontánně, podobně, jak je popsáno mísení vztahem 1.70.

Dalším důležitým parametrem každého prvku je schopnost přitahovat vazebné elektrony ostatních atomů. Tato vlastnost se označuje jako *elektronegativita* a souvisí s ionizační energií. Elektronegativita narůstá s atomovým poloměrem a s ionizační energií valenčních elektronů. Nejvyšší je u vzácných plynů, kde jsou elektrony silně vázány. Jednoduchou a přitom dostatečně přesnou definici elektronegativity zavedl Allen [33], přičemž pro její číselnou hodnotu lze odvodit, že

$$\chi = 0,169 \frac{n_s E_s + n_p E_p}{n_s + n_p}. \quad (3.85)$$

K výpočtu se tak využívá pouze energií valenčních elektronů E_s, E_p v elektronvoltech a počty elektronů n_s, n_p na podslupkách s, p . Dosadíme-li například energii atomu vodíku $E_s = 13,6$ eV a $n_s = 1$, jak je zřejmé z rovnice 3.76, dává vztah 3.85 hodnotu $\chi = 2,3$.

Druhé kvantování

Kvantová mechanika jedné částice je obvykle formulována na funkcionálním prostoru nekonečné dimenze, který se označuje jako Hilbertův. Na prvcích (funkcích) tohoto prostoru

jsou konstruovány operátory kvantové mechaniky, například operátor energie 3.65, nebo kreační a anihilační operátory 3.30 a 3.31. Používání kreačních a anihilačních operátorů je obvyklé v kvantové teorii pole (druhé kvantování). V kvantové teorii pole navíc popisujeme soubory částic, ve kterých se počet částic nezachovává.

Mnohačasticové systémy popisujeme ve Fockově prostoru, který je definován jako součet tenzorových součinů (v závislosti na počtu částic) jednočasticových Hilbertových prostorů. Fockův prostor obsahuje i zvláštní vakuový stav $|0\rangle$ (Poincarého vakuový stav), který je prázdný – tedy bez částice. Během časového vývoje může dojít k úbytku částic, který je popsán anihilačním operátorem, a_i . Přírůstek počtu částic je pak popsán kreačním operátorem, a_i^\dagger , analogicky k operátorům 3.30, 3.31. Tyto operátory normujeme k celkovému počtu částic N .

Aktuální počet částic nacházejících se v kvantovém stavu (n, l, m, s) označíme n_i . Stav částice jsme označili jednoduše i . Zavedeme operátor počtu částic tak, aby jeho vlastní hodnota byl počet částic n_i , tedy

$$\mathfrak{N}_i |\Psi(N)\rangle = n_i |\Psi(N)\rangle, \quad (3.86)$$

kde n_i je počet částic ve stavu (n, l, m, s) .

Kreační a anihilační operátory splňují následující komutační relaci (analogicky ke vztahu 3.33) pro bosony

$$\begin{aligned} [a_i, a_j^\dagger] &\equiv a_i a_j^\dagger - a_j^\dagger a_i = \delta_{ij}, \\ [a_i, a_j] &\equiv [a_i^\dagger, a_j^\dagger] = 0. \end{aligned} \quad (3.87)$$

Tedy jen pořadí kreační operátor, anihilační operátor vede k objevení částice. Pro fermiony platí antikomutační relace definované jako

$$\begin{aligned} \{a_i, a_j^\dagger\} &\equiv a_i a_j^\dagger + a_j^\dagger a_i = \delta_{ij}, \\ \{a_i, a_j\} &\equiv \{a_i^\dagger, a_j^\dagger\} = 0. \end{aligned} \quad (3.88)$$

Při záměně takových částic dochází ke změně znaménka, což koresponduje s Pauliho vylučovacím principem, podle kterého je stav částic s polovičním spinem popsán antisymetrickými stavovými funkcemi 3.82. Jen pomocí takových funkcí lze rozlišit částice s opačně orientovanými spiny (magnetické spinové číslo $m_s \pm 1/2$). Fermiony⁹ charakterizuje relace

$$a_1^\dagger a_2^\dagger = -a_2^\dagger a_1^\dagger. \quad (3.89)$$

Operátor počtu fermionů má s ohledem na relace 3.88 a 3.89 následující vlastnost

⁹Tyto částice jsou pojmenovány podle geniálního fyzika Enrica Fermiho, který byl skvělým experimentátorem i teoretikem, což je unikátní kombinace. O práci Fermiho lze najít mnoho publikací [34], [35], o Fermiho osobnosti napsala skvělou knihu jeho manželka Laura [36].

$$\begin{aligned}\mathfrak{N}_i^2 &= a_i^\dagger a_i a_i^\dagger a_i = a_i^\dagger \left(\{a_i, a_i^\dagger\} - a_i^\dagger a_i \right) a_i = a_i^\dagger (1 - a_i^\dagger a_i) a_i = \\ &= a_i^\dagger a_i \pm a_i^\dagger a_i^\dagger a_i a_i = \mathfrak{N}_i.\end{aligned}\quad (3.90)$$

Vlastní hodnoty operátoru $\pm a_i^\dagger a_i^\dagger a_i a_i$ jsou nulové, protože by musely být různé při záměně částic, jak plyne ze vztahu 3.88. Vlastní hodnoty operátoru mohou být jen reálná čísla a pro fermiony tuto podmínku splňují pouze hodnoty

$$n_i = 0 \quad \text{nebo} \quad 1. \quad (3.91)$$

Pro bosony¹⁰ platí záměna polohy částic

$$a_1^\dagger a_2^\dagger = a_2^\dagger a_1^\dagger, \quad (3.92)$$

protože jsou jejich stavy popsány symetrickými stavovými funkcemi 3.82, takže s ohledem na relace 3.87 a 3.92 platí pro operátor počtu bosonů vztah

$$\begin{aligned}\mathfrak{N}_i^2 &= a_i^\dagger a_i a_i^\dagger a_i = a_i^\dagger \left([a_i, a_i^\dagger] + a_i^\dagger a_i \right) a_i = a_i^\dagger (1 + a_i^\dagger a_i) a_i = \\ &= a_i^\dagger a_i + a_i^\dagger a_i^\dagger a_i a_i = \mathfrak{N}_i + a_i^\dagger a_i^\dagger a_i a_i.\end{aligned}\quad (3.93)$$

S ohledem na vlastnost 3.87 může operátor $a_i^\dagger a_i^\dagger a_i a_i = \mathfrak{N}_i^2 - \mathfrak{N}_i$ nabývat libovolných celočíselných hodnot, a tedy i vlastní čísla operátoru \mathfrak{N}_i mohou být

$$n_i = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (3.94)$$

Jak bude uvedeno dále, budou se bosony řídit Boseho – Einsteinovo statistikou a fermiony Fermiho – Diracovo statistikou.

¹⁰Částice pojmenované Diracem na počest Šatendranátha Boseho, nesmírně talentovaného indického fyzika, jehož práce měla zásadní dopad na vývoj fyziky [37].

4. Základy *ab initio* výpočtů pro materiálový výzkum

Ab initio výpočty umožňují určení vibračních frekvencí molekul či vazebné energie. Zjištěním těchto hodnot můžeme odhadnout stabilitu molekuly za zvýšené teploty nebo při expozici svazku elektronů. Navíc lze tyto parametry zjistit pro molekuly, které nebyly reálně syntetizovány. Teoretický výzkum tak předpovídá vlastnosti materiálů ještě před vlastní přípravou. Jsou tak určeny perspektivní směry výzkumu a naopak zavrženy potenciálně nezajímavé oblasti. Tím je ušetřeno mnoho výzkumného úsilí a financí.

V centru zájmu *ab initio* výpočtů v oblasti palivových článků je pochopitelně polymerní membrána. Zpravidla se jedná o dlouhý polymerní řetězec s bočními řetězci a tato makromolekulární struktura způsobuje obtíže při výpočtu potřebných parametrů. S rozvojem výpočetní techniky ovšem dochází k provedení výpočtů, které by ještě před několika lety patřily k nerealizovatelným. *Ab initio* výpočty mohou osvětlit dominantní způsoby transportu iontů – protonovou vodivost [38]. Výpočtem lze také určit kritická místa bočního řetězce, která způsobují rozpad žádoucí molekuly. S využitím vhodného software můžeme u membrány typu Nafion určit slabou vazbu koncové skupiny SO_2^- a dále méně stabilní vazbu mezi uhlíky bočního řetězce, která při rozpadu vede k tvorbě tetrafluoretylenu [39]. Tímto výpočtem lze tedy vysvětlit, proč jsou za zvýšených teplot v plynech prošlých palivovým článkem patrné stopy SO_2 [40]. Při zahřívání Nafionu tak nejdříve dochází ke ztrátě vody obsažené v membráně a následně k odtržení skupin SO_2 [41].

Teoretický popis atomů a molekul v materiálech je založen na využití časově nezávislé Schrödingerovy rovnice v následujícím tvaru

$$\mathfrak{H}(r)\Psi(r) = E\Psi(r), \quad (4.1)$$

kde \mathfrak{H} je hamiltonián (operátor celkové energie), Ψ je vlnová funkce a E je celková energie popisovaného systému. Vzdálenost r je obecně vektor. Rovnice 4.1 popisuje vlnově – částicový dualismus elektronu. Vyčerpávající popis základních vztahů v kvantové teorii a jejich aplikaci nalezne čtenář ve Formánkové knize [42] a dalších skvělých knihách [43], [44], [45] či [46]. Nyní provedeme zobecnění pro N částic, takže rozdělíme hamiltonián na dvě části popisující kinetickou, \mathfrak{U} , respektive potenciální, \mathfrak{V} , energii dvojice elektronů (i a j)

$$\mathfrak{H} = \mathfrak{U} + \mathfrak{V}, \quad (4.2)$$

přičemž pro kinetickou energii platí

$$\mathfrak{U} = - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_i} \Delta_i, \quad (4.3)$$

kde Δ_i je Laplacián, a pro potenciální energii můžeme zapsat

$$\mathfrak{V} = \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{q_i q_j}{r_{ij}}. \quad (4.4)$$

Součin interagujících nábojů $q_i q_j$ je menší než nula pro přitahování a větší než nula pro odpuzování. Hamiltonián pak bude obsahovat příspěvky od kinetické energie elektronů, U_e , kinetické energie jader, U_n , potenciální energii ze vzájemného působení elektronů, V_{ee} , potenciální energii ze vzájemného působení jader, V_{nn} , a potenciální energii z působení mezi jádry a elektrony, V_{ne} . Neboli platí

$$\mathfrak{H} = U_e + U_n + V_{ee} + V_{nn} + V_{ne}. \quad (4.5)$$

4.1 Bornova – Oppenheimerova aproximace

Hmotnost atomových jader je ovšem výrazně vyšší než hmotnost elektronů, rychlost jader je tedy mnohem menší v porovnání s elektrony. Můžeme tedy situaci redukovat rozdělením Schrödingerovy rovnice na dvě části [47]. Jedna bude popisovat vlnovou funkci elektronů za předpokladu, že jsou atomová jádra v neměnných pozicích. Druhá část rovnice bude popisovat atomová jádra a energie elektronů bude mít rozměr potenciální energie. Pohyb jader je tak umožněn pouze po křivce vykreslené potenciální energií elektronové části Schrödingerovy rovnice. Protože jsme situaci zjednodušili předpokladem, že atomová jádra jsou v nehybných, neměnných pozicích, mluvíme o aproximaci. Podle jmen tvůrců tohoto přístupu pak hovoříme o Bornově – Oppenheimerově¹ aproximaci [51], což je tedy separace elektronové a jaderné vlnové funkce ve Schrödingerově rovnici. Hamiltonián touto separací nabude pro N elektronů a M jader (označíme dvojici jader A a B) tvaru

$$\mathfrak{H} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \Delta_i - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2m_A} \Delta_A - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}}, \quad (4.6)$$

kde m_A je poměr hmotnosti jádra A k hmotnosti elektronu a Z_A je protonové číslo jádra A . Právě atomové číslo může aproximaci narušit, protože u prvků s velkým počtem protonů ($Z > 36$) se začínají projevovat relativistické efekty, které je pak nutné do odvození započítat. Provedením aproximace, kterou si snadno obhájíme rychlou reakcí elektronů

¹Max Born byl jedním z nejvýznamnějších fyziků 20. století, skvělá je jeho sbírka esejí o moderní fyzice [48]. Robert Oppenheimer – otec jaderné bomby – patřil mezi brilantní fyziky a nelze než doporučit publikace o jeho životě [49], [50].

na případný pohyb jader a zafixováním pozice jader v molekule, vytvoříme elektronový hamiltonián prostým zanedbáním druhého členu v rovnici 4.6 a pátý člen v téže rovnici prohlásíme za konstantní. Píšeme tedy jen

$$\mathfrak{H}_{elektron} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \Delta_i - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{1}{r_{ij}}, \quad (4.7)$$

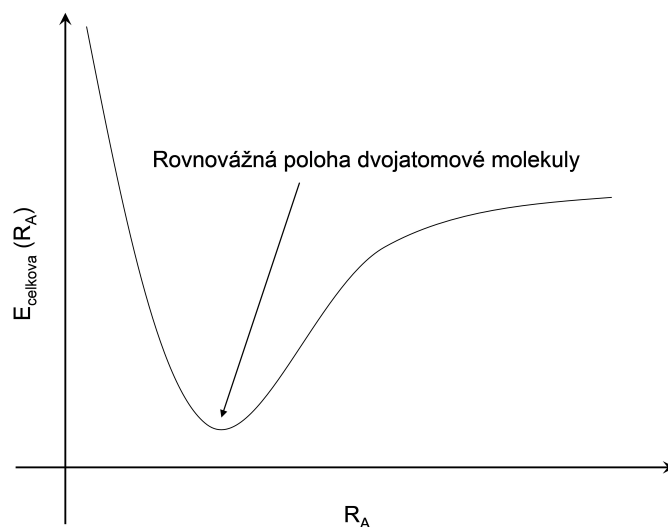
což je vztah pro hamiltonián N elektronů v poli nehybných jader. Pro celkovou energii pak platí

$$E_{celk.} = E_{elektron} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}}. \quad (4.8)$$

Takže můžeme zapsat hamiltonián jader ve tvaru

$$\mathfrak{H}_{jad.} = - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2m_A} \Delta_A + E_{celk.}(R_A). \quad (4.9)$$

V rovnici 4.9 představuje člen $E_{celk.}(R_A)$ potenciální energii jader v závislosti na vzdálenosti. Pokud vypočítáme tuto potenciální energii pro několik vzdáleností v dvouatomové molekule, získáme křivku potenciální energie (Obr. 4). V minimu této křivky se pak nachází rovnovážná poloha molekuly. Řešení Schrödingerovy rovnice s operátorem $\mathfrak{H}_{elektron} + \mathfrak{H}_{jad.}$ je nutné k nalezení rotačních a vibračních spekter atomů respektive molekul.



Obrázek 4: Potenciální energie jader v závislosti na vzdálenosti. Poloha minima je vyznačena.

4.2 Hartreeho – Fockova metoda

Další postup pro výpočet energetických spekter molekuly je proveden Hartreeho – Fockovou metodou. Zde uvedené odvození bylo publikováno v přístupně psaném Sherrillově článku [52]. Předně je třeba situaci opět zjednodušit a zanedbat interakci elektronů mezi sebou. Toto zjednodušení umožní oddělení jaderného a elektronového hamiltoniánu a celková vlnová funkce elektronů bude prostým součinem dvou vlnových funkcí

$$\Psi(r_1, r_2) = \Psi(r_1)\Psi(r_2). \quad (4.10)$$

Pokud tedy celkovou vlnovou funkci zapíšeme jako součin dílčích vlnových funkcí, obecně platí

$$\Psi_H(r_1, r_2, \dots, r_N) = \phi_1(r_1)\phi_2(r_2) \cdots \phi_N(r_N), \quad (4.11)$$

kde Ψ_H označuje Hartreeho součin a ϕ představuje povolené stavy elektronu – orbitaly. Zjednodušení spočívá v tom, že elektron přímo neinteraguje se všemi elektrony ale pouze se středním polem vytvářeným těmito elektrony. Problémem tohoto přístupu je, že vlastní vlnové funkce elektronů se musí řídit principem antisymetrie. Ten spočívá v nutnosti změny znaménka před vlnovou funkcí v případě, že zaměníme prostorové a spinové souřadnice. Obecně je takto formulován Pauliho vylučovací princip. Pokud označíme prostorové souřadnice vektorem r a spinovou souřadnici jako ω , získáváme soubor možných souřadnic

$$x = \{r, \omega\}, \quad (4.12)$$

takže pro označení orbitalu pomocí prostorové souřadnice přejdeme k prostorově – spinovému souboru souřadnic (spinorbital)

$$\phi(r) \rightarrow \chi(x). \quad (4.13)$$

Za těchto okolností můžeme zachovat antisymetrii a zapsat

$$\chi_1(x_2)\chi_2(x_1) = -\chi_1(x_1)\chi_2(x_2), \quad (4.14)$$

což je sice momentálně výhodné, ale v žádném případě nelze tento postup považovat za obecně platný. Celkovou vlnovou funkci dvou elektronů ve tvaru, který bude splňovat podmínku antisymetrie, můžeme zapsat jako

$$\Phi(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\chi_1(x_1)\chi_2(x_2) - \chi_1(x_2)\chi_2(x_1) \right]. \quad (4.15)$$

Vidíme, že ve formě funkcionálu může zápis pro N elektronů dosáhnout enormně rozsáhlého vztahu. Elegantnější zápis je tak ve formě determinantu

$$\Phi(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \chi_1(x_1) & \chi_2(x_1) \\ \chi_1(x_2) & \chi_2(x_2) \end{vmatrix} \quad (4.16)$$

a tento výsledek zobecníme pro N elektronů do tvaru, který je označován jako Slaterův determinant. Píšeme tedy

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(x_1) & \chi_2(x_1) & \cdots & \chi_N(x_1) \\ \chi_1(x_2) & \chi_2(x_2) & \cdots & \chi_N(x_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(x_N) & \chi_2(x_N) & \cdots & \chi_N(x_N) \end{vmatrix}. \quad (4.17)$$

Pokud využijeme Diracovu notaci, můžeme řádek v determinantu zapsat v kompaktnější formě, tedy jako ketvektor

$$\{\chi_i(x), \chi_j(x), \cdots \chi_N(x)\} = |\chi_i \chi_j \cdots \chi_N\rangle. \quad (4.18)$$

Musíme respektovat *variální princip*, který říká, že nejvýhodnější spinorbitaly minimalizují celkovou energii – jsou nejbližší opravdové vlnové funkce [53]. To zapíšeme jako

$$E_0 = \langle \Psi_0 | \mathfrak{H} | \Psi_0 \rangle, \quad (4.19)$$

přičemž pro N elektronů platí

$$|\Psi_0\rangle = |\chi_1 \chi_2 \cdots \chi_N\rangle \quad (4.20)$$

za podmínky ortonormality (δ_{ij} je Kroneckerovo delta)

$$\langle \chi_i | \chi_j \rangle = \delta_{ij}. \quad (4.21)$$

Pro jediný elektron, označme jej (1), můžeme zapsat rovnici

$$\mathfrak{h}(1)\chi_i(1) = E_i\chi_i(1), \quad (4.22)$$

což je Schrödingerova rovnice pro jeden elektron popisující jeho spinorbitální stavy v okolí jádra. Pro energii více elektronů lze pak odvodit [53]

$$E_{elektron} = \sum_{i=1}^N \mathfrak{h}_i + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N \left[\mathfrak{J}_{ij} - \mathfrak{K}_{ij} \right] + V_{nn}, \quad (4.23)$$

kde \mathfrak{J}_{ij} a \mathfrak{K}_{ij} jsou coulombovský a výměnný integrál zapsaný ve formě operátoru. V zápisu pro tyto integrály musíme rozlišovat jednotlivé elektrony v systému. Označme nyní elektrony (1) a (2), pak pro coulombovský integrál ze vztahu 4.23 platí

$$\mathfrak{J}_j(1)\chi_i(1) = \left[\int dx_2 \chi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_j(2) \right] \chi_i(1) \quad (4.24)$$

a pro výměnný integrál

$$\mathfrak{K}_j(1)\chi_i(1) = \left[\int dx_2 \chi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_i(2) \right] \chi_j(1). \quad (4.25)$$

Pokud definujeme Fockův operátor jako

$$f(1) = h(1) + \sum_j \left[\mathfrak{J}_j(1) - \mathfrak{K}_j(1) \right] \quad (4.26)$$

a využijeme Lagrangeových multiplikátorů [53], získáváme kompaktní tvar Hartree – Fockovy rovnice

$$f|\chi_i\rangle = E_i|\chi_i\rangle, \quad (4.27)$$

kde E_i je vlastní hodnota energie orbitalu χ_i . Tímto postupem byl problém nalezení vlastních funkcí χ_i s odpovídajícími vlastními energiemi E_i interagujících elektricky nabitých částic (jádra a elektrony) převeden na parciálně diferenciální rovnici druhého řádu, podobné rovnici Schrödingerově 4.1. Přes značný pokrok kterým ve své době tato metoda zaznamenala, jsou její výsledky velmi citlivé na volbu počátečního tvaru vlastních funkcí (takzvaných bázových funkcí, jejichž kombinací je hledané řešení) a metoda nepostihuje jemnější korelace mezi elektrony. Tyto problémy, alespoň částečně, odstraňuje teorie funkcionálu hustoty.

4.3 DFT – teorie funkcionálu hustoty

Při vyšetřování systému s mnoha atomy je nutné pracovat s velkým počtem vlnových funkcí. Počet proměnných se rychle zvyšuje s počtem atomů, a proto je nutné tyto systémy charakterizovat s pomocí vysoce výkonné výpočetní techniky. Na konci 20. století bylo mnoho systémů nepopsatelných, protože k jejich charakterizaci by bylo potřeba enormně dlouhého času. S rozvojem výpočetní techniky mnohé bariéry padly, ale i v současnosti se výpočty omezují na nízké počty atomů.

Počet proměnných lze snížit tím, že nebudeme k popisu systému využívat vlnové funkce, nýbrž hustotu elektronů v dané oblasti. Z postulátů kvantové mechaniky vyplývá, že hustota pravděpodobnosti výskytu částice, ρ , je dána součinem vlnové funkce ψ a funkce komplexně sdružené ψ^* integrovaným v daném objemu

$$\rho = \int |\psi\psi^*|dV. \quad (4.28)$$

Pro výpočet pak využijeme namísto funkce funkcionálu, což je „funkce funkcí“. Výsledek lze pak využít pro určení mnoha zásadních parametrů, které využijeme v materiálovém inženýrství. Můžeme tak například určit vibrační spektra molekul, elektrické a magnetické vlastnosti materiálu či průběhy reakcí.

Vyšetření systému spočívá ve využití variačního principu. Energii systému vypočítanou z vlnové funkce tak díky tomuto principu považujeme jen za horní hranici skutečné energie systému. Energii je nutné minimalizovat vzhledem ke všem povoleným hodnotám vlnové funkce. Pak se ovšem energie takto získaná – energie základního stavu E_0 – stává funkcionálem vzhledem k počtu elektronů a k potenciální energii jader. Jádro DFT spočívá v

závěru, že hustota pravděpodobnosti plně determinuje hamiltonián a tím i další parametry systému [54]. Cílem DFT je pak určení Hohenbergova – Kohnova (HK) funkcionálu, F_{HK} , který obsahuje kinetickou energii elektronů $T(\rho_0)$ a operátor vzájemného působení elektronů $E_{ee}(\rho_0)$. Pro energii základního stavu můžeme zapsat

$$E_0(\rho_0) = \int \rho_0(\mathbf{r})V_{NE}d\mathbf{r} + T(\rho_0) + E_{ee}(\rho_0), \quad (4.29)$$

což s využitím HK funkcionálu přepíšeme do tvaru

$$E_0(\rho_0) = \int \rho_0(\mathbf{r})V_{NE}d\mathbf{r} + F_{HK}(\rho_0), \quad (4.30)$$

Úlohou DFT je určení HK funkcionálu. Podstatné je, že výsledná hustota pravděpodobnosti výskytu částice je měřitelnou veličinou. Teoretické závěry tedy lze ověřit experimentálně pomocí metod, jako je rentgenová difrakce.

4.4 Relativistické korekce

Kvantová mechanika nebyla zcela v souladu se speciální teorií relativity. Schrödingerova rovnice není v základním tvaru invariantní vůči Lorentzově transformaci, protože celková energie částice je určována jen na základě Newtonovy mechaniky. Čas i prostor jsou však svázány, a proto bylo nutné nalézt vhodný tvar rovnice, který by neumožňoval rozlišení inerciálních soustav – byl by invariantní vůči Lorentzově transformaci. Navíc je třeba relativistické korekce uvažovat v případě těžších atomů (obecně nad protonovým číslem $Z > 50$), jako je zlato či rtuť. Výsledný popis pak umožňuje vysvětlit, proč je bod tání rtuti tak nízký (-39°C) a proč je barva zlata odlišná od příbuzných kovů [55].

Relativistický tvar Schrödingerovy rovnice popsali Oscar Klein a Walter Gordon. Rovnice ovšem nespĺňuje nároky na úplný popis částic, protože není uvažováno působení ostatních částic (polí), takže jde jen o relativistickou vlnovou rovnici, která popisuje skalární kvantové pole, jejíž částice nemají spin. Výsledný tvar tak popisuje pouze částice se spinem $s = 0$, jako je například pion či Higgsov boson. Pro získání rovnice vyjdeme z relativistického tvaru pro energii elektronu [56]

$$E = \sqrt{\mathbf{p}^2c^2 + m_e^2c^4}, \quad (4.31)$$

kde \mathbf{p} je vektor hybnosti a m_e je hmotnost elektronu. Pro operátor celkové energie a operátor hybnosti platí

$$\mathfrak{H} = i\hbar\frac{\partial}{\partial t} \quad (4.32)$$

respektive

$$\mathbf{p} = i\hbar\nabla. \quad (4.33)$$

Využijeme těchto vztahů pro dosazení do rovnice 4.31, kterou umocníme, abychom se zbavili odmocniny. Dále uvažujeme i vlnovou funkci, na kterou operátory působí. Získáváme tak tvar

$$-\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial t^2} \Psi = (-\hbar^2 c^2 \Delta + m_e^2 c^4) \Psi, \quad (4.34)$$

což je Kleinova – Gordonova rovnice, kterou v kompaktnější podobě zapíšeme jako

$$\left[\square + \left(\frac{m_e c}{\hbar} \right)^2 \right] \Psi = 0, \quad (4.35)$$

kde \square označuje d'Alembertův operátor definovaný vztahem

$$\square = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} - \Delta. \quad (4.36)$$

Vlastní hodnoty rovnice 4.35 jsou

$$E = \pm \sqrt{\mathbf{p}^2 c^2 + m_e^2 c^4}, \quad (4.37)$$

což vede k možnosti existence záporné energie jako důsledek substituce kvadrátu energie. Tento zdánlivý paradox řeší až Diracova rovnice [57], která má tvar [58]

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi = \mathfrak{H}^D \Psi = [c\boldsymbol{\alpha}\mathbf{p} + \beta c^2 + \phi I_4] \Psi, \quad (4.38)$$

kde je zahrnut vliv jader v závislosti na vzdálenosti $r_A = |\mathbf{r} - \mathbf{r}_A|$, dále

$$\phi = - \sum_A \frac{Z_A}{r_A} \quad (4.39)$$

a I_4 je jednotková matice 4×4 . Pro Diracovy matice $\boldsymbol{\alpha}$ a β platí

$$\boldsymbol{\alpha} = \begin{pmatrix} 0 & \boldsymbol{\sigma} \\ \boldsymbol{\sigma} & 0 \end{pmatrix} \quad (4.40)$$

respektive

$$\beta = \begin{pmatrix} I_2 & 0 \\ 0 & I_2 \end{pmatrix} \quad (4.41)$$

kde I_2 je jednotková matice 2×2 a $\boldsymbol{\sigma}$ jsou Pauliho matice, které obvykle píšeme ve tvaru

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Všimněme si stopy těchto matic a také jejich vlastních hodnot, které jsou $\sigma_i = \pm 1$. Komutátor matic je nenulový, platí relace

$$[\sigma_x, \sigma_y] = 2i\sigma_z. \quad (4.42)$$

Diracova rovnice je konzistentní jak se speciální teorií relativity, tak i s kvantovou mechanikou. Byla mnohokrát experimentálně ověřena pomocí měření jemné struktury (dělení spektrálních čar vlivem spinu) atomů.

5. Distribuční funkce a hustota stavů

K popisu materiálu je potřeba využít poznatků statistické fyziky. I velmi malé množství materiálu obsahuje obrovský počet částic. Jen v kubickém centimetru kovu je 10^{23} elektronů, které se tedy snažíme popsat s mnoha zjednodušujícími předpoklady. Systémy mnoha částic označujeme jako *ensemble* a rozeznáváme mikrokanonický, kanonický a grandkanonický ensemble. Mikrokanonický ensemble popisuje systém částic se shodnou pravděpodobností pro všechny energie částic. Pak je tedy stejně pravděpodobné, že částice bude mít vysokou energii nebo energii nízkou. V praxi bychom však očekávali, že vysoce energetické částice budou zastoupeny s nižší pravděpodobností. Tento problém řeší kanonický ensemble, ve kterém pravděpodobnost výskytu částice exponenciálně klesá s rostoucí energií. Tento ensemble navíc umožňuje výměnu **energie** systému s okolím. Konečně, grandkanonický ensemble pak umožňuje výměnu **částic** s okolím. Zde uvedená odvození byla publikována v McKelveyho knize [59].

5.1 Hustota stavů

Vydeme ze souboru částic, které jsou usazeny na energetické hladině ε v průměrném počtu $f(\varepsilon)$. Částice si můžeme představit ve formě ideálního plynu. Zavedeme blízké okolí energetické hladiny $d\varepsilon$ a budeme předpokládat, že v tomto okolí se nachází $\mathcal{D}(\varepsilon)$ dalších energetických stavů. Počet částic, $N(\varepsilon)$, v okolí referenčního energetického stavu (na energetické hladině) ε pak bude

$$N(\varepsilon) = f(\varepsilon)\mathcal{D}(\varepsilon)d\varepsilon. \quad (5.1)$$

Funkce $f(\varepsilon)$ určuje, kolik je v každé energetické hladině částic. Udává distribuci částic a označujeme ji jako *distribuční funkci*. V okolí referenční energetické hladiny ε může existovat velké množství stavů (různé kvantové stavy popsané například vztahem 3.77), pak mluvíme o hustotě stavů (někdy také o degeneraci příslušné energetické hladiny) a označujeme ji jako $\mathcal{D}(\varepsilon)$. Pro střední hodnotu libovolné veličiny závislé na energii $X(\varepsilon)$ pak platí

$$\langle X \rangle = \frac{\int X(\varepsilon)N(\varepsilon)d\varepsilon}{\int N(\varepsilon)d\varepsilon} = \frac{1}{N} \int X(\varepsilon)f(\varepsilon)\mathcal{D}(\varepsilon)d\varepsilon. \quad (5.2)$$

Jednotlivé částice budeme uvažovat v třírozměrné potenciálové bariéře konečných geometrických rozměrů. Výška potenciálové bariéry je však nekonečná, jinak by existovala nenu-

lová pravděpodobnost výskytu částice i mimo hranice této bariéry, vztah 3.64. K popisu částice o hmotnosti m použijeme časově nezávislou Schrödingerovu rovnici 3.23 ve tvaru

$$\Delta\psi + k^2\psi(x, y, z) = 0, \quad (5.3)$$

kde pro k^2 s ohledem na stavovou funkci 3.19 platí

$$k^2 = \frac{2m\varepsilon}{\hbar^2}. \quad (5.4)$$

Za předpokladu, že je potenciální energie mimo potenciálovou bariéru nekonečná, řešení vlnové rovnice 5.3 mimo jámu je nulové. Uvnitř potenciálové bariéry předpokládáme řešení ve tvaru rovinné vlny

$$\begin{aligned} \psi(x, y, z) &= A \exp [ik_x x] \exp [ik_y y] \exp [ik_z z] = \\ &= A \exp [i(k_x x + k_y y + k_z z)] = A \exp [i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})], \end{aligned} \quad (5.5)$$

kde A je konstanta. Dosazením řešení 5.5 do rovnice 5.3 nalezneme vztah pro složky vlnového vektoru \mathbf{k} . Pro kvadrát tohoto vektoru platí

$$k^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 \quad (5.6)$$

a je roven hodnotě 5.4. Předpokládejme, že se částice nachází v prostorové buňce o stranách a_x , a_y , a_z , a na všech stranách této buňky nabývá stejných hodnot

$$\begin{aligned} \psi(0, y, z) &= \psi(a_x, y, z), \\ \psi(x, 0, z) &= \psi(x, a_y, z), \\ \psi(x, y, 0) &= \psi(x, y, a_z). \end{aligned} \quad (5.7)$$

Funkci, která splňuje tyto periodické okrajové podmínky, hledáme ve tvaru rovinné vlny 5.5, jejíž perioda je v každém směru 2π , a píšeme tedy

$$k_x a_x = 2\pi n_x, \quad k_y a_y = 2\pi n_y, \quad k_z a_z = 2\pi n_z, \quad (5.8)$$

kde platí $n_x = 0, \pm 1, \pm 2 \dots$ a obdobně pro n_y a n_z . Jinými slovy, každé složce vlnového vektoru k_x odpovídají dva směry. Obecný tvar řešení 5.5 v komplexním tvaru je

$$\psi(x, y, z) = A \exp \left[2\pi i \left(\frac{n_x x}{a_x} + \frac{n_y y}{a_y} + \frac{n_z z}{a_z} \right) \right] \quad (5.9)$$

a porovnáním určíme závislost vlnového vektoru na rozměrech buňky. Můžeme tedy zapsat

$$k_x = \frac{2\pi n_x}{a_x}, \quad k_y = \frac{2\pi n_y}{a_y}, \quad k_z = \frac{2\pi n_z}{a_z}. \quad (5.10)$$

Energii částice vypočteme podle vztahu 5.4 jako

$$\varepsilon_n = \frac{2\pi^2\hbar^2}{m} \left(\frac{n_x^2}{a_x^2} + \frac{n_y^2}{a_y^2} + \frac{n_z^2}{a_z^2} \right) \quad (5.11)$$

a je zřejmé, že nabývá pouze určitých diskrétních kladných hodnot, které závisí na velikosti prostorové buňky a na parametrech n_x, n_y, n_z . Dále se omezíme na stavy částice s hodnotami $n_x, n_y, n_z \gg 1$. Důvodem je splnění požadavku 3.2 i pro velmi malé geometrické rozměry potenciálové bariéry. Analogicky k elementu geometrického prostoru vytvoříme element prostoru stavů částice, $dn_x dn_y dn_z$, nacházející se v prostorové buňce o velikosti $V = a_x a_y a_z$. Počet stavů této částice označíme $N(n_x, n_y, n_z)$. V kvantově-mechanickém popisu je hybnost úměrná vlnovému vektoru (vztah 3.18), tedy platí $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$ a v souvislosti se vztahy pro složky vlnového vektoru 5.10 jsou složky hybnosti rovny

$$p_x = \frac{\hbar n_x}{a_x}, \quad p_y = \frac{\hbar n_y}{a_y}, \quad p_z = \frac{\hbar n_z}{a_z}, \quad (5.12)$$

kde h je Planckova konstanta a pro výpočet bylo užito jejího vztahu s redukovanou Planckovou konstantou, tedy $\hbar = h/2\pi$. Hustotu stavů v prostorové buňce můžeme vyjádřit jak v prostoru vlnových vektorů, tak i v prostoru hybností, tedy

$$N(n_x, n_y, n_z) = dn_x dn_y dn_z = \frac{V dk_x dk_y dk_z}{(2\pi)^3} = \frac{V dp_x dp_y dp_z}{h^3}. \quad (5.13)$$

Poslední rovnost lze interpretovat jako mřížku v prostoru hybností s rozměry hran $h/a_x, h/a_y$ a h/a_z . Objem této buňky ve fázovém prostoru souvisí s velikostí prostorové buňky V , která je libovolná a může zaujímat objem celé potenciálové bariéry. Důležité je jen splnění okrajových podmínek 5.7. V prostoru vlnových vektorů \mathbf{k} i v prostoru hybností \mathbf{p} přejdeme ke sférickým souřadnicím. Za předpokladu, že jde o izotropní prostory, je element odpovídajícího prostoru roven

$$dk_x dk_y dk_z = 4\pi k^2 dk, \quad \text{případně} \quad dp_x dp_y dp_z = 4\pi p^2 dp, \quad (5.14)$$

kde k a p jsou velikosti příslušných vektorů. Omezíme se na prostor hybností. Je třeba si uvědomit, že každé částici přísluší dvě postupné vlny 5.5, přičemž každá se šíří opačným směrem. Právě tak i každá částice má dva směry hybnosti, a proto je dvojnásobná i hustota stavů vyjádřená v hybnostním prostoru. Platí tedy

$$N(p) = \frac{2V4\pi p^2 dp}{h^3}, \quad (5.15)$$

kde jsme využili vztahů 5.13 a 5.14. S využitím vztahu 5.4 dále vypočteme hustotu možných stavů částice pomocí její energie

$$p^2 = p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 = 2m\varepsilon, \quad \text{neboli} \quad p = \sqrt{2m\varepsilon}. \quad (5.16)$$

Změna velikosti hybnosti pak bude

$$pdp = md\varepsilon, \quad (5.17)$$

což po dosazení do vztahu 5.15 a při využití 5.16 vede ke konečnému vztahu pro hustotu energetických stavů jedné částice ($f(\varepsilon) = 1$) v nekonečně hluboké potenciálové jámě konečných geometrických rozměrů

$$N(\varepsilon) = \mathcal{D}(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{8\pi\sqrt{2m^3\varepsilon}Vd\varepsilon}{h^3}. \quad (5.18)$$

Veličina $\mathcal{D}(\varepsilon)$ je definována jako hustota stavů a někdy je také označována jako *váha stavu* jedné částice v okolí energetické hladiny ε , jak plyne ze vztahu 5.1.

5.2 Distribuční funkce

Nyní se soustředíme na distribuční funkci. Pro odvození budeme zanedbávat zákonitosti kvantové mechaniky, jako je nerozlišitelnost částic. Jednoduše si představíme situaci, kdy jsou jednotlivé částice rozlišeny nějakým parametrem – třeba barvou. Počet těchto částic bude N a částice se usadí v n energetických hladinách, které nesou označení $\varepsilon_1, \varepsilon_2 \dots \varepsilon_n$. Celková energie souboru částic bude U . Počty částic na energetických hladinách označíme $N_1, N_2 \dots N_n$. Zavedeme termín *mikrostav*, který souvisí s aktuální konfigurací nějaké náhodné veličiny. Například, při hodu dvěma šestistěnnými kostkami je mikrostavem hodnota na každé kostce. Součet hodu pak udává *makrostav*. Jeden makrostav tak může být tvořen mnoha mikrostavy (například součet 8 při hodu dvěma kostkami může být zajištěn kombinací 2 a 6, nebo 3 a 5, ale také 4 a 4...). Nejpravděpodobnější distribuce mikrostavů je pak taková distribuce, kterou je možné dosáhnout největším počtem statisticky nezávislých způsobů. Při hodu dvěma kostkami lze součet 2 realizovat statisticky nezávislým způsobem pouze tak, že na první kostce bude jednička a na druhé taktéž. Naopak, součtu 8 lze dosáhnout mnoha způsoby. Obdobně přistupujeme k zaplnění energetických hladin částicemi. Nejpravděpodobnější distribucí částic bude pak ta, které lze dosáhnout nejvíce způsoby [60].

5.2.1 Boltzmannova statistika

Předpokládejme pouze dvě energetické hladiny označené jako 1 a 2. Tyto hladiny budou obsahovat N_1 a N_2 částic, a jejich součet N bude konstantní. Počet statisticky nezávislých způsobů, jak dosáhnout konkrétní konfigurace budeme označovat jako Q . Pokud jsou všechny částice na jediné hladině (třeba 1), pak je $Q = 1$, protože lze jen jediným způsobem dosáhnout této konfigurace. Pokud je na hladině 1 jediná částice a ostatní jsou na hladině 2, změní se počet způsobů na $Q = N$, protože lze N rozlišitelných objektů takto uspořádat N způsoby. Dvě částice na hladině 1 a zbytek částic na hladině 2 lze uspořádat ještě více

způsoby, platí pak

$$Q = \frac{N(N-1)}{2!}. \quad (5.19)$$

Zobecníme nyní tento postup pro případ, že na energetické hladině ε_1 může být i více částic, přičemž ostatní jsou na energetické hladině ε_2 . Počet všech různých způsobů uspořádání těchto rozlišitelných částic je

$$Q(N_1, N_2) = \frac{N(N-1)(N-2)\dots(N-N_1+1)}{N_1!} = \frac{N!}{N_1!(N-N_1)!} = \frac{N!}{N_1!N_2!}. \quad (5.20)$$

Nyní uvažujme rozštěpení energetické hladiny ε_2 do dvou dílčích stavů, které budou obsahovat v_1 a v_2 částic. Toto rozštěpení se nazývá *degenerace*. Pro počet částic na energetické hladině ε_2 pak jistě platí

$$N_2 = v_1 + v_2 = N - N_1. \quad (5.21)$$

Počet způsobů rozmístění N_2 částic na energetické hladině ε_2 ve dvou rozštěpených stavech bude

$$Q(v_1, v_2) = \frac{N_2!}{v_1!v_2!} = \frac{N_2!}{v_1!(N_2-v_1)!}, \quad (5.22)$$

což odpovídá kombinaci v_1 třídy z N_2 prvků. Počet nezávislých způsobů, jak rozmístit částice ve stavech v_1 a v_2 , je dán součinem výsledku 5.20 a rovnice 5.22. Zapišeme tedy

$$Q(N_1, v_1, v_2) = Q(N_1, N_2)Q(v_1, v_2) = \frac{N!}{N_1!N_2!} \frac{N_2!}{v_1!v_2!} = \frac{N!}{N_1!v_1!v_2!}. \quad (5.23)$$

Odtud je zřejmé, že počet částic v dílčích stavech (degenerace stavu) ovlivňuje celkový počet způsobů rozmístění částic do dvou energetických hladin, což určíme analýzou vztahu 5.23, kde se ve jmenovateli nachází součin jednotlivých permutací.

Postup pro dvě energetické hladiny 5.20 zobecníme pro stanovení počtu způsobů umístění N_i částic v energetických hladinách ε_i pro $i = 1, 2, \dots, n$ a zapišeme

$$Q(N_1, N_2, N_3 \dots N_n) = \frac{N!}{N_1!N_2!N_3!\dots N_n!} = \frac{N!}{\prod_{i=1}^n N_i!}. \quad (5.24)$$

Jak je zřejmé ze vztahu 5.22, energetické stavy mohou být rozštěpeny – degenerovány. Uvažujme, že na i -té energetické hladině může existovat \mathcal{D}_i různých stavů. Částice umístěné v jednotlivých stavech jsou nerozlišitelné, jinými slovy, nezáleží na jejich pořadí, ale jen na jejich počtu. Tato vlastnost energetické hladiny se někdy nazývá *stupeň degenerace*. Pro N_i částic můžeme tento degenerovaný stav zaplnit $\mathcal{D}_i^{N_i}$ způsoby. Přitom nezávisí na pořadí N_i částic při zaplňování jednotlivých stavů a uvažují se i situace, kdy ve stavech není žádná částice, a dále i situace, kdy jsou v \mathcal{D}_i stavech umístěny všechny částice. Pro

dvě energetické hladiny s počtem částic N_1, N_2 , které mají stupeň degenerace $\mathcal{D}_1, \mathcal{D}_2$, je počet různých zaplnění dán součinem

$$Q(\mathcal{D}_1, \mathcal{D}_2) = \mathcal{D}_1^{N_1} \mathcal{D}_2^{N_2}. \quad (5.25)$$

Neboli, procesy zaplňování stavů na různých energetických hladinách jsou nezávislé. Zavedením degenerace energetických hladin zobecníme vztah 5.24 pro N_i částic v energetických hladinách ε_i pro $i = 1, 2, \dots, n$ se stupni degenerace \mathcal{D}_i . Celkový počet umístění N částic je

$$Q(N_1, N_2, N_3 \dots N_n) = \frac{N!}{\prod_{i=1}^n N_i!} \prod_{i=1}^n \mathcal{D}_i^{N_i}. \quad (5.26)$$

Zajímá nás maximální hodnota Q , tedy nejvyšší počet možných realizací stavu systému, neboť tato hodnota souvisí s maximální pravděpodobností stavu systému. Systém se bude nacházet ve stavu, který je nejčastější a tedy nejpravděpodobnější. O systému předpokládáme, že má stálý počet částic

$$\sum_{i=1}^n N_i = N = \text{konstanta} \quad (5.27)$$

a konstantní energii

$$\sum_{i=1}^n \varepsilon_i N_i = U = \text{konstanta}. \quad (5.28)$$

Maximum funkce 5.26 nalezneme metodou Lagrangeových multiplikátorů¹, která umožňuje

¹Metoda Lagrangeových multiplikátorů umožňuje nalézt extrém funkce 2 proměnných $f(x_1, x_2)$ za podmínky, že musí být splněna jiná funkce závislejší na stejných proměnných $g(x_1, x_2) = 0$, což je takzvaná omezující podmínka. Tuto podmínku splníme tak, že hledáme extrém funkce $F = f + \alpha g$, tedy

$$dF = df + \alpha dg = 0, \quad (5.29)$$

kde α je Lagrangeův multiplikátor. Díky tomuto multiplikátoru existuje vazba mezi jinak nezávislými proměnnými x_1, x_2 . Vázaný extrém nalezneme jako řešení tří rovnic

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial f}{\partial x_1} + \alpha \frac{\partial g}{\partial x_1} \right) dx_1 &= 0 \\ \left(\frac{\partial f}{\partial x_2} + \alpha \frac{\partial g}{\partial x_2} \right) dx_2 &= 0 \\ g(x_1, x_2) &= 0 \end{aligned} \quad (5.30)$$

pro nezávisle proměnné x_1, x_2, α . Pro dvě konstantní funkce g a h závislejší na trojici proměnných nalezneme podobně podmínku extrému jako řešení pěti rovnic

$$\begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial x_i} + \alpha \frac{\partial g}{\partial x_i} + \beta \frac{\partial h}{\partial x_i} &= 0, \quad \text{pro } i = 1, 2, 3 \\ g(x_1, x_2, x_3) &= 0, \quad h(x_1, x_2, x_3) = 0 \end{aligned} \quad (5.31)$$

respektovat omezující podmínky 5.27 a 5.28. Rovnici 5.26 logaritmujeme

$$\ln Q(N_1, N_2, N_3 \dots N_n) = \ln N! + \sum_{i=1}^n N_i \ln \mathcal{D}_i - \sum_{i=1}^n N_i!. \quad (5.32)$$

Ke zjednodušení použijeme Stirlingův aproximativní vzorec², kterým můžeme nahradit $N!$ v rovnici 5.32. Hledáme tedy maximum funkce

$$\ln Q = N \ln N - N + \sum_i N_i \ln \mathcal{D}_i - \sum_i N_i \ln N_i + \sum_i N_i \quad (5.34)$$

za omezujících podmínek

$$g(N_1, N_2, N_3, \dots N_n) = \sum_i N_i = N, \quad (5.35)$$

$$h(N_1, N_2, N_3, \dots N_n) = \sum_i \varepsilon_i N_i = U. \quad (5.36)$$

Nezávisle proměnnými jsou N_j , tedy obsazení energetických hladin. Metoda Lagrangeových multiplikátorů 5.31 vede na soustavu rovnic

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\ln Q)}{\partial N_j} + \alpha \frac{\partial g}{\partial N_j} + \beta \frac{\partial h}{\partial N_j} &= \frac{\partial}{\partial N_j} \left[\sum_i N_i \ln \mathcal{D}_i - \sum_i N_i \ln N_i + \sum_i N_i \right] + \\ &+ \alpha \frac{\partial}{\partial N_j} \left[\sum_i N_i \right] + \beta \frac{\partial}{\partial N_j} \left[\sum_i \varepsilon_i N_i \right] = 0, \\ &\text{pro } j = 1, 2, 3 \dots n. \end{aligned} \quad (5.37)$$

Derivace vzhledem k N_i jsou nenulové, pokud $i = j$. Pak tedy platí

$$\ln \mathcal{D}_j - \ln N_j + \alpha + \beta \varepsilon_j = 0 \quad (5.38)$$

a po úpravě dostáváme vztah

$$\frac{N_j}{\mathcal{D}_j} = \exp[\alpha + \beta \varepsilon_j] = f(\varepsilon_j). \quad (5.39)$$

Koeficient β^{-1} musí mít rozměr energie, tedy [J], a jak bude zřejmé dále, souvisí s teplotou T následujícím vztahem

$$\beta = -\frac{1}{k_B T}, \quad (5.40)$$

a analogicky lze tuto metodu rozšířit na větší počet proměnných a omezujících podmínek.

²Pro $N \gg 1$ s dostatečnou přesností platí

$$\ln N! \cong N \ln N - N = N \ln \left(\frac{N}{e} \right). \quad (5.33)$$

kde k_B je Boltzmannova konstanta. Z tohoto vztahu plyne, že teplota bude souviset se střední hodnotou energie částice. Druhá neznámá konstanta souvisí s počtem částic 5.35 a tedy s chemickým potenciálem 1.62. Jak bude zřejmé dále, platí $\alpha = \mu/k_B T$. Velikost α stanovíme z omezující podmínky, tedy z celkového počtu částic. Součtem ve vztahu 5.39 přes všechny energetické hladiny získáme celkový počet částic

$$N = \sum_j N_j = e^\alpha \sum_j \mathcal{D}_j \exp \left[-\frac{\varepsilon_j}{k_B T} \right] \quad (5.41)$$

a tím i velikost konstanty α . Po úpravě můžeme vztah 5.39 přepsat do tvaru vyjadřujícího explicitně počet částic na j -té energetické hladině. Píšeme tedy

$$N_j = \mathcal{D}_j e^\alpha f(\varepsilon_j) = \frac{N \mathcal{D}_j \exp \left[-\frac{\varepsilon_j}{k_B T} \right]}{\sum_j \mathcal{D}_j \exp \left[-\frac{\varepsilon_j}{k_B T} \right]}. \quad (5.42)$$

Tento vztah se označuje jako *Maxwellova – Boltzmannova rozdělovací funkce* normovaná k celkovému počtu částic 5.41. Budeme předpokládat, že hustota energetických hladin je tak vysoká, že můžeme jejich energii považovat za spojitou veličinu, analogicky vztahům 5.13 a 5.17. Za těchto předpokladů můžeme vztah 5.42 porovnat se vztahem 5.1 a N_j ztotožnit s $N(\varepsilon)d\varepsilon$, přičemž $f(\varepsilon_j)$ bude odpovídat rozdělení velikostí energií a $\mathcal{D}_j e^\alpha$ bude odpovídat váze stavu $\mathcal{D}(\varepsilon)d\varepsilon$ v okolí energie ε . Počet částic v okolí energetické hladiny ε je vyjádřen vztahem

$$N(\varepsilon)d\varepsilon = \exp \left[-\frac{\varepsilon}{k_B T} \right] e^\alpha \mathcal{D}(\varepsilon)d\varepsilon. \quad (5.43)$$

Význam a užitečnost vztahu 5.43 ukážeme na příkladu částic o hmotnosti m , které se pohybují rychlostí v a mají tak hybnost $p = mv$ (dokonalý plyn). Energie jedné částice je $\varepsilon = p^2/2m$ a hustotu stavů v okolí této energie vyjádříme pomocí hybnosti, podle vztahu 5.15. Platí pak

$$N(p)dp = \frac{2V4\pi}{h^3} e^\alpha \exp \left[-\frac{p^2}{2mk_B T} \right] p^2 dp = A \exp \left[-\frac{p^2}{2mk_B T} \right] p^2 dp. \quad (5.44)$$

Konstantu A určíme³ z omezující podmínky 5.35

$$N = \int_0^\infty N(p)dp = A \exp \left[-\frac{p^2}{2mk_B T} \right] p^2 dp = A \sqrt{\frac{\pi(mk_B T)^3}{2}}. \quad (5.47)$$

Po úpravě dostáváme Maxwellovo-Boltzmannovo rozdělení rychlostí

$$N(v)dv = N \sqrt{\frac{2m^3}{\pi(k_B T)^3}} \exp \left[-\frac{mv^2}{2k_B T} \right] v^2 dv, \quad (5.48)$$

kterým lze vysvětlit většinu vlastností soustav vzájemně neinteragujících částic. Snadno se přesvědčíme, že největší počet částic je v intervalu rychlostí $v, v + dv$, tedy s rychlostí $v = v_{Pr} = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}}$. Tuto rychlost označujeme jako nejpravděpodobnější. Střední volnou dráhu molekuly definujeme jako vzdálenost mezi dvěma srážkami $l_{mol} = v_{Pr}\tau$, kde τ je doba mezi srážkami. Částice do sebe narážející vytváří homogenní molekulární chaos. Střední rychlost částice je podle 5.2 a s ohledem na vztah 5.46 rovna

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{2m^3}{\pi(k_B T)^3}} \int_0^\infty \exp \left[-\frac{mv^2}{2k_B T} \right] v^3 dv = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}. \quad (5.49)$$

Podobným způsobem získáme vztah i pro střední hodnotu kvadrátu rychlosti $\langle v^2 \rangle = 3k_B T/m$ a střední kinetickou energii jedné molekuly $\langle \varepsilon \rangle = m\langle v^2 \rangle/2 = 3k_B T/2$. Celková kinetická energie N molekul je s ohledem na vztah 5.48 rovna

$$\begin{aligned} U &= \sum_i^N \varepsilon_i N_i = \frac{m}{2} \int_{-\infty}^\infty [v_x^2 N(v_x) dv_x + v_y^2 N(v_y) dv_y + v_z^2 N(v_z) dv_z] = \\ &= \frac{3m}{2} \int_{-\infty}^\infty v_x^2 N(v_x) dv_x = \frac{3mN}{2} \sqrt{\frac{2m^3}{\pi(k_B T)^3}} \int_{-\infty}^\infty \exp \left[-\frac{mv_x^2}{2k_B T} \right] v_x^2 dv_x = \\ &= N \frac{m\langle v^2 \rangle}{2} = N\langle \varepsilon \rangle = \frac{3N}{2} k_B T, \end{aligned} \quad (5.50)$$

³Hodnoty používaných nevlastních integrálů jsou

$$\int_{-\infty}^\infty x^{2n} \exp \left[-\frac{ax^2}{2} \right] dx = 2 \int_0^\infty x^{2n} \exp \left[-\frac{ax^2}{2} \right] dx = \frac{(2n-1)!!}{a^n} \sqrt{\frac{2\pi}{a}}, \quad (5.45)$$

pro $(2n-1)!! = 1 \cdot 2 \cdot 3 \cdots (2n-1)$,

$$\int_0^\infty x^{2n+1} \exp \left[-\frac{ax^2}{2} \right] dx = \frac{n!}{2} \left(\frac{2}{a} \right)^{n+1}. \quad (5.46)$$

kde jsme předpokládali, že díky molekulárnímu chaosu je střední kinetická energie ve všech třech složkách rychlosti stejná. Vztah 5.50 ukazuje na fyzikální význam omezující podmínky 5.36.

Tlak uvnitř každého systému je způsoben vlivem vnějších povrchových sil 1.76 a vyjadřuje silové působení pohybujících se molekul na element plochy povrchu systému. Dopadající molekula, řekněme ve směru souřadnice x , má hybnost p_x . Jestliže se molekula pružně odrazí, má stejnou hybnost, ale opačného směru – působí tedy na pevnou stěnu hybností $2p_x$. Za jednotku času odevzdá každá dopadající molekula hybnost $2p_x v_x = 2mv_x^2$. Tlak se proto často interpretuje jako silový účinek na jednotku plochy. S touto interpretací vystačíme u pevných těles, kde je východiskem rovnováha sil. Z termodynamického hlediska je však tlak chápán jako hustota mechanické energie vyvolaná vnější silou (neprostupným povrchem objemu V). Tlak je roven toku hybnosti (což je zřejmé ze vztahu pro bilanci hybnosti 1.73) jednotkovou plochou

$$p = \frac{2m}{V} \int_0^\infty v_x^2 N(v_x) dv_x = \frac{m}{V} \int_{-\infty}^\infty v_x^2 N(v_x) dv_x. \quad (5.51)$$

Porovnáním se vztahem 5.50 dostáváme relaci mezi tlakem a celkovou pohybovou energií částic, a sice

$$p = \frac{2U}{3V} = \frac{Nk_B T}{V} = cRT, \quad c = \frac{N}{N_A}, \quad R = N_A k_B, \quad (5.52)$$

kde c je molární koncentrace, tedy počet molů plynu v jednotce objemu, N_A je Avogadrova konstanta (počet molekul v jednom molu látky) a $R = 8,31451 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ je univerzální plynová konstanta. Vztah 5.52 je *stavová rovnice ideálního plynu* a je zřejmá souvislost se vztahem 1.65. Díky Boltzmannově statistice 5.48 dostaly veličiny vystupující v této rovnici novou molekulární interpretaci.

Souvislost Lagrangeova multiplikátoru α s chemickým potenciálem plyne přímo z omezující podmínky A . Ze vztahů 5.44 a 5.47 dostáváme

$$e^{-\alpha} = \exp\left(-\frac{\mu}{k_B T}\right) = \frac{V(2\pi m k_B T)^{3/2}}{N h^3} \quad (5.53)$$

a dosazením do rozdělovací funkce 5.39 můžeme určit energetickou hladinu, kde bude počet částic roven stupni degenerace. Tuto energii nazveme referenční, protože v přiblížení Boltzmannovy statistiky jsou všechny částice ve stejném stavu (Obr. 5),

$$\varepsilon_{ref} = -\mu = k_B T \ln \left[\frac{V(2\pi m k_B T)^{3/2}}{N h^3} \right]. \quad (5.54)$$

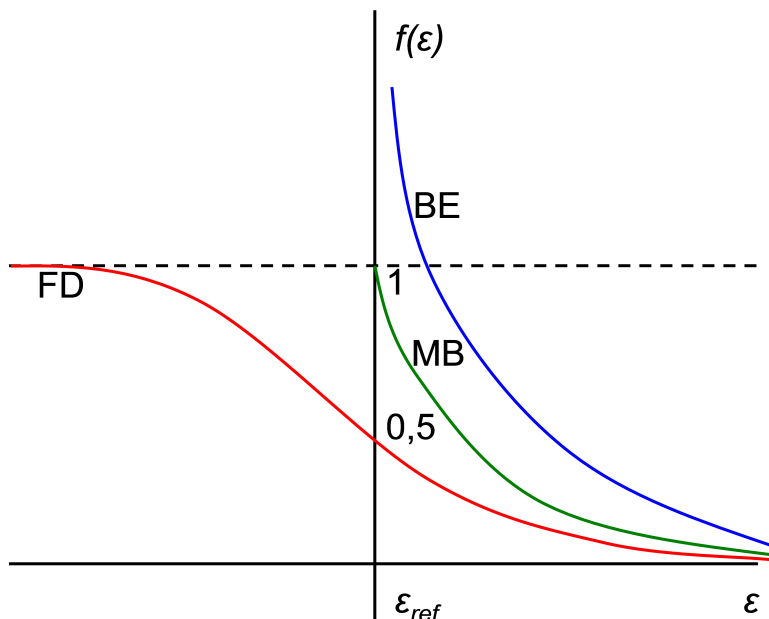
Omezíme se jen na Boltzmannovu statistiku, která je charakterizována podmínkou

$$-\frac{\mu}{k_B T} = \ln \left[\frac{V(2\pi m k_B T)^{3/2}}{N h^3} \right] \gg 1, \quad (5.55)$$

což je splněno pro nízké hustoty plynu, nebo velmi vysoké teploty. Ve vztahu 5.54 můžeme člen $\ln h^{-3}$ zanedbat ve srovnání s členem

$$\mu = -N_A k_B T \ln \left[\frac{V(2\pi m)^{3/2} (k_B T)^{5/2}}{N k_B T} \right] = \bar{\mu}(T, p_0) + RT \ln \left(\frac{p}{p_0} \right) \left[\frac{\text{J}}{\text{mol}} \right], \quad (5.56)$$

takže dostáváme vyjádření pro chemický potenciál fenomenologické termodynamiky 1.66. Při úpravě jsme použili stavovou rovnici dokonalého plynu 5.52. Zavedli jsme *referenční potenciál* $\bar{\mu}(T, p_0)$, který je jedním ze základních parametrů látky a bývá pro většinu látek tabelován [17]. Referenční teplota je většinou $T = T_0 = 298 \text{ K}$ a referenční tlak $p_0 = 101,325 \text{ kPa} = 760 \text{ mmHg}$.



Obrázek 5: Průběhy distribučních funkcí, ε_{ref} značí energii rovnou standardnímu chemickému potenciálu 5.56. Funkce jsou označeny MB (Maxwellova-Boltzmannova), FD (Fermiho-Diracova) a BE (Boseho-Einsteinova). Pro energie významně vyšší než ε_{ref} se jednotlivé distribuční funkce stávají nerozlišitelné od Maxwellovy – Boltzmannovy funkce.

5.2.2 Fermiho-Diracova statistika

Reálné částice, například volné elektrony v kovech, se Maxwellovou – Boltzmannovou statistikou neřídí. Je to dáno tím, že tyto částice nemůžeme rozlišit. Navíc musíme uvažovat i Pauliho vylučovací princip, který neumožňuje obsazení jediného kvantového stavu dvěma částicemi. Naše úvahy tak musíme modifikovat, abychom respektovali tato omezení.

Předpokládejme obsazování i -té energetické hladiny. Existuje-li na této energetické hladině \mathcal{D}_i možných stavů, můžeme N_i elektronů umístit mezi jednotlivé stavy jedině tak, že

v každém je usazen pouze osamocený elektron. Samozřejmě platí, že $N_i \leq \mathcal{D}_i$. Do zcela prázdných stavů můžeme první elektron vložit \mathcal{D}_i způsoby, druhý elektron ovšem již jen $\mathcal{D}_i - 1$ způsoby, protože jeden ze stavů je již obsazen. Pokud je na této energetické hladině částic N_i , pak je počet způsobů roven

$$Q_{N_i} = \mathcal{D}_i(\mathcal{D}_i - 1)(\mathcal{D}_i - 2) \dots (\mathcal{D}_i - N_i + 1) = \frac{\mathcal{D}_i!}{(\mathcal{D}_i - N_i)!}. \quad (5.57)$$

Protože jsou částice nerozlišitelné, je počet statisticky nezávislých způsobů rozmístění částic nižší. Situace je obdobná hodu dvěma kostkami, kdy na první kostce padne 1 a na druhé kostce padne 6. Pokud na druhé kostce padne 1 a na první kostce 6, můžeme tuto kombinaci považovat za stejnou jako v předchozí situaci, protože kostky nebudeme rozlišovat, abychom respektovali kvantově-mechanické zákonitosti. Je-li N_i počet částic na i -té energetické hladině, pak je nutné celkový počet způsobů 5.57 vydělit počtem permutací $N_i!$, protože jsou částice nerozlišitelné. Výsledný počet obsazení i -té energetické hladiny N_i částicemi se stupněm degenerace \mathcal{D}_i je potom

$$\frac{\mathcal{D}_i!}{N_i! (\mathcal{D}_i - N_i)!}. \quad (5.58)$$

Uvažujeme-li n energetických hladin s počtem částic N_1, N_2, \dots, N_n , bude počet všech způsobů obsazení roven součinu obsazení 5.58, takže

$$Q = \prod_{i=1}^n \frac{\mathcal{D}_i!}{N_i! (\mathcal{D}_i - N_i)!}. \quad (5.59)$$

Cílem je nalézt obsazení jednotlivých energetických hladin s příslušnou degenerací pro nerozlišitelné částice řídicí se Pauliho principem 3.83. Vztah 5.59 logaritmujeme a k nalezení maximálního počtu způsobů obsazení za omezujících podmínek 5.35 a 5.36 využijeme metodu Lagrangeových multiplikátorů, podobně jako v případě rovnice 5.32. Takže píšeme

$$\ln Q = \sum_i \ln \mathcal{D}_i! - \sum_i \ln N_i! - \sum_i \ln(\mathcal{D}_i - N_i)!. \quad (5.60)$$

S pomocí Stirlingova aproximativního vztahu 5.33 získáváme

$$\ln Q = \sum_i \left[\mathcal{D}_i \ln \mathcal{D}_i - N_i \ln N_i - (\mathcal{D}_i - N_i) \ln(\mathcal{D}_i - N_i) \right]. \quad (5.61)$$

Extrém (maximum) tohoto vztahu – za podmínky, že se počet částic a celková energie nemění – je dán soustavou $n + 2$ rovnic. Vedle rovnic

$$\begin{aligned} & - \frac{\partial}{\partial N_j} \left[\sum_i N_i \ln N_i + \sum_i (\mathcal{D}_i - N_i) \ln(\mathcal{D}_i - N_i) \right] + \\ & + \alpha \frac{\partial}{\partial N_j} \left[\sum_i N_i \right] + \beta \frac{\partial}{\partial N_j} \left[\sum_i \varepsilon_i N_i \right] = 0 \quad \text{pro } j = 1, 2, \dots, n, \end{aligned} \quad (5.62)$$

které upravíme do tvaru

$$\ln(\mathcal{D}_j - N_j) - \ln N_j = -\alpha - \beta\varepsilon_j, \quad (5.63)$$

musíme k určení Lagrangeových multiplikátorů α , β ještě využít vztahy 5.35 a 5.36. Úpravou – podobně jako v případě Boltzmannovy statistiky v předchozím textu – nalezneme rozdělovací funkci energii 5.1, takže

$$\frac{N_j}{\mathcal{D}_j} = f(\varepsilon_j). \quad (5.64)$$

Úpravou vztahu 5.63 získáme distribuční funkci, a sice ve tvaru

$$f(\varepsilon_j) = \frac{1}{1 + \exp[-\alpha - \beta\varepsilon_j]}. \quad (5.65)$$

Podle svých objevitelů se tato funkce označuje jako Fermiho – Diracova distribuční funkce. Parametry α a β jsou určeny pomocí omezujících podmínek 5.35 a 5.36 a interpretovány v souladu s fenomenologickou termodynamikou. Pak tedy

$$\beta = -\frac{1}{k_B T} \quad (5.66)$$

souvisí s termodynamickou teplotou a

$$\alpha = \frac{\varepsilon_f}{k_B T} \quad (5.67)$$

souvisí s *Fermiho energií* ε_f . Dosazením α a β do rovnice 5.65 a s využitím 5.64 dostáváme obsazení energetických hladin ve formě

$$N_j = \frac{\mathcal{D}_j}{1 + \exp\left[\frac{\varepsilon_j - \varepsilon_f}{k_B T}\right]}. \quad (5.68)$$

Odtud plyne i fyzikální interpretace Fermiho energie jako energie nejvyšší energetické hladiny, která se zcela zaplní jen při teplotě absolutní nuly. Neboli, při absolutní nule mají elektrony v materiálu nižší nebo stejnou energii, jako je Fermiho energie. Za nízkých teplot můžeme Fermiho energii znázornit jako kulovou plochu ve fázovém prostoru. Tato plocha je pak dána předpisem

$$p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 = 2m\varepsilon_f \quad (5.69)$$

a poloměr koule ve fázovém prostoru pak bude jednoduše

$$r_f = \sqrt{2m\varepsilon_f}. \quad (5.70)$$

Jsou-li energetické hladiny blízko u sebe, vzniká kontinuální série energií – energetický pás. Ten vyjádříme jako $\mathcal{D}_j(\varepsilon_j) \rightarrow \mathcal{D}(\varepsilon)d\varepsilon$ a obsazení energetických hladin pak bude

$$N(\varepsilon)d\varepsilon = \mathcal{D}(\varepsilon)f(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{\mathcal{D}(\varepsilon)d\varepsilon}{1 + \exp\left[\frac{\varepsilon - \varepsilon_f}{k_B T}\right]}. \quad (5.71)$$

Finální tvar Fermiho – Diracovy distribuční funkce je

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{\exp\left[\frac{\varepsilon - \mu}{kT}\right] + 1}, \quad (5.72)$$

kde μ je chemický potenciál. Při teplotě absolutní nuly je chemický potenciál shodný s Fermiho energií, $\mu = \varepsilon_f$. Při teplotách mnohem vyšších než absolutní nula je tento chemický potenciál blízký chemickému potenciálu definovanému pomocí Gibbsovy volné energie 1.67, 5.56.

5.2.3 Boseho-Einsteinova statistika

V předchozím odvození jsme uvažovali částice respektující Pauliho vylučovací princip. Počet částic v jednotlivých stavech je tedy omezen, což neplatí pro bosony. Tyto kolektivní částice (foton či fonon) na rozdíl od fermionů Pauliho princip nerespektují a mohou se v jednotlivých stavech hromadit. Uvažujme nyní N_i částic na energetické hladině ε_i , která má stupeň degenerace \mathcal{D}_i , tedy je možné realizovat \mathcal{D}_i stavů. Představme si každý stav jako skříňku, máme tedy k dispozici \mathcal{D}_i skříňek. Zajímá nás, kolika způsoby je možné rozmístit N_i částic do \mathcal{D}_i stavů. Částice mezi stavy (skříňkami) přecházejí rozhraním mezi skříňkami. Dvě skříňky jsou odděleny jen jedním rozhraním. Smícháme-li skříňky a částice dohromady, dostáváme $N_i + \mathcal{D}_i$ objektů. Vyjmeme jednu libovolnou skříňku a odložíme ji stranou. Důvod je ten, že částice, které se nacházejí v různých stavech (skříňkách), mění tyto stavy průchodem přes myšlené rozhraní. Těchto rozhraní je mezi \mathcal{D}_i stavy právě $\mathcal{D}_i - 1$. Proces výměny částic mezi různými stavy je v našem modelu realizován průchodem rozhraním mezi jednotlivými skříňkami. Máme tedy jeden společný soubor $N_i + \mathcal{D}_i - 1$ objektů. Vybírejme nyní náhodně skříňky a částice ze společného souboru a rovněme je vedle sebe. Můžeme je vybrat a uspořádat $(N_i + \mathcal{D}_i - 1)!$ způsoby, protože stále předpokládáme, že částice i rozhraní (přechody mezi stavy) jsou vzájemně rozlišitelné. Jde tak o permutace $N_i + \mathcal{D}_i - 1$ rozlišitelných prvků. Vyšetřované částice (bosony) jsou však nerozlišitelné. Výsledek proto vydělíme počtem permutací částic $N_i!$. Stejně tak jsou nerozlišitelné stavy \mathcal{D}_i (naše skříňky) respektive přechody mezi nimi. Výsledek tak musíme ještě vydělit počtem permutací všech rozhraní, tedy hodnotou $(\mathcal{D}_i - 1)!$. Získáváme konečný počet způsobů rozmístění N_i nerozlišitelných částic v \mathcal{D}_i nerozlišitelných stavech na energetické hladině ε_i ve tvaru

$$Q = \frac{(N_i + \mathcal{D}_i - 1)!}{N_i!(\mathcal{D}_i - 1)!}. \quad (5.73)$$

Poznamenejme, že každý stav může být obsazen libovolným počtem částic. Předpokládáme, že obsazování různých energetických hladin je vzájemně nezávislé. Počet rozmístění pro více energetických hladin s počty částic N_1, N_2, \dots, N_n je pak dán součinem počtu způsobů na jednotlivých hladinách a platí tedy

$$Q(N_1, N_2, \dots, N_n) = \prod_{i=1}^n \frac{(N_i + \mathcal{D}_i - 1)!}{N_i!(Q_i - 1)!}. \quad (5.74)$$

Postupujeme obdobně jako v předchozím odvození Fermiho – Diracovy rozdělovací funkce. Na rovnici 5.74 aplikujeme přirozený logaritmus a využijeme metody Lagrangeových multiplikátorů. Po aproximaci Stirlingovým vzorcem získáme

$$f(\varepsilon_j) = \frac{N_j}{\mathcal{D}_j} = \frac{1}{\exp[-\alpha - \beta\varepsilon_j] - 1}. \quad (5.75)$$

Opět platí vztah pro parametr $\beta = -1/k_B T$ a parametr α získáme opět z celkového množství částic v systému, podobně jako v případě odvození Fermiho energie ε_f . Funkce

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{\exp\left[\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}\right] - 1} \quad (5.76)$$

se označuje jako Boseho – Einsteinova rozdělovací funkce a určuje obsazení jednotlivých stavů v případě bosonů. Jednotlivé distribuční funkce jsou znázorněny na Obr. 5. Poznamenejme, že za podmínky 5.55 přechází Fermiho – Diracova rozdělovací funkce 5.68 i Boseho – Einsteinova rozdělovací funkce 5.76 v rozdělovací funkci Boltzmannovu 5.39.

5.2.4 Souvislost mezi statistickou fyzikou a fenomenologickou termodynamikou

Spojovacím mostem mezi statistickou a fenomenologickou termodynamikou je entropie. Jestliže termodynamickou rovnováhu termodynamického systému, tedy systému skládajícího se z velkého počtu interagujících podsystémů (atomů, molekul, případně dalších objektů), chápeme jako stav, ve kterém se systém nachází s *nejvyšší pravděpodobností*, řídicí veličinou je pak počet stavů, ve kterých se za daných podmínek může systém nacházet. Tudíž, nejpravděpodobněji se bude systém nacházet v některém z těch přípustných stavů, kterých je nejvyšší počet. Nejvyšší možný počet realizací stavu systému jsme našli pomocí metod statistické fyziky v předchozím výkladu (kapitola 5.2.1). Ve velmi dobrém přiblížení můžeme za termodynamický systém považovat i materiálový bod fenomenologické termodynamiky, jak je podrobně diskutováno v úvodní kapitole knihy (kapitola 1). V takovém případě mluvíme o *lokální termodynamické rovnováze* a je možné všechny mikroskopické modely interpretovat na makroskopické (fenomenologické) úrovni.

Fenomenologická termodynamika pracuje s veličinami, jako je teplota, energie, práce či entropie [17]. Vztahy mezi nimi jsou obsahem základních zákonů termodynamiky (zde uvedený výčet je jen stručnou verzí pro potřeby materiálového inženýrství):

- **Nultý zákon termodynamiky** zavádí pojem teploty, který je pro další popis klíčový, jak je zřejmé ze vztahu 1.33.
- **I. Zákon termodynamiky:** Energii systému lze změnit výměnou tepla, mechanické, elektrické či chemické práce (v jakékoli kombinaci) s okolím. Celková energie (součet všech známých forem energií) uzavřeného izolovaného systému se nemění, jednotlivé formy energie se pouze mezi sebou přeměňují, což je patrné ze vztahu 1.99.
- **II. Zákon termodynamiky:** Neexistuje takový termodynamický proces, jehož jediným výsledkem by bylo nějakého množství tepla získané od chladnějšího systému (tělesa) a předané systému (tělesu) teplejšímu⁴. Kvantitativně je formulován jen pomocí entropie – entropie uzavřeného izolovaného systému jen roste, až dosáhne svého maxima v *termodynamické rovnováze* [62]. V otevřených (biologických) systémech může být entropie trvale udržována na hodnotách daleko od svého maxima. Biologický systém, který dosáhl maxima entropie (termodynamické rovnováhy), je mrtvý (neinteraguje s okolím a nepřeměňuje žádnou z forem energie). Tato skutečnost je charakterizována vztahem 1.139.

Jak je patrné z formulace II. Zákona termodynamiky, lze jej interpretovat dvěma na sobě nezávislými tvrzeními [12].

- i) Časová nevratnost procesů – v systému, který neinteraguje s okolím, probíhají všechny procesy tak, že se systém nemůže sám vrátit do původního stavu. Tento fakt popíšeme vztahem 1.148.
- ii) Nejvyšší pravděpodobnost stavu – každý systém zaujímá takový stav, který je v daných podmínkách nejpravděpodobnější, což popíšeme vztahem 5.79.

Chování všech reálných systémů je implicitně popsáno entropií, a proto byla entropie (a jistě i bude) používána k charakterizaci chování někdy i nemateriálních systémů mimo termodynamiku (mimo fyziku). Obecně můžeme entropii (slovo řeckého původu $\epsilon\nu\tau\rho\pi\alpha$, které znamená *změna uvnitř*) definovat jako makroskopickou veličinu charakterizující kolektivní vlastnosti hmoty, která je určitou mírou nahodilosti v evoluci systému.

- **III. zákon termodynamiky** formuluje podmínku nedosažitelnosti nulové termodynamické teploty.

S existencí stavu každého termodynamického systému souvisí jeho stabilita. Stabilita systému může být vyšetřována pomocí druhé derivace entropie. Tato druhá derivace vyjadřuje střední hodnotu fluktuací proměnných okolo hodnot v rovnovážném stavu. Samotný druhý zákon termodynamiky můžeme interpretovat jako časovou nevratnost procesu, přičemž systém se dlouhodobě nachází v nejpravděpodobnějším stavu.

⁴Tento zákon je tak zásadní, že jej ve slavném eseji *The Two Cultures* považoval C.P. Snow za etalon technického vzdělání [61].

Vývoj systému můžeme vyšetřit s využitím vhodné funkce, jakou je Ljapunova funkce, která určuje stabilitu systému [20]. Pomocí Einsteinova vztahu můžeme také určit pravděpodobnost fluktuace makroskopické veličiny, P_r . Tato pravděpodobnost je vztažena ke změně entropie, jak bude zřejmé ze vztahu 5.85.

Podmínku maximálního počtu stavů jsme hledali za předpokladu konstantní energie systému U a konstantního počtu částic N metodou Lagrangeových multiplikátorů 5.31. Hodnoty těchto multiplikátorů byly 5.40

$$\alpha = \frac{\mu}{k_B T}, \quad \beta = \frac{1}{k_B T}, \quad (5.77)$$

takže podmínka maximálního počtu stavů Q , za předpokladu platnosti vztahů 5.27 a 5.28, má tvar

$$d[\ln Q] - \frac{\sum_i \varepsilon_i dN_i}{k_B T} - \frac{\mu \sum_i dN_i}{k_B T} = 0. \quad (5.78)$$

Tuto podmínku můžeme upravit zavedením entropie S , která je díky $\ln Q$ aditivní funkcí energie a počtu částic. Pro systém o konstantním objemu V je entropie celého systému definována vztahem

$$k_B T d[\ln Q] = T dS = dU + \mu dN, \quad (5.79)$$

což je ekvivalent fenomenologické definice entropie 1.129. Tato definice má přímou souvislost s pravděpodobností stavu systému, platí totiž

$$dS = k_B d[\ln Q], \quad \text{míra pravděpodobnosti stavu} \quad \text{Pr} = \frac{Q}{Q_{eq}} = \exp\left(\frac{S - S_{eq}}{k_B}\right). \quad (5.80)$$

Z této definice vyplývá, že systém dosahuje stavu s maximální entropií v rovnovážném (pro materiálový bod v lokálně rovnovážném) stavu. V každém reálném systému existují spontánní fluktuace, které trvale vychylují systém z termodynamické rovnováhy, jinými slovy, entropii systému snižují. Pravděpodobnost fluktuace makroskopické veličiny je spojena s celkovou změnou entropie systému ΔS při fluktuaci, vztah 5.80, a lze kvantifikovat pomocí Einsteinovy formule jako [63]

$$\text{Pr} \sim \exp \frac{\Delta S}{k}. \quad (5.81)$$

Vztah 5.81 můžeme jednoduše odvodit z následujících představ. Je-li Q_{eq} počet všech mikroskopických realizací systému v rovnovážném stavu, maximální entropie systému je rovna

$$S_{eq} = k_B \ln Q_{eq}. \quad (5.82)$$

Jestliže nějakým způsobem vyvedeme soustavu z rovnovážného stavu, klesne počet jeho mikrostavů na hodnotu Q_{noneq} a klesne tedy i entropie na hodnotu S . K vychýlení z rov-

nováhy dochází často samovolně vlivem vnitřních procesů, jako je tepelný pohyb molekul, v důsledku chemických reakcí a podobně. Analogicky vztahu 5.82 platí

$$S = k_B \ln Q_{noneq}. \quad (5.83)$$

Jestliže zavedeme pravděpodobnost této fluktuace mikroskopického stavu jako poměr 5.80, tedy ve formě

$$\text{Pr} = \frac{Q_{noneq}}{Q_{eq}}, \quad (5.84)$$

pak s využitím rovnic 5.82 a 5.83 získáme vztah

$$\text{Pr} = \exp \frac{S - S_{eq}}{k_B} = \exp \frac{\Delta S}{k_B}, \quad S - S_{eq} = dS_{eq} + \frac{1}{2}d^2S_{eq} + \dots, \quad (5.85)$$

kde $\Delta S < 0$ je celková změna entropie způsobená fluktuací. Entropie dosahuje v rovnováze, kde nedochází ani ke změně objemu, ani změně počtu částic, extrému (svého lokálního maxima, vztah 5.78), tudíž platí $dS_{eq} = 0$. Podmínka lokálního maxima funkce je ekvivalentní záporné hodnotě druhé derivace, tedy $\frac{1}{2}d^2S_{eq} < 0$.

Statistická fyzika a z ní plynoucí definice entropie 5.79 platí přesně jen pro izolované (mají konstantní celkovou energii a nic si s okolím nevyměňují) a uzavřené (nevyměňují s okolím hmotu) systémy. Každý reálný systém však interaguje s okolím a vyměňuje si s okolím energii i hmotu. I. zákon termodynamiky, který je současně zákonem zachování celkové energie 1.124, zahrnuje všechny formy energie a formuluje jejich ekvivalenci. Definiční entropie 5.79 je proto třeba doplnit tak, aby bylo možno zahrnout i zákon zachování celkové energie. Obecný zákon bilance entropie – II. zákon termodynamiky – respektuje zákon zachování celkové energie a popisuje i nerovnovážné procesy, jejichž formulace na mikroskopické úrovni je velmi obtížná [30], [64]. Rozšíříme definici entropie ve vztahu 5.79 i na případy, že se vnitřní energie systému mění, kupříkladu, že systém zvětšuje svůj objem a vyměňuje si se svým okolím mechanickou práci pdV , a nebo v něm probíhají chemické reakce a mění se tak i počet částic N_α v systému. Za takových podmínek má vztah 5.79 tvar

$$TdS = dU + pdV + \sum_{\alpha} \mu_{\alpha} dN_{\alpha}. \quad (5.86)$$

Souvislost s fenomenologickou definicí entropie 1.129 je tak zřejmá.

6. Termodynamické podmínky stability

Vztahy 1.129 a 5.86 jsou definice entropie jen v rovnovážném, nebo lokálně rovnovážném stavu. Všechny nerovnovážné procesy jsou obsaženy v členu $\sigma(S) > 0$, který značí hustotu produkce entropie v důsledku nerovnovážných dějů probíhajících v systému. V případě lokální termodynamické rovnováhy 1.129 je produkce entropie způsobená nerovnováhou mezi materiálovými body a pak je rovna $P(S) > 0$, Tab.1. Systémy nacházející se v ustáleném stavu (steady-state), vztah 1.145, mají konstantní entropii, kterou označíme S . Tento stav nazýváme dynamickou rovnováhou a je definován podmínkou $-J(S) = P(S) \geq 0$. Entropický tok $J(S)$, vztah 1.144, zajišťuje pozitivní nenulovou produkci entropie. Ukážeme, že mírou stability je časová změna fluktuace entropie 5.85, tedy že platí $\frac{1}{2} \frac{d}{dt} \delta^2 S > 0$, Obr. 6. U složitějších systémů při velkém množství vzájemně propojených procesů neznáme často konkrétní tvar produkce entropie (příkladem mohou být neznámé degradační procesy, metastabilní stavy chemických reakcí a fázových přechodů a podobně). Jejich existence je však zahrnuta v členu $\frac{d}{dt} \delta^2 S$. Nachází-li se systém v termodynamicky rovnovážném stavu, ve kterém je produkce entropie nulová, $P(S) = 0$, označujeme entropii S_{eq} . Je-li však systém v dynamicky rovnovážném stavu, pak je produkce entropie kladná, $P(S) > 0$, a entropii označujeme S . Fyzikální veličinu $\frac{1}{2} \frac{d}{dt} \delta^2 S > 0$ můžeme interpretovat jako dosud neznámou – dodatečnou – produkci entropie. Tato dodatečná produkce entropie (tepla) souvisí s disipativními (obecně relaxačními) procesy, které nejsou popsány termodynamickými silami a toky (Tab.1) a které se ještě neprojeví na velikosti toku entropie na hranici systému. Může zahrnovat i vliv dosud neznámých korelací v interakci podsystémů. Tvar hustoty produkce entropie a hustoty toku entropie závisí na konkrétním tvaru zákonů bilance všech relevantních veličin. Jejich obecnější tvar lze nalézt v knihách [11], [12], [20], [65] či [66].

Výše uvedená tvrzení jsou alternativním vyjádřením *Braunova – Le Châtelierova principu* [12], [20], [67]. Tento princip můžeme charakterizovat tak, že odchylka (vnější zásah) narušující rovnovážný (referenční) stav, vyvolá v systému takové disipativní procesy, které budou vliv (i velikost) této odchylky oslabovat. Systém se pomocí disipativních procesů brání vnějšímu působení.

Reálný tok entropie je vždy způsoben gradienty odpovídajících veličin (teploty, tlaku, koncentrace a podobně). Jeho konkrétní tvar 1.144 závisí na formulaci I. Zákona termody-

namiky 1.99, tedy

$$J(S) = - \int_{\partial V} \rho s \mathbf{v} d\mathbf{a} - \int_{\partial V} \frac{\mathbf{j}_q}{T} d\mathbf{a} - \int_{\partial V} \frac{\sum \mathbf{j}_{D_\alpha} \mathbf{h}_\alpha}{T} d\mathbf{a} + \int_{\partial V} \frac{\sum \mathbf{j}_{D_\alpha} \mu_\alpha}{T} d\mathbf{a}. \quad (6.1)$$

Tok je vyjádřen v metodě kontrolního objemu, vztah 1.8, která je vhodnější pro tekutinové systémy a chemické reaktory, protože explicitně obsahuje konvektivní složku, jak je zřejmé z Obr. 2. Takto definovaný tok má konvektivní složku $\rho \mathbf{v}$, tok tepla vedením (kondukcí) \mathbf{j}_q a obsahuje difúzní toky entalpie a chemického potenciálu. Ve formulaci v časově proměnném objemu je tok ve tvaru $J_D(S)$, vztah 1.140, použitelný i pro popis pevných těles (pro pevná tělesa je entalpie tenzorem 2. řádu, což souvisí se vztahem 1.100). V literatuře klasické nerovnovážné termodynamiky, kde jsou popisovány především tekutiny [11], [20], má entropický tok obvykle tvar

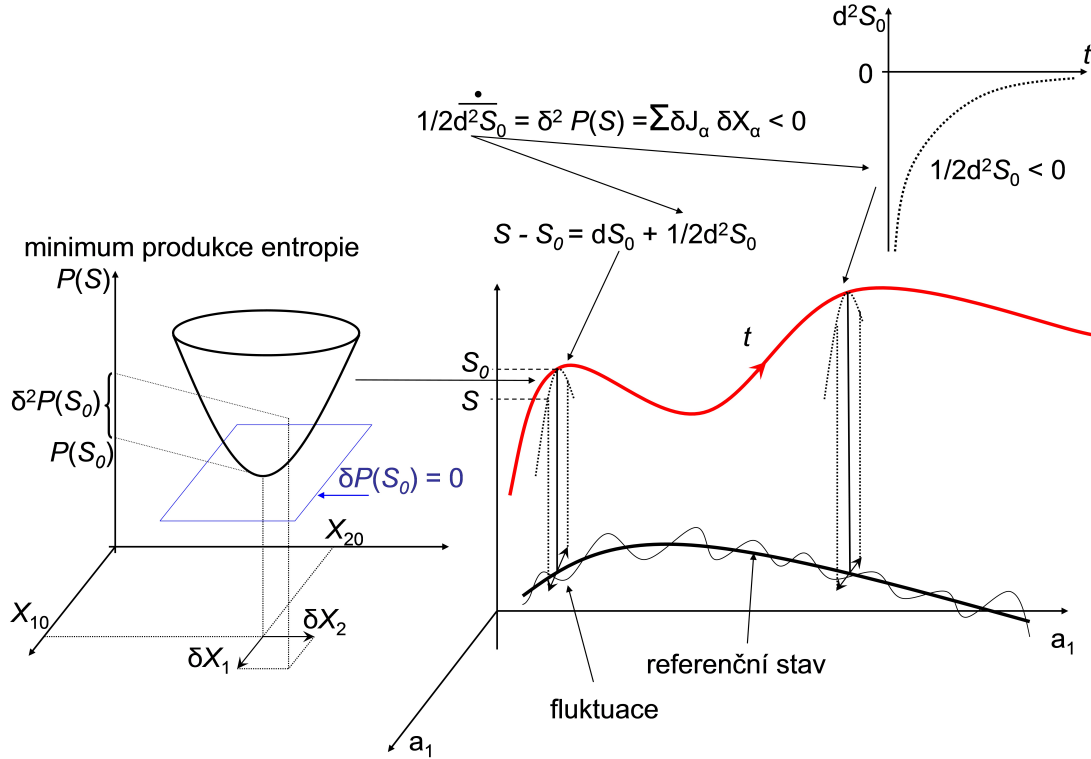
$$J(S) = - \int_{\partial V} \left[\rho s \mathbf{v} + \frac{\mathbf{j}_q}{T} - \sum_{\alpha=1}^r \left(\frac{\mathbf{j}_{D_\alpha} \mu_\alpha}{T} \right) \right] d\mathbf{a}. \quad (6.2)$$

Z pohledu termodynamiky, především pak s ohledem na definici entropie, budeme rozlišovat stav *termodynamické rovnováhy*, který bude definován jako stav systému s nulovou produkcí entropie 1.141. Reálný systém se prakticky vždy nachází v *termodynamicky nerovnovážném stavu*, který je charakterizován nenulovou produkcí entropie. Tento nerovnovážný stav může být i stacionární, jinými slovy jde o stav ustálený, steady-state. Při popisu biologických systémů se tento stav nazývá stavem *dynamické rovnováhy*. Celková entropie takového systému je v čase konstantní, tedy $\dot{S} = \overline{dS}_0 = 0$. Kvůli odlišení od termodynamicky rovnovážného stavu budeme entropii tohoto stavu někdy označovat jako S_0 . Pro takový stav odvodíme pomocí bilance entropie, vztah 1.140, a s použitím rozvoje kolem dynamicky rovnovážného stavu, vztah 5.85, důležitou souvislost mezi časovou derivací druhého diferenciálu entropie a podmínkou pro dynamicky rovnovážný stav. Můžeme zapsat

$$\frac{1}{2} \frac{d}{dt} (d^2 S)_0 = \int_V \sigma(S) dv + J_D(S) \geq 0. \quad (6.3)$$

Vzhledem k tomu, že jde o termodynamicky nerovnovážný systém, použijeme místo indexu „eq“ index „0“, který označuje *referenční stav* systému. Referenční stav systému je obecně termodynamicky nerovnovážný stav, který vyhovuje všem zákonům bilance doplněných o konstitutivní vztahy, které respektují II. Zákon termodynamiky. Nerovnost 6.3 reprezentuje výchylku z dynamické rovnováhy s disipací vyjádřenou produkcí entropie a s entropickým tokem, který reflektuje vliv vnějšího prostředí systému. Vnější tok entropie může vliv disipace oslabit natolik, že se systém může stát nestabilním. Pak tedy entropie přestává být lokálně konvexní funkcí, Obr. 6.

Připomeneme ještě klasické Gibbsovo odvození termodynamických podmínek stability [63], které získáme okamžitě integrací podmínky 6.3 podle času. Budeme předpokládat, že celkový tok entropie do systému je nulový. To je situace odpovídající podmínce izolovaného systému, ve kterém probíhají jen samovolné procesy, takže systém směřuje do



Obrázek 6: Entropie tvoří v případě stabilního vývoje konvexní plochu nad všemi uvnitř probíhajícími procesy. Stabilitu stavů (vývoje) zajišťuje produkce entropie $P(S) > 0$.

termodynamické rovnováhy. Dostáváme nerovnost

$$\frac{1}{2}(d^2S)_{eq} = \int_{t_{eq}}^{t_{eq} + \Delta t} P(S) dt = \Delta_{ir}S \geq 0, \quad (6.4)$$

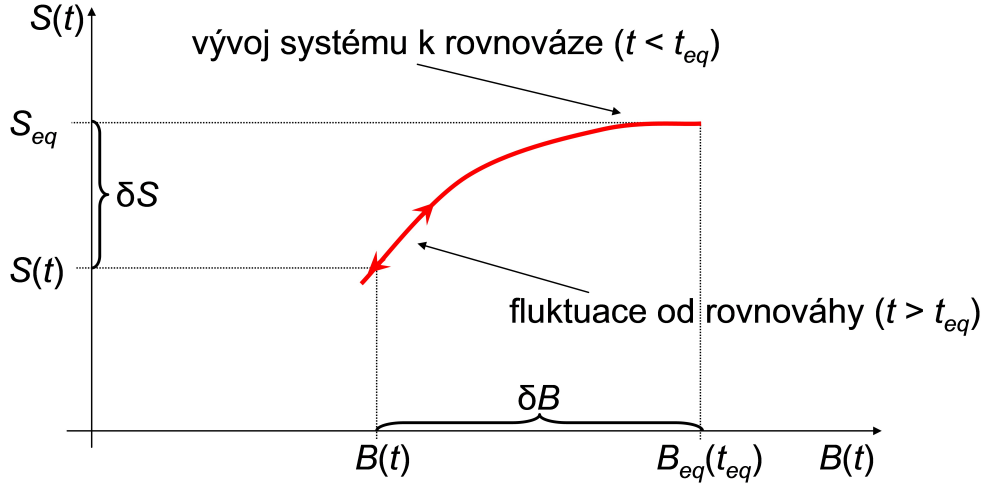
ze které plyne, že odchylka od rovnovážného stavu (fluktuaace) nemůže nerovnost 6.4 splňovat, protože entropie dosáhla svého maxima právě v rovnovážném stavu. Fluktuaace v rovnovážném stavu entropii soustavy snižují, a platí proto obrácená nerovnost (Obr. 7)

$$\frac{1}{2}(d^2S)_{eq} = \Delta_{ir}S \leq 0. \quad (6.5)$$

Pro malé Δt platí přibližně $\Delta_{ir}S \doteq P(S)\Delta t \leq 0$. Protože je produkce entropie $P(S) > 0$, musí být $\Delta t < 0$. Tudíž systém se fluktuaací od rovnovážného stavu vrací do své minulosti. Podmínka 6.5 je označována jako zobecněná podmínka stability rovnovážného stavu [20].

Uvážíme-li, že v systému probíhají disipativní procesy, tedy že platí $dS = (d_{eq}S + d_{ir}S)$ a $d_{ir}S = dS - \frac{dQ}{T} \geq 0$ (klasická formulace druhé věty termodynamiky), lze pomocí první věty termodynamiky ve tvaru $dQ = dU + pdV$ odvodit vztah

$$Td_{ir}S = TdS - dU - pdV > 0. \quad (6.6)$$



Obrázek 7: Znázornění stability rovnovážného systému, $B = (U, V, \dots)$ je makroskopický stav systému, δB , δS jsou fluktuační stavu a entropie, které způsobují „omládnutí“ systému, t_{eq} je čas, ve kterém dosáhl systém termodynamické rovnováhy.

Jestliže soustava směřuje k rovnováze, Obr. 7, platí nerovnost 6.6 a v rovnováze musí být splněno i $d_{ir}S = 0$. Fluktuační od rovnovážného stavu v izolované rovnovážné soustavě nemůže splnit podmínku 6.6 (v rovnováze dosáhla entropie maxima). Odtud vyplývá, že nemohou-li fluktuační vyhovovat podmínce 6.6, musí splňovat podmínku $Td_{ir}S < 0$, neboli podmínku

$$\delta U + p\delta V - T\delta S > 0. \quad (6.7)$$

Vztah 6.7 představuje klasickou Gibbsovu-Duhemovu podmínku stability rovnovážného stavu.

II. Zákon termodynamiky vyjádřený produkcí entropie $P(S) \geq 0$, definice rovnovážného stavu 5.85 a zobecněná podmínka stability 6.3 jsou schematicky znázorněny na obrázku 7. Z něj je patrné, že vztah 6.5 je vlastně podmínka pro maximum funkce v bodě B_{eq} a že tedy fluktuační δB entropii soustavy skutečně snižuje, jak lze usoudit ze vztahu 5.81.

6.1 Důsledky podmínek termodynamické stability

Ukážeme, jak lze podmínek termodynamické stability použít ke stanovení vlastností materiálových systémů. Vyjdeme ze vztahu pro rozdělení pravděpodobností fluktuačních veličin b_i kolem rovnovážného stavu b_{ieq} 5.85, takže

$$\text{Pr} \sim \exp \left[-\frac{(b_i - b_{ieq})^2}{2\beta_i} \right] \sim \exp \left(\frac{d^2 S}{2R} \right), \quad (6.8)$$

kde $R [\text{J kg}^{-1}\text{K}^{-1}]$ je specifická plynová konstanta. Vzhledem k tomu, že jde o normální (Gaussovo) rozdělení, je střední kvadratická odchylka veličiny b_i rovna $\overline{(b_i - b_{ieq})^2} = \beta_i$.

Vyjádříme nyní podmínku 6.5 explicitně pro případ lokálně rovnovážného stavu 1.129, detailní popis nalezne čtenář v příslušné literatuře [20], [63] či [65]. Totéž platí i pro případ globálních (integrálních) veličin 5.86. Po několika úpravách dostaneme vztah pro druhý diferenciál entropie¹

$$\delta^2 s = \delta\left(\frac{1}{T}\right)\delta u + \delta\left(\frac{p}{T}\right)\delta\left(\frac{1}{\rho}\right) - \sum_{\alpha=1}^r \delta\left(\frac{\mu_\alpha}{T}\right)\delta w_\alpha, \quad (6.9)$$

který je možné dále upravit (pro $v = 1/\rho$) na kvadratickou formu

$$\delta^2 s = -\frac{1}{T} \left[\frac{c_v}{T} (\delta T)^2 + \frac{\rho}{\chi} (\delta v_{w_\alpha})^2 + \sum_{\alpha=1}^r \left(\frac{\partial \mu_\alpha}{\partial w_{\alpha'}} \right)_{T,p,w_\alpha} \delta w_\alpha \delta w_{\alpha'} \right] < 0. \quad (6.10)$$

Z ní můžeme usuzovat na stabilitu reálných systémů. Zde c_v je specifické teplo při konstantním objemu, χ je koeficient izotermické stlačitelnosti a diferenciál měrného objemu při konstantním chemickém složení je značen δv_{w_α} a platí pro něj

$$\delta v_{w_\alpha} = \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_{p,w_\alpha} \delta T + \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_{T,w_\alpha} \delta p, \quad \chi = -\rho \left(\frac{\partial(1/\rho)}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{\rho c_T^2} > 0, \quad (6.11)$$

kde c_T je izotermická rychlost zvuku. S ohledem na 6.8 můžeme nalézt střední hodnoty fluktuací teploty, hustoty a koncentrací. Lokálně rovnovážný systém (v mechanice kontinua je jím materiálový bod) je stabilní, jestliže v každém jeho bodě platí

$$\overline{(\delta T)^2} = \frac{RT^2}{c_v}, \quad c_v > 0 \quad \text{podmínka termické stability,} \quad (6.12)$$

$$\overline{(\delta v_{w_\alpha})^2} = \frac{RT}{\rho^2 c_T^2}, \quad c_T^2 > 0 \quad \text{podmínka mechanické stability.} \quad (6.13)$$

Dále musí platit

$$\sum_{\alpha,\alpha'}^r \left(\frac{\partial \mu_\alpha}{\partial w_{\alpha'}} \right)_{T,p,w_{\alpha'}} \delta w_\alpha \delta w_{\alpha'} > 0 \quad \text{podmínka stability difúze,} \quad (6.14)$$

$$\overline{(\delta w_\alpha)^2} = RT \left(\frac{\partial \mu_\alpha}{\partial w_\alpha} \right)_{T,p}^{-1} = RT \left(\frac{\partial w_\alpha}{\partial \mu_\alpha} \right)_{T,p} = w_\alpha > 0 \quad \text{fluktuace koncentrace,}$$

takže je zřejmé, že fluktuace koncentrace částic je rovna koncentraci, což je důsledek vztahu 1.67.

Tyto nerovnosti ukazují na hlubší souvislosti mezi reálnými vlastnostmi systému a podmínkou stability 6.5. Omezená velikost fluktuací teploty 6.12 vede k podmínce na specifická

¹Diferenciál, který obvykle značíme d , budeme pro tyto účely značit δ , protože příslušná veličina má fyzikální význam odchylky či fluktuace.

tepla, $c_v > 0$, $c_p > 0$, a nakonec k důležité relaci $c_p = c_v + \frac{9T\alpha_T^2}{\rho\chi}$, kde $3\alpha_T = \rho \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$ je koeficient objemové teplotní roztažnosti. V tomto tvaru platí jen pro plyny, pro pevné látky je vztah uveden například v [12].

Velký význam pro studium nestabilit má podmínka 6.13, která je převedena na podmínku pro izotermickou rychlost zvuku $c_T^2 = \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_T$. V případech, kdy je derivace tlaku podle hustoty záporná, dochází k nárůstu fluktuací hustoty, což je doprovázeno nestabilitou. Typickým případem je fázový přechod v tekutinách (vypařování, exploze plynem přesycené kapaliny, kondenzace), případně porušení pevného materiálu (vznik trhlin). Pro Hookův materiál platí podmínky stability ve tvaru $E > 0$ a $-1 < \sigma < 0,5$, kde E je Youngův modul pružnosti 1.109 a σ je Poissonovo číslo. Kladná hodnota E je spojena s rychlostí šíření podélných zvukových vln v pevném tělese, která je rovna $c_T^2 = E/\rho$. Záporné σ je pozorováno u polymerních materiálů a u materiálů s tvarovou pamětí, příkladem může být Nitinol².

Mimořádný význam má podmínka stability směsi 6.14. Může být použita pro popis různých chemických složek (jejich atomy či molekuly jsou rozlišitelné) i částic stejného druhu (potom jsou částice ve stejném energetickém stavu nerozlišitelné). Podle II. Zákona termodynamiky se systémy v termodynamické rovnováze nacházejí ve stavu, který je v daných podmínkách nejpravděpodobnější, vztah 5.79. Díky této formulaci lze stanovit počet částic N_k v energetickém stavu ε_k s degenerací \mathcal{D}_k , jak je zřejmé ze vztahů 5.68, 5.75, a platí tedy

$$N_k = \frac{\mathcal{D}_k}{\exp\left(\frac{\varepsilon_k - \mu}{k_B T}\right) \pm 1} \quad - \text{ pro bosony, } + \text{ pro fermiony.} \quad (6.15)$$

V případě, že je energie částice mnohem větší než energie vzájemných vazeb, tedy $\varepsilon_k \gg \mu$, přechází 6.15 na

$$N_k = \mathcal{D}_k \exp\left(\frac{\mu - \varepsilon_k}{k_B T}\right), \quad (6.16)$$

což je Boltzmannovo rozdělení 5.39. Střední velikost fluktuací vypočteme z podmínky stability difúze, kde koncentrace nahradíme počtem částic N_k , a v systému o konstantním objemu, $V = \text{konstanta}$, odvodíme z definice entropie 5.86 podmínku stability ve tvaru

$$\overline{(\Delta N_k)^2} = \overline{(N_k - N_{k,eq})^2} = \overline{N^2} - N_{k,eq}^2 = k_B T \left(\frac{\partial N_k}{\partial \mu} \right)_T > 0, \quad (6.17)$$

kde k_B je Boltzmannova konstanta. Tato podmínka dává následující důležité relace

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial N_k}{\partial \mu} \right)_T &= \frac{\overline{(\Delta N_k)^2}}{k_B T} = N_k \left(1 \mp \frac{N_k}{\mathcal{D}_k} \right) \quad + \text{ pro bosony, } - \text{ pro fermiony,} \\ &= N_k \quad \text{Boltzmannovo rozdělení.} \end{aligned} \quad (6.18)$$

²Slitina niklu a titanu využívaná v lékařství.

Tento vztah pro bosony odvodil A. Einstein a použil jej pro stanovení fluktuací fotonů v podmínkách záření absolutně černého tělesa popsaného Planckovým vyzařovacím zákonem [68]. Nerovnost 6.17 je významná při studiu mísení různých látek včetně jejich interakcí a při fázových přechodech [69].

6.2 Princip minimální produkce entropie

Stejně jako systém v termodynamické rovnováze, který je charakterizován nulovou produkcí entropie $P(S) = 0$, tak i systém v dynamické rovnováze 6.3 fluktuuje kolem svého stavu. Mírou velikosti fluktuací je druhý diferenciál entropie, který je v případě stability stavu vždy záporný, vztah 6.10. Schematicky je chování termodynamických systémů znázorněno na Obr. 6. V oblasti stability je entropie konvexní funkce (obecně funkcionál) svých parametrů. Díky fluktuacím těchto parametrů, které jsou projevem interakcí na mikroskopické úrovni, se i velikost entropie neustále mění a rovněž osciluje kolem předem neznámé referenční hodnoty S_0 . Tuto neznámou referenční hodnotu můžeme stanovit jen v tom případě, kdy budou fluktuace kolem této hodnoty neustále tlumeny. Je zřejmé, že izolovaný systém dosáhne termodynamické rovnováhy s entropií S_{eq} a v tomto stavu bude podle vztahu 6.5 stabilní, Obr. 7. Avšak i systém v dynamické rovnováze s nenulovou produkcí entropie je stabilní jen v tom případě, kdy jsou fluktuace kolem jeho referenční hodnoty S_0 trvale tlumeny, tedy splňují podmínku 6.3. Navíc, v referenčním stavu dosahuje entropie svého lokálního maxima jako funkce vnitřní energie a počtu částic, jak je zřejmé ze vztahu 5.79. Lokálního maxima dosahuje i v případě, že je systém v termodynamické nerovnováze, takže produkce entropie je nenulová.

Celková produkce entropie systému 1.141, jehož objem \mathcal{V} se může během jeho vývoje i měnit, je obecně vyjádřena pomocí termodynamických sil, \mathbf{X}_α , a termodynamických toků, \mathbf{J}_α , uvedenými v tabulce 1, které vyjadřují její hustotu $\sigma(S)$, jak plyne ze vztahu 1.148. S ohledem na uvedené vztahy můžeme i celkovou produkci entropie formulovat jako součin celkových termodynamických toků a celkových termodynamických sil. Rozvinutím do Taylorovy řady v referenčním bodě S_0 dostáváme

$$\begin{aligned} P(S) &= \int_{\mathcal{V}} \sigma(S) dv = \sum_{\alpha} \mathbf{J}_{\alpha} \mathbf{X}_{\alpha} \geq 0 \\ &= P(S_0) + \delta P(S_0) + \delta^2 P(S_0) + \dots \geq 0. \end{aligned} \quad (6.19)$$

V referenčním bodě rozvineme celkovou entropii 1.139 i celkový entropický tok 1.140, píšeme tedy

$$S = S_0 + \delta S_0 + \frac{1}{2} \delta^2 S_0 + \dots, \quad (6.20)$$

$$J_D(S) = J_D(S_0) + \delta J_D(S_0) + \delta^2 J_D(S_0) + \dots. \quad (6.21)$$

Časová změna entropie 6.20 je dána vztahem

$$\dot{S} = \dot{S}_0 + \dot{\delta S}_0 + \frac{1}{2} \dot{\delta^2 S}_0 + \dots \quad (6.22)$$

Výše uvedené rozvoje dosadíme do bilance celkové entropie 1.139

$$\dot{S} - J_D(S) - P(S) = 0 \quad (6.23)$$

a uspořádáme podle uvedeného pořadí jako

$$\underbrace{\dot{S}_{\text{eq}} - J_D(S_{\text{eq}})}_{= 0, P(S_{\text{eq}}) = 0}^{\dagger} + \quad (6.24)$$

$$+ \underbrace{\dot{\delta S}_0 - \delta J_D(S_0)}_{\dagger\dagger} - \underbrace{P(S_0)}_{\geq 0} + \quad (6.25)$$

$$+ \underbrace{\frac{1}{2} \dot{\delta^2 S}_0 - \delta^2 J_D(S_0) - \delta P(S_0) - \delta^2 \mathcal{P}(S_0)}_{\dagger\dagger} = 0, \quad (6.26)$$

kde \dagger označuje termodynamickou rovnováhu $S_0 = S_{\text{eq}}$, \ddagger značí referenční stav (termodynamická nerovnováha), $\dagger\dagger$ symbolizuje interakci s prostředím a $\dagger\dagger$ pak představuje důsledek vnitřních nerovnovážných procesů (tato část rovnice se blíží k nule). Jednotlivé členy v celkové bilanci entropie popisují různé úrovně rovnováhy termodynamického systému. Systém v termodynamické rovnováze 6.24 s jedinou teplotou T_{eq} je charakterizován nulovou produkcí entropie a entropickým tokem

$$J_D(S_{\text{eq}}) = - \int_{\partial\mathcal{V}} \frac{\mathbf{j}_q}{T_{\text{eq}}} \mathbf{d}\mathbf{a} = \frac{\dot{Q}}{T_{\text{eq}}} = \dot{S}_{\text{eq}} \quad (6.27)$$

přes hranici $\partial\mathcal{V}$, což souvisí se vztahy 1.146 a 1.147. Zde si je třeba uvědomit, že příslušné časové změny musí být tak pomalé, aby byl systém stále v termodynamické rovnováze, tedy $P(S_{\text{eq}}) = 0$.

Členy 6.25 popisují termodynamicky nerovnovážný stav systému, jehož charakteristikou je nenulová produkce entropie, která je kompenzována záporným tokem entropie. Parametry každého materiálového bodu systému mohou být různé včetně jejich gradientů, což má za následek existenci termodynamických sil a toků, Tab. 1. Spojením vztahů 6.24 a 6.25 dostáváme obvyklou bilanci entropie 1.139, 6.23.

Členy rozvoje 6.26 splňují rovnici

$$\frac{1}{2} \dot{\delta^2 S}_0 - \delta^2 J_D(S_0) - \delta P(S_0) - \delta^2 \mathcal{P}(S_0) = 0. \quad (6.28)$$

Za předpokladu, že systém je ve stavu s *minimální produkcí entropie*, lze tuto rovnici interpretovat dvěma podmínkami

$$\delta\mathcal{P}(S_0) = 0, \quad \delta^2 J_D(S_0) = 0 \quad \text{podmínka extrému,} \quad (6.29)$$

$$\frac{1}{2}\delta^2 \bar{S}_0 = \delta^2 \mathcal{P}(S_0) = \sum_{\alpha} \delta J_{\alpha} \delta X_{\alpha} \geq 0 \quad \text{podmínka minima,} \quad (6.30)$$

V podmínce extrému vystupuje podmínka na vnitřní toky entropie $\delta^2 J_D(S_0) = 0$. Vzhledem k tomu, že jde o třetí člen rozvoje 6.28, lze tuto podmínku interpretovat tak, že ze systému nacházejícím se ve stavu minima produkce entropie nevystupuje přes jeho hranice žádná další entropie než ta charakterizovaná členem $\delta J_D(S_0)$, který vyjadřuje interakci s prostředím. Tato podmínka se často označuje jako podmínka *endoreverzibility* [70], termodynamika využívající tuto podmínku se někdy nazývá *finite time thermodynamics* [71].

6.2.1 Koncepce endoreverzibility jako důsledek principu minimální produkce entropie

Využití podmínek 6.29 a 6.30 ukážeme na příkladu analýzy účinnosti tepelných strojů, ve kterých se transformuje teplo na expanzivní výkon \dot{W}_{exp} podle vztahu 1.125 a kde je změna expanzivní (mechanické) práce doprovázena změnou objemu systému $\Delta W_{exp} = p\Delta V$. Pro naše účely zanedbáme v obecném toku entropie 1.140 difúzní toky a v rovnici bilance entropie 6.20 budeme uvažovat jen tok tepelný, tudíž celkový tok entropie je roven

$$J_D(S) = - \int_{\partial V} \frac{\mathbf{j}_q}{T} d\mathbf{a}. \quad (6.31)$$

Kladná produkce entropie $P(S)$ je tedy kompenzována tokem negativní entropie 6.31, který je způsoben přívodem tepla \dot{Q}_{in} a odvodem tepla \dot{Q}_{out} , pak tedy platí

$$\dot{Q}_{in} = J_{q1} = \int_{\partial V} \mathbf{j}_{q1} d\mathbf{a}, \quad \dot{Q}_{out} = J_{q2} = \int_{\partial V} \mathbf{j}_{q2} d\mathbf{a}. \quad (6.32)$$

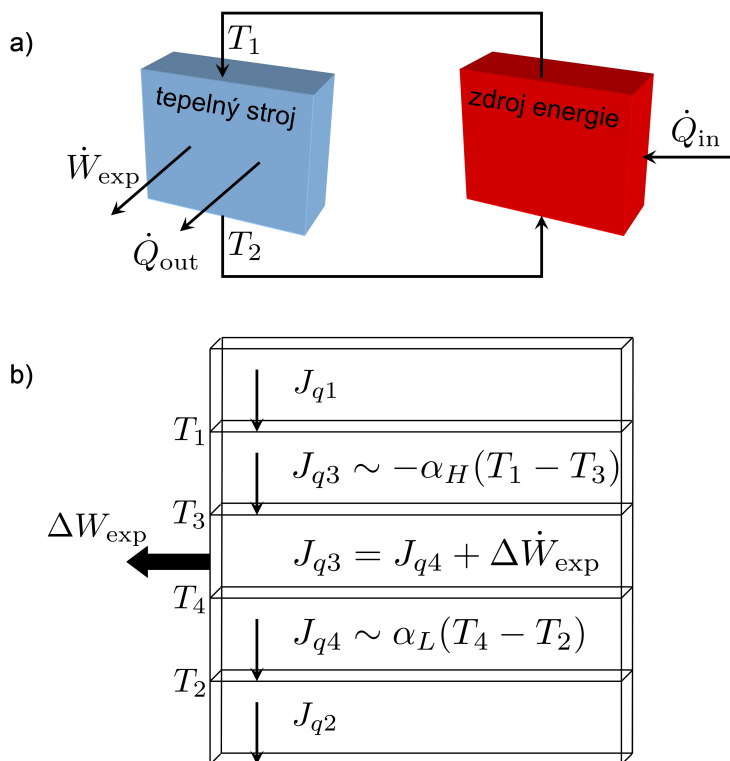
První Zákon termodynamiky 1.124 použijeme na uzavřený systém $J_{Dh} = 0$ a zapíšeme

$$J_q = \dot{U} + \dot{W}_{exp} = \dot{Q}_{in} - \dot{Q}_{out}, \quad (6.33)$$

což platí pro nulovou disipaci vnitřní energie $P_{dis}(U) = 0$ a nulový výkon neexpanzivních procesů $\dot{W}_{nexp} = 0$. Za těchto podmínek lze transformovat tepelnou energii na energii mechanickou v uzavřeném cyklu (Obr. 8) vzhledem k vnitřní energii, tedy

$$\oint \dot{U} dt = 0, \quad (6.34)$$

a v ustáleném stavu (steady-state) pak platí $\dot{U} = 0$.



Obrázek 8: Schematické znázornění přeměny tepla na expanzivní práci (a). Jednotlivé toky jsou naznačeny v dolní části obrázku (b). Koeficienty α jsou vysvětleny v textu.

Za těchto předpokladů je rozdíl tepelných toků roven výkonu, který je generován expanzí (Obr. 8), tedy píšeme

$$\dot{Q}_{in} - \dot{Q}_{out} = J_{q1} - J_{q2} = \dot{W}_{exp}. \quad (6.35)$$

Transformace energie probíhá s *termickou* účinností

$$\eta = \frac{\dot{W}_{exp}}{J_{q1}}. \quad (6.36)$$

Díky tomu lze vyjádřit toky J_{q1} , J_{q2} pomocí výkonu expanze

$$J_{q1} = \frac{\dot{W}_{exp}}{\eta}, \quad J_{q2} = \frac{1 - \eta}{\eta} \dot{W}_{exp}. \quad (6.37)$$

Na hranici systému jsou tepelné toky spojitě, jinými slovy, tok z vnější strany povrchu je roven toku na vnitřní straně, neboli

$$J_{q3} = J_{q1}, \quad J_{q4} = J_{q2}. \quad (6.38)$$

Dílčí toky jsou znázorněny na Obr. 8. To však neplatí pro entropii, vnější tok entropie je dán vztahem 6.31 a je záporný. V případě dynamicky rovnovážného stavu charakterizovaného

podmínkou $\dot{S} = 0$ je roven produkci entropie $P(S) \geq 0$. Tok entropie z vnitřní strany je za podmínky minimální produkce entropie 6.29 nulový, tedy zapíšeme

$$\delta^2 J_D(S) = \frac{J_{q3}}{T_3} - \frac{J_{q4}}{T_4} = 0. \quad (6.39)$$

Tento předpoklad lze splnit jen tak, že zavedeme nové, neznámé vnitřní teploty T_3, T_4 , které stanovíme pomocí zatím neznámých přenosových koeficientů α_L, α_H . Neznámé teploty můžeme eliminovat jednoduchými lineárními vztahy

$$J_{q1} = -\alpha_H(T_1 - T_3), \quad J_{q2} = \alpha_L(T_4 - T_2). \quad (6.40)$$

Na levé straně rovnice 6.40 je znaménko mínus z toho důvodu, že pokud je $T_1 > T_3$, reprezentuje J_{q1}/T_1 záporný tok vstupující entropie. Podmínku extrému 6.39 přepíšeme pomocí podmínek spojitosti toků tepla na hranici 6.38 a získáme

$$\frac{J_{q1}}{T_3} = \frac{J_{q2}}{T_4}. \quad (6.41)$$

Neznámé teploty T_3 a T_4 nahradíme pomocí přenosových koeficientů ze vztahů 6.40, takže můžeme zapsat

$$\frac{J_{q1}}{T_1 + \frac{J_{q1}}{\alpha_H}} = \frac{J_{q2}}{T_2 + \frac{J_{q2}}{\alpha_L}}. \quad (6.42)$$

Nalezneme souvislost mezi generovaným mechanickým výkonem \dot{W}_{exp} a tepelnou účinností η . Zavedeme referenční mechanický výkon tepelného stroje, $\dot{W}_{exp,ref}$, což je experimentálně ověřitelná veličina definovaná vztahem

$$\dot{W}_{exp,ref} = \alpha_H T_1. \quad (6.43)$$

Zavedeme podíl přenosových koeficientů, který označíme

$$\gamma_e = \frac{\alpha_H}{\alpha_L}, \quad (6.44)$$

takže získáváme nový koeficient, γ_e , který bude rozhodující pro velikost generovaného mechanického výkonu. Jak uvidíme dále, je tento koeficient vždy vyšší než 1. Finální vztah pro generovaný výkon (expanzivním procesem) je

$$\dot{W}_{exp} = \frac{\dot{W}_{exp,ref} \eta(\eta_C - \eta)}{\gamma_e - 1} \frac{1}{1 - \eta} \quad (6.45)$$

a můžeme jej přepsat do bezrozměrné formy jako

$$\dot{w}_{exp} = \frac{\dot{W}_{exp}}{\dot{W}_{exp,ref}} = \frac{\eta(\eta_C - \eta)}{(\gamma_e - 1)(1 - \eta)}. \quad (6.46)$$

Zavedli jsme obvyklou Carnotovu účinnost

$$\eta_C = 1 - \frac{T_2}{T_1}, \quad (6.47)$$

pomocí které zjistíme očekávaný fakt, že výkon tepelného stroje \dot{w}_{exp} je nulový právě při Carnotově účinnosti, $\eta \rightarrow \eta_C$. Jinými slovy, určité množství tepelné energie nelze převést na stejné množství mechanické energie. Pokud nedochází k nevratným procesům, pak tedy nedochází ani ke konverzi energie.

Neznámé vnitřní energie T_3 , T_4 lze určit pomocí vztahů 6.37, 6.41 a 6.46, takže zapíšeme

$$\frac{T_4}{T_3} = 1 - \eta = \frac{\eta(\eta_C - \eta)}{(\gamma_e - 1)\dot{w}_{exp}}. \quad (6.48)$$

Odtud plyne, že pro Carnotovu účinnost platí $T_4 = T_2$, $T_3 = T_1$, a tudíž ani energetický, ani entropický tok hranicí systému neprochází, což je zřejmé ze vztahu 6.40.

Aktuálně získaný výkon 6.46 silně závisí na přenosu energie, tedy na koeficientu γ_e . K singularitě dochází za podmínky $\alpha_H \rightarrow \alpha_L$. Odtud plyne, že pro velikost získaného výkonu je rozhodující způsob (technologie) přenosu paliva. Právě tyto vlastnosti určují kvalitu energetických strojů.

Maximální účinnost přeměny nalezneme z podmínky

$$\frac{\partial \dot{w}_{exp}}{\partial \eta} = 0 \quad (6.49)$$

a je tedy rovna

$$\eta_{max} = 1 - \sqrt{1 - \eta_C} = 1 - \sqrt{\frac{T_2}{T_1}}. \quad (6.50)$$

Tato účinnost, Tab. 2, se po svých objevitelích nazývá Novikova – Chambadalova – Cursonova – Ahlbornova účinnost [72]. Odpovídající maximální výkon těchto energetických zařízení je

$$\dot{w}_{exp, max} = \frac{\left[1 - \sqrt{1 - \eta_C}\right]^2}{\gamma_e - 1}. \quad (6.51)$$

Pro tepelný stroj je tedy zásadní rozdíl teplot T_1 a T_2 , na kterém závisí tok entropie. Celkový tok entropie pak bude

$$J_D(S) = \frac{J_{q1}}{T_1} - \frac{J_{q2}}{T_2} = \frac{\dot{W}_{exp}}{\eta T_1} \left(\frac{\eta - \eta_C}{1 - \eta_C} \right) = - \frac{\alpha_H (\eta_C - \eta)^2}{(\gamma_e - 1)(1 - \eta_C)(1 - \eta)} \quad (6.52)$$

za podmínky, že

$$1 > \eta_C > \eta. \quad (6.53)$$

Elektrárna	$T_2 / ^\circ\text{C}$	$T_1 / ^\circ\text{C}$	η_{Carnot}	η_{endo}	η_{act}
West Thurrock (UK) uhelná elektrárna	25	565	0,64	0,4	0,36
CANDU (Kanada) jaderná elektrárna	25	300	0,48	0,28	0,3
Laderello (Itálie) geotermální elektrárna	80	250	0,33	0,178	0,16

Tabulka 2: Porovnání Carnotovy účinnosti s endoreverzibilními a skutečnými účinnostmi.

Dosazením do bilance entropie 6.23 dostáváme nerovnost

$$J_D(S) = -P(S) < 0, \quad (6.54)$$

která vyhovuje II. Zákonu termodynamiky. Při odvození jsme navíc ukázali, že takový systém pracuje ve stavu minimální produkce entropie a je v tomto stavu stabilní 6.29, 6.30. Produkce entropie 6.54 je úměrná dodávanému výkonu. Vyloučením výkonu dostáváme zajímavý vztah

$$P(S) = P(\alpha_H, \alpha_L, \eta_C, \eta) = \frac{\alpha_H(\eta_C - \eta)^2}{(\gamma_e - 1)(1 - \eta_C)(1 - \eta)} \geq 0, \quad (6.55)$$

který při konstantních materiálových parametrech α_H, α_L nabývá svého minima za podmínek

$$\frac{\partial P(\eta)}{\partial \eta} = 0, \quad \Rightarrow \quad (\eta_C - \eta)(\eta + \eta_C - 2) = 0. \quad (6.56)$$

Takže při Carnotově účinnosti, $\eta_C = 1$, kterou je možno dosáhnout jen při absolutní nule a tedy v rozporu s III. Zákonem termodynamiky, je produkce entropie nulová.

6.2.2 Koncepce časové nevratnosti

Uvedená formulace vývoje reálných systémů vycházela z klasického pojetí zákonů bilance dobře měřitelných veličin, vztah 1.1. Jedinou neměřitelnou veličinou byla entropie. Nicméně, dobře měřitelným projevem kladné produkce entropie je, vedle vzniku tepla v systému, i časová nevratnost reálných fyzikálních procesů. Je tedy možné vedle bilancování entropie formulovat evoluci reálných systémů na základě časové nevratnosti procesů probíhajících v reálném systému. Tuto koncepci rozpracoval M. Grmela se svými spolupracovníky M. Pavelkou a V. Klikou pod názvem GENERIC (*General Equation for Nonequilibrium Reversible-Irreversible Coupling*) a nelze než doporučit publikaci [73]. Základní myšlenkou je striktní oddělení vratných procesů klasické a kvantové mechaniky, které lze přehledně formulovat pomocí extrému vhodného funkcionálu, vztah 3.3. S využitím zobecněných proměnných (x^i, p_i) , vztah 3.11, lze popsat jakoukoliv časovou změnu fyzikálně významné veličiny. Typickým příkladem může sloužit časový vývoj distribuční funkce stavů jednotlivých atomů či molekul $f(x^i, p_i, t)$. Pro konzervativní systém $\frac{\partial H}{\partial t} = 0$ lze s ohledem na relace mezi

zobecněnými souřadnicemi, vztah 3.17, vyjádřit časovou změnu distribuční funkce pomocí hamiltoniánu systému, vztah 3.16 (pro jedinou částici vztah 3.9), ve tvaru

$$\begin{aligned} \dot{f}(x^i, p_i, t) &= \frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \sum_i \left(\frac{\partial f}{\partial x^i} \dot{x}^i + \frac{\partial f}{\partial p_i} \dot{p}_i \right) = \\ &= \frac{\partial f}{\partial t} + \sum_i \left(\frac{\partial f}{\partial x^i} \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial f}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial x^i} \right) = \frac{\partial f}{\partial t} + \{f, H\}, \quad \text{v rovnováze } (= 0), \end{aligned} \quad (6.57)$$

kde výraz $\{f, H\}$ označujeme jako Poissonovu závorku. Je-li systém jako celek v termodynamické rovnováze, pak je časová derivace distribuční funkce rovna nule. Takovou funkcí je například distribuční funkce energií $f(\varepsilon)$ ve vztahu 5.1. V tomto speciálním případě jsme navíc předpokládali, že samotná distribuční funkce nezávisí explicitně na čase, tedy $\frac{\partial f}{\partial t} = 0$. Požadavek je ovšem velmi omezující, protože odstraňuje ze systému redistribuci parametrů, která je důsledkem vzájemných korelací mezi podsystémy v průběhu interakcí. Dynamice korelací se věnoval Prigogine a jeho spolupracovníci, především pak Balescu [30]. Nemožnost postihnout všechny korelace (pravděpodobně v důsledku kvantově-mechanické povahy mikroskopických interakcí), vede k nutnosti nahradit tuto derivaci a tím i časovou nevratnost nějakým dodatečným členem.

Hamiltonovy rovnice 3.17 lze formálně zapsat pomocí antisymetrické matice (operátoru) $\mathbf{L} \equiv L^{ij}$, tedy

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} x \\ p \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{\partial H}{\partial x} \\ \frac{\partial H}{\partial p} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\partial H}{\partial p} \\ -\frac{\partial H}{\partial x} \end{pmatrix}, \quad \text{formálně } \dot{x}^i = L^{ij} H_{x^j}, \quad (6.58)$$

kde x^i je komponenta vektoru, například (x, p) , a $H_{x^i} = \frac{\partial H}{\partial x^i}$ je parciální derivací podle této komponenty. Tímto formálním způsobem můžeme popisovat evoluci vratných procesů. Poissonova závorka $\{f, H\}$ je vyjádřena následující bilineární antisymetrickou operací

$$\{f, H\} = (f_x H_p - f_p H_x) = \sum_{ij} f_{x^i} L^{ij} H_{x^j} \quad \text{pro } (x^1, x^2) = (x, p). \quad (6.59)$$

Po porovnání s rovnicí 6.57 je zřejmé, že fyzikální interpretace antisymetrického operátoru L^{ij} doplněného o derivaci podle příslušné proměnné (která může být i vektorem) vyjadřuje evoluci mechanického systému. Odtud je zřejmé, že zahrnutí nevratnosti vyžaduje dodatečný člen, který bude modelovat dosud nepopsanou dynamiku korelací i případnou nekonzervativnost systému. Z těchto důvodů je k rovnicím 6.58 potřeba přidat člen

$$(\dot{x}^i)_{irr} = M^{ij} x_j^*, \quad \text{kde } \mathbf{x}^* = \frac{\delta S}{\delta \mathbf{x}}, \quad \text{případně } \mathbf{x} = \frac{\delta \Xi}{\delta \mathbf{x}^*}, \quad (6.60)$$

kde x_j^* jsou vhodné konjugované proměnné generované jako derivace entropie $S(\mathbf{x})$, nebo obecněji pomocí nějakého pozitivního disipačního potenciálu $\Xi(\mathbf{x}, \mathbf{x}^*)$. Matice M^{ij} musí být

pozitivně definitní, aby byla splněna podmínka pozitivní produkce entropie, analogicky ke vztahu 6.19. Nejčastěji pak využijeme formu

$$\Xi(\mathbf{x}, \mathbf{x}^*) = \frac{1}{2} x_i^* M^{ij}(\mathbf{x}) x_j^* \geq 0. \quad (6.61)$$

Za těchto předpokladů přecházejí rovnice časově nevratného systému do takzvaného gradientního tvaru

$$\dot{x}^i = L^{ij} E_{x^j} + M^{ij} S_{x^j}. \quad (6.62)$$

Ze vztahu 6.60 je zřejmé, že pro popis konkrétního systému je třeba nalézt vhodný tvar disipačního potenciálu tak, abychom dostali vhodný systém proměnných $(\mathbf{x}, \mathbf{x}^*)$, pomocí kterých můžeme formulovat zákony zachování. Konkrétně se jedná o vektory E_{x^j}, S_{x^j} . Vzhledem k tomu, že zákony zachování musí být kvůli měřitelnosti i zákony bilance, není bez jejich apriorní znalosti přesný tvar disipačního potenciálu zcela jednoznačný.

Uvedeným postupem lze přeformulovat většinu výsledků nerovnovážné termodynamiky a nalézt řadu dosud neobjevených souvislostí [73]. Přístup klasické nerovnovážné termodynamiky je opačný, kdy z přesného tvaru zákonů bilance odvodíme produkci entropie a příslušné toky, přičemž podmínka kladné produkce entropie poskytuje omezující podmínky na tvar konstitutivních vztahů. Dalším výsledkem jsou pak podmínky stability stavu systému 6.10 a 6.26.

7. Kmity mřížky – fonony

Z hlediska vnitřního složení můžeme materiály popisovat v přiblížení, kdy statickou strukturu ztotožníme se základním stavem a dynamické chování pak se stavem excitovaným. Kmity mřížky patří mezi dynamické chování materiálu a excitaci označujeme jako **fonon**, přičemž se jedná o kvazičástici řídící se Boseho – Einsteinovo statistikou.

Materiály jsou tvořeny těžkými atomovými jádry a lehkými elektronovými obaly. U kovů jsou některé elektrony sdíleny všemi jádry, protože dochází k překryvu energetického pásu přes potenciálové bariéry jednotlivých jader. V některých situacích je tedy výhodné rozdělit materiál na dílčí části a popisovat odděleně atomová jádra a elektrony. V jiných situacích je možné vliv elektronů zanedbat, protože je jejich hmotnost nízká.

Popisujeme-li pohyb elektronů, obvykle se předpokládá okamžitá reakce na pohyb jader. Opačná situace, kdy se pohybují jádra, umožňuje zanedbat příspěvek elektronů. Soustředíme se tedy pouze na pohyb jader. Tento pohyb je vyvolán například dopadem elektromagnetické vlny, ale nesmíme opomenout ani pohyb jádra daný energií základního stavu. Inertní, stabilní a nehybný materiál se z makroskopického hlediska jeví jako nezajímavý. Zjišťujeme ale, že uvnitř materiálu jednotlivé komponenty neustále kmitají a interagují. Mikroskopický pohled je tak naprosto odlišný. Kmity jader byly dlouho studovány a jejich popis je zajímavou kapitolou fyziky pevné fáze. Zde použitý popis byl uveden v nejpopulárnější knize v oblasti pevné fáze [74], [75].

7.1 Kmity jednoatomového řetízku

Vlnění krystalické mřížky je formou přenosu energie, což je analogie elektromagnetického vlnění. Můžeme tedy uvažovat částici s tímto vlněním spojenou. Analogicky k částici elektromagnetického pole (foton) tak vlnění krystalické mřížky charakterizujeme pomocí fononu. Energie fononu bude zcela v intencích popisu elektromagnetického pole rovna $\hbar\omega_n$, kde ω_n je vlastní mód vlnění, které tedy přenáší energii v celočíselných násobcích $\hbar\omega_n$ [76].

Ideální nedeformovaná mřížka obsahuje N jader v přesně daných pozicích x_s pro $s = 0, 1, 2, \dots, N$. Při interakci s okolím jsou v reálném materiálu jádra z polohy x_s vychýlena. Jedná se o odchylku od ideální pozice a tato odchylka může obecně nastat v jakémkoliv směru. Omezme se na situaci, kdy elektromagnetická vlna rozkmitá původně nehybná jádra. Pak kmity jader probíhají ve směru vlnového vektoru příchozí vlny, nebo ve dvou směrech kolmých na vlnový vektor. Hovoříme o longitudinálním a transverzálním vlnění. Předpokládejme, že vzdálenost mezi jádry je pravidelná a je rovna d . Na jádro v poloze

x_s působí sousední jádra v poloze x_{s+p}, x_{s-p} . Využijeme Hookova zákona a sílu, kterou na sebe působí sousední jádra, vyjádříme pomocí kvazi-elastické aproximace [77]. Tato síla bude kompenzována silou setrvačnosti hmoty jádra M , což zapíšeme jako

$$M \frac{d^2 x_s}{dt^2} = C(x_{s+p} - 2x_s + x_{s-p}), \quad (7.1)$$

kde C je silová konstanta určující elastické působení mezi jádry a závisí na aktuální výchylce referenčního jádra x_s . Referenční jádro se nachází v klidové poloze $x_{s0} = sd$. Pohyb jádra je modelován jako harmonický oscilátor podle vztahu 3.13. Výchylku x_s v rovnici 7.1 si můžeme představit jako superpozici postupných vln s různými vlnovými vektory k (jde jen o x -ovou složku vektoru) a úhlovou frekvencí ω , tedy

$$x_s(k, \omega) = \sum_k Q_k e^{i[k(sd) - \omega t]} \quad \text{pro} \quad k = \frac{2\pi}{nd}, \quad n = 1, 2, \dots, N, \quad (7.2)$$

kde Q_k je amplituda příslušného módu. Dosazením do rovnice rovnováhy sil 7.1 dostáváme po úpravě vztah

$$\sum_k Q_k \left[C \underbrace{(e^{-ikpd} + e^{ikpd} - 2)}_{2(\cos kpd - 1)} + \omega^2 M \right] e^{i(ksd - \omega t)} = 0. \quad (7.3)$$

Za předpokladu, že jsou jednotlivé módy nezávislé, lze rovnici 7.3 splnit podmínkou

$$\omega^2 = \frac{2C}{M} (1 - \cos[kpd]), \quad \text{pro} \quad p = 1, 2, \dots, \quad (7.4)$$

kteřou označujeme jako disperzní rovnici. Tato rovnice platí pro libovolně vzdálené sousedy jádra x_s a vzhledem k linearitě rovnice 7.1 můžeme superponovat módy od různě vzdálených jader. Výsledná disperzní rovnice má tvar

$$\omega^2 = \frac{2}{M} \sum_{p>0} C (1 - \cos[kpd]). \quad (7.5)$$

Můžeme rozlišit dvojí typ vlnění vykonaný jednotlivými jádry. Pokud jsou sousední jádra vychýlena o přibližně stejný úsek a ve stejném směru, hovoříme o akustickém fononu, protože tento typ vlnění připomíná šíření zvuku. Je-li sousední jádro vychýleno v opačném směru než jádro referenční, pak takový fonon označujeme jako optický. U některých materiálů lze totiž toto vlnění vyvolat fotonem. Ze vztahu 7.4 je pro $p = 1$ navíc zřejmé, že kvadrát frekvence ω je nulový, pokud platí $k = (2\pi m)/d$ pro $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$. Naopak, maximální hodnoty dosahuje frekvence za podmínky $k = [(2m - 1)\pi]/d$ pro $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$. V těchto bodech je první derivace podle k nulová, protože pro sousední jádra platí

$$\frac{d\omega^2}{dk} = \frac{2Cd}{M} \sin(kd). \quad (7.6)$$

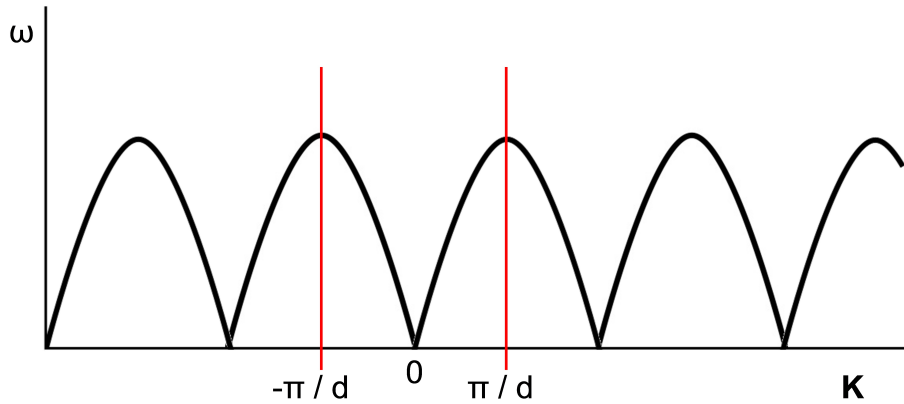
Maximální hodnota vlnového vektoru, která odpovídá nejkratší vlnové délce, je $k = \pm\pi/d$ a referenční jádro, které je v poloze $x_{s0} = sd$, kmitá kolem této polohy s jistou nenulovou amplitudou Q_k . Omezíme se jen na reálnou část vlny, kterou označíme Re , a zapíšeme

$$x_s = \text{Re}\{Q_k e^{\pm i(ksd)} e^{i\omega t}\} = Q_k (\underbrace{\cos[ksd]}_1 \cos[\omega t] + \underbrace{\sin[ksd]}_0 \sin[\omega t]). \quad (7.7)$$

Zjišťujeme, že výsledkem je stojaté vlnění a nikoliv postupná vlna. Význam maximální hodnoty vlnového vektoru je tedy zřejmý a hovoříme o hranici 1. Brillouinovy zóny. Disperzní rovnici pro $p = 1$ (jen nejbližší jádra) upravíme pomocí identity $1 - \cos[kd] = 2 \sin^2[\frac{kd}{2}]$ a zapíšeme v konečném tvaru

$$\omega = \sqrt{\frac{4C}{M}} \left| \sin \left[\frac{kd}{2} \right] \right|. \quad (7.8)$$

Rovnice 7.8 je graficky znázorněna na Obr. 9, kde je vyznačena i 1. Brillouinova zóna. Znázorněná závislost je platná pouze pro jediný atom v jediné dimenzi. Je zřejmé, že po vyšetření 1. Brillouinovy zóny je další průběh obdobný, a proto se popis celého materiálu z výsledku snadno extrapoluje. Takto lze velmi komplikované globální výpočty elegantně redukovat na lokální analýzu, kterou pak jen rozšíříme s využitím standardních metod. Disperzní závislost lze experimentálně ověřit například neelastickým rozptylem neutronů či fotonů.



Obrázek 9: Průběh frekvence v závislosti na vlnovém vektoru s vyznačenou 1. Brillouinovou zónou.

Postupná vlna fononu má fázovou rychlost $v_p = \omega/k$ a vykazuje silnou disperzi, což je zřejmé ze vztahu 7.8. Rychlost šíření energie materiálem je dána grupovou rychlostí a s ohledem na disperzní rovnici 7.8 získáváme

$$v_g = \frac{d\omega}{dk} = \sqrt{\frac{Cd^2}{M}} \cos \left[\frac{kd}{2} \right]. \quad (7.9)$$

7.2 Kmity dvouatomového řetízku

Nyní se soustředíme na řetízek jader atomů dvou odlišných prvků, u nichž budeme předpokládat pravidelné střídání. Jádra prvků tedy budou mít odlišné hmotnosti, což rozlišíme zavedením hmotností M_1 a M_2 . Výchytky odlišně hmotných jader se budou též lišit, pokud bude silová konstanta C shodná pro obě jádra. Pro jádro o hmotnosti M_1 zavedeme výchylku $x_{(1)s}$ a pro jádro o hmotnosti M_2 pak výchylku $x_{(2)s}$. Sousední jádra označíme $x_{(1)s+1}, x_{(1)s+2}, \dots, x_{(1)s+p}$ a podobně pro jádro o hmotnosti M_2 . Vzdálenost d nyní nebude představovat vzdálenost sousedních jader, ale vzdálenost nejbližších stejných jader. Pak zopakujeme postup pro jádra jediného prvku, vztah 7.1, s tím rozdílem, že elastickou silou na sebe necháme působit jádra různých hmotností. Odpovídající rovnice rovnováhy sil jsou

$$M_1 \frac{d^2 x_{(1)s}}{dt^2} = C(x_{(2)s} + x_{(2)s-1} - 2x_{(1)s}), \quad (7.10)$$

$$M_2 \frac{d^2 x_{(2)s}}{dt^2} = C(x_{(1)s+1} + x_{(1)s} - 2x_{(2)s}). \quad (7.11)$$

Opět hledáme řešení ve formě superpozice postupných vln 7.2

$$\begin{aligned} x_{(1)s}(k, \omega) &= \sum_k Q_{(1)k} e^{i[k(sd) - \omega t]} \quad \text{pro } k = \frac{2\pi}{nd}, n = 1, 2, \dots, \\ x_{(2)s}(k, \omega) &= \sum_k Q_{(2)k} e^{i[k(sd) - \omega t]} \quad \text{pro } k = \frac{2\pi}{nd}, n = 1, 2, \dots \end{aligned} \quad (7.12)$$

Dosazením do rovnic rovnováhy 7.10, 7.11 a po úpravě dostáváme

$$\sum_k [(\omega^2 M_1 - 2C)Q_{(1)k} + C(1 + e^{-ikd})Q_{(2)k}] e^{i(ksd - \omega t)} = 0, \quad (7.13)$$

$$\sum_k [C(1 + e^{ikd})Q_{(1)k} + (\omega^2 M_2 - 2C)Q_{(2)k}] e^{i(ksd - \omega t)} = 0. \quad (7.14)$$

Tyto vztahy jsou jistě splněny, jestliže pro každý mód platí

$$\begin{aligned} (\omega^2 M_1 - 2C)Q_{(1)k} + C(1 + e^{-ikd})Q_{(2)k} &= 0, \\ C(1 + e^{ikd})Q_{(1)k} + (\omega^2 M_2 - 2C)Q_{(2)k} &= 0. \end{aligned} \quad (7.15)$$

Soustava homogenních rovnic má nenulové řešení jen za podmínky nulového determinantu soustavy [78], takže zapíšeme

$$\det \begin{vmatrix} 2C - \omega^2 M_1 & -C[1 + e^{-ikd}] \\ -C[1 + e^{ikd}] & 2C - \omega^2 M_2 \end{vmatrix} = 0. \quad (7.16)$$

Tato podmínka je splněna pro kořeny algebraické rovnice

$$M_1 M_2 \omega^4 - 2C(M_1 + M_2)\omega^2 + 2C^2(1 - \cos(kd)) = 0. \quad (7.17)$$

Pokud za člen kd dosadíme hodnoty blízké nule (Obr. 9) můžeme použít Taylorův rozvoj

$$\cos(kd) = 1 - \frac{1}{2}(kd)^2 + \dots \quad (7.18)$$

Po dosazení do rovnice 7.17 můžeme nalézt první dva kořeny. Pro optickou větev (příčné kmity) fononů platí

$$\omega_o = \sqrt{2C \left[\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right]} \quad (7.19)$$

a pro akustickou větev získáváme

$$\omega_a = \sqrt{\frac{C}{2(M_1 + M_2)}} (kd)^2. \quad (7.20)$$

Dosadíme-li za vlnový vektor hraniční hodnoty pro 1. Brillouinovu zónu ($\pm\pi/d$), dostáváme další dvojici kořenů

$$\omega_o = \sqrt{\frac{2C}{M_2}}, \quad (7.21)$$

$$\omega_a = \sqrt{\frac{2C}{M_1}}. \quad (7.22)$$

Nalezli jsme všechny čtyři kořeny. Jedna dvojice je důsledkem odlišné hmotnosti jader (Obr. 10 vlevo), což je vyjádřeno vztahy 7.21 a 7.22. Druhá dvojice reprezentuje dva různé módy vlnění – příčný a podélný (Obr. 10 vpravo).

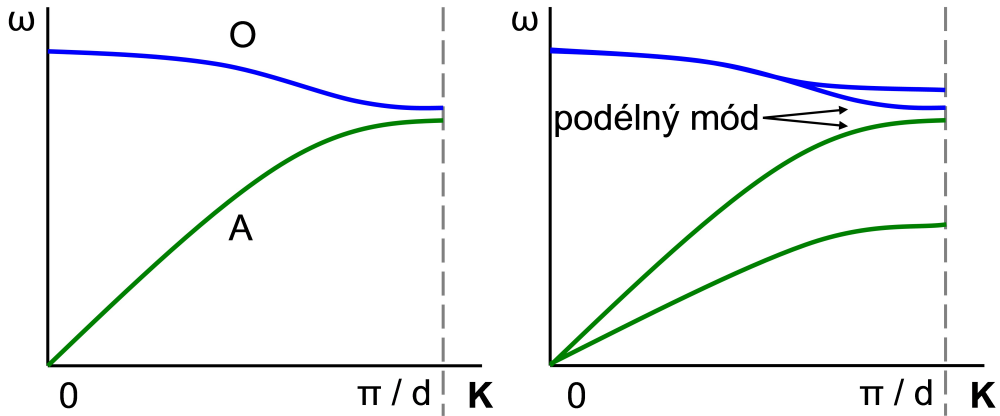
7.3 Einsteinův model

Fonony¹, tedy vlastní kmity mřížky, významně ovlivňují vlastnosti materiálu. Jejich spektrum se promítá do vlastností, jako jsou tepelná kapacita či tepelná vodivost. Právě tepelnou kapacitu materiálu za konstantního objemu popisuje v klasickém přiblížení Dulongův – Petitův zákon, který pro vzorek o N atomech nabývá tvaru

$$C_V = 3Nk_B. \quad (7.23)$$

Tento zákon je platný pro mnoho materiálů za běžných teplot. Jak bylo ukázáno u ideálního plynu 5.50, je vnitřní energie takového plynu rovna $3k_B T/2$. Jde o kinetickou energii molekuly, která se může nezávisle pohybovat třemi různými směry. Tudiž, na každý stupeň

¹Z řeckého $\phi\omega\nu\eta$ – zdroj (člověk) vytvářející zvuk.



Obrázek 10: Jednotlivé větve fononů uvnitř Brillouinovy zóny – vlevo je znázorněna optická (O) a akustická (A) větev. Vpravo je zřejmé rozlišení podélného a příčného vlnění, šipky míří k dvojici větví podélného vlnění. Zbývající větve představují příčné vlnění.

volnosti volně se pohybující molekuly připadá energie $k_B T/2$. V případě, že jsou molekula či atom v interakci s ostatními atomy, které na ně působí nějakým potenciálním polem, stejná část energie je vázána v tomto potenciálním poli. Situace je stejná jako v případě harmonického oscilátoru 3.15, kde je celková energie rovna součtu energie kinetické a potenciální. Energie částice s jedním stupněm volnosti v potenciálním poli je rovna $k_B T$. Tato vlastnost se označuje jako *ekvipartiční teorém*. Pro N atomů, které mají 3 stupně volnosti pohybu, je vnitřní energie rovna²

$$U = 3Nk_B T. \quad (7.24)$$

Tepelnou kapacitu pak získáme derivací podle teploty, což vede ke vztahu 7.23. S rozvojem techniky se ovšem začaly zkoumat materiály za nízkých teplot. Jejich chování v oboru nízkých teplot je výrazně odlišné od standardních podmínek. Bylo zjištěno, že v blízkosti absolutní nuly klesá tepelná kapacita strmě k nule. Dulongův – Petitův zákon ovšem předpokládá, že konstantní množství materiálu má neměnnou tepelnou kapacitu bez ohledu na teplotu. Až Einsteinův model a následně přesnější model Debyeův umožnily soulad teorie a experimentu. Oba modely vyšetřují materiál pomocí známého vztahu pro tepelnou kapacitu za konstantního objemu

$$C_V = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V, \quad (7.25)$$

kde S , U jsou entropie a vnitřní energie materiálu. Einsteinův model je založen na představě, že materiál můžeme popsat jako N harmonických oscilátorů, které kmitají a jejichž

²Někdy je ekvipartiční teorém formulován jen vzhledem k jednomu stupni volnosti. Materiálový bod má jen tři stupně volnosti (translace v prostoru). Materiálové těleso má obecně šest stupňů volnosti – vedle translace ještě tři stupně rotace, například Eulerovy úhly. Při této interpretaci je možno Dulongův – Petitův zákon chápat jako energii částice (atomu, molekuly), která má šest stupňů volnosti.

frekvence se mění s teplotou. Na základě fenomenologické definice představuje měrné teplo 7.25 schopnost materiálu o pevném objemu V jímat energii a ukládat ji do kmitajících atomů. Tuto energii pak interpretujeme jako vnitřní energii materiálu. Kmity atomů modelujeme fonony, jejichž energie je analogicky energií harmonického oscilátoru 3.55 rovna násobkům $\hbar\omega$. Analýzou fononů můžeme určit tepelnou kapacitu materiálu.

Využijeme Boseho-Einsteinova rozdělení energií 5.76 pro případ, kde nepožadujeme konstantní počet částic (fononů). Konstantní je jen objem systému. V tomto případě nerespektujeme podmínku zachování počtu částic 5.35 a položíme $\mu = 0$. Dostáváme Planckovu rozdělovací funkci energie harmonických oscilátorů

$$f(\hbar\omega) = \frac{1}{\exp\left[\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right] - 1}. \quad (7.26)$$

Vnitřní energie je pak dána vztahem

$$U = 3Nf(\hbar\omega)\hbar\omega = \frac{3N\hbar\omega}{\exp\left[\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right] - 1}, \quad (7.27)$$

kde jsme respektovali tři stupně volnosti každého oscilátoru a zanedbali jsme energii základního stavu $\hbar\omega/2$. Tento vztah nyní derivujeme podle teploty, protože platí rovnice 7.25, takže

$$\begin{aligned} C_V = \frac{\partial U}{\partial T} &= \frac{\partial}{\partial T} \left\{ 3N\varepsilon \left(\exp\left[\frac{\varepsilon}{k_B T}\right] - 1 \right)^{-1} \right\} = \\ &= 3Nk_B \left(\frac{\varepsilon}{k_B T} \right)^2 \frac{\exp\left[\frac{\varepsilon}{k_B T}\right]}{\left(\exp\left[\frac{\varepsilon}{k_B T}\right] - 1 \right)^2}, \quad \text{pro } \varepsilon = \hbar\omega. \end{aligned} \quad (7.28)$$

Nevýhodou Einsteinova modelu je využití energie harmonického oscilátoru ε bez přesné znalosti hodnoty této energie. Za předpokladu, že kmity fononů jsou generovány elastickými (zvukovými) vlnami s fázovou rychlostí v_p , lze frekvenci odhadnout z geometrické velikosti tělesa

$$\omega_{Ein} = \frac{2\pi v_p}{\lambda} = \frac{2\pi \sqrt[3]{N}}{2L} = \pi v_p \sqrt[3]{\frac{N}{V}} \quad (7.29)$$

a porovnat ji s Debyeovou frekvencí 7.37 níže. Analogicky Debyeově teplotě Θ , použité v následující kapitole, zavedeme Einsteinovu teplotu Θ_{Ein} jako $\Theta_{Ein} = \hbar\omega_{Ein}/k_B$ a můžeme porovnávat výsledky Einsteinova a Debyeova modelu.

Einsteinův model vysvětluje, proč při nízkých teplotách klesá tepelná kapacita k nule. Tepelná kapacita vyjadřuje množství energie nutné ke zvýšení teploty materiálu. Materiály s vysokou hodnotou tepelné kapacity mění svou teplotu jen neochotně a až po dodání

velkého množství energie. Při teplotě absolutní nuly ovšem všechny materiály snadno absorbují i velmi nízkou energii, aby opustily základní stav a zvýšily tak svou teplotu. I minimální příspěvek energie tak zvýší teplotu materiálu a zároveň i tepelnou kapacitu. Nedostatkem Einsteinova modelu je explicitní závislost na frekvenci harmonických oscilátorů. Tak tomu v reálném materiálu není a experimenty prokázaly odchylku předpovězené tepelné kapacity a naměřených hodnot při nízkých teplotách – Einsteinův model předpovídá prudší pokles tepelné kapacity v blízkosti absolutní nuly. Tento problém lze řešit zavedením celého spektra frekvencí oscilátorů ω_k , což provedl Debye. Jeho model pak popisuje materiály za nízkých teplot přesněji a předpovídá nárůst tepelné kapacity s třetí mocninou teploty v blízkém okolí absolutní nuly. Oba modely se za vyšších teplot ($\varepsilon/k_B T \rightarrow 0$) blíží k Dulongovu – Petitovu zákonu 7.23.

Einstein svůj model [79] vytvořil během působení v Curychu v roce 1907. Po jeho odjezdu do Prahy v roce 1911 pokračoval v práci zaměřené na měrné teplo krystalické mřížky Peter Debye. Navazuje na Einsteinovu práci, která byla původně zamýšlena jako první přiblížení, nikoliv jako definitivní popis. Debye pak v roce 1912 konstruuje model [80], který je pro popis materiálů za nízkých teplot výrazně přesnější. Pokusme se nyní respektovat rozdílnost frekvencí fononů a určit tepelnou kapacitu mřížky.

7.4 Debyeův model

Uvažujme nyní řetízek N jader o celkové délce L , přičemž mezi jednotlivými jádry bude vzdálenost d a jádra odlišíme indexem s . Vlnový vektor \mathbf{k} nemůže nabývat libovolných hodnot, nýbrž musí respektovat vzájemnou vzdálenost jader a jejich možné výchylky. Pokud uvažujeme stojaté vlnění, první a poslední jádro nekmitá – jedná se o uzly a tyto podmínky označujeme jako *fixní*. Ostatní jádra kmitají s výchylkou danou módem vlnění. Řešení pohybové rovnice můžeme zapsat ve tvaru

$$x_s = Q_k \exp[-i\omega_k t] \sin(skd), \quad (7.30)$$

což koresponduje se stojatou vlnou 7.7. Stojaté vlnění vyžaduje nulové výchylky krajních jader. Pak ovšem vlnový vektor může nabývat jen takových hodnot, aby byl umožněn průběh celých násobků vlny, jak je zřejmé z předpisu 7.30. Přípustné velikosti k jsou

$$k = \frac{\pi}{L}, \frac{2\pi}{L}, \frac{3\pi}{L}, \dots, \frac{(N-1)\pi}{L}. \quad (7.31)$$

Zavedeme periodické okrajové podmínky, které požadují, aby výchylka ve vzdálenosti $s \cdot d$ byla shodná s výchylkou ve vzdálenosti $(s \cdot d + L)$. Uzly výchylky 7.30 nastávají v bodech $s = L/d$. Předpokládáme tedy stejná omezení (podmínky) na počátku i na konci řetízku atomů. To si lze představit jako stočení řetízku do tvaru prstence. Řešení 7.30 má tvar postupné vlny

$$x_s = Q_k \exp[-i(skd - \omega_k t)] \quad (7.32)$$

a velikost vlnového vektoru k nabývá nových povolených hodnot

$$k = 0, \pm \frac{2\pi}{L}, \pm \frac{4\pi}{L}, \pm \frac{6\pi}{L}, \dots \pm \frac{N\pi}{L}, \quad (7.33)$$

které popisují i možnost odražené (zpětné vlny).

Periodické okrajové podmínky (Bornovy – von Kármánovy podmínky [81], [82]) nahrazují dlouhý řetízek atomů prstencem velkého poloměru, což fyzikální smysl nijak nepozmění. V mikroskopických aplikacích současné elektroniky však již tato aproximace může selhat [77]. Počet módů, n , v 1. Brillouinově zóně $-\pi/d$ až π/d je roven poměru $n = L/(2\pi)$. Hledáme počet možných módů stojaté vlny v prostoru vlnových vektorů o velikosti 7.33 stejně jako v případě počtu stavů částice 5.13. Povolené velikosti jednotlivých složek vlnového vektoru jsou

$$k_x, k_y, k_z = 0, \pm \frac{2\pi}{L}, \pm \frac{4\pi}{L}, \pm \frac{6\pi}{L}, \dots \pm \frac{N\pi}{L} \quad (7.34)$$

a počet módů v objemu $V = L^3$ všech přípustných vlnových délek $L, L/2, L/3, \dots 2L/N$ je

$$dN(n_x, n_y, n_z) = dn_x dn_y dn_z = \frac{V dk_x dk_y dk_z}{(2\pi)^3}. \quad (7.35)$$

Studované vlny přenáší elastickou deformaci, která může být jednak podélnou vlnou, a nebo vlnou příčnou. I když se každá z vln šíří jinou rychlostí, budeme předpokládat pouze jedinou rychlost o velikosti $v_p = \omega/k$ pro všechny složky ve všech směrech (těleso je homogenní a izotropní). Velikost prostoru vlnových vektorů je $K = \omega/v_p$ a jeho objem je roven objemu koule o poloměru K . Součtem všech módů (integrací vztahu 7.35) v této kouli dostáváme celkový počet módů kmitajícího atomu v jednom směru

$$N(\omega) = \frac{4\pi V \omega^3}{3(2\pi)^3 v_p^3} = \frac{V \omega^3}{6\pi^2 v_p^3}. \quad (7.36)$$

Z tohoto vztahu můžeme určit maximální frekvenci, *Debyeovu frekvenci* ω_D , která pak odpovídá maximálnímu počtu fononů v objemu V s počtem atomů (jader) N

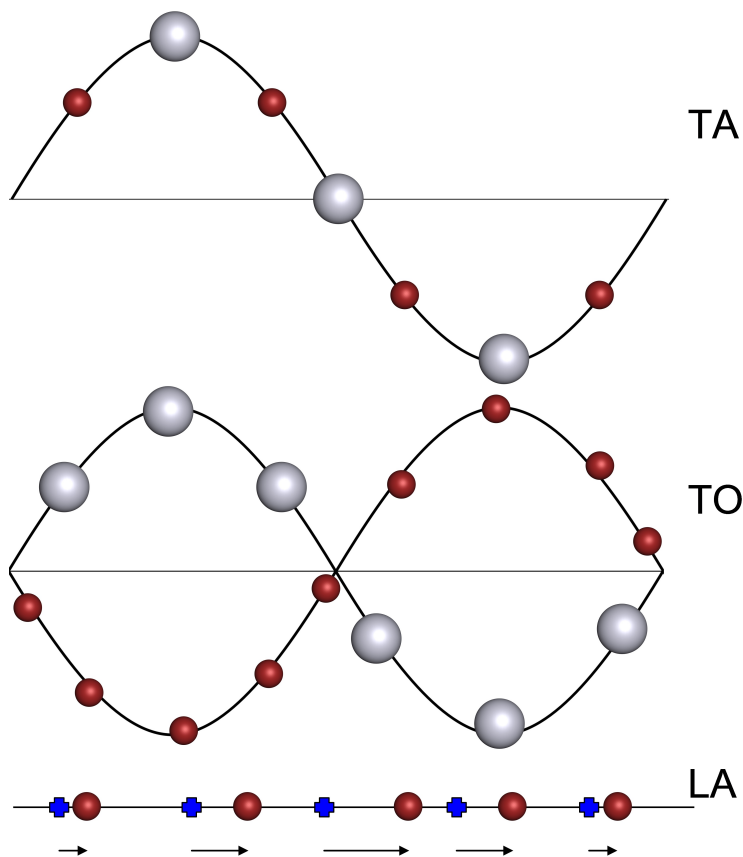
$$\omega_D = v_p \sqrt[3]{\frac{6\pi^2 N}{V}}. \quad (7.37)$$

Je zřejmé, že frekvence fononů je shora omezená touto Debyeovou frekvencí, která vedle geometrického rozměru a počtu atomů závisí na fázové rychlosti elastických poruch (koresponduje s rychlostí zvuku³). Vedle této hraniční frekvence definujeme i *Debyeovu teplotu* jako

$$\Theta = \frac{\hbar \omega_D}{k_B} = \frac{\hbar}{k_B} \sqrt[3]{\frac{6\pi^2 N v_p^3}{V}} = \frac{\hbar v_p}{k_B} \sqrt[3]{\frac{6\pi^2 N}{V}}, \quad (7.40)$$

³Fázové rychlosti zvuku v pevném elastickém tělese s elastickými moduly K, μ (vztah 2.94) jsou [83]

kteřá se při nízké teplotě ($\Theta \gg T$) blíží k nekonečnu. Pro běžné teploty je Debyeova teplota vhodná veličina, kterou lze experimentálně stanovit ze specifických tepel a nezávisle i z elastických konstant 7.38, 7.39.



Obrázek 11: Módy dvouatomového řetízku s označením TA (příčný akustický mód), TO (příčný optický mód) a LA (podélný akustický mód). Červeně jsou znázorněna atomová jádra o hmotnosti M_1 a šedě odlišná jádra o hmotnosti M_2 . Mód LA je zobrazen pouze pro kmity monoatomického řetízku, modře jsou vyznačeny klidové polohy a šipky naznačují výchylky z těchto poloh.

$$v_{p,t} = \sqrt{\frac{K + 4\hat{\mu}/3}{\rho}} \quad \text{podélné (kompresní) vlny,} \quad (7.38)$$

$$v_{p,t} = \sqrt{\frac{\hat{\mu}}{\rho}} \quad \text{příčné (smykové) vlny.} \quad (7.39)$$

Právě rychlost zvuku, která souvisí s elastickými vlastnostmi a je dobře měřitelnou veličinou, dovoluje ověřit přesnost Debyeova modelu.

K výpočtu vnitřní energie je třeba uvažovat všechny módy (včetně dvou polarizací příčných vln) a všechny přípustné frekvence existujících kmitů (fononů). Zatím jsme uvažovali jen jednu obecnou fázovou rychlost v_p , která je však definována jako střední hodnota všech tří rychlostí vztahem

$$\frac{3}{v_p^3} = \frac{2}{v_{p,t}^3} + \frac{1}{v_{p,l}^3}, \quad (7.41)$$

takže reprezentuje všechny tři typy vln. Celkovou vnitřní energii získáme integrací přes energie všech módů $\hbar\omega$. Každý atom byl zatím považován za materiálový bod s jedním stupněm volnosti. Avšak atom v krystalové mřížce má jistě tři stupně volnosti. Obecně jich může mít i více – může i rotovat. Nicméně, budeme nadále předpokládat jen tři stupně volnosti (jeden podélný a dva příčné), proto bude celková energie všech fononů třikrát vyšší (Obr. 11). Vnitřní energie je tedy rovna

$$U = 3 \int_0^{\omega_D} N(\omega) f(\hbar\omega) d(\hbar\omega) = \frac{3V\hbar}{2\pi^2 v_p^3} \int_0^{\omega_D} \frac{\omega^3 d\omega}{\exp\left[\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right] - 1}. \quad (7.42)$$

Opět jsme použili Planckovu rozdělovací funkci 7.26, která odpovídá Boseho-Einsteinovu rozdělení 5.76 s nekonstantním počtem částic. Integraci provedeme od nuly do mezní frekvence, tedy Debyeovy frekvence ω_D . Při substituci $x = \hbar\omega/(k_B T)$ lze integrál 7.42 s ohledem na $\hbar\omega_D = k_B \Theta$ upravit do tvaru

$$U = \frac{3V(k_B T)^4}{2\pi^2 v_p^3 \hbar^3} \int_0^{\frac{\Theta}{T}} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}. \quad (7.43)$$

Do tohoto integrálu zavedeme Debyeovu teplotu 7.40 a vnitřní energii vyjádříme pomocí počtu atomů, takže

$$U = 9Nk_B T \left[\frac{T}{\Theta}\right]^3 \int_0^{\frac{\Theta}{T}} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}. \quad (7.44)$$

Poznamenejme, že pro započtení kmitů základního stavu 3.55 je nutné integrál v rovnici 7.42 rozšířit o člen $\hbar\omega^3/2$. Pak je výsledný vztah pro vnitřní energii třeba rozšířit o člen $3\hbar N/2$, který se ovšem na tepelné kapacitě nepodílí, protože jeho derivace podle teploty je nulová. Tepelná kapacita 7.25 pevného tělesa v Debyeově přiblížení je pak

$$C_V = \frac{3V\hbar^2}{2\pi^2 v_p^3 k_B T^2} \int_0^{\omega_D} d\omega \frac{\omega^4 \exp\left[\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right]}{\left(\exp\left[\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right] - 1\right)^2} = 9Nk_B \left[\frac{T}{\Theta}\right]^3 \int_0^{\frac{\Theta}{T}} \frac{x^4 e^x dx}{[e^x - 1]^2}. \quad (7.45)$$

Výpočet integrálu ve vztahu 7.45 je tabelován například v [84] na straně 998. Pokud chceme vyšetřit materiál za vyšších teplot, tedy pro $T \gg \Theta$, což odpovídá $x \ll 1$, můžeme nahradit

$e^x - 1 \approx x$. Integrací zanikne podíl třetích mocnin teplot před integrálem a obdržíme původní Dulongův – Petitův zákon 7.23, neboli

$$C_V = 9Nk_B \left[\frac{T}{\Theta} \right]^3 \int_0^{\frac{\Theta}{T}} x^2 dx = 3Nk_B. \quad (7.46)$$

Vyšetření materiálu za nižších teplot opět vyžaduje výpočet integrálu ve vztahu 7.45. Horní integrační mez můžeme rozšířit do nekonečna, aniž by výrazně utrpěla přesnost výsledku. Integrál pak počítáme podle vzorců získaných rigorózními matematickými postupy uvedenými například v [85] či v [86]. Pomocí Riemannovy zeta funkce můžeme integrál aproximovat a získáme vztah

$$C_V \cong \frac{12}{5} \pi^4 Nk_B \left[\frac{T}{\Theta} \right]^3, \quad (7.47)$$

který vyjadřuje pomalejší pokles tepelné kapacity se snižující se teplotou, než jak je tomu v případě Einsteinova vztahu. Navíc je zřejmé, že $C_V \propto T^3$, což je v souladu s experimentem. Je však třeba si uvědomit, že Debyeův model je pouze extrapolací mezi dvěma skutečně správnými hodnotami – mezi hodnotou pro absolutní nulu a nekonečnou teplotou. Debyeova teplota je parametrem daného materiálu, například její hodnota pro olovo je 86 K, pro zlato 185 K a pro platinu 225 K.

Einsteinův a Debyeův model můžeme mezi sebou porovnat tak, že porovnáme Einsteinovu frekvenci 7.29 s frekvencí Debyeovou 7.37, což zapíšeme jako

$$\frac{\omega_{Ein}}{\omega_D} = \frac{\Theta_{Ein}}{\Theta} = \sqrt[3]{\frac{\pi}{6}} = 0,8059. \quad (7.48)$$

8. Fermiho elektronový plyn

V polovině 19. století bylo během zkoumání vlastností kovů zjištěno, že poměr tepelné a elektrické vodivosti je pro různé materiály přibližně stejný a úměrný teplotě. Tento zákon byl podle objevitelů nazván Wiedemannův – Franzův zákon [87], [88]. Pokud tepelnou vodivost označíme λ a elektrickou vodivost σ , pak tento zákon můžeme zapsat jako

$$\frac{\lambda}{\sigma} = L \cdot T, \quad (8.1)$$

kde L je Lorenzova konstanta a T je teplota. Univerzálnost tohoto zákona umožňující popis různých materiálů naznačovala, že souvisí s nějakým hlubším, fundamentálnějším popisem, který byl v té době neznámý. Prvním pokusem o objasnění vlastností kovů byl Drudeho model volných elektronů [89], který předpokládá Maxwellovu – Boltzmannovu distribuci energie elektronů. Elektrony jsou v kovu popsány stejně, jako by se jednalo o částice ideálního plynu. Vzájemná interakce je zanedbána, dochází pouze ke srážkám s kladnými jádry. Drudeho model úspěšně popsal elektrickou a tepelnou vodivost, nicméně, selhal v případě určení tepelné kapacity. Až následné využití Fermiho – Diracovy statistiky vedlo k výrazně přesnějšímu popisu kovů a jejich vlastností. Tento posun byl zpracován Sommerfeldem¹ a přinesl soulad s experimentálními daty [91]. Konkrétní velikost Lorentzovy konstanty ve vztahu 8.1 je právě důsledek Sommerfeldovy opravy. Drudeho model selhává také v popisu magnetické susceptibility, přesto je dobrým přiblížením a v některých jednoduchých aplikacích se stále používá.

Drudeho model je založen na klasické pohybové rovnici, kterou lze zapsat ve tvaru

$$m_e \frac{dv}{dt} + \frac{m_e}{\tau} v_d = eE_{ext}. \quad (8.2)$$

Tato rovnice popisuje tok elektronů vlivem vnějšího elektrického pole E_{ext} a druhý člen na levé straně vyjadřuje tlumení vlivem srážek elektronů o hmotnosti m_e s kladnými jádry, přičemž v_d označuje driftovou rychlost a τ značí střední dobu mezi srážkami. Drudeho model tak mlčky předpokládá, že se na elektrické vodivosti podílí všechny elektrony. Model taktéž předpokládá, že se všechny elektrony podílí na tepelné kapacitě materiálu. Jak

¹Arnold Sommerfeld je autorem známého výroku [90], který by šlo parafrázovat slovy: „*Termodynamika je komický obor. Při prvním pokusu o pochopení zjišťujete, že jí vůbec nerozumíte. Při druhém pokusu pak nabýváte dojmu, že jí rozumíte, až na jednu či dvě oblasti. Při třetím pokusu víte jistě, že jí nerozumíte, ale už jste si zvykli, takže vás to nijak netrápí.*“

později uvidíme, tento předpoklad vede k nesouladu. Pokud se soustředíme pouze na stationární případ, budeme považovat časovou derivaci rychlosti elektronu v za nulovou a pro driftovou rychlost tak získáme

$$v_d = \frac{e\tau}{m_e} E_{ext} = u_e E_{ext}. \quad (8.3)$$

Pokud je ve vzorku n volných elektronů s pohyblivostí označenou jako $u_e = e\tau/m_e$, proudová hustota je rovna

$$j_e = nev_d = neu_e E_{ext} = \frac{ne^2\tau}{m_e} E_{ext} \quad (8.4)$$

a elektrická vodivost bude

$$\sigma = \frac{j_e}{E_{ext}} = \frac{ne^2\tau}{m_e}. \quad (8.5)$$

Tepelná vodivost izotropního tělesa (především tekutin) charakterizuje tok energie částic generovaný tepelným gradientem, jak popisují konstitutivní vztahy 1.154 a Tab. 1. Z hlediska molekulové teorie je tepelný tok roven přenosu specifického tepla částic (elektronů) jejich tepelným pohybem, tedy

$$\mathbf{j}_q = -\lambda \nabla T = -\frac{nm_e c_v v_{Pr} l_{mol}}{3} \nabla T = -\frac{nm_e c_v v_{Pr}^2 \tau}{3} \nabla T, \quad (8.6)$$

kde v_{Pr} , l_{mol} , τ jsou nejpravděpodobnější rychlost částice, její střední volná dráha a střední čas mezi dvěma srážkami; veličiny jsou dány Maxwellovým – Boltzmannovým rozdělením rychlostí 5.48. Specifické teplo elektronů je pak $c_v = 3k_B/(2m_e)$. Předpokládejme gradient teploty jen v jediném směru, například x . Pak v kladném směru, projde $nv_{Pr}/6$ částic za sekundu. Oběma směry je ovšem počet dvojnásobný $nv_{Pr}/3$. Po dosazení do vztahu 8.6 dostáváme tepelnou vodivost způsobenou elektrony

$$\lambda = \frac{nm_e c_v v_{Pr}^2 \tau}{3} = \frac{nk_B^2 T \tau}{m_e}. \quad (8.7)$$

Porovnáním s elektrickou vodivostí 8.5 dostáváme klasickou Lorenzovu konstantu

$$\frac{\lambda}{\sigma} = \frac{nk_B^2 T \tau m_e}{ne^2 \tau m_e} = \left(\frac{k_B}{e}\right)^2 T, \quad (8.8)$$

kteřá, jak bylo zmíněno výše, neodpovídala experimentům.

Na vodivosti se podílí všechny volné elektrony, které se řídí Pauliho vylučovacím principem a Fermiho – Diracovo statistikou 5.72. Předpokládejme, že má elektron kinetickou energii 5.69 a kvantově-mechanickou povahu, tedy

$$\varepsilon = \frac{\mathbf{p}^2}{2m_e} = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m_e}. \quad (8.9)$$

Celkový počet elektronů v systému souvisí s Lagrangeovým multiplikátorem α , vztah 5.67, a má tudíž přímý vztah k chemickému potenciálu μ . Jak plyne z Fermiho – Diracovy distribuční funkce 5.72, všechny elektrony mají při teplotě absolutní nuly stejnou energii $\varepsilon_f \leq \mu_0$, protože platí, že $f(\varepsilon) = 1$. Díky tomu můžeme nalézt vztah mezi energií elektronů při nulové teplotě a celkovým počtem elektronů N . Výsledkem je i relace mezi chemickým potenciálem μ_0 a energií ε_f . Výpočet začneme jako

$$\begin{aligned} N &= \int_0^\infty N(\varepsilon) d\varepsilon = \int_0^\infty \mathcal{D}(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon = \\ &= \int_0^{\varepsilon_f} \frac{8\pi V \sqrt{2m^3 \varepsilon} d\varepsilon}{h^3} = \frac{2^{9/2} \pi V}{3h^3} (m_e \varepsilon_f)^{3/2}. \end{aligned} \quad (8.10)$$

Při odvození jsme využili vztahu 5.18 pro počet stavů kvantové částice v nekonečné potenciální jámě. Hledaná energie je pak rovna

$$\varepsilon_f = \frac{3^{(2/3)} \hbar^2}{8\pi^{2/3} m_e} \left(\frac{N}{V} \right)^{2/3} = \frac{3^{(2/3)} \pi^{4/3} \hbar^2}{2m_e} \left(\frac{N}{V} \right)^{2/3} \quad (8.11)$$

a označujeme ji jako *Fermiho energii*. Fermiho energii můžeme interpretovat i jako maximální počet možných kvantových stavů v prostorové buňce popsané vztahy 5.7. Každému elektronu přiřadíme vlnový vektor \mathbf{k} , kterému odpovídají dva směry, vztahy 5.8. Pak s ohledem na vztah 8.9 jsou velikosti největšího odpovídajícího vlnového vektoru $k_f = \sqrt{\mathbf{k}_f \cdot \mathbf{k}_f}$, respektive největší hybnosti $p_f = \sqrt{\mathbf{p}_f \cdot \mathbf{p}_f}$, dány vztahy

$$k_f = \sqrt{\frac{2m_e \varepsilon_f}{\hbar^2}}, \quad \text{nebo} \quad p_f = \sqrt{2m_e \varepsilon_f}. \quad (8.12)$$

Počet všech elektronů, které jsou v kouli o poloměru p_f , je podle vztahu 5.15 roven

$$N = \frac{2V}{h^3} 4\pi \int_0^{p_f} p^2 dp = \frac{8\pi V}{3h^3} p_f^3 = \frac{8\pi V}{3} \left(\frac{2m_e \varepsilon_f}{h^2} \right)^{3/2}, \quad (8.13)$$

který je ekvivalentní vztahu 8.11. Vedle Fermiho energie 8.11 a Fermiho poloměrů 8.12 definujeme ještě Fermiho rychlost

$$v_f = \frac{\hbar}{m_e} \sqrt[3]{\frac{3\pi^2 N}{V}} = \sqrt{\frac{2\varepsilon_f}{m_e}} \quad (8.14)$$

a analogicky Debyeově teplotě 7.40 a Einsteinově teplotě 7.29 zavedeme i Fermiho teplotu jako

$$\Theta_{Fermi} = \frac{\varepsilon_f}{k_B}. \quad (8.15)$$

Fermiho rychlost v_f je rychlost elektronu s Fermiho energií. Driftovou rychlost v_d , vystupující ve vztahu 8.3 v Drudeho modelu, můžeme položit rovnu Fermiho rychlosti. Důsledkem

tohoto srovnání je zjištění, že vnější elektrické pole má významný vliv na rychlost elektronů. Tudiž intenzita elektrického pole ovlivňuje energii elektronu, což má zásadní vliv na vodivost.

8.1 Tepelná kapacita elektronového plynu

Tepelnou kapacitu určíme z vnitřní energie elektronového plynu podle definice 7.25. Z hustoty stavů 5.18 a pravděpodobnosti rozložení energie 5.72 je podle obecného vztahu 5.1 vnitřní energie elektronového plynu rovna

$$U = \int_0^{\infty} \varepsilon \mathcal{D}(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon \quad \text{pro} \quad \mathcal{D}(\varepsilon) = \frac{8\pi V \sqrt{2m_e^3 \varepsilon}}{h^3}, \quad f(\varepsilon) = \frac{1}{\exp\left[\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}\right] + 1}. \quad (8.16)$$

Zajímá nás změna vnitřní energie z hodnoty pro $T = 0$ na nějakou hodnotu T , neboli

$$\Delta U = U_T - U_0 = \int_0^{\infty} \varepsilon \mathcal{D}(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon - \int_0^{\varepsilon_f} \varepsilon \mathcal{D}(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (8.17)$$

kde první integrál představuje vnitřní energii za teploty T a druhý integrál za teploty nulové, kdy je distribuční funkce dána $f(\varepsilon) = 1$. Rozhodující pro velikost vnitřní energie je oblast $k_B T \ll \varepsilon_f$. Tato podmínka je splněna především pro kovy. Obvyklá hustota elektronů v kovech je $N/V \simeq 10^{28} - 10^{29}$ a s ohledem na velikosti konstant \hbar, k_B, m_e je Fermiho energie 8.11 v rozmezí $(0, 27 - 1, 3) \cdot 10^{-18}$ J. Odpovídající Fermiho teplota 8.15 je pak řádově $1 \cdot 10^4$ K, například pro sodík je $\Theta_{Fermi} = 37\,700$ K. Celkový počet částic je podle vztahu 8.10 roven

$$N = \int_0^{\infty} \mathcal{D}(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon = \int_0^{\varepsilon_f} \mathcal{D}(\varepsilon) d\varepsilon. \quad (8.18)$$

Tato rovnost vyjadřuje, že počet částic je stejný při libovolné teplotě a tedy i při teplotě absolutní nuly. Integrace 8.16 a 8.18 vyžaduje vyčíslení² integrály typu

$$I = \int_0^{\infty} \frac{\frac{d\gamma(\varepsilon)}{d\varepsilon}}{\exp\left[\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}\right] + 1} d\varepsilon, \quad (8.21)$$

kde $\gamma(\varepsilon)$ je nějaká funkce jejíž derivace jsou právě funkce vystupující v integrálech 8.16 a 8.18, tedy $\sqrt{\varepsilon}$, $\sqrt[3]{\varepsilon^2}$. Integrál 8.16 má pak tvar

$$U = \frac{8\pi V \sqrt{2m_e^3}}{h^3} \int_0^{\infty} \frac{\sqrt[3]{\varepsilon^2}}{\exp\left[\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}\right] + 1} d\varepsilon \quad (8.22)$$

a integrál pro počet částic je

$$N = \frac{8\pi V \sqrt{2m_e^3}}{h^3} \int_0^{\infty} \frac{\sqrt{\varepsilon}}{\exp\left[\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}\right] + 1} d\varepsilon. \quad (8.23)$$

Konkrétní hodnoty obou integrálů získáme s využitím vztahu 8.20, kam dosadíme postupně za $\gamma'(\varepsilon)$ funkci $\sqrt{\varepsilon}$ a $\sqrt[3]{\varepsilon^2}$. Výsledkem jsou finální vztahy pro vnitřní energii elektronového plynu ve formě

$$U = \frac{8\pi V \sqrt{2m_e^3}}{h^3} \left(\frac{2}{5} \mu^{5/2} + \frac{3\pi^2}{12} \mu^{1/2} (k_B T)^2 \right) \quad (8.24)$$

a pro počet částic ve tvaru

$$N = \frac{8\pi V \sqrt{2m_e^3}}{h^3} \left(\frac{2}{3} \mu^{3/2} + \frac{3\pi^2}{12} \mu^{-1/2} (k_B T)^2 \right). \quad (8.25)$$

Ze vztahu 8.24 plyne, že nejvíce energie přijímají elektrony, které mají energii blízko Fermiho energii, protože platí $k_B T \ll \mu = \varepsilon_f$, takže druhý člen v integrálu 8.20, který závisí na teplotě, je velmi malý.

²K největším změnám v integrandu integrálu 8.21 dochází v okolí bodu μ . Rozvineme funkci $\gamma(\varepsilon)$ do Taylorovy řady v okolí tohoto bodu

$$\gamma(\varepsilon) = \gamma(\mu) + (\varepsilon - \mu)\gamma'(\mu) + \frac{(\varepsilon - \mu)^2}{2}\gamma''(\mu). \quad (8.19)$$

Po integraci *per partes* v integrálu 8.21 dosadíme tento rozvoj a při přijatelném zanedbání některých členů typu $\exp[-\mu/k_B T]$ integrujeme [27]. Konečný tvar integrálu je

$$I = \int_0^{\mu} \gamma'(\varepsilon) d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \gamma''(\mu). \quad (8.20)$$

Pro určení tepelné kapacity je nutné výsledný vztah pro vnitřní energii derivovat podle teploty, takže

$$C_{el} = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V = \frac{8\pi V \sqrt{2m_e^3}}{h^3} \left(\mu^{3/2} \frac{\partial \mu}{\partial T} + \frac{\pi^2}{2} \mu^{1/2} (k_B^2 T) \right). \quad (8.26)$$

Chemický potenciál je obecně funkcí U, V, N , jak plyne z fenomenologické definice 1.64, případně z definice 5.86. Neznámou derivaci $\partial \mu / \partial T$ můžeme určit z rovnice pro počet částic 8.25, tedy ze vztahu

$$N = N(T, V, \mu) \quad \text{pro } V, N = \text{konstanta}, \quad \frac{\partial N}{\partial T} + \frac{\partial N}{\partial \mu} \frac{\partial \mu}{\partial T} = 0. \quad (8.27)$$

Pak platí

$$\frac{\partial \mu}{\partial T} = - \frac{\partial N / \partial T}{\partial N / \partial \mu} = - \frac{\frac{\pi^2}{6} \mu^{-1/2} (k_B^2 T)}{\mu^{1/2}} = - \frac{\pi^2 k_B^2 T}{6\mu}. \quad (8.28)$$

Dosazením do rovnice 8.26 přechází vztah do tvaru

$$C_{el} = \left. \frac{8\pi^3 V \sqrt{2m_e^3} \mu^{1/2} k_B^2 T}{3h^3} \right|_{\mu=\varepsilon_f} = N \left(\frac{\pi}{3} \right)^{2/3} \frac{4\pi^2 m_e}{h^2} \left(\frac{N}{V} \right)^{-2/3} k_B^2 T, \quad (8.29)$$

což je finální vztah představující tepelnou kapacitu elektronového plynu. Po zavedení Fermiho teploty 8.15 zjišťujeme, že při pokojové teplotě je specifické teplo elektronu ve srovnání se specifickým teplem Boltzmannova plynu 5.50 velmi nízké, jak ostatně plyne ze vztahu

$$C_{el} = \frac{1}{2} \pi^2 N k_B \frac{T}{\Theta_{Fermi}}. \quad (8.30)$$

Například pro měď je Fermiho teplota $\Theta_{Fermi} = 81\,600\text{ K}$, takže specifické teplo elektronů je přibližně jedna setina specifického tepla ideálního plynu. Významný vliv má specifické teplo uvnitř Slunce, a nebo ještě více uvnitř kolabujících hvězd (bílých trpaslíků), kde je Fermiho teplota, díky vysoké hustotě degenerovaného elektronového plynu, řádově $3 \cdot 10^9\text{ K}$.

Připomeňme, že stavy s Fermiho energií tvoří ve fázovém prostoru kouli. Povrch této koule je označován jako Fermiho plocha a tvar koule je typický pouze pro neinteragující elektrony, které se chovají jako ideální plyn. Pokud ovšem uvažujeme reálný materiál, do popisu vstupují další vlivy, které deformují povrch koule do mnohem komplexnějšího tvaru. Reálný tvar Fermiho plochy je pak dán krystalickou strukturou.

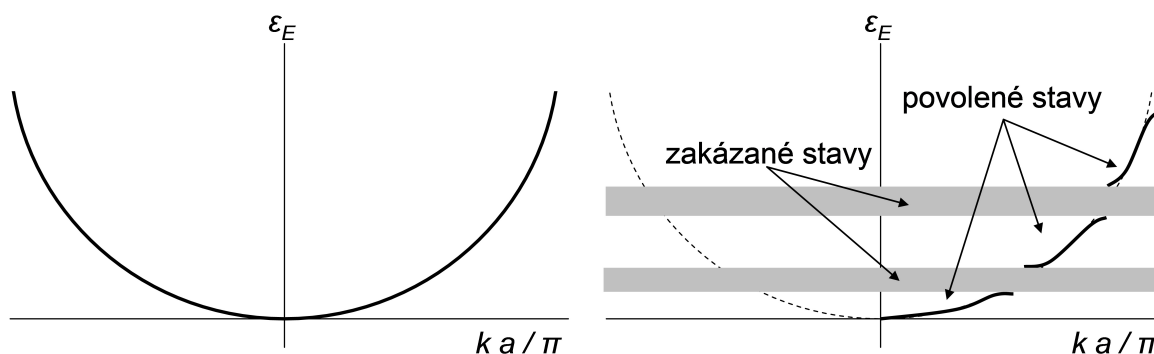
8.2 Pásová struktura

Pro popis pásové struktury využíváme dva přístupy

1. Model téměř volných elektronů – tento přístup využívá Blochovy funkce (poprvé použity Floquetem [92]) a předpokládá neinteragující elektrony. Elektrony interagují pouze s jádry, což vede ke vzniku povolených a zakázaných pásů.
2. Model těsně vázaných elektronů – tento popis předpokládá elektrony v těsné blízkosti jader.

Samotný vznik energetického pásu je dán velkými množstvími energetických hladin v těsné blízkosti, takže tvoří široký spojitý pás. Zatímco se pás vyskytuje v určitém konečném rozsahu energií, počet jednotlivých hladin (orbitalů) můžeme považovat za nekonečný. Osamocené atomy pásy netvoří, pokud je ovšem velké množství atomů v těsné blízkosti, dochází k degeneraci – rozštěpení energetických hladin do formy pásů. Původně ostrá hladina se tak štěpí podle počtu valenčních elektronů a vzhledem k obrovskému počtu těchto částic ($\sim 10^{23}$ v jediném molu) vzniká kontinuální pás. Elektrony jsou navíc delokalizovány, protože některé pásy přísluší všem jádrům.

Vyjdeme z energie volného elektronu 8.9. Energetické spektrum volného elektronu je spojitě a odpovídající vlnový vektor může mít libovolnou vlnovou délku. V případě kovů je ovšem elektron podroben působení elektrického potenciálu jader. Jádra se v krystalické mřížce vyskytují s periodou, prostředí tedy označujeme jako periodický potenciál. Pak ovšem dochází ke změně povolených stavů a vzniku zakázaného pásu, ve kterém neexistuje řešení Schrödingerovy rovnice. To znamená, že elektron se v daném pásu vyskytuje s nulovou pravděpodobností. Energetické spektrum změní svou strukturu, jak je naznačeno na Obr. 12.



Obrázek 12: Energetické spektrum volného elektronu (vlevo) a elektronu v periodickém potenciálu (vpravo).

V případě vnějšího elektrického pole o velikosti E získá elektron při pohybu (posunem o vzdálenost dx) dodatečnou energii

$$d\epsilon_E = eEdx, \quad \text{pro} \quad eE = m_e \frac{dv_g}{dt}, \quad (8.31)$$

kde uvažujeme pouze vnější elektrickou sílu, která je v rovnováze se silou setrvačnou $m_e \dot{v}_g$. Energie se při vlnových procesech (tedy i v kvantové mechanice) přenáší grupovou rychlostí, která je definována jako

$$v_g = \frac{d\omega}{dk}, \quad \text{s ohledem na 3.18} \quad v_g = \frac{d\varepsilon_E}{\hbar dk}. \quad (8.32)$$

Ve vztahu 3.18 je energie částice označena jako E , takže $\varepsilon_E = \hbar\omega$. Dodatečná energie 8.31 se projeví existencí gradientu energetické plochy, jak je patrné po dosazení do vztahu 8.32

$$d\varepsilon_E = eE v_g dt = eE \frac{d\varepsilon_E}{\hbar dk} dt. \quad (8.33)$$

Zřejmý je významný vliv vlnových délek, jejichž velikost je důsledkem elektrického potenciálu krystalové mřížky. Ještě důležitější je silové působení tohoto potenciálu na elektron, jehož důsledkem je dodatečné zrychlení. Zrychlení je rovno časové derivaci grupové rychlosti a podle 8.32 je rovno

$$\frac{dv_g}{dt} = \frac{d^2\varepsilon_E}{\hbar(dk)^2} \frac{dk}{dt}. \quad (8.34)$$

Uvážíme-li opět kvantově-mechanickou povahu procesu, tedy $\dot{p} = m_e \dot{v}_g = \hbar \dot{k}$ (vztah 3.18), lze zrychlení elektronu vyjádřit jako

$$\dot{v}_g = \frac{1}{\hbar} \frac{d^2\varepsilon_E}{dk^2} \frac{dk}{dt} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2\varepsilon_E}{dk^2} m_e \dot{v}_g. \quad (8.35)$$

Po úpravě dostáváme pro hmotnost elektronu vztah

$$m_e = m^* = \frac{\hbar^2}{\frac{d^2\varepsilon_E}{dk^2}}, \quad (8.36)$$

kterou označujeme jako efektivní hmotnost a značíme m^* . Efektivní hmotnost je odlišná od klidové hmotnosti a patří mezi klíčové parametry elektronu v periodickém potenciálu. Pro volný elektron je efektivní a klidová hmotnost shodná. Rozhodující je druhá derivace (křivost) energetické plochy v prostoru vlnových vektorů (vlnových délek). Je-li křivost záporná, jde o lokální maximum energie a elektron je v tomto stavu nestabilní, což se jeví jako stav se zápornou hmotou. Jde o stav s chybějícím elektronem – takzvanou díru. Tento koncept umožňuje elegantní popis polovodičů.

9. Mikroskopická struktura materiálů

Tato kapitola je zaměřena na vnitřní strukturu materiálů. Většina kapitoly pojednává o krystalických látkách a jejich periodicky uspořádané struktuře. S poznatky z této kapitoly se setkáváme v oblasti katalytických vrstev pro palivové články. Katalytický materiál tvoří obvykle kovová zrnka a jejich přesná struktura může hrát významnou roli při případné aplikaci (příkladem mohou být studie [93] a [94]).

Při pohledu na pevné látky můžeme dojít k představě, že se jedná o spojitá kontinua. Taková představa je mylná a mnoho experimentů dokazuje, že pevné látky jsou tvořeny diskrétními jednotkami – atomy. V případě pevných látek můžeme mimo jiné pozorovat periodicky se opakující atomární struktury. Toto opakování vede k *translační symetrii*, kdy posunem o mřížkovou vzdálenost (mřížkovou konstantu) nedochází ke změně okolí myšleného bodu. Pravidelně se opakující struktura vede k mnoha důležitým vlastnostem pevných látek a pro tělesa vykazující tuto strukturu se vžil označení *krystal*. Ideální krystal je nekonečným opakováním jedné základní struktury. Je zřejmé, že reálně takový krystal nemůže existovat. V každém reálném krystalu dochází ke kmitům atomů a jejich vychýlení z rovnovážných poloh. Tyto výchyly vedou například ke zvýšení elektrického odporu kovů při zvyšující se teplotě. Každý reálný krystal navíc obsahuje nečistoty, které pravidelnou strukturu narušují. Takové strukturální *poruchy* (perturbace) vedou k mnoha zvláštním vlastnostem pevných látek a využívají se například v polovodičích. Přestože nelze vytvořit ideální krystal, v některých případech lze vliv teploty a poruch považovat za minimální a pro praktické účely zanedbatelný. Některé látky nevykazují pravidelně se opakující strukturu a pak mluvíme o amorfních látkách.

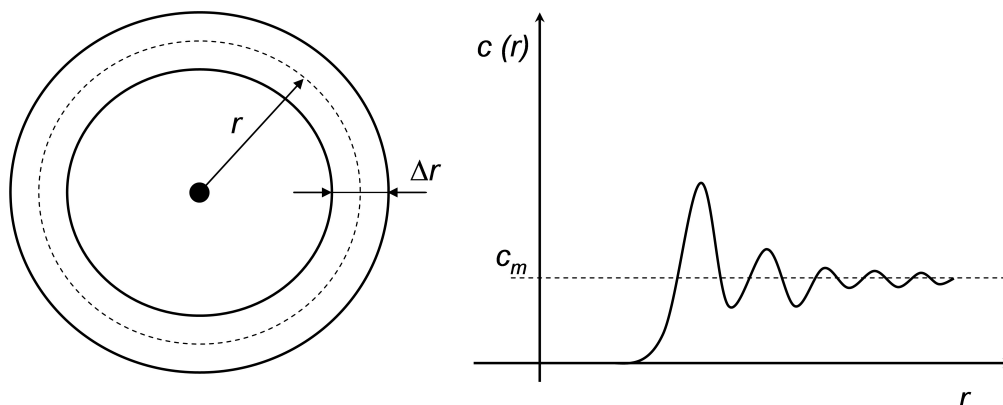
Strukturou pevných látek se zabývá *krystalografie* [95]. Pomocí mnoha typů metod jsme schopni určit rozložení částic v pevné látce a najít případný opakující se vzor. Z těchto periodických struktur vyplývá *symetrie*, kterou můžeme sledovat například u difrakce paprsku rentgenového záření na krystalu. Symetrie krystalu má dalekosáhlé důsledky a determinuje jeho fyzikální i chemické vlastnosti [96]. Teoretický popis struktury pevných látek spočívá v zobecnění některých klíčových vztahů kvantové mechaniky [97]. Díky tomuto teoretickému postupu je možné predikovat vlastnosti molekul před jejich vlastní syntézou [98]. Dále je tento postup výhodný k vysvětlení vlastností známých molekul – elektronovou strukturu, polarizovatelnost, tvary spekter, slučovací entalpii, dipólový moment a podobně. Obvykle se tento teoretický postup aplikuje na molekuly, ale je možné jej využít i pro nanostruktury (například uhlíkové nanotrubičky).

9.1 Amorfni látky

Látky nevykazující pravidelnou strukturu byly dlouhou dobu mírně opomíjeny. V posledních letech ale můžeme pozorovat zvýšený zájem o amorfni látky, a to z důvodu jejich využití jako polovodičů. Obecně platí, že tyto materiály nevykazují žádnou pravidelnou krystalickou strukturu a jejich základní prvky jsou uspořádány nahodile. Podobné uspořádání můžeme pozorovat u kapalin. Významným rozdílem mezi kapalinami a amorfni látkami je pohyblivost iontů materiálem. U kapalin lze sledovat volný pohyb atomů, zatímco u amorfni látek zůstávají atomy nepohyblivé, náhodně rozmístěné v materiálu.

Překvapivě můžeme pozorovat jistý typ uspořádání i u kapalin [99]. Lze ukázat, že v okolí referenčního atomu zůstává přibližně konstantní počet nejbližších sousedních atomů. Tento počet nejbližších sousedních atomů samozřejmě fluktuuje kolem střední hodnoty. Je také třeba poznamenat, že dlouhodobě konstantní počet nejbližších sousedních atomů platí pouze pro blízké okolí referenčního atomu. Se zvětšující se vzdáleností se tento počet stává rychle úměrným *makroskopické koncentraci* c_m definované jako střední počet atomů v jednotce objemu (Obr. 13 vpravo). To je v ostrém rozporu s klasickou krystalovou strukturou, která si zachovává předvídatelnost i na velké vzdálenosti.

Uvažujme nyní referenční atom rtuti v kapalné fázi. Představme si dvě kružnice se středem v tomto atomu a o rozdílných poloměrech. Střed mezikružní označme r a vzdálenost kružnic (tloušťku mezikružní) popíšeme jako Δr (Obr. 13 vlevo).



Obrázek 13: Referenční atom s uvažovaným mezikružím (vlevo) a počet částic v okolí referenčního atomu v závislosti na vzdálenosti (vpravo).

Pokud situaci zobecníme ve třech rozměrech, pro počet atomů uvnitř kulové slupky můžeme zapsat vztah

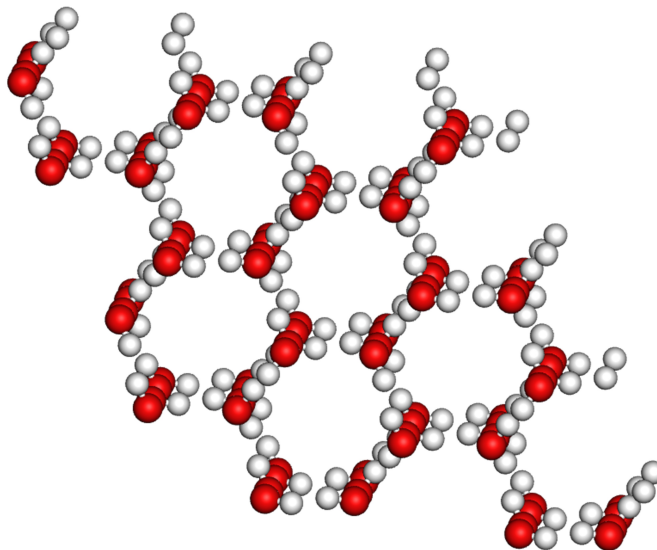
$$\Delta N(r) = c(r)4\pi r^2 \Delta r, \quad (9.1)$$

kde $\Delta N(r)$ označuje počet atomů uvnitř slupky a $c(r)$ označuje aktuální koncentraci. Vztah pro objem slupky $4\pi r^2 \Delta r$ je zjednodušený a platí pro významně rozdílná r a Δr . Rentgenová difrakce provedená u vzorku kapalně rtuti vede ke zjištění, že největší koncentrace

atomů je v blízkém okolí referenčního atomu. Se vzrůstající vzdáleností se počet atomů uvnitř slupky blíží konstantní hodnotě. Hlavní vrchol v průběhu znázorněném na Obr. 13 je způsoben meziatomárními silami – sousední atomy jsou přitahovány referenčním atomem.

Mezi amorfni látky patří například sklo, parafin a další druhy vosků. Někdy lze amorfni látku vytvořit řízeně, i když se běžně tato látka vyskytuje s typickou atomární strukturou. Obvykle se využívá rychlé ochlazení taveniny, kde atomy nestačí usednout do pozic odpovídajících krystalické struktuře.

Existují i amorfni formy ledu, který se na Zemi vyskytuje převážně v hexagonální struktuře (Obr. 14) a méně často v kubické struktuře. Necháme-li však velmi pomalu usazovat molekuly vody na povrch vhodného materiálu za teplot okolo 120 K, získaný led ztratí pravidelné uspořádání ve velkých vzdálenostech – jedná se tedy o amorfni materiál. Tyto podmínky musíme na Zemi uměle vytvářet v laboratoři, ale ve volném prostoru vesmíru jsou snadno splněny. Předpokládáme tedy, že amorfni forma ledu patří mezi nejběžnější formy vody ve vesmíru.



Obrázek 14: Hexagonální struktura běžného ledu Ih. Červeně jsou naznačeny atomy kyslíku, bíle atomy vodíku.

9.2 Symetrie krystalu

Symetrie hrají zásadní roli při teoretickém popisu materiálů, jakým je polymerní membrána typu Nafion [100]. Protože je krystal opakující se struktura uspořádaná do velkých vzdáleností, uplatňuje se při vyšetřování struktury teorie grup [101]. Tato teorie se používá k popisu symetrií příslušných danému krystalu a ovlivňujících významně jeho vlastnosti

[102], [103]. Teorie je založena na čtyřech základních postulátech. Předpokládejme grupu \mathcal{A} a její prvky $\mathcal{A} = \{a, b, c, \dots\}$. Prvky grupy lze mezi sebou kombinovat pomocí grupové operace $*$. Aby prvky mohly tvořit grupu, musí být splněny následující postuláty.

1. Uzavřenost grupy

Pro libovolný prvek musí platit ($*$ označuje grupové násobení)

$$a * b \in \mathcal{A}. \quad (9.2)$$

2. Asociativní zákon

Pro libovolné prvky musí platit asociativní zákon

$$a * (b * c) = (a * b) * c. \quad (9.3)$$

3. Existence identity

Lze najít jednotkový (neutrální) prvek E (identita), přičemž pro libovolný prvek a platí

$$a * E = E * a = a. \quad (9.4)$$

4. Existence inverzního prvku

K libovolnému prvku a grupy \mathcal{A} lze najít inverzní prvek a^{-1} a platí

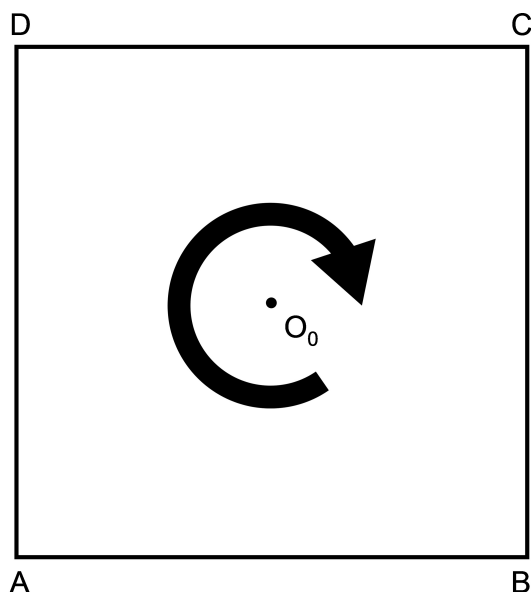
$$a * a^{-1} = a^{-1} * a = E. \quad (9.5)$$

Počet prvků grupy určuje řád grupy. Grupa se šesti prvky je grupou šestého řádu. V dalším textu je pro grupové násobení vynechán symbol $*$. Výše zmíněné vlastnosti grup lze ukázat na jednoduchém příkladu [104], my se soustředíme na využití poznatků pro popis čtverce. Předpokládejme čtverec s vrcholy A, B, C a D . V tomto čtverci uvažujme osu O_0 , která je kolmá na rovinu, ve které se čtverec nachází, jak je znázorněno na obrázku (Obr. 15).

Nyní zavedme prvky grupy a_1, a_2, a_3, a_4 a a_5 , což budou rotace o $0^\circ, 90^\circ, 180^\circ, 270^\circ$ a 360° okolo osy O_0 . Pokud je grupa uzavřená, postupné provedení všech operací grupy vede opět k operaci grupy. Toto zapíšeme do takzvané *multiplikační tabulky*, Tab. 3.

Jak působí jednotlivé prvky grupy na zkoumaný objekt, zjistíme snadno z pohybu vrcholů výše popsaného čtverce. V první závorce bude uvedeno původní pořadí vrcholů a druhá závorka ukáže aktuální pozici po provedení operace.

$$\begin{aligned} a_1 &= (A, B, C, D) \rightarrow (A, B, C, D) & a_2 &= (A, B, C, D) \rightarrow (B, C, D, A) \\ a_3 &= (A, B, C, D) \rightarrow (C, D, A, B) & a_4 &= (A, B, C, D) \rightarrow (D, A, B, C) \\ a_5 &= (A, B, C, D) \rightarrow (A, B, C, D) \end{aligned} \quad (9.6)$$



Obrázek 15: Čtverec s vyznačeným bodem, kterým prochází osa O_0 (průsečík úhlopříček). Podél této osy bude čtverec rotovat.

	$\mathbf{a_1}$	$\mathbf{a_2}$	$\mathbf{a_3}$	$\mathbf{a_4}$	$\mathbf{a_5}$
$\mathbf{a_1}$	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5
$\mathbf{a_2}$	a_2	a_3	a_4	a_3	a_1
$\mathbf{a_3}$	a_3	a_4	a_1	a_4	a_3
$\mathbf{a_4}$	a_4	a_1	a_2	a_3	a_4
$\mathbf{a_5}$	a_5	a_2	a_3	a_4	a_5

Tabulka 3: Multiplikační tabulka.

Vyšetříme nyní provedení operace a_4 a následně a_2 , což podle multiplikační tabulky vede k prvku a_1 .

$$a_4 a_2 = \begin{bmatrix} A & B & C & D \\ \Downarrow & \downarrow & \downarrow & \downarrow \\ D & A & B & C \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A & B & C & D \\ \downarrow & \downarrow & \downarrow & \Downarrow \\ B & C & D & A \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} A & B & C & D \\ \downarrow & \downarrow & \downarrow & \downarrow \\ A & B & C & D \end{bmatrix} = a_1$$

Operace začíná u prvku a_2 , který změní pořadí vrcholů z A, B, C, D na B, C, D, A a pro tyto vrcholy se hledá změna u prvku a_4 . Tedy například (naznačeno dvojitou šipkou), vrchol D se u prvku a_2 změní na vrchol A a pro vrchol A se v prvku a_4 nalezne změna zpět na vrchol D. Postupné provedení operací vede k prvku a_1 . U dalších operací budeme

již šipky vynechávat.

V případě ideálního krystalu patří mezi nejdůležitější operace symetrie *translační symetrie*. Uvažujme nyní vektory \mathbf{v}_1 , \mathbf{v}_2 , \mathbf{v}_3 a celá čísla c_1 , c_2 a c_3 . U ideálního krystalu se translační symetrie projevuje existencí trojice lineárně nezávislých vektorů, které při provedení translace $\mathbf{v}_1c_1 + \mathbf{v}_2c_2 + \mathbf{v}_3c_3$ povedou k bodu ekvivalentnímu k počátečnímu bodu. Vektory \mathbf{v}_1 , \mathbf{v}_2 a \mathbf{v}_3 nazýváme *bázovými vektory*. Pomocí těchto vektorů můžeme určit objem $V = \mathbf{v}_1(\mathbf{v}_2 \times \mathbf{v}_3)$, který se označuje jako *primitivní buňka*. A právě primitivními buňkami lze vyplnit celý objem krystalu beze zbytku. Soubor všech translací $T = \mathbf{v}_1c_1 + \mathbf{v}_2c_2 + \mathbf{v}_3c_3$ je *grupa symetrií*.

Pokud se po provedení operace dostaneme do ekvivalentního bodu, mluvíme o *operaci symetrie*. Kromě translace můžeme podobně transformovat krystal pomocí zrcadlení či rotace. Tyto operace označujeme jako bodové, protože po provedení operace symetrie zůstává minimálně jeden bod nezměněn.

Krystal je tedy tvořen geometricky ekvivalentními primitivními buňkami, jejichž tvar je dán translačními vektory. Vrcholy buněk se nazývají *mřížkové body* a buňky jako celek tvoří *mřížku*. Jedná se však pouze o matematickou abstrakci, která k úplnému popisu vyžaduje rozšíření o takzvanou *bázi*. Tato báze je atom nebo soubor atomů příslušející danému mřížkovému bodu. Atomy nemusí nutně být přímo v mřížkovém bodu. Krystalová struktura je tedy tvořena nejen mřížkou, ale i bází.

Rotační symetrie se obvykle značí symbolem C_n , kde n označuje řád rotace (tedy otočení o úhel $2\pi/n$). Identitu nalezneme snadno

$$(C_n)^n = C_1 = E, \quad (9.7)$$

kde E je jednotkový prvek, takže se jedná o přetočení prvku do původní polohy. Dalším typem symetrie je zrcadlení, kdy osou symetrie je plocha. Tuto operaci značíme σ a platí, že $\sigma^2 = E$. Kombinací rotace a zrcadlení získáváme symetrii, kdy otočením o úhel $2\pi/n$ a zrcadlením přes plochu kolmou k ose rotace je mřížka opět převedena v sebe samu. Zavedeme ještě operaci inverze, kdy se mřížka převádí přes bod, který pro jednoduchost budeme považovat za počátek kartézského souřadnicového systému. Uvažujeme-li funkci $f(x, y, z)$, pak inverzi definujeme jako

$$If(x, y, z) = f(-x, -y, -z) \quad (9.8)$$

a počátek souřadnic je tedy střed symetrie. Označíme rotační zrcadlení n -tého řádu jako S_n a zrcadlení přes plochu kolmou k ose rotace jako σ_h . Jak bylo uvedeno, je-li rotace o úhel dána předpisem $C_n = 2\pi/n$, lze snadno ukázat, že

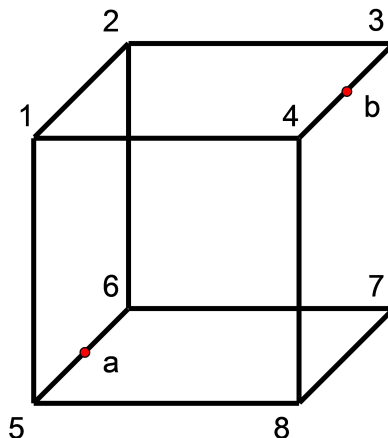
$$S_n = C_n\sigma_h, \quad (9.9)$$

například

$$S_2 = C_2\sigma_h = I, \quad (9.10)$$

což znamená, že rotační zrcadlení druhého řádu je totožné s inverzí.

Jako příklad souboru bodových operací symetrie vyšetříme situaci v případě jednoduché krychle s očíslovanými vrcholy (Obr. 16).



Obrázek 16: Krychle s očíslovanými vrcholy a vyznačenými body a a b ve středech dvou hran.

Rotační symetrii můžeme snadno nalézt. Osu rotace druhého řádu vedeme středy ploch $(1,4,8,5)$ a $(2,3,7,6)$. Symetrie C_2 pak může být zapsána jako

$$C_2 = \begin{bmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 & 7 & 8 \\ 8 & 7 & 6 & 5 & 4 & 3 & 2 & 1 \end{bmatrix}.$$

Pozorný čtenář lehce nalezne dvě další osy vykazující vlastnosti osy rotace druhého řádu. Matematicky lze odvodit, že tyto osy patří do rozsáhlejší grupy O_h obsahující 48 operací symetrie a ponechávající jediný bod nezměněný – těžiště (průsečík tělesových úhlopříček). Samozřejmostí je převedení krychle v sebe samu, tedy výsledek operací je opět krychle ve stejné poloze, pouze se změnil označení vrcholů. Osu rotace druhého řádu můžeme vést i body a , b a těchto rotačních symetrií je celkem 6. Dále lze určit 6 čtyřčetných rotací ve třídě

$$C_4 = \begin{bmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 & 7 & 8 \\ 4 & 3 & 7 & 8 & 1 & 2 & 6 & 5 \end{bmatrix}.$$

Jedná se tedy o rotaci o $2\pi/4 = 90^\circ$. Stejným způsobem lze nalézt 8 rotací třetího řádu ($2\pi/3$) okolo tělesové úhlopříčky. Touto úvahou jsme získali $1+3+6+6+8=24$ elementů grupy bodových symetrií. Pokud bychom uvažovali 24 produktů těchto operací a následně provedli inverzi, získáme dalších 24 elementů grupy. Inverze prováděná přes těžiště může být zapsána jako

$$I = \begin{bmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 & 7 & 8 \\ 7 & 8 & 5 & 6 & 3 & 4 & 1 & 2 \end{bmatrix}.$$

Nyní se dostáváme k zrcadlení (rotace a následná inverze), které zapíšeme jako

$$IC_2 = \begin{bmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 & 7 & 8 \\ 7 & 8 & 5 & 6 & 3 & 4 & 1 & 2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 & 7 & 8 \\ 8 & 7 & 6 & 5 & 4 & 3 & 2 & 1 \end{bmatrix},$$

neboli

$$IC_2 = \begin{bmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 & 7 & 8 \\ 2 & 1 & 4 & 3 & 6 & 5 & 8 & 7 \end{bmatrix} = \sigma_h,$$

přičemž při výpočtu se postupuje stejně jako v případě operací a_4a_2 v předchozí části této kapitoly.

Zvláštním typem symetrie je takzvaná šroubovitá symetrie, která je definována jako rotace o úhel a následná translace podél osy rovnoběžné s osou rotace. V přírodě můžeme nalézt i klouzavou (skluzovou) symetrii, která spočívá v zrcadlení přes plochu a současné translaci.

Krystaly nemají pětičetné osy symetrie. Můžeme najít dvojčetné, trojčetné, čtyřčetné a šestičetné osy symetrie. Samozřejmostí je i „jednočetná“ osa symetrie. Čisté krystaly pětičetnou osu nevykazují a teorie tuto osu zakazuje. Zvláštní druh intermetalických slitin – kvazikrystaly – však vykazují symetrii dvacetistěnu, který má pětičetnou osu symetrie. Ve velmi speciálních případech tedy toto pravidlo neplatí.

V reálných krystalech se setkáváme pouze s 32 bodovými grupami. Jednotlivé stavební prvky krystalu lze uspořádat do opakujících se rovnoběžnostěnů. Tyto rovnoběžnostěny se nazývají *Bravaisovy mřížky* a lze jich sestavit celkem 14 (Příloha A). Jejich počet je právě důsledkem 32 dovolených bodových grup. Pokud k 14 Bravaisovým mřížkám přiřadíme i příslušné báze, získáváme 230 možných prostorových grup. Jednotlivé Bravaisovy mřížky jsou uvedeny v následujícím výčtu.

1. **Triklinická**
2. **Monoklinická** – prostá, bazálně centrovaná
3. **Ortorombická** – prostá, bazálně centrovaná, plošně centrovaná, prostorově centrovaná
4. **Tetragonální** – prostá, prostorově centrovaná
5. **Kubická** – prostá (pouze polonium), plošně centrovaná, prostorově centrovaná
6. **Hexagonální**
7. **Trigonální** (romboedrická)

9.3 Označení grup – mezinárodní a Schoenfliesova notace

Zavedeme mezinárodní notaci, kde f označuje grupu f -četných os rotace. Dvojčetná osa rotace C_2 se tedy změní na pouhý symbol 2 a značí otočení o úhel $2\pi/2 = \pi$. Pruhem \bar{f} označíme inverzi a pak $\bar{2}$ značí rotaci o π následovanou inverzí. Dále zavedeme symbol f_m , který bude značit rotační osu s rovnoběžnou osou (plochou) zrcadlení – rovinu souměrnosti. Symbol f/m značí rotační osu s kolmou rovinou souměrnosti. Tři prostorové osy x, y, z nám omezují notaci do těchto základních směrů. Pozice symbolu tedy zachovává toto prostorové uspořádání. Označení 432 tak znamená přítomnost čtyřčetné rotační osy ve směru osy x , trojčetné ve směru osy y a dvojčetné ve směru osy z . Lomítko je možné využít pro zápis kolmé a rovnoběžné roviny souměrnosti dvojím způsobem. Rotační osa s kolmou a rovnoběžnou rovinou souměrnosti se pak značí f/mm nebo $(f/m)m$. V následující tabulce (Tab. 4) jsou uvedeny všechny bodové grupy podle mezinárodní notace i včetně příslušných Schoenfliesových symbolů [105], se kterými se můžeme setkat v literatuře [106].

Schoenfliesovy symboly využívají označení symetrií některých mnohostěnů. Symbol C_n značí cyklickou grupu s n -četnou rotační osou. Pokud je ve spodním indexu h nebo v , jedná se o n -četnou rotační osu s horizontální respektive vertikální rovinou symetrie (C_{nh} , C_{nv}). Symbolem S_n označujeme n -četnou rotačně-reflexní osu, symbolem C_{ni} pak n -četnou rotačně-inverzní osu. Další symboly pak označují dihedrální grupu (D_d – spodní index d vyjadřuje existenci diagonální roviny symetrie), tetrahedrální grupu (T), oktahedrální grupu (O) a ikosaedrální grupu (I)¹. V teoretické fyzice se často využívá grup označujících všechny možné rotace v třírozměrném prostoru (K) a všechny možné rotace s kolmou rovinou souměrnosti (K_h)². Tyto grupy se značí v prvním případě jako $SO(3)$ (speciální ortogonální grupa) a v druhém případě jako $O(3)$ (ortogonální grupa).

9.4 Koordinační číslo, koeficient zaplnění, Millerovy indexy

Při rozmístění atomů do Bravaisovy mřížky získáme několik unikátních konstant, které nám umožní získat lepší představu o dané struktuře. Nejprve určíme maximální zaplnění objemu mřížky tuhými koulemi. Poměr mezi prázdným objemem a objemem maximálně zaplněným udává *koeficient zaplnění*. Významným atributem mřížky je *koordinační číslo* udávající počet nejbližších sousedních atomů v okolí vyšetřovaného atomu. Následující tabulka (Tab. 5) shrnuje koeficient zaplnění a koordinační číslo pro kubickou mřížku prostou (*simple cubic* – *sc*), plošně centrovanou (*face centered cubic* – *fcc*), prostorově centrovanou (*body centered cubic* – *bcc*), pro strukturu diamantu a pro nejúspornější uspořádání atomů *hcp* (*hexagonal close packet* – šesterečné nejtěsnější uspořádání). Společně s kubickou plošně centrovanou strukturou *fcc* (Obr. 17) umožňuje *hcp* umístění tuhých koulí do objemu tak,

¹Připomeňme, že ikosaedr je dvacetistěn.

²Z německého Kugel – koule.

Mřížka	Mezinárodní notace	Schoenfliesova notace
Triklinická	1	C_1
	$\bar{1}$	C_i
Monoklinická	2	C_2
	m	C_{1h}
	$(2/m)$	C_{2h}
Ortorombická	222	D_2
	$2mm$	D_{2v}
	$(2/m)(2/m)(2/m)$	D_{2h}
Tetragonální	4	C_4
	$\bar{4}$	S_4
	$(4/m)$	C_{4h}
	422	D_4
	$4mm$	C_{4v}
	$\bar{4}2m$	D_{2d}
	$(4/m)(2/m)(2/m)$	D_{4h}
Kubická	23	T
	$(2/m)\bar{3}$	T_h
	432	O
	$\bar{4}3m$	T_d
	$(4/m)(\bar{3})(2/m)$	O_h
Trigonální	3	C_3
	$\bar{3}$	C_{3i}
	32	D_3
	$3m$	D_{3v}
	$\bar{3}(2/m)$	D_{3d}
Hexagonální	6	C_6
	$\bar{6}$	C_{3h}
	$(6/m)$	C_{6h}
	622	D_6
	$6mm$	C_{6v}
	$\bar{6}m2$	D_{3h}
$(6/m)(2/m)(2/m)$	D_{6h}	

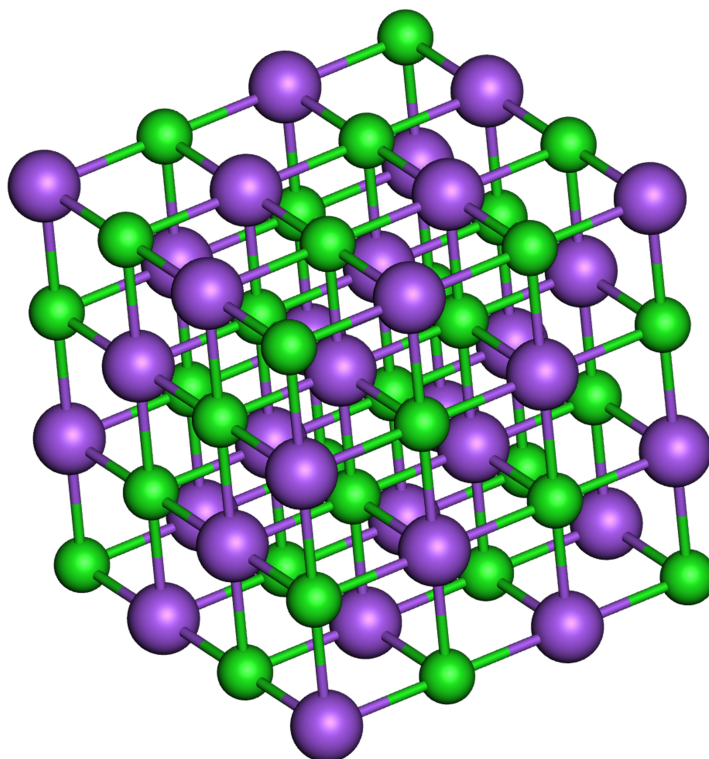
Tabulka 4: Bodové grupy pro příslušné Bravaisovy mřížky.

že se minimalizuje nevyužitý prostor³. Obě tyto struktury tak označujeme jako struktury

³Dané rozmístění je dobře známo z dob, kdy bylo potřeba uspořádat dělové koule tak, aby zabíraly co nejméně prostoru. Intuitivně toto velice komplikované řešení našel Johannes Kepler.

nejtěsnějšího uspořádání.

Pro snadnější určení krystalických rovin se využívá Millerových indexů. Rovinu popíšeme trojicí čísel, které odpovídají souřadnicím x, y, z – tedy vzdálenosti od počátku. Záporné souřadnice značíme pruhem nad daným číslem. Pro získání Millerova indexu postupujeme následovně. Určíme vzdálenost od počátku ve všech směrech souřadnicových os a uijeme převrácených hodnot. Řekněme tedy, že vzdálenost ve směru osy x je $(3, 0, 0)$, u osy y $(0, 1, 0)$ a u osy z $(0, 0, 1)$. Tyto tři body nám určují uvažovanou rovinu, což zapíšeme jako $(3, 1, 1)$. Převrácené hodnoty pak jsou $(1/3, 1, 1)$. V následujícím kroku zjistíme tři celá čísla ve stejném poměru, jakou jsou převrácené hodnoty. Zjevně se jedná o $(1, 3, 3)$ a právě tuto trojici označujeme jako Millerovy indexy. Tyto indexy hrají klíčovou roli v určení struktury kovů používaných jako katalytické vrstvy v palivových článcích (Příloha A).



Obrázek 17: Struktura *fcc* u kuchyňské soli.

9.5 Poruchy krystalické struktury

Ideální krystalickou mřížku s nekonečným opakováním základní buňky v přírodě nenalezneme. Stejně tak reálné krystaly nemají ideální strukturu a v každém se vyskytují poruchy. Tyto poruchy mohou nežádoucím způsobem ovlivňovat vlastnosti materiálu. Jindy ovšem

Struktura	Koeficient zaplnění	Koordinační číslo
<i>hcp</i> (Ti, Mg, Be, ...)	0,740	12
<i>fcc</i> (Ag, Cu, Pt, ...)	0,740	12
<i>bcc</i> (Fe, Cr, Mo, ...)	0,680	8
<i>sc</i> (pouze Po)	0,524	6
diamant	0,340	4

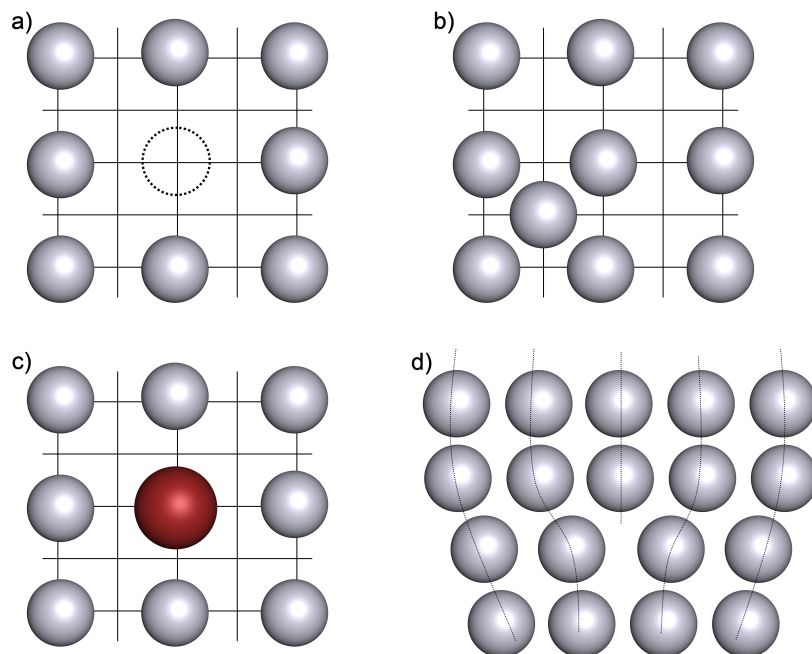
Tabulka 5: Koeficient zaplnění a koordinační číslo vybraných struktur.

mohou poruchy daný materiál ovlivnit pozitivním způsobem, a tak je jejich přítomnost v hojně počtu vyhledávána. V teoretickém popisu jsme se soustředili na krystal, který je tvořen mnohonásobným opakováním základní buňky. Takový krystal označujeme jako monokrystal. Častá je však přítomnost mnoha monokrystalů – zrn – s rozdílnými orientacemi základních mřížkových vektorů, pak hovoříme o polykrystalu. Zrna jsou oddělena hranicemi, které již samy o sobě tvoří poruchu. Další poruchu tvoří rozdílné natočení zrn a poruchy nalezneme i ve struktuře zrn. Je tedy zřejmé, že poruchy musíme rozdělit do několika kategorií.

9.5.1 Bodové poruchy

Bodové poruchy (Obr. 18) jsou obecně charakterizovány jako neperiodická modifikace posloupnosti atomů krystalické mřížky. V místě, kde by měl být atom materiálu, je prázdné místo či atom odlišný. Též se vyskytuje porucha ve formě nadbytečného atomu, který se usadí do míst mimo krystalickou mřížku. Pokud atom v mřížkovém bodě chybí, mluvíme o *vakanci*. Je-li v mřížkovém bodě atom odlišného prvku, označujeme tento atom jako *substituční atom*. Atom usazený mimo mřížkový bod pak označujeme jako *intersticiální atom* nebo jako Frenkelovu poruchu. V kovech se jako intersticiální atom vyskytuje pouze vodík, bór, uhlík, dusík a kyslík. Obecně lze bodové poruchy přímo pozorovat jen obtížně, při jejich studiu se tedy sleduje především výsledný vliv na vlastnosti materiálu. Například substituční atomy hrají velmi významnou roli v polovodičích. Jejich koncentrace pak souvisí s počtem elektronů a děr, což určuje vlastnosti daného materiálu a jeho potenciální aplikace.

Koncentrace vakancí silně závisí na teplotě. Jejich počet se s teplotou mění a zdrojem vakancí jsou hranice zrn či povrch materiálu. Pokud se v těchto oblastech vytvoří vakance, atomy uvnitř materiálu mají tendenci vakanci zaplnit. Tím se však vakance přesouvá napříč materiálem. Vakance tak nemusí být statickou poruchou a její poloha se mění. Vznik a vývoj populace n vakancí souvisí s úbytkem volné energie krystalu, ΔF , který je důsledkem změny



Obrázek 18: Schematicky znázorněné poruchy v materiálech a) vakance, b) intersticiální atom, c) substituční atom, d) dislokace.

entropie krystalu, S , způsobené přítomností vakancí. Situaci můžeme popsat jako [107]

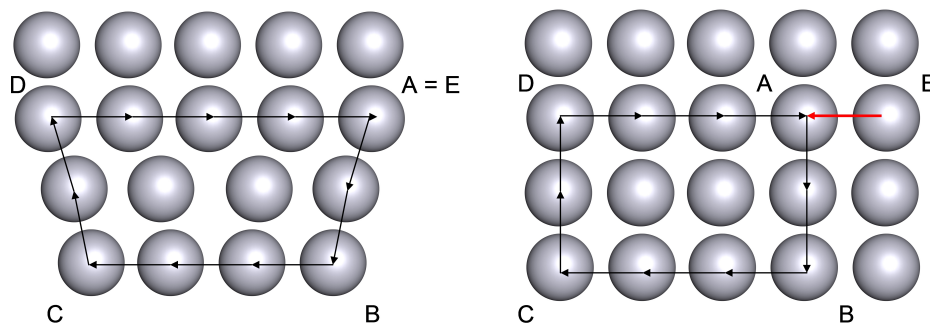
$$\Delta F = nU - T(S + nS'), \quad (9.11)$$

kde přírůstek entropie S' vyjadřuje vliv vakance na sousední atomy a jejich vibrační pohyb. U látek tvořených ionty je možné, že dochází k odlišnému pohybu aniontů a kationtů. Tento pohyb iontů – *Schottkyho porucha* – vede ke vzniku elektrického pole uvnitř krystalu.

Pokud atom opustí svou pozici, může se vklínit mezi ostatní atomy ve formě intersticiálního atomu. Pak vzniká vakance a intersticiální atom zároveň. Tento proces je možné uměle vyvolat ozářením látky fotony γ či ostřelováním materiálu neutrony nebo elektrony. Částice interagující s materiálem mohou vyrazit atomy z jejich pozic a tímto způsobem tedy vznikají poruchy. Částice mají různou penetrační hloubku, poruchy tak lze primárně tvořit na povrchu materiálu či v jeho objemu.

9.5.2 Čárové poruchy

V reálném krystalu se setkáváme i s rozsáhlejším typem poruchy. Jednotlivé atomy v krystalické mřížce tvoří dlouhé řetízky, které mohou být nenadále ukončeny. Namísto rovnoběžných řetízků se tak vzniklá porucha v materiálu zaplňuje různým stočením řad atomů, jak je znázorněno na obrázku 18. Tyto poruchy se označují jako *dislokace*. K charakterizaci dislokací využíváme Burgesova vektoru [108], který konstruujeme pomocí myšlené uzavřené smyčky (Obr. 19).



Obrázek 19: Uzavřená smyčka s dislokací (vlevo) a bez dislokace (vpravo). Burgesův vektor je znázorněn červeně.

Během tvorby smyčky počítáme kroky nutné k uzavření smyčky a změnu směru značíme písmenem. Na obrázku 19 je vlevo znázorněna smyčka vyžadující určitý počet kroků k uzavření a zahrnující dislokaci. V pravé části obrázku je pak mřížka bez poruchy. Po provedení stejného počtu kroků je smyčka neuzavřena – počáteční a koncový bod se neshodují. Rozdíl mezi smyčkami pak dává vzniknout Burgesovu vektoru. Poznamenejme, že Burgesův vektor musí být shodný s některým z mřížkových vektorů, aby byla zachována translační symetrie.

Dislokace jsou podobně jako vakance nestacionární poruchy a pohybují se materiálem. Dislokace mají tendenci putovat k povrchu materiálu. Pokud jsou v materiálu přítomny i jiné poruchy, mohou se dislokace hromadit v určitých lokalitách. Tato místa pak mohou být potenciálně náchylná k mechanickému poškození [109].

9.5.3 Další poruchy

Mezi poruchy ve struktuře pevných látek řadíme ještě plošné poruchy, které souvisí s povrchem zrn vyskytujících se v materiálu. Materiál může obsahovat zrna natočená nahodilým způsobem, pak se jedná o materiál izotropní. Je-li materiál během výroby umístěn například do magnetického pole, vznikne preferovaný směr a materiál je anizotropní. Během výroby tak došlo k natočení zrn do žádaného směru a porušení nahodilosti. Rozhraní zrn jsou často místem, kde se hromadí dislokace a jejich velký počet pak snižuje mechanické působení nutné k destrukci materiálu.

Mnoho materiálů vykazuje poruchy viditelné pouhým okem, příkladem mohou být bublinky v kostce ledu. Jedná se o trhliny či póry narušující homogenní strukturu materiálu. Některé tyto poruchy jsou krajně nežádoucí, protože negativně ovlivňují mechanické vlastnosti materiálu (trhliny ve struktuře kovu u nosných konstrukcí). Jindy můžeme určitou poréznost materiálu požadovat (porézní membrány pro filtraci).

10. Analýza struktury materiálů

Chemické inženýrství a materiálový výzkum vyžadují existenci metod, které umožní identifikaci výsledných látek a materiálů. Například po syntetizování polymerní membrány je nutné zjistit, jakými molekulami je materiál tvořen a zda došlo k syntéze požadovaného polymeru. Totéž platí i pro přípravu katalytického prášku, který chceme využít v palivovém článku nebo obecně v nějaké elektrochemické jednotce. Vyvinuté metody jsou pak samozřejmě platné i k určení složení neznámých materiálů. Metody se mohou lišit, pokud chceme vyšetřit materiál krystalický nebo amorfní, pevný, práškový či ve formě gelu, filmu. Jednotlivé metody se též liší tím, jak podrobně materiál zobrazují. Starší metody umožňují určit krystalickou strukturu – tedy uspořádání základních prvků dané látky. Moderní metody identifikují vazby mezi jednotlivými atomy a molekulami, jejich natočení a také přebytek či absenci elektronů.

Většina metod pro určení struktury materiálů je založena na ostřelování materiálu částicemi. Jedná se obvykle o fotony různých energií, ale pro účely materiálového výzkumu se využívá i dalších částic, jako jsou elektrony, neutrony či pozitrony. Základní myšlenkou spektroskopických metod je sledování odezvy materiálu po interakci s částicemi známých vlastností, případně změna parametrů těchto testovacích částic. Vzorek je tedy ozářen například fotony dané energie a následně se sleduje změna energie fotonů od vzorku odražených. Případně může dojít ke změně vlastností vzorku – třeba tvorbou izotopů po ozáření neutrony. Odražené záření navíc tvoří zvláštní vzory, které úzce souvisí se strukturou materiálu. Analýzou těchto vzorů se zabývá nejstarší z metod, kterou označujeme jako *rentgenovou difrakci*.

Příkladem využití rentgenové difrakce je určení krystalografické struktury částic platiny, která vznikne elektrickým jiskřením mezi platinovými elektrodami. Jiskřením získáme katalytický prášek, přičemž některá zrnka mohou dosáhnout rozměrů zajímavých pro využití v palivových článcích. Až vyšetřením pomocí rentgenové difrakce ovšem zjistíme, zda se jedná o preferovanou formu platiny, nebo zda je dominantně zastoupena jiná, nezajímavá struktura tohoto kovu.

Známary spektroskopický experiment je rozklad slunečního záření do spektra pomocí jednoduchého spektroskopu. I s použitím skutečně primitivního spektroskopu je možné v záření zaznamenat absorpční čáry¹, které odpovídají prvkům v chladnějších oblastech Slunce. Analýzou záření tak lze zjistit, jaké je chemické složení daného zdroje či jakým materiálem záření prostupovalo. Podobně postupujeme i v případě studia složení či struktury

¹Jedná se o tzv. Fraunhoferovy čáry, které označujeme písmeny A, B, C ...

vyšetřovaného materiálu.

10.1 Rentgenová difrakce

Jednotlivé typy rozptylu můžeme rozdělit do dvou kategorií [110] – významným faktorem je poměr vlnové délky přicházejícího fotonu, λ , a poloměru částice, r , na které k rozptylu dochází. Kategorie rozptylu závisí na tom, zda je energie fotonu po rozptylu, E'_f , shodná s energií před rozptylem, E_f .

1. Elastický rozptyl ($E_f = E'_f$)

- (a) Rayleighův rozptyl ($r \ll \lambda$)
- (b) Mieův rozptyl ($r \approx \lambda$)
- (c) Geometrický rozptyl ($r \gg \lambda$)
- (d) Thomsonův rozptyl

2. Neelastický rozptyl ($E_f \neq E'_f$)

- (a) Comptonův rozptyl
- (b) Brillouinův rozptyl
- (c) Ramanův rozptyl

10.1.1 Rayleighův rozptyl

Elektromagnetická vlna může interagovat s molekulou materiálu tak, že indukuje dipólový moment, který se navíc mění s časem. Tento měnící se dipólový moment generuje nové elektromagnetické vlnění se stejnou frekvencí, jakou mělo vlnění původní. Dipólový moment vzniká v důsledku interakce elektronů dané molekuly, rozložení elektrického náboje po interakci způsobuje vznik míst s převahou kladného respektive záporného náboje². Jestliže je $d = er_d$ dipólový moment molekuly o rozměru r_d s nábojem e , pak při kmitání v periodickém elektrickém poli o frekvenci ω vyzařuje (rozptyluje) elektrické pole úměrné zrychlení pohybujícího se elektrického náboje, vztah B.68. V případě harmonické elektromagnetické vlny $E_0 \exp(i\omega t)$ je toto rozptylované pole úměrné $\omega^2 er_d$. Intenzita světla je fyzikálně definována hustotou toku elektromagnetického záření, čili Poyntingovým vektorem 2.32, který je roven $\mathbf{S} = \mathbf{E} \times \mathbf{H}$. Ve vakuu jsou vektory \mathbf{E} , \mathbf{H} vzájemně kolmé a pro velikosti intenzity elektrického pole E a velikosti intenzity magnetického pole H platí vztah

²Popis tohoto děje byl publikován v sérii Rayleighových článků v *Philosophical Magazine* v druhé polovině 19. století.

$H = E/\mu_0 c$, což koresponduje se vztahy B.32 a B.33 v Příloze B pro $\frac{\partial x}{\partial t} = c$. Hustota toku elektromagnetického záření (světla) je rovna

$$J = \frac{E^2}{\mu_0 c} = \frac{E^2}{378} \left[\frac{\text{W}}{\text{m}^2} \right]. \quad (10.1)$$

Hodnota $\mu_0 c = 4\pi \cdot 10^{-7} \cdot 2,998 \cdot 10^8 \doteq 378 \Omega$ je impedance vakua pro rovinné vlny. Průchodem světla systémem dipólů (fluktuující tekutina) je světelný tok J rozptylován úměrně $e^2 r_d^2 \omega^4 E_0^2$. Úhlová frekvence souvisí s vlnovou délkou světla, λ , vztahem $\omega = 2\pi c/\lambda$. Důsledkem je trvalý rozptyl světla, jehož velikost roste s λ^{-4} , jak bude vyloženo v Příloze B. Efektivnější je tedy rozptyl modrých paprsků, což způsobuje známé optické jevy, jako je modrá barva oblohy během jasného dne či modrá barva tabákového kouře.

10.1.2 Thomsonův rozptyl

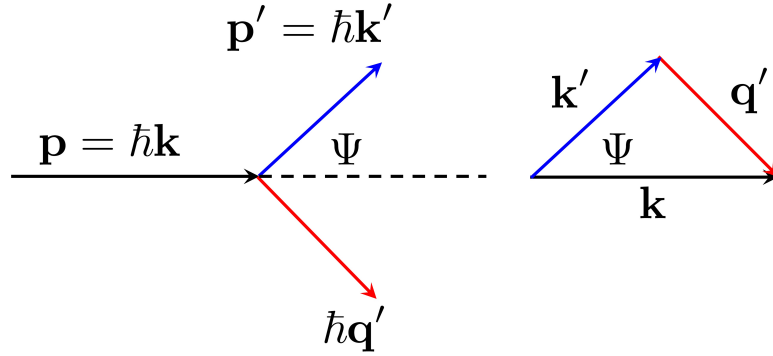
Klasickou metodou k určení struktury materiálu je rentgenová difrakce spočívající v rozptylu záření na krystalické mřížce materiálu. Dochází-li k rozptylu na klidném elektronu, mluvíme o *elastickém* Thomsonově rozptylu, který je popsán Thomsonovou rovnicí. Tato rovnice vyjadřuje změnu intenzity dopadajícího záření, J , vůči intenzitě záření rozptýleného, J_0 , a obvykle ji píšeme ve tvaru [111]

$$J = J_0 \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \frac{e^4}{m_e^2 r^2} \sin^2 \alpha = J_0 \frac{K}{r^2} \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right), \quad (10.2)$$

kde μ_0 je permeabilita vakua a α je úhel mezi směrem rozptýleného paprsku a vektorem zrychlení původně klidného elektronu, na kterém k rozptylu došlo. Elektron má v této rovnici standardně hmotnost m_e a náboj e a pokud jej umístíme do počátku souřadnic, rovnice popisuje intenzitu rozptýleného paprsku ve vzdálenosti r od tohoto počátku souřadnic. Tato vzdálenost r nemusí být shodná s osou x , takže rovnice 10.2 popisuje obecně situaci v místě, které po propojení s počátkem vytvoří přímku svírající s osou x úhel θ . Konstanta $K = r_e^2 = (2,8179 \cdot 10^{-15})^2 [\text{m}^2]$ je kvadrát klasického poloměru elektronu [112], vztah C.39. Všimněme si, že nedochází ke změně frekvence záření, mění se jen intenzita.

10.1.3 Comptonův rozptyl

Je-li elektron slabě vázaný nebo volný, hovoříme o Comptonově rozptylu, který již elastický není. Při nízkých energiích dopadajícího paprsku se popis Comptonova rozptylu shoduje s Thomsonovým rozptylem. Právě zvýšením energie dojde ke vzniku *neelastického rozptylu* a popis tak musíme změnit. Část energie fotonu je předána elektronu, který získá kinetickou energii. Energie fotonu naopak poklesne, což se projeví změnou frekvence daného fotonu. Zavedeme vlnový vektor dopadajícího rentgenového fotonu $\mathbf{k} = 2\pi\mathbf{n}/\lambda$, kde \mathbf{n} je normála rovinné elektromagnetické vlny šířící se rychlostí c . Hybnost fotonu je \mathbf{p} a s ohledem na kvantově-mechanickou interpretaci 3.18 ji můžeme vyjádřit jako $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$. Analogicky, pro energii fotonu platí $E_f = \hbar\omega = 2\pi\hbar\nu = hc/\lambda = \hbar ck$.



Obrázek 20: Comptonův rozptyl na elektronu – jsou znázorněny hybnosti všech zúčastněných částic a rozptýlený foton (modře) opouští situaci pod úhlem Ψ vůči původnímu směru [110].

Energii klidného elektronu vyjádříme známým vztahem $E_e = m_e c^2$. Při srážce se zachová celková energie i celková hybnost. Během srážky předá foton elektronu část své hybnosti a opouští srážku se změněným vlnovým vektorem. Vlnový vektor změní jednak svou velikost k , tedy vlnovou délku, a také svůj směr, Obr. 20. Nová hybnost fotonu je

$$\hbar \mathbf{q}' = \hbar(\mathbf{k} - \mathbf{k}'). \quad (10.3)$$

Nový směr fotonu \mathbf{k}' souvisí a jeho novou vlnovou délkou podle vztahu

$$\mathbf{q}' \cdot \mathbf{q}' = q'^2 = (\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot (\mathbf{k} - \mathbf{k}') = k^2 + k'^2 - 2\mathbf{k}\mathbf{k}' \cos \Psi. \quad (10.4)$$

Abychom našli explicitní vztah mezi změnou vlnové délky a energiemi fotonu a elektronu, použijeme zákona zachování celkové energie. Pro dosažení souladu s experimentem je třeba použít relativistický vztah pro energii elektronu 4.31, tedy píšeme

$$E_e^2 = p^2 c^2 + m_e^2 c^4. \quad (10.5)$$

Energie fotonu a klidného elektronu před srážkou se musí rovnat energii aktivovaného elektronu a odraženého fotonu, tedy

$$\hbar c k + m_e c^2 = \sqrt{(m_e c^2)^2 + (\hbar c \mathbf{q}')^2} + \hbar c k'. \quad (10.6)$$

Po přeskupení členů a vynásobením výrazem $1/m_e c^2$ dostáváme

$$1 + \frac{\hbar c}{m_e c^2} (k - k') = \sqrt{1 + \frac{\hbar^2 c^2}{(m_e c^2)^2} q'^2}. \quad (10.7)$$

Zavedeme redukovanou Comptonovu vlnovou délku, λ_C , která bude mít pro srážku s elektronem hodnotu

$$\lambda_C = \frac{\hbar c}{m_e c^2} \quad (10.8)$$

a zákon zachování energie 10.7 upravíme do tvaru

$$q'^2 = \frac{2(k - k')}{\lambda_C} + (k - k')^2. \quad (10.9)$$

Použijeme vztah pro q'^2 plynoucí ze zákona zachování hybnosti 10.4 a po úpravě dostáváme

$$\frac{k}{k'} = 1 + k\lambda_C(1 - \cos \Psi), \quad (10.10)$$

což vyjádřeno pomocí energií dává

$$\frac{k}{k'} = \frac{E_f}{E'_f} = \frac{\lambda'}{\lambda} = k\lambda_C(1 - \cos \Psi) + 1. \quad (10.11)$$

Výsledný vztah 10.11 vyjadřuje úměru mezi změnou vlnové délky rozptýleného fotonu a úhlem rozptylu. Redukovaná Comptonova vlnová délka je pak univerzální konstantou.

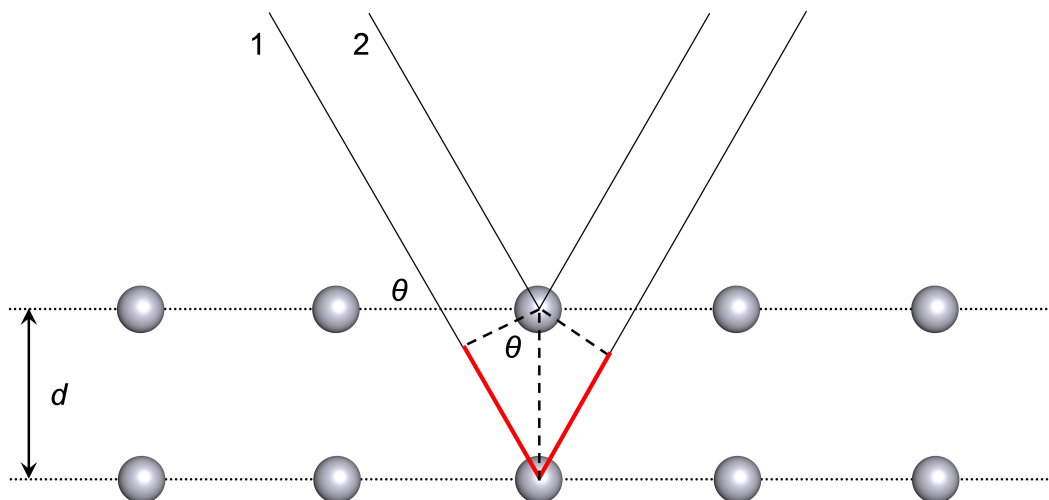
10.1.4 Braggův zákon

Při dopadu rentgenového záření na vzorek dochází k rozptylu na atomech vzorku. Atomy emitují sekundární vlnění, které interferuje, a vzniká difrakční obrazec. Pro vznik obrazce je tedy nutná konstruktivní interference (Obr. 21). Podmínka (Braggův zákon [113]) ve tvaru

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (10.12)$$

vyžaduje užití spojitého spektra dopadajícího záření (veličiny jsou vysvětleny v Obr. 21). Monochromatický paprsek by difrakčnímu obrazci dal vzniknout jen za velmi specifických podmínek.

Rentgenové záření interaguje s atomy ve vrstvách vzorku. Protože neinteragují všechny paprsky na jediném atomu, dochází k vytvoření dráhového rozdílu. Tento dráhový rozdíl může být roven vlnové délce vynásobené nějakým celým číslem n . Pokud je tomu tak, dochází ke konstruktivní interferenci a tedy ke vzniku difrakčního obrazce. S využitím Braggova zákona úzce souvisí známá *prášková metoda*, při které na vzorek ve formě prášku dopadá monochromatické záření. Metoda spočívá ve sledování úhlu rozptýleného paprsku od původního směru. Rozptýlený paprsek ve třech rozměrech zformuje kužel. Právě tento kužel je možné zaznamenat na proužek filmu, který obklopuje práškový vzorek umístěný v kapiláře.



Obrázek 21: Rozptyl paprsků rentgenového záření (1 a 2). K rozptylu dochází na dvou atomárních rovinách oddělených vzdáleností d , červeně je naznačen dráhový rozdíl. Aby došlo ke konstruktivní interferenci, je nutné vyplnění dráhového rozdílu celočíselným násobkem vlnové délky $n\lambda$.

10.2 Reciproká mřížka

Situace popsaná v předchozí části o Braggově zákonu je sice velmi intuitivní, ale není zcela správná. Problémem je, že se rentgenové paprsky nerozptylují přesně na atomech vzorku. K jejich rozptylu dochází v atomárním obalu na elektronech. Reálná poloha atomů v mřížce je popsána pomocí primitivních vektorů $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$. Pomocí nich můžeme vyjádřit polohu každého bodu v mřížce

$$\mathbf{R} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3, \quad (10.13)$$

kde n_1, n_2, n_3 jsou celá čísla. Tyto vektory vymezují minimální objem (buňku) mřížky (krystalu) a nemění se při translaci. Tudíž tato soustava vektorů je invariantní vůči posuvu o celý počet buněk. Takto popsanou strukturu krystalu označujeme jako *reálnou mřížkou*.

Vedle této reálné mřížky tvořené skutečnou polohou atomů existuje i mřížka zdánlivá, kterou získáme interakcí rentgenového záření s elektrony. Tyto mřížky nejsou totožné. Zdánlivou mřížku označujeme jako *reciprokou mřížku*, jejíž bázové vektory značíme $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$. Potom můžeme libovolný atom mřížky vyjádřit i pomocí vektorů

$$\mathbf{K} = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3, \quad (10.14)$$

kde h, k, l jsou opět celá čísla. Vztah mezi polohou nějakého atomu v reálné mřížce 10.13 a polohou v mřížce zdánlivé nalezneme z velikosti skalárního součinu $\mathbf{R} \cdot \mathbf{K}$. Velikost tohoto součinu dovoluje stanovit podmínky pozitivní interference, která byla zásadní pro formulaci Braggova zákona, vztah 10.12. Výsledné podmínky, vztahy 10.21, označujeme jako Laueho

podmínky³.

Pro vektory reciproké mřížky tedy zapíšeme

$$\begin{aligned}\mathbf{b}_1 &= 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1(\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}, \\ \mathbf{b}_2 &= 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_1(\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}, \\ \mathbf{b}_3 &= 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_1(\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}.\end{aligned}\tag{10.17}$$

Snadno se přesvědčíme, že vektory přímé mřížky $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ jsou ortogonální s vektory $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$ mřížky reciproké, tedy například $\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{b}_1 = 2\pi$. Pokud aplikujeme zákonitosti tvorby reciproké mřížky na již jednou zkonstruovanou reciprokou mřížku, získáváme zpět mřížku skutečnou. Například pro kubickou mřížku platí

$$\mathbf{a}_1 = a\mathbf{x}_1, \mathbf{a}_2 = a\mathbf{y}_1, \mathbf{a}_3 = a\mathbf{z}_1,\tag{10.18}$$

kde a je mřížková konstanta a $\mathbf{x}_1, \mathbf{y}_1, \mathbf{z}_1$ jsou jednotkové vektory ve směru os x, y a z . Vektory reciproké mřížky pak mají tvar

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1(\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} = 2\pi \frac{a^2 \mathbf{y}_1 \times \mathbf{z}_1}{a^3 \mathbf{x}_1(\mathbf{y}_1 \times \mathbf{z}_1)} = \frac{2\pi}{a} \mathbf{x}_1, \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{a} \mathbf{y}_1, \mathbf{b}_3 = \frac{2\pi}{a} \mathbf{z}_1.\tag{10.19}$$

Z těchto vztahů je zřejmé, že vzniká opět kubická mřížka – tentokrát s mřížkovou konstantou $2\pi/a$. Protože má tato reciproká mřížka stejnou symetrii jako mřížka skutečná,

³Jde o stejnou koncepci, jaké se využívá při definici *duální báze* při formulaci zákonů v obecné teorii relativity [7], v termodynamice [12], nebo v obecné mechanice kontinua [14], [83]. Hlavním smyslem je zavedení dvou typů lokálních souřadnic (obecně neortonormálních), které umožní definovat skalární součin (obecně vzdálenost bodů, či velikost fyzikálních veličin) tak, aby tento skalární součin nezávisel na deformaci prostoru (na jeho zakřivení). V každém bodu prostoru je definována přímá báze, nazývaná *kovariantní*, jako posloupnost vektorů $\mathbf{g}_1, \mathbf{g}_2, \mathbf{g}_3$, ve kterých má obecný vektor tvar $\mathbf{x} = \mathbf{g}_1 x^1 + \mathbf{g}_2 x^2 + \mathbf{g}_3 x^3 = \mathbf{g}_i x^i$. Odpovídající souřadnice x^i nazýváme *kontravariantní*. V bázi duální, nazývané *kontravariantní*, $\mathbf{g}^1, \mathbf{g}^2, \mathbf{g}^3$ je stejný vektor vyjádřen ve tvaru $\mathbf{x} = \mathbf{g}^1 x_1 + \mathbf{g}^2 x_2 + \mathbf{g}^3 x_3 = \mathbf{g}^i x_i$. Jeho složky x_i nazýváme *kovariantní*. Velikost vektoru, respektive kvadrát velikosti, je definována skalárním součinem, tedy vztahem

$$\mathbf{x} \cdot \mathbf{x} = (\mathbf{g}_1 x^1 + \mathbf{g}_2 x^2 + \mathbf{g}_3 x^3 = \mathbf{g}_i x^i) \cdot (\mathbf{g}^1 x_1 + \mathbf{g}^2 x_2 + \mathbf{g}^3 x_3 = \mathbf{g}^i x_i) = x_i x^i = |x|^2.\tag{10.15}$$

Velikost vektoru je zachována pouze za podmínky

$$\begin{aligned}\mathbf{g}_i \mathbf{g}^j &= \delta_i^j, \quad \mathbf{g}^i \mathbf{g}_j = \delta_j^i \quad \text{pro } i, j = 1, 2, 3, \\ x_i &= \mathbf{x} \cdot \mathbf{g}_i, \quad x^j = \mathbf{x} \cdot \mathbf{g}^j,\end{aligned}\tag{10.16}$$

takže vektory přímé báze jsou s vektory duální báze *ortonormální*. Skalární součin je pak roven součtu součinů kovariantních a kontravariantních složek vektoru. V kartézských souřadnicích (obecně v prostorech s nulovou křivostí) jsou vektory přímé báze identické s vektory báze duální $\mathbf{i}_l = \mathbf{i}^l$, stejně tak jsou si rovny kovariantní a kontravariantní složky vektoru $x_l = x^l$, pro $l = 1, 2, 3$. Rozlišování na bázi přímou a bázi duální pak ovšem ztrácí smysl.

označujeme ji jako samoduální. Toto však neplatí pro mřížku fcc , jejíž reciprokou mřížkou je bcc s mřížkovou konstantou $4\pi/a$. Pro bcc je reciprokou mřížkou naopak fcc opět s mřížkovou konstantou $4\pi/a$.

10.2.1 Difrakční podmínka

Pokud materiál osvítime rentgenovým zářením, vzniklé difrakční obrazce jsou vztaženy k reciproké mřížce. Uvažujme \mathbf{E} jako vektor dopadajícího záření a vektor \mathbf{E}' jako vektor odraženého záření s odpovídajícími vlnovými vektory, jak je naznačeno na Obr. 22. Pak můžeme zapsat

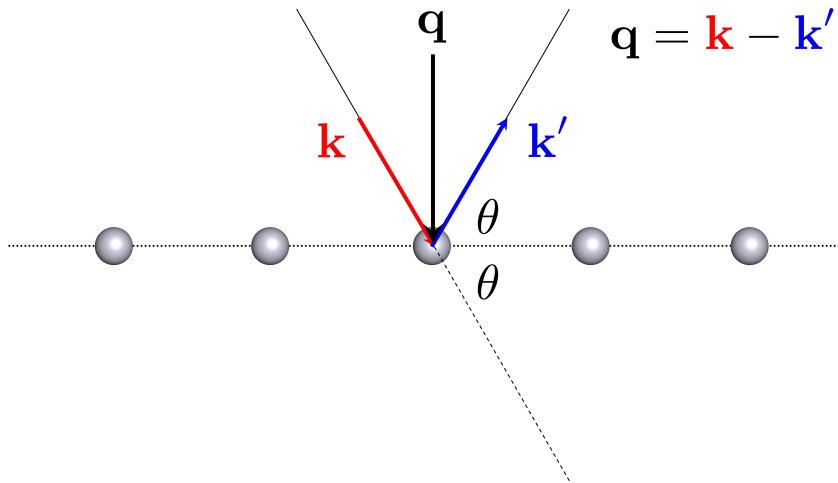
$$\mathbf{E} = \mathbf{A}_{in} \exp [i(\mathbf{k}\mathbf{x} - \omega t)], \quad \mathbf{E}' = \mathbf{A}_{out} \exp [i(-\mathbf{k}'\mathbf{x} - \omega t)], \quad (10.20)$$

kde \mathbf{A}_{in} a \mathbf{A}_{out} označují příslušné amplitudy. Protože je vlnový vektor \mathbf{k}' generován reciprokou mřížkou, nese si její vlastnosti, což se projeví velikostí skalárního součinu rozdílu odpovídajících vlnových vektorů $\Delta\mathbf{k}\mathbf{x} = (\mathbf{k} - \mathbf{k}')\mathbf{x}$. Interakce dopadajícího a odraženého záření se projeví v konečné intenzitě záření, která je úměrná skalárnímu součinu

$$\mathbf{E} \cdot \mathbf{E}' = \mathbf{A}_{in} \cdot \mathbf{A}_{out} \exp [i(\Delta\mathbf{k}\mathbf{x} - \omega t)] = \mathbf{A}_{in} \cdot \mathbf{A}_{out} \exp [i(2\pi n - \omega t)], \quad (10.21)$$

pro $\Delta\mathbf{k}\mathbf{x} = (h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3) \cdot (n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3) = 2\pi(hn_1 + kn_2 + ln_3) = 2\pi n$.

Ve výpočtu jsme využili vlastností reciproké mřížky 10.17. V ustáleném režimu můžeme časovou závislost pominout a výsledkem je prostorově periodická změna intenzity světla. Zbývá stanovit souvislost mezi velikostí vlnových vektorů \mathbf{k}, \mathbf{k}' a geometrickým rozměrem mřížky d , Obr.21.



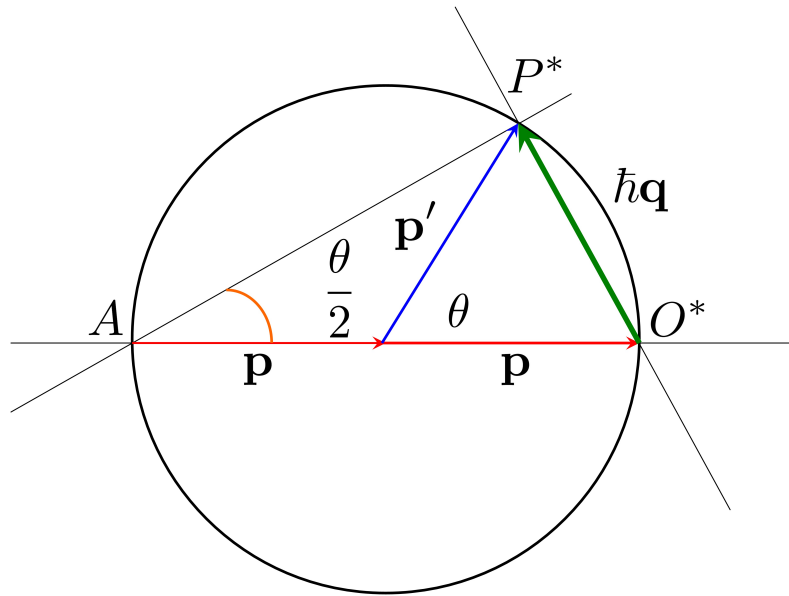
Obrázek 22: Pružný rozptyl s vyznačenými úhly.

Pro rozptyl periodickou mřížkou musí platit zákon zachování hybnosti. Hybnost při pružném rozptylu splňuje vztah

$$|\mathbf{p}| = |\mathbf{p}'|, \quad \text{případně} \quad |\mathbf{k}| = |\mathbf{k}'|, \quad (10.22)$$

kde \mathbf{p} značí hybnost dopadajícího paprsku a \mathbf{p}' hybnost paprsku difraktovaného. Analogicky Comptonovu rozptylu zavedeme rozptylový vektor $\mathbf{q} = \Delta\mathbf{k}$, který je ekvivalentní změně hybnosti $\hbar\mathbf{q} = \mathbf{p} - \mathbf{p}'$, Obr. 23. Ze zákona zachování hybnosti, který je ekvivalentní podmínce pružného rozptylu, odvodíme podmínku

$$\mathbf{k}' = \mathbf{q} - \mathbf{k}, \quad \text{nebo} \quad (\mathbf{k}')^2 = \mathbf{k}^2 - 2\mathbf{k} \cdot \mathbf{q} + \mathbf{q}^2. \quad (10.23)$$



Obrázek 23: Rozptylový vektor (zeleně) u difraktovaného paprsku, úhly jsou označeny θ a kružnice okolo oblasti se v trojrozměrné situaci nazývá Ewaldova koule.

S ohledem na vztah 10.22 a Obr. 23 platí

$$2\mathbf{q} \cdot \mathbf{k} = q^2 \quad \text{případně} \quad 2qk \cos\left(\frac{\pi}{2} - \theta\right) = 2qk \sin \theta = q^2. \quad (10.24)$$

Úhel mezi vektory \mathbf{q} a \mathbf{k} je s ohledem na podmínku pružného rozptylu 10.22 roven úhlu mezi hybnostmi $\hbar\mathbf{q}$ a \mathbf{p} . Velikost rozptylového vektoru je

$$q = 2k \sin \theta. \quad (10.25)$$

Velikost vlnového vektoru dopadajícího záření je $k = 2\pi/\lambda$ a velikost vlnového vektoru rozptýleného záření je $k' = 2\pi/\lambda'$. Z Laueho podmínky 10.21 plyne $\mathbf{q}\mathbf{x} = 2\pi/(\lambda'd) = 2\pi n$

a pro nejkratší vlnovou délku $n = 1$ platí $\lambda' = d$. Vlnová délka rozptylového vektoru 10.25 je pak rovna $\lambda' = d/n$, takže

$$\frac{2\pi n}{d} = 2\frac{2\pi}{\lambda} \sin \theta. \quad (10.26)$$

Difrakční podmínka tedy získává finální tvar 10.12

$$n\lambda = 2d \sin \theta, \quad (10.27)$$

což znamená, že konstruktivní interferenci zaznamenáme v případě, že vektor rozptylu, \mathbf{q} , je roven vektoru reciproké mřížky, \mathbf{K} 10.14. Tento závěr je důsledek Laueho podmínky 10.21, neboť jen díky ní jsme odvodili Braggův zákon 10.12. Pro snadnější pochopení difrakčního obrazce bývá využívána Ewaldova konstrukce (též Ewaldova koule)⁴. Tato konstrukce je znázorněna na Obr. 23 – v trojrozměrném znázornění se nejedná o kružnici, ale o kouli. Difraktovaný paprsek vzniká v okamžiku, kdy se mřížkový bod reciproké mřížky P^* dotkne kružnice. Během natáčení krystalu tento bod obecně na kružnici neleží, a proto ke konstruktivní interferenci dochází pouze za příhodných podmínek.

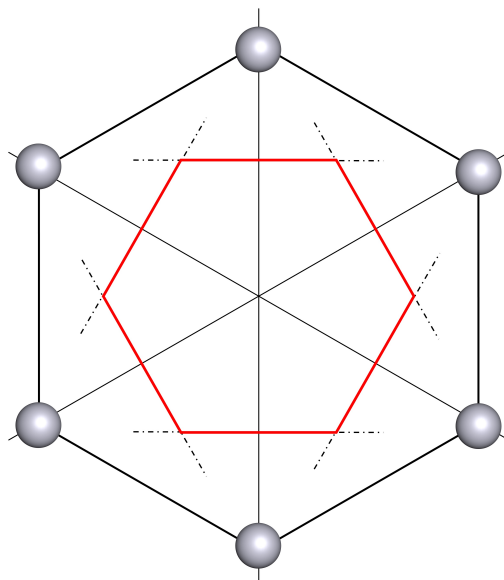
10.2.2 Brillouinova zóna

U reciproké mřížky můžeme vymezit oblast, která se označuje jako Brillouinova zóna. Význam této oblasti spočívá především v umožnění některých výpočtů v rámci energetické pásové struktury materiálů. V pevných látkách nejsou elektrony umístěny nahodile, ale přizpůsobují své stavy prostředí s periodickým potenciálem, který je důsledkem periodické struktury materiálu. Pro popis těchto stavů se užívá Blochova funkce, která se řeší v rámci Brillouinovy zóny, nikoliv v rámci celého krystalu. Díky tomu lze výpočet radikálně zjednodušit.

U skutečné mřížky vymezíme takzvanou Wignerovu – Seitzovu buňku. Krystal můžeme vyplnit beze zbytku užitím primitivní mřížkové buňky. Omezme se pouze na dvourozměrnou situaci a předpokládejme hexagonální mřížku. Z centrálního bodu vedeme spojnice k nejbližším sousedním mřížkovým bodům (Obr. 24). V polovině těchto spojníc sestrojme kolmice a jejich průsečíky nám vymezují oblast Wignerovy – Seitzovy buňky.

Těmito buňkami můžeme opět vyplnit celý objem krystalu a není potřeba se omezovat na dva prostorové rozměry. Wignerova – Seitzova buňka se konstruuje u skutečné mřížky (někdy se užívá termínu *přímá mřížka*). Pokud stejná pravidla použijeme u reciproké mřížky, sestrojíme 1. Brillouinovu zónu, Obr. 25. V postupu můžeme pokračovat a do konstrukce zahrnout druhé nejbližší mřížkové body centrálního bodu. Pak sestrojíme 2. Brillouinovu zónu a nic nebrání sestrojení třetí či čtvrté zóny. Brillouinovu zónu tedy definujeme jako Wignerovu – Seitzovu buňku v reciproké mřížce.

⁴Ewald tuto konstrukci popsal v roce 1913 [114] a detailní popis nalezne čtenář například v [115].



Obrázek 24: Konstrukce Wignerovy – Seitzovy buňky (červeně) v reálné hexagonální mřížce (černě).

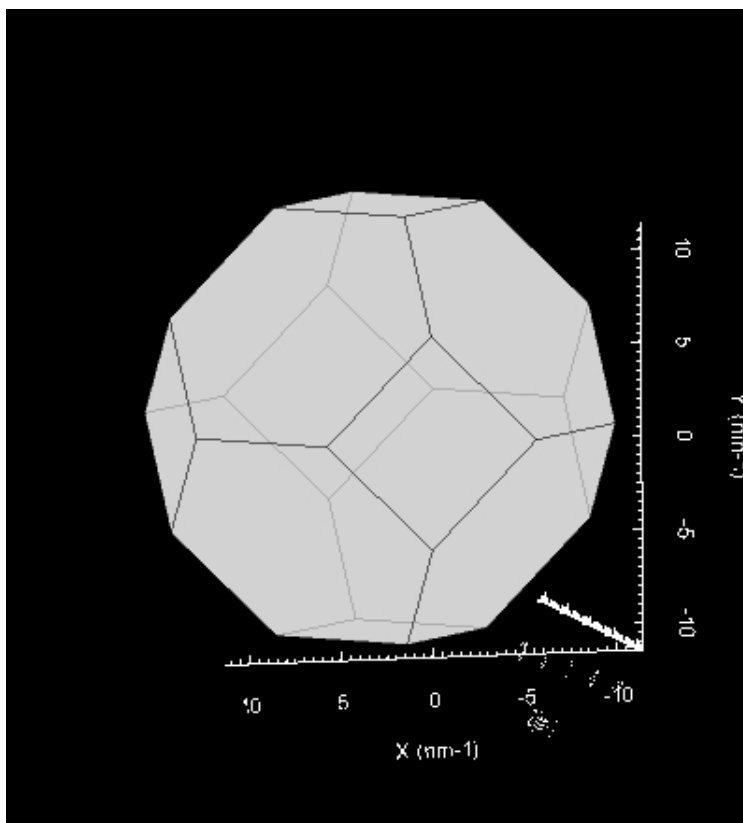
10.3 Vibrační spektroskopie

Vibrační spektroskopie vyšetřuje vibrace a rotace atomů v molekule materiálu. Vibrační spektra získáváme infračervenou nebo Ramanovou spektroskopii.

10.3.1 Infračervená spektroskopie

Přístroje pro infračervenou spektroskopii byly využívány již od 40. let 20. století, ale významnější rozšíření této techniky je spojeno s využitím Fourierovy transformace a vývojem přístrojového vybavení využívajícího tuto matematickou proceduru. Vzniká tak FTIR – *Fourier transformed infrared spectroscopy*. Princip FTIR je založen na Michelsonově interferometru s pevným a pohyblivým zrcadlem.

Infračervená spektroskopie je založena na osvětlení molekuly paprskem infračerveného světla. Některé fotony tohoto paprsku jsou absorbovány vzorkem. Vzorek je složen z atomů vzájemně připoutaných určitými typy vazeb. Atomy se v molekule neustále pohybují (Obr. 26) a tento pohyb umožňuje absorpci fotonů infračerveného světla. Energie fotonu se tak změní v urychlení či zpomalení atomů v rámci molekul. Nedochozí k destrukci molekul a vzorek tak není zničen. Výběrovým pravidlem je změna dipólového momentu molekuly během absorpce fotonu [116]. Molekuly, které tuto změnu dipólového momentu nevykazují, nemohou absorbovat infračervený foton. Vzdalování či přibližování atomů v rámci chemické vazby je označováno jako *vibrace* a stejně označujeme i změnu úhlu vazby. Molekula absorbuje foton pouze v případě, že se frekvence fotonu shoduje s módem vibrace. Atomy navíc mohou kmitat ve fázi či mimo fázi, pak mluvíme o symetrické respektive antisymetrické

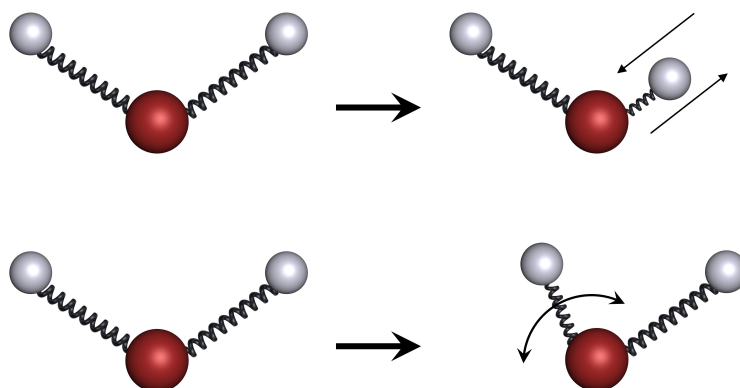


Obrázek 25: 1. Brillouinova zóna sestavená pro *fcc* mřížku [5].

vibraci. Prvními, kdo pozoroval vibrační spektra molekul byli Abney a Festing již v roce 1881 [117]. Identifikací dané vibrace (a tedy vazby) můžeme určit chemické složení vzorku a z intenzity pásů ve spektru pak lze spočítat koncentraci vyšetřované látky ve vzorku.

Vibrační spektrum je závislé na počtu stupňů volnosti dané molekuly. Pro obecnou molekulu (například voda) s n atomy můžeme nalézt $3n - 6$ stupňů volnosti, u lineární molekuly (příkladem vodík) pak $3n - 5$ stupňů volnosti. Absorpce infračerveného paprsku úzce souvisí s vibračními frekvencemi molekuly vzorku a při interpretaci naměřených dat je třeba mít na paměti, že vibrační frekvence molekul závisí na mnoha faktorech [118], jako jsou

1. typ pohybu atomů – symetrický, antisymetrický,
2. geometrické uspořádání molekuly,
3. hmotnost atomů,
4. typ chemické vazby mezi atomy,
5. fyzikální a chemické podmínky – teplota, tlak, kyselost prostředí a podobně.



Obrázek 26: Příklad vibrací molekuly – pohyb mohou samozřejmě vykonávat oba atomy a jednotlivé typy vibrací se mohou kombinovat.

Pro vyšetření vzorku využíváme paprsek infračerveného spektra, v oboru se ovšem s frekvencí a její jednotkou Hz nesetkáváme. Daleko častěji se užívá počet period vlny na centimetr, tedy násobek dané vlnové délky na centimetr. Výhodou tohoto přístupu je, že se daná jednotka zvětšuje lineárně s nárůstem energie [116]. Infračervená spektroskopie se pak pohybuje v oboru od 300 cm^{-1} do 4000 cm^{-1} [118]. Spektrum je měřeno jako transmitance známého záření, Φ^{tr} , a ve výsledné křivce se vyskytují absorpční pásy vzniklé díky excitaci vibračních stavů ze základního stavu. Nejjednodušeji tento proces charakterizujeme Bouguerovým-Lambertovým-Beerovým zákonem, který zapíšeme ve tvaru [117]

$$\Phi^{\text{tr}} = \Phi_0 \cdot 10^{-A} = \Phi_0 \cdot 10^{-\epsilon cl}, \quad (10.28)$$

kde Φ_0 je světelný tok ze známého zdroje, A je dekadická absorbance, ϵ je molární absorpční koeficient, c je koncentrace a l je tloušťka vzorku.

Nespornou výhodou FTIR je rychlost a přesnost, se kterou můžeme analyzovat vzorek. Nevýhodou jsou artefakty v naměřených datech, kdy se jen obtížně zbavujeme signálu oxidu uhličitého a vody přítomných ve vzorku [119]. V mnoha případech je výhodné pro vyšetření vzorku využít metody ATR (*ATR – attenuated total reflection*) [120]. Metoda spočívá v měření povrchové vrstvy vzorku, což někdy umožňuje předpovědět, jaké jsou vlastnosti vzorku v celém objemu. Paprsek použitý pro měření neprochází celým vzorkem, ale je úplným odrazem na povrchu vzorku směřován do detektoru. Touto metodou jsou často zkoumány polymerní membrány, a nebo vzorky, u kterých není možné prosvícení (například vrstva laku na kovovém materiálu).

10.3.2 Ramanova spektroskopie

Ramanova spektroskopie s infračervenou spektroskopií úzce souvisí. Obecně lze říct, že Ramanova spektroskopie je výhodnější technika pro zkoumání symetrické vibrace nepolárních skupin, zatímco infračervená spektroskopie se více hodí k vyšetření molekul s asymetrickými vibracemi polárních skupin. V případě Ramanovy spektroskopie je energie fotonu

mnohem vyšší, než je energie vibrace v molekule. Foton interaguje s vibrací a excituje ji, což způsobuje snížení energie fotonu – neelastický rozptyl. Ramanova i infračervená spektroskopie využívají dva hlavní přístupy k interpretaci naměřených dat. Absorpční pásy jsou vysvětleny na základě teorie grup, která poskytuje předpovědi typů a frekvencí jednotlivých vibrací. Případně je frekvence vibračního pásu nejprve zjištěna empiricky, což v minulosti vedlo k významnému vylepšení teorie [121].

Ramanova spektroskopie obvykle využívá monochromatického paprsku a opět předpokládá indukci dipólového momentu. Ve vzorku dochází k rozptylu paprsku, přičemž dominantě se jedná o Rayleighův rozptyl. Energie původního a rozptýleného fotonu tak zůstává stejná, jde o elastický rozptyl. Existují však další dva typy rozptylu, které již elastické nejsou [122]. Pokud rozptýlený foton interaguje s vibrací a dojde ke zvýšení jeho energie, mluvíme o anti-Stokesově rozptylu. Opačný proces, kdy foton dané vibraci energii předá a jeho energie se sníží, je označován jako Stokesův rozptyl. Oba tyto rozptyly, které souhrnně označujeme jako Ramanův rozptyl, předpokládají absorpci fotonu, následnou excitaci vibrace a konečně emisi fotonu – jde tak o dvoufotonový jev [123]. Anti-Stokesův rozptyl navíc předpokládá excitovaný stav již před rozptylem, za pokojové teploty ovšem jen minimum molekul takového stavu dosahuje. To ještě více snižuje pravděpodobnost tohoto jevu.

Intenzita záření rozptýleného Ramanovskými procesy popsány výše je dána [121]

$$I_R \propto I_0 \nu^4 N \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right), \quad (10.29)$$

kde I_0 je intenzita použitého paprsku, ν je frekvence fotonů monochromatického paprsku, N je počet molekul, které se Ramanova rozptylu účastní, α je polarizovatelnost molekul a Q je amplituda vibrace. Je zřejmé, že rozptyl je koncentračně závislý a silně závisí i na použitém laseru. Vhodné vybavení tak může výrazně zlepšit kvalitu získaného spektra.

10.4 Fotoelektronová spektroskopie

První experimenty využívající stejný princip jako současná fotoelektronová spektroskopie (XPS) provedl Hertz roku 1887 během výzkumu souvisejícího s Maxwellovou teorií elektromagnetického pole [124]. Hertz v těchto experimentech studoval chování elektrického obvodu obsahujícího elektrody ostřelované rentgenovým zářením. Zjistil, že elektrické veličiny příslušející obvodu souvisí s rentgenovým zářením a materiálem elektrod. Elektrody ozářené paprskem snadněji vytvářely elektrické výboje a paprskem šlo tedy řídit chování Hertzova obvodu. Teoreticky ovšem experiment nevysvětlil. To se podařilo až Einsteinovi, který v roce 1905 publikuje slavný článek [125] předpokládající částicovou povahu světla, světelné kvantum – foton⁵.

Hertzovy experimenty souvisely s fotoelektrickým jevem, během kterého jsou z materiálu uvolněny elektrony dopadajícím rentgenovým zářením. Uvolněné elektrony lze analyzo-

⁵Termín *foton* nebyl Einsteinem použit. Rozšíření tohoto termínu je připisováno práci G.N. Lewise z roku 1926, který ovšem autorem tohoto slova také nebyl. Minimálně o desetiletí před ním psal o fotonu (atomu světla) L.T. Troland [126].

vat. Uvolněním elektronů totiž dochází k produkci elektrického proudu a pokud elektrony *zpomalíme* přiloženým elektrickým polem, můžeme tento elektrický proud regulovat. Elektrické pole je charakterizováno elektrickým napětím, takže pokud napětí způsobí pokles elektrického proudu na nulovou hodnotu, přesně jsme vyrovnali kinetickou energii uvolněných elektronů s energií přiloženého pole. Tak lze určit základní vlastnosti uvolněných elektronů – jejich energii a hybnost. Experimentem lze rovněž změřit minimální energii potřebnou k uvolnění elektronu – výstupní práci. Velikost výstupní práce je jedinečná charakteristika konkrétního atomu a jejím změřením tedy identifikujeme atom, ze kterého byl elektron uvolněn. Podle počtu uvolněných elektronů můžeme uvažovat i koncentraci dané látky ve vzorku. Je třeba zdůraznit, že se jedná o povrchovou koncentraci, protože k fotoelektrickému jevu dochází v tenké vrstvičce o tloušťce několika nanometrů na povrchu vzorku. Některé interpolace ovšem umožňují získanou informaci zobecnit pro celý objem vzorku.

Využijeme-li Fermiho zlatého pravidla⁶ [127], zjišťujeme, že pravděpodobnost interakce fotonu s elektronem a jeho vyražení z materiálu je pro N elektronů úměrná [128]

$$\sum_{f,j} |\langle f | \mathfrak{A} \cdot \mathbf{p}_j | i \rangle|^2 \delta(E_f(N) - E_i(N) - h\nu), \quad (10.30)$$

kde $|i\rangle$ je počáteční fotoemisní stav obsahující i dopadající foton, $|f\rangle$ je konečný stav po interakci, E_i je celková energie souboru N elektronů před interakcí, E_f je tato energie po interakci. Symbolem \mathfrak{A} označujeme kvantovaný vektorový potenciál dopadajícího fotonu a \mathbf{p}_j je operátor hybnosti j -tého elektronu, což koresponduje se vztahy C.24 a C.29 popisujícími interakci elektronu s elektromagnetickým polem.

Metoda vyžaduje složitou aparaturu, která udrží vysoké vakuum v aktivní oblasti po dlouhou dobu. Střední volná dráha elektronu ve vzduchu je velmi krátká, takže se původní signál rychle stane jen šumem. Proto je potřeba v části aparatury, kde se elektrony pohybují, udržovat prostředí bez jiných molekul a atomů. Problémem je stálost potřebného vakua, protože očekáváme kontinuální provoz přístroje po dobu několika měsíců. To klade významné nároky na použité materiály a příslušné metodické pokyny k výměně vzorku a podobně. I přesto je po určité době nutné přístroj vyčistit a vyměnit těsnění v kritických částech. Následná zpětná kompletace se provádí za zvýšených teplot (kolem 160°C), aby po ustálení přístroje při pokojové teplotě kovové části přesně přilehly. Důležitá je i precizní manipulace se vzorky, protože i drobná kontaminace může přinést falešný signál. Metoda je velmi citlivá, takže stačí drobné opomenutí a v datech můžeme identifikovat atomy, které vůbec se zkoumaným materiálem nesouvisí. Na druhou stranu, této citlivosti plně využijeme v analytické chemii, kde i minimální množství dané látky může poskytnout cennou informaci. Případně lze takto precizní metody použít k identifikaci extrémně nestabilních

⁶Fermiho zlaté pravidlo udává pravděpodobnost, s jakou systém přejde z jednoho energetického stavu do jiného. Tato pravděpodobnost je dána maticovým elementem respektive operátorem, který počáteční a koncový stav spojuje. Stejnou rovnici pro popis pravděpodobnosti přechodu odvodil dříve P.A.M. Dirac, nicméně přesně v intencích Stiglerova zákona eponymie není pravidlo pojmenováno podle svého prvního tvůrce. Dodejme, že Stiglerův zákon jako první postuloval Robert K. Merton.

látek.

Výhody XPS při vyšetřování povrchových vlastností materiálů jsou ovšem zásadní [129]. Protože pracujeme s elektrony, můžeme mezi hlavní výhody metody započítat:

1. Elektrony lze snadno zaostřit do úzké oblasti a energii elektronů jednoduše a přesně ovlivníme elektrickým polem.
2. Současná technika snadno detekuje i jediný elektron a detekce umožňuje jednoduché určení počtu elektronů.
3. S využitím elektromagnetického pole k analýze elektronů vyražených z materiálu můžeme zjistit energii a hybnost elektronu.
4. Elektrony jsou detektory pohlceny a již se na experimentu nepodílejí. Dlouhodobý provoz XPS tedy nevyžaduje odstranění testovacích částic z aparatury.

Díky analýze dat z fotoelektronové spektroskopie lze navíc získat i představu o struktuře molekuly, především její možné vibrační a rotační struktury [130].

10.5 Elektronová mikroskopie

Pro zobrazení povrchu materiálu se využívá metod elektronové mikroskopie. Pokud bychom vzorek materiálu chtěli vyšetřit optickým mikroskopem, jsme limitováni vlnovou délkou použitého světla, která dosahuje stovek nanometrů. Obraz by tak nedosahoval vyššího rozlišení, než je právě vlnová délka použitého paprsku. I v případě ultrafialového záření se nemůžeme dostat na hodnoty, které jsou typické pro svazek elektronů, jejichž vlnová délka⁷ dosahuje zlomku nanometru.

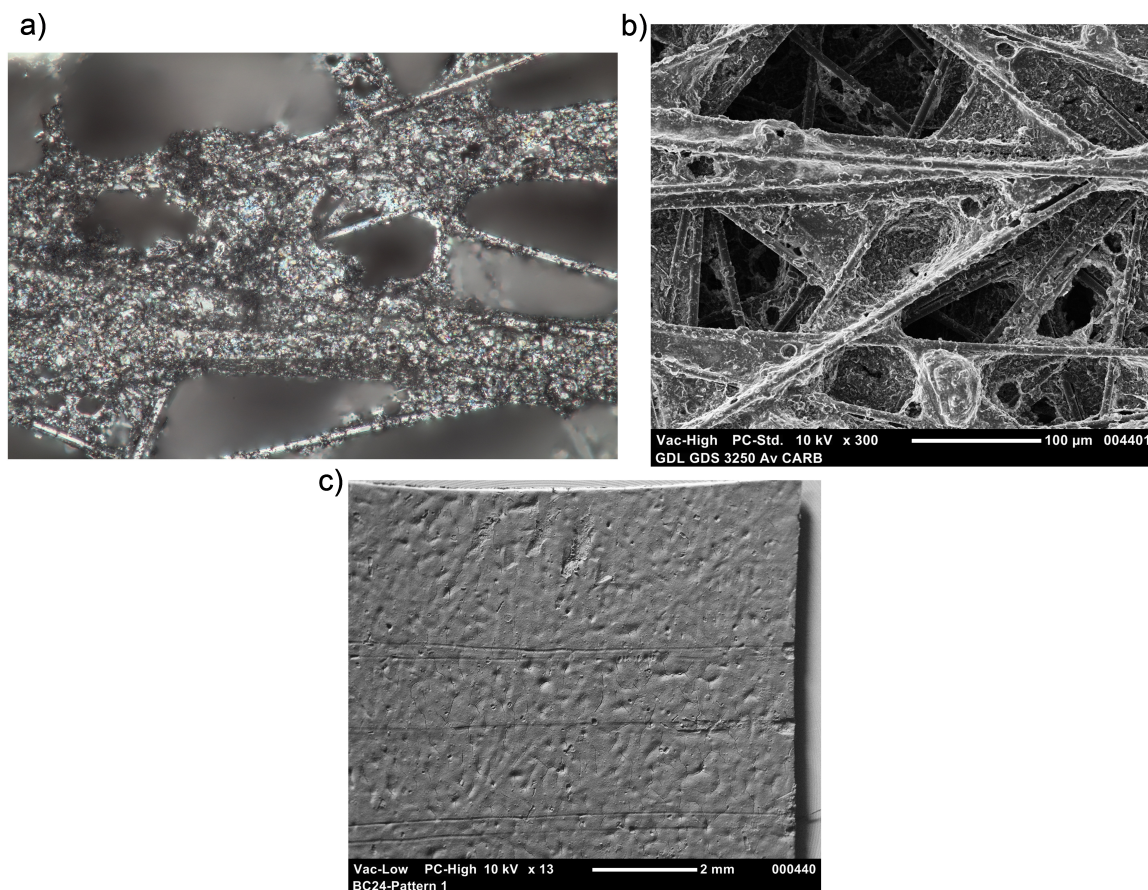
Pro zobrazení povrchové struktury vzorku je tedy potřeba výkonný zdroj elektronů. V současné době se využívá elektronů tunelujících (polní emise) z wolframového vlákna nebo hrotu umístěného v silném elektrickém poli. Elektrony jsou dále kolimovány elektromagnetickými čočkami. Po interakci elektronů se vzorkem jsou následně elektrony detekovány. Sledují se jejich energie, jejich počty a také místa, ze kterých přilétají. Někdy během interakce dochází k emisi rentgenového záření, takže jsou moderní mikroskopy osazeny i detektorem rentgenových paprsků [132]. Elektrony dopadající na vzorek interagují s elektrony materiálu. Jedná se o odpudivou interakci, která vede ke změně hybnosti nebo energie dopadajícího elektronu. Můžeme rozlišit elastický rozptyl, kdy elektron nezmění svou energii ani hybnost, a neelastický rozptyl, kdy elektron některý svůj parametr (nebo oba) změní. Pravděpodobnost elastického rozptylu, P , elektronu o energii E je úměrná [132]

$$P \propto \frac{1}{E^2}. \quad (10.31)$$

Elastický rozptyl elektronů byl objeven již během Rutherfordových experimentů. Pokud se hybnost nebo energie elektronu po interakci sníží, jedná se o neelastický rozptyl. Elektron

⁷Myšlena samozřejmě De Broglieova vlnová délka elektronu $\lambda_B = h/m_e v \cdot \sqrt{(1 - v^2/c^2)}$ [131].

interakcí s materiálem předává část své energie či hybnosti krystalické mřížce, což se projeví vznikem vibrace (fononu). Elektronů se mohou od povrchu vzorku odrazit, nebo mohou vytvořit nové – sekundární – elektrony vyražením z elektronových obalů atomů vzorku. Tyto principy využívá řádkovací elektronový mikroskop (SEM). Pokud je vzorek vhodně upravený do formy například tenkého filmu, pak můžeme sledovat elektrony procházející vzorkem. Na tomto principu funguje transmisní elektronový mikroskop (TEM), počátky využití tohoto typu mikroskopu datujeme do 30. let 20. století, kdy Ernst Ruska vytvořil elektromagnetické pole k zaostření elektronů procházejících vzorkem a v následujících letech překonal tehdejší optické mikroskopy. Pro zobrazení velmi malých struktur se využívá HR-TEM (*high resolution TEM*), principem je sledování fáze elektronové vlny (vlnově-částicový dualismus) po průchodu vzorkem [133].



Obrázek 27: Mikroskopie difúzní vrstvy Sigracet 24BC, makroporézní část zobrazena a) optickým mikroskopem se zvětšením $Z = 50$, b) elektronovým mikroskopem s detekcí sekundárních elektronů. Mikroporézní část c) je zobrazena detekcí zpětně odražených elektronů, což je zjevně výhodnější pro zobrazení morfologie povrchu daného vzorku.

Pokud tedy urychlíme elektrony a zaostříme je na vzorek, můžeme rozlišit několik typů interakce [134]. Některé elektrony se jednoduše odrazí (*backscattering*) po interakci s ato-

movými jádry vzorku. Jindy elektron interaguje s atomovým obalem a vyrazí elektron ze vzorku – sekundární elektron. Třetím typem interakce je vyražení sekundárního elektronu, po kterém v dané hladině zůstane díra. Elektrony z vyšších hladin mají tendenci rekombinovat s dírou, což je doprovázeno vyzařením fotonu z oblasti rentgenového záření. Mikroskop všechny tyto typy částic detekuje. Výsledný obraz je však obvykle tvořen jediným typem částic, například zpětně rozptýlených elektronů. Každý typ částic je vhodný k zobrazení jiných struktur. Kombinace jednotlivých způsobů detekce pak vede ke komplexnímu pohledu na materiál (Obr. 27).

Detekce elektronů, které prodělaly interakci se vzorkem, je založena na absorpci elektronu vhodným materiálem. Nejjednodušší řešení je obrazovka s vrstvou ZnS, jednotlivá zrnka materiálu totiž při absorpci elektronu slabě září a tento proces označujeme jako fluorescenci. Další variantou je vytvoření PN přechodu v polovodiči, který vystavíme elektronům prošlým vzorkem. Jediný elektron urychlený v mikroskopu dokáže vytvořit při průletu PN přechodem desítky tisíc párů elektron–díra. Koncentraci těchto párů pak snadno zaznameneáme vnějším elektrickým obvodem, kterým na PN přechod aplikujeme elektrické napětí. Můžeme též využít scintilačních detektorů, které obsahují materiál reagující na dopad elektronu. Obvykle je materiál po dopadu elektronu vybuzen ze základního stavu a při návratu do původního stavu je vyzařen foton viditelného světla. Tento proces nemusí nastat okamžitě a můžeme vyrobit materiály, které slabě pohasínají ještě relativně dlouhou dobu po dopadu elektronů. Naopak, pro sledování rychlých změn se hodí spíše materiály, které pohasínají velice rychle, jako je cerem dopovaná slitina yttria a hliníku [135]. Scintilační detektory jsou navíc uzavřeny v kovové kleci, která vytváří silné elektrické pole tak, aby i pomalé elektrony byly urychleny a lépe detekovány [136].

Velmi přesné zobrazení povrchu vzorku poskytuje tunelový mikroskop (STM) [137], [138], který využívá tunelového jevu⁸. Jde o čistě kvantový jev, který nemá klasickou analogii. Částice mohou během tohoto jevu překonávat potenciálové bariéry jednoduše jejich proniknutím. Nemusí tedy získat dostatečnou energii, která by byla k překonání potenciálové bariéry nutná. Pravděpodobnost tunelování částice je ovšem nízká a počet elektronů, které proniknou bariérou není závratný.

Jevu lze využít pro studium povrchové struktury materiálu. Využívá se hrot, který se k materiálu přiblíží na velmi malou vzdálenost. V blízkosti materiálu se pak mezi hrotem a vzorkem vytvoří elektrické napětí, které umožní snadnější tunelování elektronů ze vzorku k hrotu. Pohyb těchto elektronů detekujeme jako elektrický proud protékající hrotem. Pravděpodobnost tunelování je silně závislá na vzdálenosti – velikosti potenciálové bariéry. Pokud tedy sledujeme generovaný elektrický proud při daném napětí, získáváme představu o vzdálenosti hrotu od vzorku. Pak lze hrot umístit do blízkého místa a celý proces opakovat. Výsledkem je mapa povrchu vzorku, například polymerní membrány [141]. Analýzou získaných dat můžeme dále určit chemické složení vzorku.

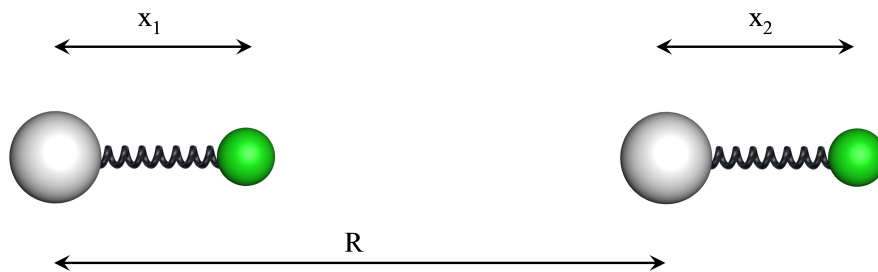
⁸Tunelový jev, vztah 3.64, použil k vysvětlení alfa rozpadu George Gamow [139], [140].

11. Vazby v materiálech

Pevné látky jsou tvořeny velkým množstvím atomů, které zaujímají konečný objem. Tyto atomy jsou vzájemně přitahovány několika druhy interakcí. Některé typy interakcí jsou velmi silné a je obtížné jednotlivé atomy od sebe oddělit (kovalentní vazba). Existují také slabé interakce, jejichž působení lze narušit relativně snadno (van der Waalsova vazba). Vlastnosti pevných látek do značné míry závisejí na tom, jaký typ interakce mezi jejich atomy převládá.

11.1 van der Waalsova vazba

Jednou z nejslabších vazeb je vazba van der Waalsova. Princip této vazby je obvykle popsán pomocí dvojice harmonických oscilátorů 3.27 (Obr. 28). Tento přístup byl publikován v [142], další informace lze najít například v [143].



Obrázek 28: Dva harmonické oscilátory tvořené atomovými jádry (šedě) a elektrony (zeleně).

Situaci si zjednodušíme na jednorozměrný model, ve kterém jsou těžká atomová jádra oddělena neměnnou vzdáleností R a elektrony kmitají ve vzdálenosti x_1 respektive x_2 od jader. Coulombovská interakce je v obrázku (Obr. 28) naznačena pružinou. Energie celého systému bude charakterizována hamiltoniánem H , který je součtem dvou hamiltoniánů, vztah 3.14. Jejich kvantově-mechanická forma je vyjádřena pomocí odpovídajících operátorů, vztah 3.27. První z nich, H_0 , popisuje oba oscilátory jako neinteragující systémy. Pomocí perturbační teorie zavedeme poruchu tohoto hamiltoniánu a označíme ji jako H_1 .

Tato porucha bude značit coulombovské působení mezi oscilátory. Bude tedy platit

$$H = H_0 + H_1, \quad (11.1)$$

kde odpovídající hamiltoniány mají tvar

$$H_0 = \frac{1}{2m}p_1^2 + \frac{1}{2}m\omega_0^2x_1^2 + \frac{1}{2m}p_2^2 + \frac{1}{2}m\omega_0^2x_2^2, \quad (11.2)$$

$$H_1 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R+x_1-x_2} - \frac{1}{R+x_1} - \frac{1}{R-x_2} \right), \quad (11.3)$$

kde p_1, p_2 značí hybnosti jednotlivých jader stejné hmotnosti m a $\epsilon_0 = 8,85419 \cdot 10^{-12}$ [C²J⁻¹m⁻¹] je permitivita vakua. Nyní předpokládejme, že vzdálenost mezi atomy je výrazně vyšší, než je rozměr atomu, tedy $R \gg x$. Pak můžeme hamiltonián H_1 upravit do tvaru

$$H_1 \approx -2 \frac{e^2 x_1 x_2}{4\pi\epsilon_0 R^3}. \quad (11.4)$$

Zavedením proměnné

$$x_{\pm} = \frac{(x_1 \pm x_2)}{\sqrt{2}} \quad (11.5)$$

je hamiltonián dvou harmonických oscilátorů (Obr. 28) roven

$$H = \frac{p_+^2}{2m} + \frac{1}{2} \left(m\omega_0^2 - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 R^3} \right) x_+^2 + \frac{p_-^2}{2m} + \frac{1}{2} \left(m\omega_0^2 - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 R^3} \right) x_-^2. \quad (11.6)$$

Porovnáním s hamiltoniánem dvou nezávislých oscilátorů, vztah 11.2, zjišťujeme, že vztah 11.6 popisuje nezávislé oscilátory s posunem ve frekvencích podle relace

$$\omega_{\pm} = \sqrt{\omega_0^2 \mp \frac{2e^2}{4\pi m R^3}} = \omega_0 \mp \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m \omega_0 R^3} \pm \frac{e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 m^2 \omega_0^3 R^6} + \dots \quad (11.7)$$

Při úpravě jsme použili rozvoj do Taylorovy řady. Potenciál van der Waalsovy interakce tak můžeme chápat jako posun *energie základního stavu* způsobený coulombovskou interakcí, vztah 3.15, což formulujeme jako

$$V(R) = \frac{1}{2}\omega_+ + \frac{1}{2}\omega_- - 2 \left(\frac{1}{2}\omega_0 \right) \simeq - \frac{e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 m^2 \omega_0^3 R^6}. \quad (11.8)$$

Podobného výsledku dosáhneme, pokud předpokládáme, že elektrony u příslušných jader tvoří dipól $e(x_1 + x_2)$, na který působí vnější elektrické pole E_0 . Dodatečná energie tohoto dipólu (dipólového momentu) je $e(x_1 + x_2)E_0$ a hamiltonián soustavy má tvar

$$H = H_0(x_1, x_2) + eE_0(x_1 + x_2) = H_0(z_1, z_2) - \frac{e^2 E_0^2}{m\omega_0^2} \quad \text{pro} \quad z_i = x_i + \frac{eE_0}{m\omega_0^2}. \quad (11.9)$$

V těchto proměnných vyjadřuje poslední člen hamiltoniánu energii dipólu d ve vnějším elektrickém poli E_0 . Vzhledem k tomu, že je energie dipólu obecně rovna součinu $d \cdot E_0$, můžeme vypočítat velikost tohoto dipólového momentu ze vztahu

$$d = \frac{\partial H}{\partial E_0} = \frac{2e^2 E_0}{m\omega_0^2}. \quad (11.10)$$

Vztah 11.10 platí jen pro jedinou molekulu, předpokládejme, že patří například vodě a tuto komponentu označme β . Hustota dipólového momentu této materiálové komponenty β o hustotě částic N_β je $N_\beta d$ a souvisí s vektorem polarizace \mathbf{P}_β [Cm^{-2}], jak ukazuje vztah 2.27. Polarizace vyjadřuje plošnou hustotu vázaného elektrického náboje, takže $\text{div} \mathbf{P}_\beta = -\rho_{\beta,b}$, kde $\rho_{\beta,b}$ je hustota vázaného elektrického náboje lokalizovaného v komponentě β . Porovnáním s klasickou definicí elektrické polarizovatelnosti pro izotropní prostředí, vztah 2.25, získáme

$$P_\beta = \chi_{e,\beta} \epsilon_0 E_0 = 4\pi N_\beta d_\beta = \pi N_\beta \alpha_{E,\beta} E_0 \quad \text{pro} \quad \alpha_{E,\beta} = \frac{2e^2}{4\pi m \omega_0^2}. \quad (11.11)$$

Porovnáním s potenciálem 11.8 dostáváme vztah pro van der Waalsovou interakci

$$V(R) = -\frac{\alpha_E^2 \omega_0}{8\epsilon_0^2 R^6}. \quad (11.12)$$

Pro úplnost dodejme, že rovnici 11.12 lze odvodit i z perturbační teorie za předpokladu poruchy 2. řádu [142]

$$\Delta E_2 = V(R) = \sum_{n \neq 0} \frac{\langle 0 | \mathcal{H}_1 | n \rangle \langle n | \mathcal{H}_1 | 0 \rangle}{\hbar(E_0 - E_n)}. \quad (11.13)$$

S ohledem na jednorozměrný model vázaných oscilátorů (Obr. 28) můžeme využít vztahu 3.57 pro velikost výchylky $l = \sqrt{x^2}$ jediného oscilátoru v základním stavu $n = 0$, takže

$$\langle l | x | 0 \rangle = \delta_{l,1} \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega_0}}, \quad (11.14)$$

kde δ značí Kroneckerovo delta. Nyní můžeme rovnici 11.13 přepsat do tvaru

$$\begin{aligned} V(R) &= \left(\frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0^2 R^3} \right)^2 \sum_{n_1, n_2} \frac{\delta_{n_1,1} \delta_{n_2,1} |\langle 1, 1 | x_1 x_2 | 0, 0 \rangle|^2}{(n_1 + n_2) \hbar^2 \omega_0} = \\ &= \left(\frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0^2 R^3} \right)^2 \left(\sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega_0}} \right)^4 \left(-\frac{1}{2\hbar^2 \omega_0} \right) = -\frac{e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 m^2 \omega_0^3 R^6}, \end{aligned} \quad (11.15)$$

který odpovídá původnímu výsledku 11.8.

S tímto typem vazby se setkáváme především v krystalech inertních plynů. Ve výrazu 11.15 si povšimněme vzdálenosti oscilátorů R^6 ve jmenovateli. Tento výraz tak vyjadřuje malý dosah interakce. Významné je i využití energie základního stavu (nulových kmitů),

kteřá je zakomponována do odvození. Ukazuje se tak, že interakce je kvantovým jevem. S relativně slabými van der Waalsovými silami se hojně setkáváme v přírodě. Právě tento typ interakce souvisí se schopností některých živočichů pohybovat se po extrémně hladkých materiálech, jako je sklo či porcelán. Mnoho druhů pavouků či ještěrek (gekon) tuto interakci k pohybu využívá.

11.2 Kovalentní vazba

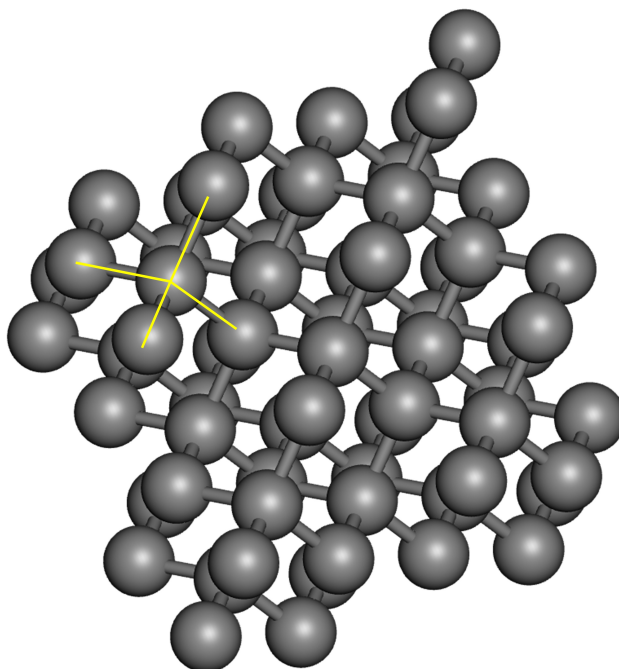
V přírodě můžeme pozorovat nesmírnou variabilitu látek, která je dána velmi rozšířenou kovalentní vazbou. Podstata vazby tkví ve sdílení elektronového páru mezi atomy. Elektrony tvořící vazbu jsou rozlišeny orientací spinu (antiparalelní uspořádání). Tento typ vazby je mnohonásobně silnější než vazba van der Waalsova. Uplatňuje se například u látek, jako je diamant, křemík, germanium či šedý cín (cín s kubickou mřížkou). Protože se tato vazba vyskytuje v mnoha organických sloučeninách, její význam je značný. Někdy se tato vazba označuje jako vnitromolekulární chemická vazba.

Při podrobnějším pohledu na strukturu diamantu vidíme, že jednotlivé atomy uhlíku jsou obklopeny dalšími tak, že vzniká tetraedr (Obr. 29). Právě toto uspořádání zaručuje skvělé mechanické vlastnosti diamantu. Oproti tomu grafit, který je rovněž tvořen atomy uhlíku, má strukturu odlišnou. Jednotlivé vrstvy grafitu jsou tvořeny šestiúhelníkovými „buňkami“, pro samotnou vrstvu se užívá označení grafen. Uvnitř vrstvy jsou atomy silně vázány (vazba σ). Vzájemná vazba vrstev je naopak slabá (vazba π), což umožňuje snadné odtržení vrstev (Obr. 30). Důsledkem je křehkost grafitu.

Pro tvorbu tetraedrické struktury je ovšem zapotřebí atomy uhlíku vybudit ze základního stavu. Tento stav $1s^22s^22p^2$ se po dodání energie (4 eV) změní na $1s^22s^12p^3$, ve kterém mohou čtyři elektrony tvořit vazbu. Následné uspořádání atomů do tetraedru je ale energeticky výhodnější. Popsaný mezikrok tedy vede ke vzniku stabilního krystalu a změna elektronové konfigurace ve slupkách a podslupkách orbitalů je znázorněna na obrázku (Obr. 31). Tento proces se nazývá *hybridizace orbitalů* a byl původně využit k vysvětlení struktury metanu [144].

Výše zmíněné vazby σ a π souvisí s překryvem orbitalů při tvorbě vazby. Deformace orbitalů při tvorbě vazby dává vzniknout oblastem, které mají vyšší elektronovou hustotu. Pokud jsou tyto oblasti na spojnici jader, jedná se o vazbu σ . Nejvyšší elektronová hustota však může být mimo tuto spojnici a pak se jedná o vazbu π . Tento rozdíl je znázorněn na obrázku (Obr. 32), kde znaménka + a – označují kladné respektive záporné hodnoty příslušné vlnové funkce. Silná vazba σ mezi atomy uhlíku v případě diamantu vede ke skvělým mechanickým vlastnostem tohoto materiálu. Stejnou vazbu obsahují i roviny grafenu, takže mechanické vlastnosti tohoto materiálu umožňují aplikaci v neprůstřelných vestách či deformačních zónách automobilů. Oproti tomu grafit je tvořen vrstvami vázanými vazbou π . Tyto vrstvy se snadno oddělují, což můžeme pozorovat při tahu obyčejné tužky po listu papíru. Vzniklá křivka je série oddělených vrstev grafitu.

Teoretický popis vazby tvořené sdílenými elektrony ve valenčním pásu popsal Linus Pauling [144] [145], který navázal na práci Lewise [146]. Vazba je způsobena překrytím



Obrázek 29: Struktura diamantu – kubická plošně centrovaná mřížka. Žlutě je naznačen tetraedr s vazbou σ .

několika atomových orbitalů a tvorbou orbitalů nových – společných pro elektron. Tyto společné orbitály jsou lineární kombinací atomových orbitalů (LCAO) původních atomů. Popišme si nyní molekulu vodíku H_2 . Celková vlnová funkce bude složena z vlnových funkcí původního atomárního vodíku

$$\Psi = \Psi_X + \Psi_Y, \quad (11.16)$$

přičemž jsou jednotlivé původní atomy rozlišeny označením X a Y . Pokud přímo označíme i konkrétní orbital, můžeme zapsat

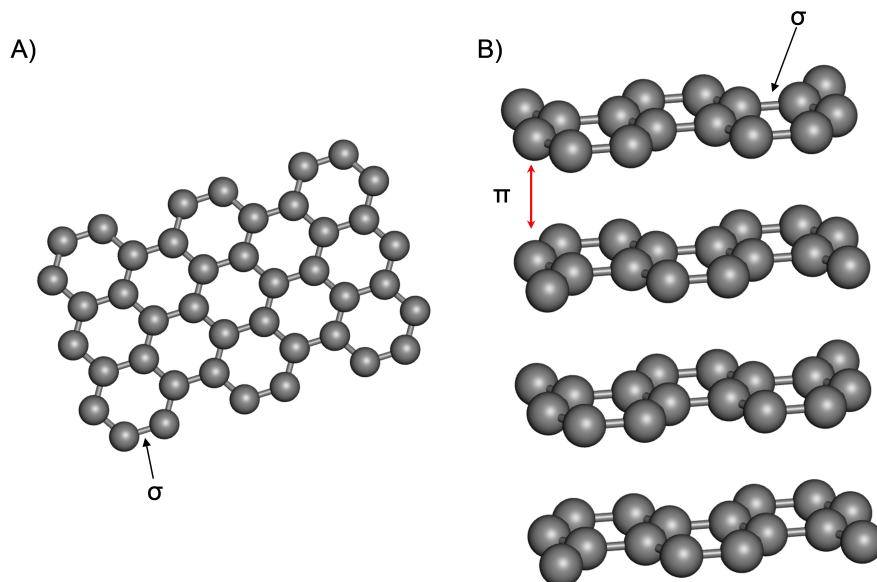
$$\Psi = \Psi_X(1s_X^1)\Psi_Y(1s_Y^1). \quad (11.17)$$

Během překryvu orbitalů začnou být elektrony od sebe nerozlišitelné. Není tedy možné určit, který elektron původně patřil k jádru A nebo B , a tak vzniká možnost ekvivalentního zápisu

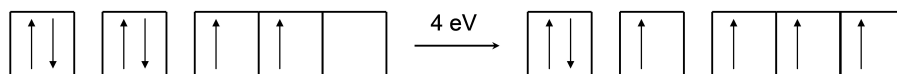
$$\Psi = \Psi_X(1s_Y^1)\Psi_Y(1s_X^1). \quad (11.18)$$

Nyní je možné zapsat lineární kombinaci atomových orbitalů ve tvaru

$$\Psi = N \left[\Psi_X(1s_X^1)\Psi_Y(1s_Y^1) \pm \Psi_X(1s_Y^1)\Psi_Y(1s_X^1) \right], \quad (11.19)$$

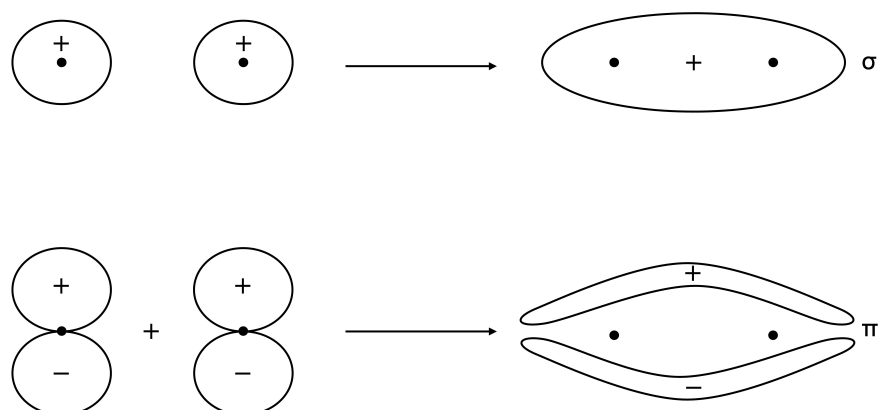


Obrázek 30: Struktura grafenu (A) a grafitu (B), v obrázku jsou označeny některé vazby σ a červeně je znázorněno působení vazby π .



Obrázek 31: Elektronová konfigurace uhlíku v základním stavu a ve stavu vybuzeném.

kde N představuje normalizační faktor, který zajišťuje splnění podmínky $\int |\Psi|^2 dV = 1$. Elektrony ovšem nemohou být ve stejném stavu, tomu brání Pauliho vylučovací princip. Jednotlivé elektrony se musí odlišit a mohou tak učinit odlišným spinem, nebo prostorovou částí vlnové funkce (hlavním a vedlejším kvantovým číslem, magnetickým kvantovým číslem). Spinová část vlnové funkce tak může být symetrická pouze v případě, že prostorová část vlnové funkce je antisymetrická, takovou situaci označujeme jako antivazebný orbital. Pro symetrickou prostorovou část musíme ovšem uvažovat antisymetrickou část spinovou, pak mluvíme o vazebném orbitalu. Obě varianty jsou znázorněny na Obr. 33, kde je znázorněna vlnová funkce v případě volných atomů (část a) a část b)) a vlnová funkce v případě, kdy atomy tvoří vazbu (část c) a část d)). Na Obr. 33 je vlevo zobrazena situace pro vazebný orbital a vpravo pro antivazebný orbital. V případě vazebného orbitalu interferuje vlnová funkce konstruktivně a mezi jádry vzniká oblast s povolenými stavy elektronu. Antivazebný orbital je důsledkem nekonstruktivní interference vlnové funkce, což vede k nulové pravděpodobnosti výskytu elektronu mezi oběma jádry (podobně jako vznikají uzlové body u kmitání). Antivazebný orbital obsahuje elektrony s vyšší energií a jeho zaplnění vede k odpuzování obou atomů. Vazebný orbital naproti tomu způsobuje přitahování atomů a obsahuje elektrony nižších energií.



Obrázek 32: Rozdílné hodnoty elektronové hustoty mezi atomovými jádry znázorněné pro vazbu σ a vazbu π .

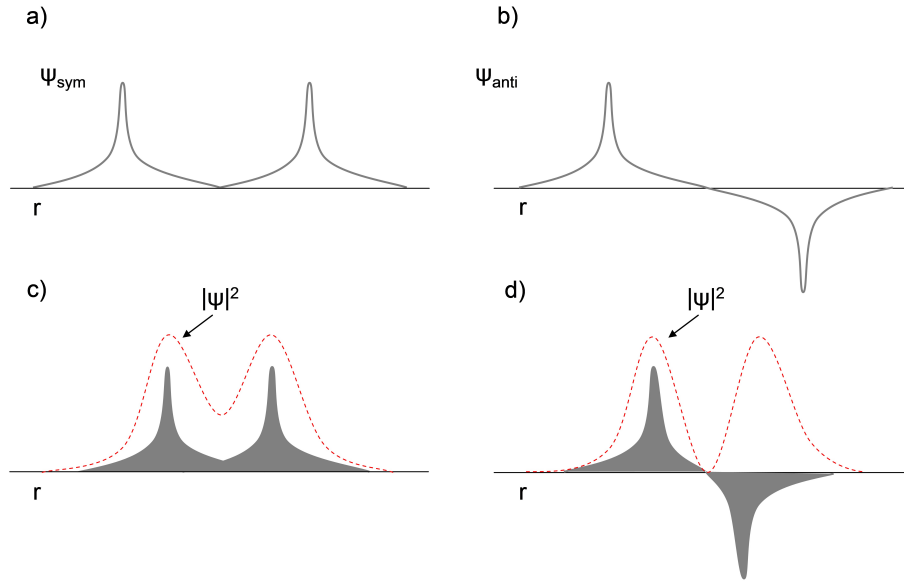
11.3 Kovová vazba

Kovy jsou oproti jiným materiálům charakteristické svou vysokou elektrickou vodivostí. Aby byl materiál dobrým elektrickým vodičem, je nutný velký počet volných elektronů, které se na vedení elektrického proudu podílí. Strukturu kovu si tak obvykle představujeme jako pravidelnou kladně nabitou mřížku obklopenou mořem volných elektronů. Elektrony, které participují na vedení elektrického proudu, označujeme jako *vodivostní elektrony*. Princip vzniku vodivostních elektronů popisuje pásová teorie. Hlavní příčinou je relativní blízkost jader atomů a překryv mnoha orbitalů, které by se jinak podílely na vzniku vazby. Protože však tyto orbitály pro vznik vazby využity nejsou, umožňují pohyb vodivostních elektronů napříč materiálem.

Pokud jsou atomová jádra dostatečně daleko, příslušné elektrony jsou zachyceny v nekonečné potenciálové jámě (Obr. 34 vlevo). Podle Bohrova modelu pak elektrony mohou obsazovat pouze striktně dané energetické hladiny a musí respektovat Pauliho vylučovací princip. Ve spektru těchto atomů nalezneme čáry, které odpovídají energii pohlcené právě elektrony z příslušné hladiny.

Situace se ale výrazně změní, pokud se atomová jádra dostatečně přiblíží (Obr. 34 vpravo). Kovy obvykle krystalizují ve velmi těsně uspořádaných mřížkách *fcc*, *hcp* a *bcc*. Elektrony pak mohou tunelovat mezi potenciálovými bariérami a původní jednoznačná energetická hladina se štěpí do mnoha blízkých hladin. Elektronů je tak velký počet, že jednotlivé blízké hladiny splynou v energetický pás. Potenciálové bariéry navíc již nemůžeme považovat za nekonečně vysoké, ve vyšších hladinách dochází k jejich překlenutí. Vyšší energetické pásy mohou překrývat vrcholy potenciálových bariér, což elektronu umožňuje volný pohyb po celé krystalické mřížce. A právě tyto elektrony se podílejí na vedení elektrického proudu.

Rozprostření elektronů po krystalické mřížce je energeticky výhodnější stav, a proto se jedná o přirozenější situaci. Proč tomu tak je, zjistíme následující úvahou, která je ovšem značně zjednodušující. Tento přístup byl publikován v Pattersonově knize [104].



Obrázek 33: Překryv orbitalů a jeho vliv na vlnovou funkci. Červenou přerušovanou čarou je znázorněna amplituda pravděpodobnosti.

Lze odvodit, že energie elektronu v objemu V je dána vztahem

$$\varepsilon = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_e} V^{-\frac{2}{3}}, \quad (11.20)$$

kde m_e označuje hmotnost elektronu. Energie ve vztahu 11.20, který jasně souvisí s Fermiho energií 8.11, se váže k základnímu stavu a konečný objem V představuje elektron vázaný k jedinému atomovému jádru. Pokud bychom uvažovali velký počet takových atomových jader, celková energie všech elektronů se jednoduše změní na

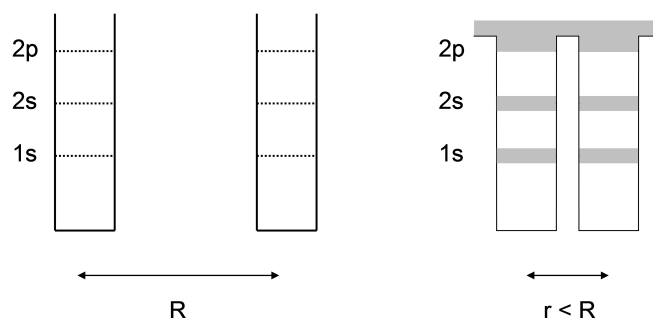
$$\varepsilon_C = N \cdot \varepsilon = N \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_e} V^{-\frac{2}{3}}, \quad (11.21)$$

kde N označuje celkový počet jader respektive celkový počet elektronů. Vztah 11.21 pak popisuje energii N elektronů v N oddělených objemech. Situaci nyní vyšetříme z odlišného úhlu pohledu a budeme uvažovat energii elektronů v objemu $N \cdot V$. Jedná se o podobnou situaci, ale elektrony již nejsou lokalizovány u jednotlivých jader, nýbrž jejich energii popisujeme rozprostřenou v celém objemu krystalu. Vztah pro energii se tak změní do tvaru

$$\varepsilon_V = N \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_e} V^{-\frac{2}{3}} N^{-\frac{2}{3}}, \quad (11.22)$$

který popisuje energii N elektronů v objemu $N \cdot V$. Poměr takto získaných energií ε_C a ε_V je roven

$$\frac{\varepsilon_V}{\varepsilon_C} = N^{-\frac{2}{3}}, \quad (11.23)$$



Obrázek 34: Vznik pásové struktury – původně rozlišitelné jednotlivé energetické hladiny se při přiblížení atomových jader překrývají a hladina $2p$ je dokonce společná pro všechna jádra. Umožňuje tak pohyb elektronu mezi jádry.

což je pro vysokou hodnotu N číslo menší než 1. Je tedy zřejmé, že energie elektronů rozprostřených v celém objemu krystalu je nižší než v případě, kdy jsou elektrony vázány k jednotlivým jádrům v krystalické mřížce. Tato úvaha je vhodná pro pochopení *přirozenosti* vzniku elektronového plynu. Nutně však trpí nedostatky, protože byla zanedbána interakce mezi elektrony, mezi jádry a elektrony a mezi jádry samotnými.

11.4 Iontová vazba

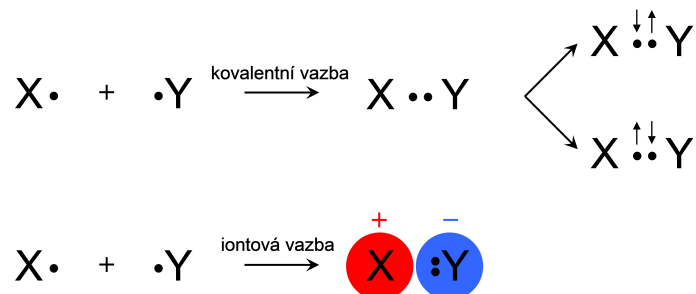
Iontovou vazbu nalezneme typicky u látek složených z atomů s velkým rozdílem elektronegativity¹. Příkladem může být NaCl, TiO₂ či Al₂O₃. Látky s iontovou vazbou mají často vysoký bod tání a relativně vysokou elektrickou vodivost ve formě taveniny či roztoku. Vazby v krystalech, jako je NaCl, nejsou výlučně iontové, ale mají částečně kovalentní charakter s dominantním příspěvkem iontové vazby.

Iontová vazba je založena na elektrostatickém přitahování opačně nabitých iontů. Například v krystalu NaCl se jedná o přitahování kladně nabitého iontu Na⁺ a záporně nabitého iontu Cl⁻. V mřížce se pak tyto ionty pravidelně střídají. Aby nedošlo ke kolapsu mřížky, je potřeba zvažovat i odpudivou interakci. Ta je způsobena Pauliho vylučovacím principem, který se uplatní při přílišném přiblížení atomů. Tvorba vazby pak probíhá tak, že dojde k využití tendence atomů obsahovat ve valenčním pásu (pás s nejenergetičtějšími elektrony) osm elektronů, což je konfigurace typická pro vzácné plyny. Je nutné zdůraznit, že tato tendence – oktetové pravidlo – není obecně platným zákonem [147], [148]. Elektricky neutrální atom sodíku se pro získání zmíněné elektronové konfigurace musí jednoho elektronu zbavit. Pak se ovšem stane kladným iontem. Opačný proces nastane v případě atomu chloru, který žádoucí elektronovou konfiguraci získá přijmutím elektronu. Pochopitelně vznikne aniont chloru. Opačně nabitě ionty tak vytvoří elektrostatickou (coulombovskou) vazbu.

Rozdíl mezi kovalentní a iontovou vazbou není zcela zřetelný a ostrý. V případě kovalentní vazby je elektronový pár sdílen dvěma atomy. Iontová vazba je způsobena odejmutím

¹Elektronegativita vyjadřuje schopnost atomu poutat „cizí“ elektrony.

elektronu atomem jiného prvku. Odlišnost situace je znázorněna na Obr. 35.



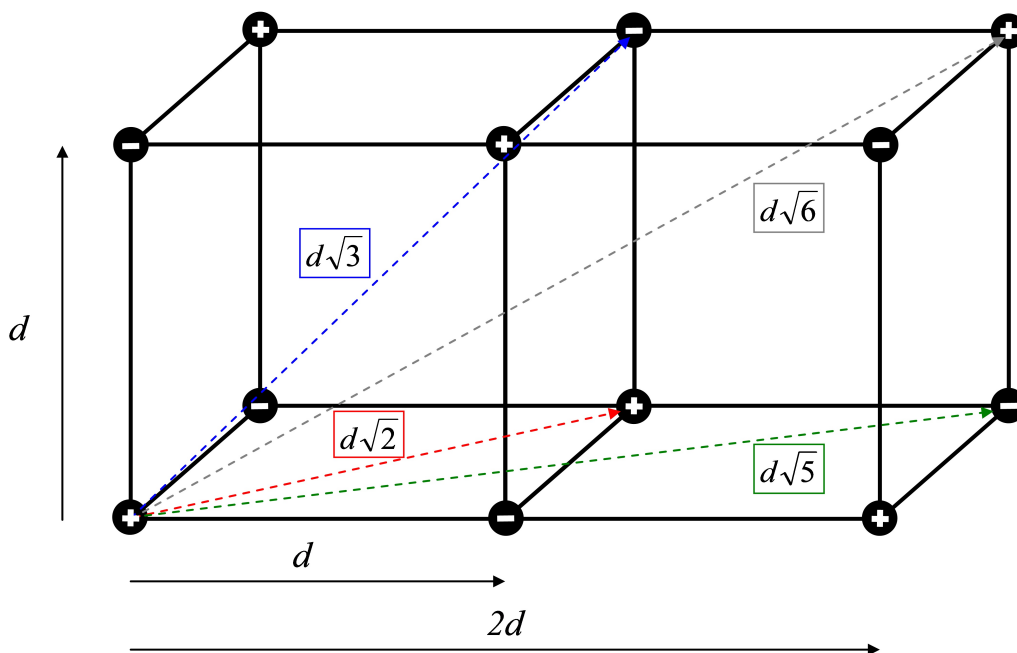
Obrázek 35: Schematicky znázorněná odlišnost mezi kovalentní a iontovou vazbou.

11.4.1 Madelungova konstanta

Energii mezi dvěma ionty můžeme charakterizovat vztahem

$$E = M \frac{Z^+ Z^- e^2}{4\pi\epsilon_0 d}, \quad (11.24)$$

kde d je vzdálenost mezi ionty a M je Madelungova konstanta. Krystal NaCl je tvořen ionty Na^+ a Cl^- , takže $Z^\pm = 1$. Vzdálenost mezi ionty v ideálním krystalu je nekonečnou řadou, jak je zřejmé z Obr. 36.



Obrázek 36: Vzdálenost nejbližších kladných iontů v krystalu NaCl.

Do výpočtu energie mezi ionty se tak dostává nekonečná řada, která nemusí konvergovat. Pro krystal NaCl po dosazení počtu atomů v jednotlivých pozicích a v dané vzdálenosti naznačené na Obr. 36 se pak výpočet provádí jako součet

$$E = -\frac{6e^2}{d} + \frac{12e^2}{\sqrt{2}d} - \frac{8e^2}{\sqrt{3}d} + \frac{6e^2}{2d} - \frac{24e^2}{\sqrt{5}d} + \frac{24e^2}{\sqrt{6}d} \cdots, \quad (11.25)$$

což můžeme přepsat do tvaru, který Madelungovu konstantu bude obsahovat v závorce

$$E = -\frac{e^2}{d} \left(6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - 3 + \frac{24}{\sqrt{5}} - \frac{24}{\sqrt{6}} \cdots \right). \quad (11.26)$$

Madelungova konstanta je tak stejná pro kladné i záporné ionty, liší se jen znaménkem. Její hodnota je dána geometrickým uspořádáním krystalu. Je však třeba poznamenat, že v případě krystalu NaCl není situace zcela intuitivní a výše uvedené úvahy jsou vhodné spíše pro pochopení základních principů [149].

11.5 Vodíkové můstky

Velmi důležitou vazbou jsou vodíkové můstky, které se uplatňují například u vody a jsou příčinou mnoha pozoruhodných vlastností této látky. Samotný termín *vodíkový můstek* byl poprvé použit v roce 1920 Latimerem a Rodebushem [150] a podrobnosti o zavedení tohoto termínu jsou čtivou formou zpracovány v Quaneově článku [151]. Vazbu pak podrobněji popsal Linus Pauling [144], [152].

Jedná se o vazbu, ve které je vodíkový atom navázán na více než jeden okolní atom. Nejsilněji se tato interakce uplatňuje u prvků s vysokou elektronegativitou. Ve srovnání s ostatními typy vazeb patří vodíkové můstky mezi ty slabší. Energie vazby je nižší než v případě vazby kovalentní, kovové i iontové. K tvorbě vodíkového můstku dochází navázáním jediného elektronu vodíku jiným atomem. Navázáním elektronu dojde k poklesu elektronové hustoty v jistých oblastech v okolí jádra vodíku (protonu). Kladně nabitě jádro se tak odhalí a je schopné vytvořit další vazbu. Z tohoto popisu je zřejmé, že se jedná především o interakci elektrostatickou. Bylo však zjištěno, že při velmi silném navázání elektronu může dojít k překryvu orbitalů a vazba tak získá částečně kovalentní charakter. Vazbu můžeme obecně charakterizovat entalpií vazby H [kJ/mol]. Silná kovalentní vazba mezi atomem uhlíku a dusíku $C \equiv N$ dosahuje entalpie $H_{CN} = 890$ kJ/mol. Slabá Van der Waalova vazba nepřesahuje jednotky kilojoule na mol. Vodíkové můstky se pohybují přibližně v rozsahu 4 – 50 kJ/mol. V případě kapalné vody dosahuje kovalentní vazba O–H entalpie $H_l = 470$ kJ/mol. Molekuly vody se ovšem dále váží vodíkovými můstky s entalpií $H_{lh} = 23$ kJ/mol. Životnost těchto můstků je nízká a průměrně dosahuje hodnot $\tau = 3 \cdot 10^{-12}$ s. V kapalné vodě je na jednu molekulu vody navázáno vodíkovými můstky průměrně 3,4 dalších molekul vody.

Odlíšná situace je u pevné fáze vody – ledu. V takové fázi jsou na jednu molekulu vody navázány maximálně 4 další molekuly, přičemž toto platí pouze pro led s hexagonální mřížkou, Obr. 14. Vodíkové můstky silně ovlivňují fyzikální a chemické vlastnosti látek.

Například zvyšují měrné skupenské teplo vypařování, což je způsobeno zvýšeným přitahováním jednotlivých molekul a omezením rotace molekul v kapalinách. Kromě vody či ledu se vodíkové můstky uplatňují jako vazba nukleových bází DNA či jako vazba mezi hydroxylovou skupinou alkoholu a molekulou vody.

Část II

Aplikace teoretických závěrů

12. Vodíkový palivový článek

Mnoho let pozorujeme snahu o vytvoření alternativy ke spalovacímu motoru a dalším zdrojům energie tak, aby nebylo nutné spotřebovávat fosilní paliva. Právě fosilní paliva představují cenný zdroj látek pro chemický průmysl, a proto je krátkozraké jejich pouhé spalování za účelem tvorby mechanické energie, jak je tomu v osobních automobilech a dalších aplikacích. V automobilovém průmyslu zatím spalovací motor dominuje, ale můžeme očekávat pomalý odklon od fosilních paliv a nástup technologií, které využívají alternativní pohonné jednotky. Jako perspektivní se jeví elektrické baterie a vodíkové palivové články s polymerní membránou (*proton exchange membrane fuel cell* – PEMFC). Palivové články jsou zařízení, ve kterých je chemická energie paliva přeměněna na elektrickou energii s vysokou účinností (teoreticky až 80 %). Palivové články mají potenciál v některých aplikacích nahradit spalovací motor – již byly zkonstruovány osobní automobily, nákladní automobily, vlaky, lodě i letadlo s palivovým článkem jako pohonnou jednotkou. Konkurenční technologie, jako jsou lithium – iontové baterie, dosahují nízkých kapacit (cca 100 Wh / kg), zatímco palivové články lze téměř libovolně škálovat a design může být vytvořen na míru zamýšlené aplikace. Palivové články se tak na trhu pozvolna prosazují a jejich další rozšíření souvisí s řešením problémů, které ovlivňují jejich životnost.

Vodíkový palivový článek byl poprvé sestrojen Groovem v roce 1838. Jeho konstrukční řešení současně palivové články příliš nepřipomínalo. Základy teoretického popisu palivového článku položil Wilhelm Ostwald. Za druhé světové války byl palivový článek považován za slibný zdroj elektrické energie v ponorkách. Vývoj v 50. letech minulého století spojený s firmou General Electrics přinesl design, který se využívá prakticky dodnes. V 50. letech je syntetizován teflon a tento materiál je vhodný ke konstrukci palivových článků s potenciálem praktické aplikace [153]. V roce 1958 byla navíc vytvořena katalytická vrstva s obsahem platiny, což výrazně ovlivnilo výkon elektrochemických reakcí. V tomto období patří ke klíčovým výzkum provedený Grubbem a Niedrachim [154]. V 60. letech se pak o tato zařízení začíná zajímat NASA [155]. Vesmírný program Gemini se soustředil na delší kosmické lety s posádkou a bylo třeba zajistit zdroj elektrické energie, který nebude tak riskantní jako jaderné zdroje. Solární panely v této době ještě nedosahovaly uspokojivých výsledků. Využití palivových článků v kosmických sondách a satelitech je diskutováno dodnes [156].

Vesmírný program používal vodíkové palivové články s membránou ze sulfonovaného polystyrénu. Tato membrána nedosahovala nijak závratných výsledků. Produkováná voda byla odváděna knotem. Po několika misích se NASA rozhodla využívat jiné druhy palivo-

vých článků (alkalické palivové články) a nebo baterie.

Další rozvoj palivových článků přišel s vyvinutím polymerní membrány Nafion. Poprvé byla tato membrána syntetizována v roce 1968 Waltherem Grotem ve firmě DuPont. Materiál předčil svými vlastnostmi dosud používané polymery (sulfonovaný fenol). Nafion skvěle odolává agresivnímu prostředí palivového článku a vykazuje vysoké hodnoty iontové vodivosti.

V 80. letech se do vývoje palivových článků vložila firma Ballard, která se soustředila na další zvyšování výkonu vyvíjených zařízení. Koncem dekády byl v této firmě vytvořen palivový článek o výkonu 2 kW pro armádní i civilní účely. Stejná firma vytvořila v roce 1993 první autobus poháněný palivovým článkem (90 kW). V roce 1995 byl autobus vylepšen palivovým článkem o výkonu 205 kW a s udávaným dojezdem 400 km.

V roce 1994 byla sestaven první užitkový automobil NECAR 1 s palivovými články o celkovém výkonu 50 kW. Výrobce byl Daimler – Benz a automobil se stal prvním modelem celé modelové řady.

Ke konci 90. let se o palivové články začínají intenzivně zajímat vlády v Evropě, Spojených státech, Japonsku a Číně. Do technologie v následujících letech plynou velké finanční prostředky. Vlády předkládají ambiciózní plány s předpokladem milionů automobilů s palivovými články v první dekádě nastávajícího milénia.

Kolem roku 2000 postavila firma AeroVironment letadlo, které bylo poháněno elektrickou energií z fotovoltaických panelů. Během letu byl z generované elektrické energie vyráběn vodík, který byl použit pro potřeby letadla během noci konverzí v palivovém článku. Letadlo bylo konstruováno pro nepřetržité lety trvající až šest měsíců.

V posledních letech ovšem podpora palivových článků v automobilech stagnuje, přestože jejich využití v elektromobilech preferují gigantické společnosti typu Toyota, Daimler, Nissan či Honda. Do popředí zájmu se dostaly automobily s bateriemi, jako je Tesla model S. Stejně tak stacionární aplikace v soběstačných budovách nedokáží rozumně konkurovat standardním technologiím, pokud nejsou podpořeny dotacemi ze strany vlády. O palivové články projevují konstantní zájem armády mnoha států, protože se ve vojenských aplikacích projevují největší výhody článků oproti bateriím – konstantní výkon po dlouhý čas, rychlé doplnění paliva a nižší rozměry a hmotnost. V případě vojenských aplikací také nepanuje pro palivové články tak konkurenční prostředí jako na běžném trhu. V některých aplikacích může hrát roli i nižší teplotní stopa oproti bateriím, což pro armádní aplikace může představovat atraktivní vlastnost palivových článků.

Pokles zájmu o palivové články je také způsoben dosud málo propracovanou distribucí vodíku a ještě nedostatečnou vyspělostí technologie. Některé parametry palivových článků nedokáží konkurovat standardním technologiím, a proto je ze spotřebitelského hlediska nesmyslné využívat dražší technologii, pokud je k dispozici osvědčená alternativa. Budoucí vývoj palivových článků bude pravděpodobně směřovat ke stacionárním aplikacím. Již dnes se úspěšně využívají jako záložní zdroje například v nemocnicích. V případě automobilů je možné očekávat kombinaci s bateriemi a další rozvoj, který bude podpořen obtížným dobíjením velkého množství automobilů s bateriemi.

Vodíkové palivové články fungují na jednoduchém principu, který spočívá v přeměně chemické energie paliva na elektrickou energii. Do zařízení jsou přivedeny pracovní plyny

(reaktanty), které uvnitř palivového článku reagují v sérii chemických reakcí tak, aby jako „odpadní“ produkt vznikla voda (Obr. 37). Během těchto reakcí vzniká elektrický proud, který můžeme využít pro konkrétní účely. Palivový článek je složen z elektrod a elektrolytu. Elektrody (anoda a katoda) jsou elektrolytem nevodivě odděleny. Elektrolytem je polymerní membrána (PEM) ve formě tenkého filmu. Celkovou reakci v palivovém článku můžeme zapsat jako



Vodík je přiváděn na anodu, kde se rozkládají jeho dvouatomové molekuly. Na katodu je obvykle přiváděn vzdušný kyslík. Jak je z dosavadního výkladu zřejmé, palivový článek je zařízení, které je nutné popsat z hlediska elektrochemie – dochází tak k syntéze rozsáhlých vědeckých oborů a synergii mezi mnoha odvětvími. Popis palivových článků tak představuje velice komplexní aparát.

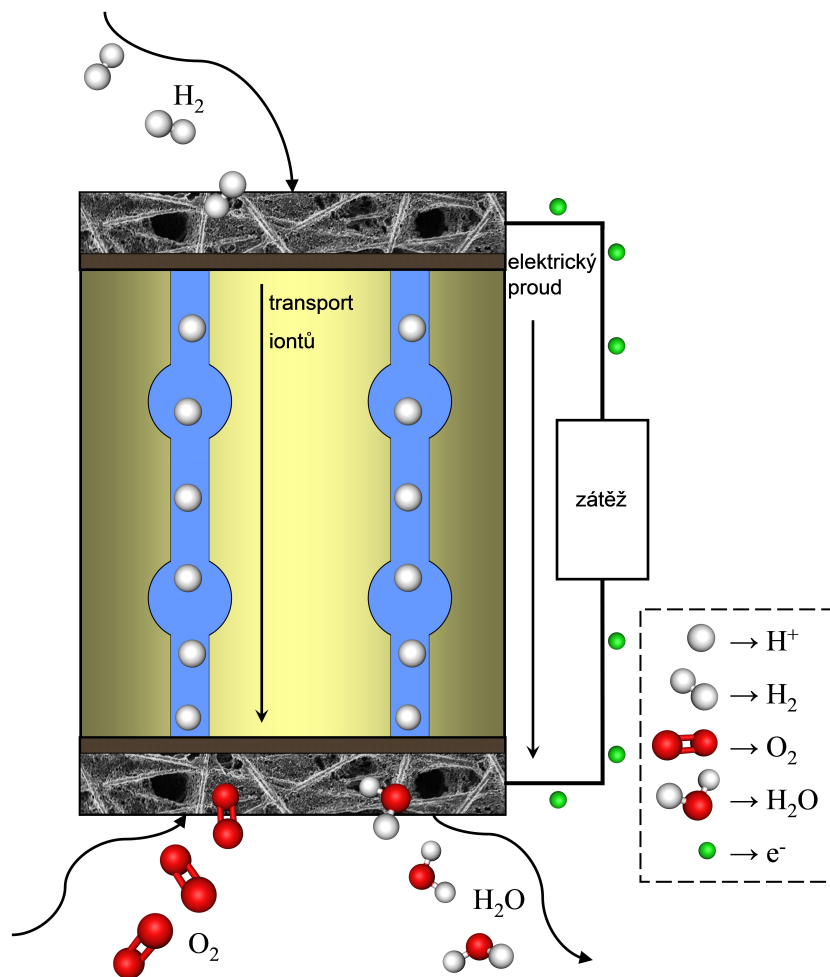
Vodík přiváděný na anodu je rozkládán na jednotlivé protony a elektrony (oxidace), což můžeme zapsat jako



Původně dvouatomová molekula se tak dělí na protony a elektrony. Protony putují skrz záporně nabitý pevný elektrolyt na katodu, kde reagují s kyslíkem. Pro elektrony je elektrolyt neprůchodný (elektricky nevodivý), a tak jsou odvedeny do vnějšího obvodu, kde mohou konat práci. Vnější obvod je uzavřen na katodě, kde elektrony tvoří elektricky neutrální molekuly vody. Vidíme, že na membránu jsou kladeny zvláštní nároky – musí být pro elektrony nevodivá a přitom musí umožnit průchod kladně nabitých iontů. Na katodě dochází k redukci, což lze zapsat jako



K průběhu elektrochemických reakcí podle naznačených rovnic není potřeba pohyblivých částí zařízení. Na rozdíl od spalovacího motoru tak nedochází k mechanickému opotřebení jednotlivých komponent. Prostředí článku je však z chemického pohledu velmi agresivní, takže jednotlivé komponenty degradují chemicky. Reakce v palivovém článku produkují teplo, které může být dále využito pro předehřev plynů či v jiné aplikaci. Efektivita reakcí je na teplotě závislá, takže při zvýšení teploty dochází k vyšší využitelnosti paliva [65]. Polymerní membrána ovšem může za zvýšených teplot rychleji degradovat, což lze řešit systémem chlazení. Produkovaná voda není zcela čistá, objevují se v ní fluoridy z membrány, peroxid vodíku či velmi zředěné kyseliny (sírová, popř. dusičná při kontaminantech v palivu). Tyto látky se ovšem vyskytují jen ve stopovém množství a mohou být využity pro analýzu degradačních procesů uvnitř palivového článku.



Obrázek 37: Ilustrativní schéma vodíkového palivového článku s polymerní membránou.

12.1 Další typy palivových článků

Během vývoje palivových článků bylo zkonstruováno velké množství variant, které se liší použitým elektrolytem, hlavními chemickými reakcemi a pracovní teplotou. Můžeme rozlišit palivové články s elektrolytem tvořeným polymerní membránou, které jako palivo využívají vodík (PEMFC) či metanol (*direct methanol fuel cell* – DMFC [157]). Jako elektrolyt však může být použit roztavený alkalický uhličitán (*molten carbonate fuel cell* – MCFC [158]) nebo kyselina fosforečná (*phosphoric acid fuel cell* – PAFC [159]). Jedním z prvních palivových článků bylo zařízení využívající hydroxylové anionty pro transport náboje skrz elektrolyt (*alkaline fuel cell* – AFC [160], [161]). Perspektivní jsou pak i zařízení s vysokou pracovní teplotou využívající jako elektrolyt pevný oxid (*solid oxide fuel cell* – SOFC [162]). V této publikaci se zaměříme na vodíkové palivové články s polymerní membránou, které dále rozlišíme na vysokoteplotní (HT-PEMFC) a nízkoteplotní (LT-PEMFC) variantu. Principiálně jsou obě varianty stejné, liší se použitým elektrolytem. Pracovní teploty

všech zmíněných typů palivových článků jsou uvedeny v následující tabulce (Tab. 6).

Typ palivového článku	Pracovní teplota / °C	Řádový výkon
AFC	50–200	1 kW–10 kW
PEMFC	30–100	1 W–100 kW
DMFC	20–90	1 W–100 W
PAFC	220	10 kW–1 MW
MCFC	650	100 kW–10 MW
SOFC	500–1000	1 kW–10 MW

Tabulka 6: Pracovní teplota některých typů palivových článků [3].

Produkovaný výkon úzce souvisí s plochou membrány pokrytou katalytickým materiálem. Jediná membrána uzavřená mezi elektrodami nedosahuje vysokých výkonů, i když nejsme teoreticky omezeni rozměry daného zařízení. V praxi se totiž palivové články konstruují jako kompaktní jednotky, které obsahují mnoho membrán s elektrodami (MEA) zapojenými do série. Během vývoje se tedy zkonstruuje jediný článek, který se otestuje a odstraní se problémy s jeho provozem. Následuje zapojení mnoha těchto elementárních článků do takzvaného *stacku* (svazku). Tím se obvykle vytvoří další problémy, které je třeba odstranit. Po úspěšném uvedení svazku do provozu pak můžeme mluvit o dokončení vývoje dané jednotky. Zatímco jednotlivé elementy svazku dosahují malého výkonu, celkový výkon jednotky může dosáhnout řádu MW (Tab. 6).

12.2 Teoretický rámec pro popis palivového článku

Procesy v palivovém článku popíšeme pomocí Gibbsovy volné energie. Jedná se o obecný popis, který zanedbává některé důležité dílčí jevy. Pro základní představu je ovšem tento přístup dostatečný. Termodynamický popis je založen na předpokladu, že na vstupu palivového článku je Gibbsova volná energie nulová. Procesy uvnitř palivového článku Gibbsovu volnou energii snižují a chemické reakce tak probíhají spontánně. Proto budeme vyšetřovat změnu Gibbsovy volné energie, ΔG_f , pro kterou platí

$$\Delta G_f = G_f(\text{produkty}) - G_f(\text{reaktanty}), \quad (12.4)$$

což koresponduje se vztahy 1.54 a 1.68. Změnu Gibbsovy volné energie je vhodné přepočítat na látkové množství konkrétních reaktantů. Pak získáme hodnotu ΔG_f na jeden mol daného reaktantu a tuto specifickou změnu Gibbsovy volné energie označíme jako Δg_f .

Nyní vyšetříme rovnici



ve které je zřejmé, že reakce dvouatomové molekuly vodíku při produkci jedné molekuly vody je doprovázena uvolněním dvou elektronů. Uvažujme jediný mol vodíku, takže bude platit

$$2N_A e = -2F, \quad (12.6)$$

kde N_A je Avogadrovo číslo a $F = 96485\text{C mol}^{-1}$ je Faradayova konstanta (náboj jednoho molu elektronů o elementárním náboji e). Rovnici pak můžeme interpretovat jako maximální možný elektrický náboj, který se uvolní z jednoho molu vodíku na anodě a který může konat práci ve vnějším obvodu. Zavedením elektromotorického napětí palivového článku, U_e , můžeme zapsat pro práci konanou uvolněnými elektrony vztah

$$W_e = -2FU_e. \quad (12.7)$$

A právě práce W_e je změna Gibbsovy volné energie, což vede k rovnici [163], [164]

$$\Delta g_f^0 = -2FU_e^0, \quad (12.8)$$

kde horní index (0) označuje hodnotu molární Gibbsovy volné energie za běžných podmínek (tlaku a teplotě). Jde o stejné podmínky, jaké jsou využity v definici chemického potenciálu 1.66. Pokud vyšetřujeme samovolné děje, pak jejich Gibbsova volná energie klesá. Přeskusíme-li rovnici 12.8 do tvaru pro elektromotorické napětí

$$U_e^0 = -\frac{\Delta g_f^0}{2F}, \quad (12.9)$$

získáváme na pravé straně záporný zlomek, který se kladným stane až po dosazení. Elektromotorické napětí bude odlišné, zaměníme-li vstupní reaktant za inertní složku a libovolný podíl vodíku respektive kyslíku. Reaktant pak obsahuje například pouze přibližně 20% žádaného plynu, jak je tomu ostatně v případě vzdušného kyslíku. Tento problém lze řešit pomocí parciálního tlaku a elektromotorické napětí na parciálním tlaku musí záviset. Aktuální množství žádané složky (i -té složky) definujeme pomocí aktivity

$$a_i = \frac{p_i}{p_0}, \quad (12.10)$$

která je dána podílem celkového tlaku p_0 a parciálního tlaku p_i dané složky, což koresponduje s rovnicí 1.65. Díky těmto poznatkům se můžeme vrátit k rovnici 12.5, kterou přepíšeme do tvaru



kde α , β a γ označují stechiometrické koeficienty, které obecně popíšeme jako ν_i , podobně jako v případě obecného vztahu 1.46. Při pohledu na rovnici 12.5 je zřejmé, že hodnota koeficientů bude

$$\alpha = 1, \quad \beta = \frac{1}{2}, \quad \gamma = 1. \quad (12.12)$$

Ke stanovení poklesu Gibbsovy volné energie 12.4 využijeme chemického potenciálu 1.66 vztaženého k jednomu molu reaktantu (vodíku, tedy $\alpha = 1$). Odpovídající chemický potenciál bude mít fyzikální rozměr μ_α [J mol⁻¹]. Změna chemického potenciálu 12.4 je dána

$$\begin{aligned} \Delta g_f &= \gamma(\bar{\mu}_{H_2O} + RT \ln x_{H_2O}) - \alpha(\bar{\mu}_{H_2} + RT \ln x_{H_2}) - \\ &- \beta(\bar{\mu}_{O_2} + RT \ln x_{HO_2}) = \Delta g_f^0 + RT \ln \frac{x_{H_2O}^\gamma}{x_{H_2}^\alpha x_{O_2}^\beta}. \end{aligned} \quad (12.13)$$

S ohledem na teoretické elektromotorické napětí, tlak pracovních plynů a jejich aktivitu ($x_\alpha \sim a_\alpha$) můžeme vztah pro skutečné elektromotorické napětí přepsat do tvaru

$$U_e = \frac{-\Delta g_f^0}{2F} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{H_2O}^\gamma}{a_{H_2}^\alpha a_{O_2}^\beta}, \quad (12.14)$$

kde je standardně označena univerzální plynová konstanta, $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, a teplota T [1], [3]. Protože koeficienty α , β a γ již známe, po dosazení získáváme finální tvar, a sice

$$U_e = \frac{-\Delta g_f^0}{2F} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{H_2O}}{a_{H_2} \sqrt{a_{O_2}}}. \quad (12.15)$$

Tím jsme odvodili tvar Nernstovy rovnice, přičemž obecný zápis 12.13 vyjadřuje vliv faktorů ovlivňujících teoretické napětí, které je vždy vyšší, než je skutečná hodnota.

U všech přeměn energie lze vypočítat účinnost přeměny. U jednoduchých konverzí energie není výpočet nijak složitý, v případě palivového článku ovšem vstupují do výpočtu mnohé, obtížně kvantifikovatelné vlivy [165]. Je také potřeba určit, jaké procesy do výpočtu zahrneme. Rozumně lze vypočítat účinnost elektrochemických reakcí, ale ty jsou závislé na množství paliva, které ke katalytickým vrstvám projde skrz vrstvy difúzní. Distribuci paliva ovlivňují bipolární desky, kde se při vysokých výkonech může objevit voda blokující některé z kanálků. Palivo samotné může být před vstupem do palivového článku ohříváno a filtrováno od nečistot. Mají se tyto procesy do celkové účinnosti započítat? A pokud ano, jak kvantifikujeme například vliv teploty okolo palivového článku, která se může v průběhu činnosti měnit? Zjevně se tedy nejedná o triviální situaci. V základním přiblížení se musíme omezit na některá zjednodušení. Komplexnější modely se pak pochopitelně snaží o daleko přesnější popis situace.

Pokud by došlo k dokonalé přeměně chemické energie paliva na elektrickou energii, pak by byla všechna molární Gibbsova volná energie v rovnici 12.8 konvertována na elektrickou

energii. Protože je však do palivového článku neustále dodáváno palivo, je vhodné využít entalpie – tedy tepelnou energii, kterou můžeme z paliva získat. V tomto přiblížení (vztáženém na 1 mol) pak účinnost definujeme jako podíl získané elektrické energie a změny molární entalpie

$$\eta = \frac{\Delta g_f^0}{\Delta h_f^0}. \quad (12.16)$$

Toto přiblížení trpí nedostatky, přičemž i v případě realizace jediné reakce podle rovnice 12.5 můžeme dojít ke dvěma výsledkům. Příčinou je produkce vody ve formě vodní páry (LHV – *lower heating value*) či kapaliny (HHV – *higher heating value*). Změna molární entalpie musí reflektovat molární skupenské teplo, které látce dodáváme či odebíráme v souvislosti se změnou skupenství. Konkrétní hodnoty změny molární entalpie pak jsou

$$\Delta h_f^0(\text{LHV}) = -241,73 \text{ kJ mol}^{-1}, \quad (12.17)$$

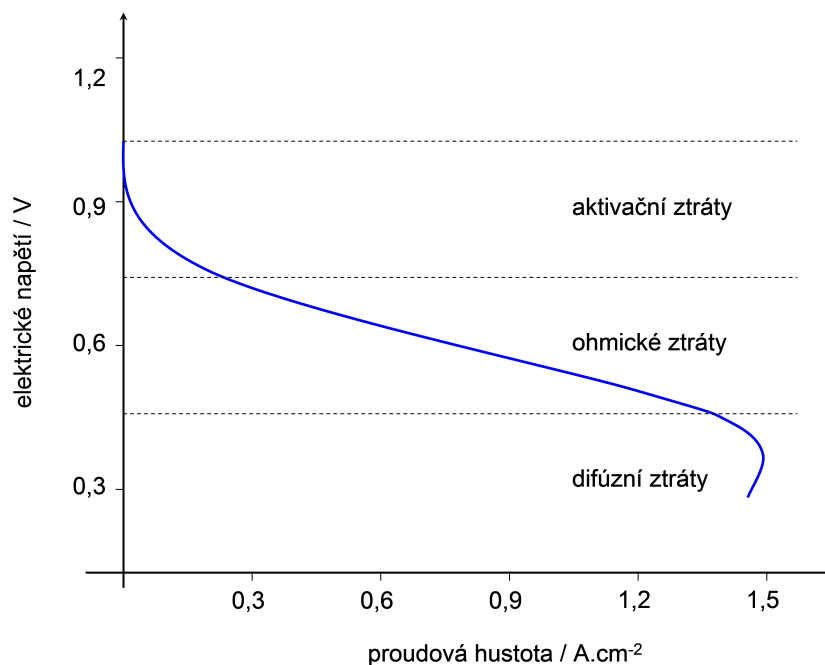
$$\Delta h_f^0(\text{HHV}) = -285,84 \text{ kJ mol}^{-1}. \quad (12.18)$$

Získáváme tedy teoretickou účinnost palivového článku ($\eta \sim 80\%$), které ovšem v reálných podmínkách nikdy nedosáhneme. Pokud bychom výpočet provedli pro reálný palivový článek získáme hodnotu nižší ($\eta \sim 50\%$), přičemž se stále pohybujeme nad účinností spalovacího motoru [166]. Opět je třeba upozornit, že získané hodnoty jsou pouze orientační a popisovaná situace je idealizovaná.

Reálné palivové články jsou diagnostikovány pomocí *polarizační křivky*, což je termín používaný pro voltampérovou charakteristiku daného zařízení. V literatuře je polarizační křivka udávána jako závislost elektromotorického napětí a proudové hustoty vztažené na jednotku plochy membrány. Typická polarizační křivka je znázorněna na Obr. 38.

Tvar polarizační křivky definuje výkonnost dané membrány, katalytických vrstev a difúzních vrstev. Pokud používáme stále stejné bipolární desky, můžeme mezi sebou porovnávat jednotlivé komponenty. Toho se využívá při vývoji nových materiálů. Polarizační křivku můžeme rozdělit do tří hlavních oblastí. Zvýšíme-li produkovaný elektrický proud, dojde k poklesu elektromotorického napětí. Pokles ovšem není lineární. Při malých výkonech je pokles strmý – jedná se o pokles způsobený aktivačními ztrátami. Aktivační ztráty souvisí s nízkou kinetikou elektrochemických reakcí na povrchu katalytických vrstev a disociací molekulárního vodíku na vodík atomární. Tyto ztráty se primárně uplatňují při generování nízkých výkonů, následně je z polarizační křivky zřejmé, že se pokles napětí stává lineárním. Právě lineární oblast je charakterizována ohmickými ztrátami, které úzce souvisí s odporem elektrolytu vůči průchodu iontů [1]. Dále jsou ohmické ztráty způsobeny elektrickým odporem dalších komponent (bipolární desky, difúzní vrstvy a podobně) a přechodovými odpory mezi těmito komponentami.

Zvýšíme-li generovaný elektrický proud ještě více, ohmické ztráty přestanou dominovat. Polarizační křivka začne strmě klesat a tento pokles je způsoben obtížným transportem hmoty jednotlivými vrstvami. Palivo nestačí dostatečně rychle difundovat ke katalytickým vrstvám, kde je tak nedostatek reaktantů.



Obrázek 38: Typická polarizační křivka palivového článku.

Při nízkých výkonech je na povrchu katalytických vrstev nízká koncentrace reaktantů, což vede k aktivačním ztrátám. Při vysokých výkonech koncentrace reaktantů opět klesá, protože je palivo rychle spotřebováno. Při vyšetřování poklesu koncentrace lze nalézt maximální produkovaný proud, který odpovídá nulové koncentraci na povrchu katalytické vrstvy. Tento závěr tedy vede k interpretaci, že palivo je spotřebováno ještě před dosáhnutím katodické katalytické vrstvy [1].

12.3 Základní komponenty palivového článku

Pro činnost palivového článku je nutné vytvořit homogenní plošnou distribuci paliva. Tento požadavek souvisí s membránou, která je vyráběna ve formě tenkého filmu. Na povrchu membrány je pak katalytický materiál, kde probíhají zásadní elektrochemické reakce. Palivo je však od zdroje obvykle distribuováno hadicemi či trubicemi. Přisun reaktantů tak musíme před vlastními reakcemi upravit, aby došlo k rozprostření paliva do maximálně využitelné plochy dané membránou. Standardní membránou v oblasti palivových článků je membrána Nafion, což je kopolymer PTFE a perfluorovaného 4-metyl-3,6-dioxa-7-oktenfluorosulfonylu, přičemž fluorosulfonylová skupina je chemicky modifikována do formy sulfonylové kyseliny. Do struktury membrán se často zařazuje antioxidant, jako je cer nebo mangan.

Prvním stupněm úpravy distribuce paliva jsou bipolární desky. Obvykle jsou konstruovány z kovových materiálů nebo z uhlíkových kompozitů (směs polypropylénu a uhlíkového

prachu). Do desky se následně vyřezává vzor kanálků, které rozvádějí palivo po ploše další vrstvy. Smyslem je zadržet palivo v blízkosti difúzní vrstvy (GDL) po co nejdelší dobu, a tak umožnit efektivní difúzi do aktivní oblasti katalytických vrstev.

Palivu se tak do cesty staví komplikovaný vzor kanálků, kterým musí projít. Způsob, jakým zadržet palivo po dlouhou dobu v žádoucí oblasti, je klasickou úlohou mechaniky kontinua. Za tímto účelem bylo vytvořeno velké množství vzorů, které se často radikálně liší [167]. Některé vzory se snaží pomocí pravoúhlých smyček vyplnit co nejhustěji celou plochu, na kterou přiléhá membrána. Jiné vzory se inspirovaly v přírodě a výsledný kanálek připomíná žilkování listu [168]. Při návrhu kanálků bipolární desky je třeba uvažovat pokles tlaku, který se projeví u komplikovaných vzorů. Plyn je tak v kanálcích zadržen velice efektivně, ale na výstupu ze vzoru je jeho tlak nízký. V důsledku toho neprochází dostatek paliva difúzní vrstvou, což snižuje výkon poskytovaný těmito oblastmi. Vytváří se tak nerovnováha, kdy oblasti na vstupu jsou enormně zatěžovány a jiné oblasti se do konverze energie zapojují jen minimálně. V určitých místech dochází k urychlení degradačních procesů, což se negativně podepisuje na životnosti palivového článku.

Bipolární desky (BP) tvoří klíčovou součást palivového článku [169]. Konstrukce bipolárních desek (Obr. 39) výrazně ovlivňuje výslednou cenu palivového článku (až 60% celkové ceny). Proto je výzkum BP zaměřen na levné materiály s vysokou chemickou stabilitou. Do materiálu je také potřeba vyřezat žádoucí vzor kanálků, což limituje využití příliš komplikovaných vzorů, které by neúměrně zvýšily cenu palivového článku.

Voda produkovaná elektrochemickými reakcemi je vypuzována hydrofóbními vrstvami, jako je GDL. Voda se hromadí v kanálcích BP, a tak dochází k odříznutí některých částí membrány od přísunu paliva (*flooding*). Palivo je tedy vedeno skrz vzor kanálků BP pod tlakem, takže je produkovaná voda vypuzena mimo palivový článek. Každý palivový článek má ovšem nějakou horní mez, protože přílišný tlak reaktantů může způsobit mechanické poškození membrány – fatální selhání palivového článku. Dále je také třeba respektovat fakt, že suchá polymerní membrána dosahuje jen mizivých hodnot iontové vodivosti. Pro správnou funkci palivového článku je tak potřeba zachovat vlhké prostředí uvnitř membrány a pro tento problém se vžil termín „vodní hospodářství“ (*water management*).

Na BP těsně přiléhá GDL, která zajišťuje ještě více homogenní plošnou distribuci reaktantů. Tato vrstva je složena z uhlíkových vláken a uhlíkového prachu s určitým podílem teflonu, který právě vytváří hydrofóbní charakter vrstvy. Na straně přiléhající ke katalytickým vrstvám je GDL tvořena drobnými zrnky uhlíkového prachu, mezi kterými jsou jen malé mezery mikroskopického rozměru. Palivo tak v ideálním případě přichází na všechna místa katalytické vrstvy ve stejném množství a žádná oblast není preferována či zanedbána. Polymerní membrána navíc nedosahuje příliš dobrých mechanických vlastností, takže GDL tvoří i mechanickou oporu membráně a katalytickým vrstvám.

Efektivita elektrochemických reakcí silně závisí na kvalitě katalytické vrstvy. Skvělým katalytickým materiálem jsou částice platiny vázané na uhlíkový substrát. Výhody platiny, jako je chemická stabilita, si uvědomili konstruktéři palivových článků již v 60. letech minulého století. NASA pro účely kosmického programu využila palivový článek, který obsahoval velké množství platiny (desítky miligramů na centimetr čtvereční). V současnosti se využívá daleko menší množství platiny, které dosahuje hodnot $0,5 \text{ mg cm}^{-2}$ [170]. I toto

radikální snížení množství použité platiny není dostatečné, protože tento ušlechtilý kov patří mezi strategické suroviny. Snížení množství platiny o jeden řád by ovšem zcela změnilo situaci a vytvořilo pro palivové články velkou konkurenční výhodu. Rozšíření palivových článků by tak nabralo zásadní dynamiku.

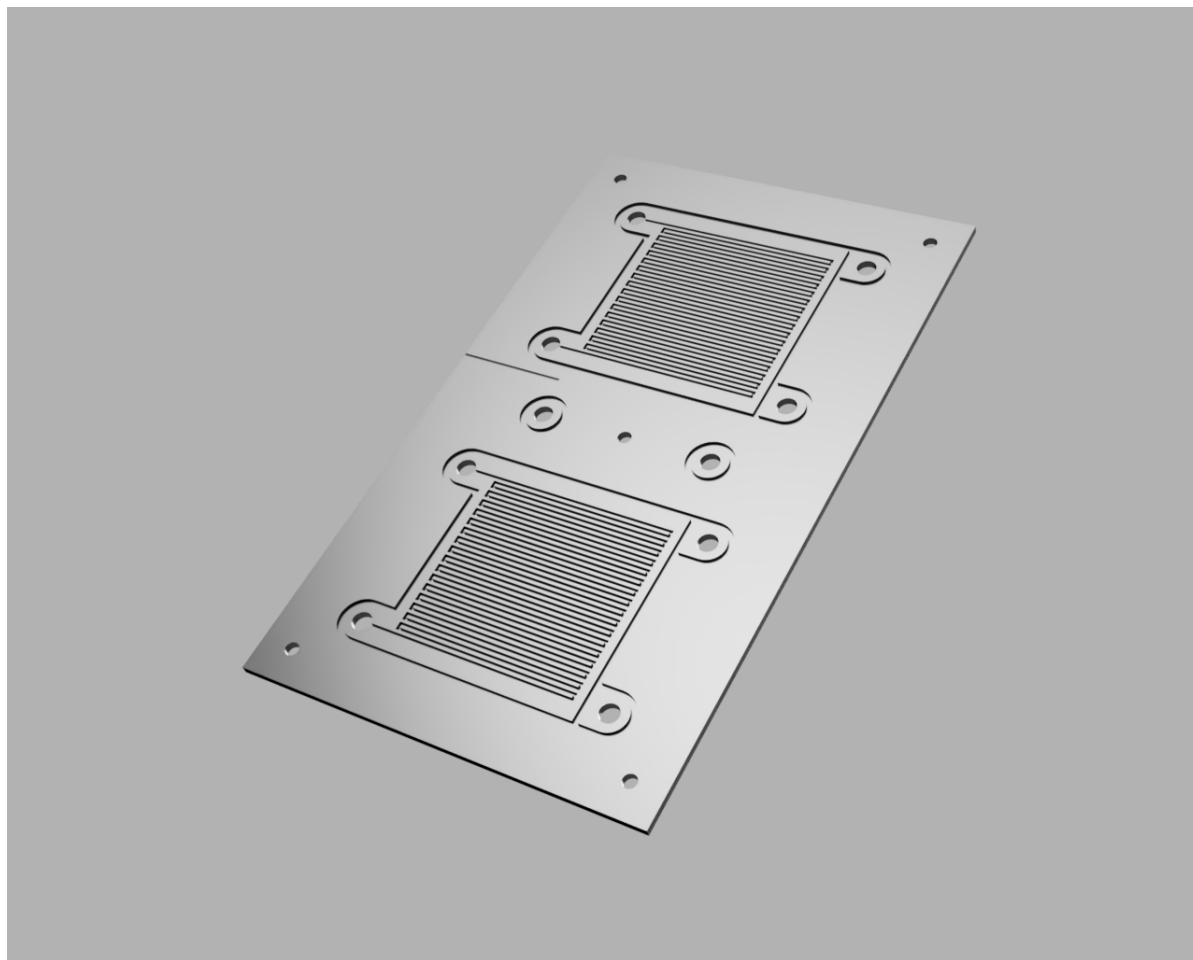
Na konci životnosti palivového článku lze platinu z katalytických vrstev zpětně získat. Pomocí standardních chemických metod můžeme opětovně využít až 95% použité platiny. Přesto je výzkum v oblasti katalytických vrstev zaměřen na tvorbu nových materiálů, které by umožnily srovnatelnou kinetiku chemických reakcí a jejichž cena by byla nižší. Množství platiny je možné snížit tvorbou slitiny platiny s jiným kovem [170], [171]. Problematická je ovšem chemická stabilita vzniklého kovu, kdy dochází k uvolňování méně ušlechtilé složky slitiny. Přesto jsou zkoumány mnohé materiály na bázi platiny a dalšího kovu, jako je železo, mangan, chrom, kobalt, nikl, molybden a titan [170], [172]. Stabilita těchto materiálů ovšem stále zůstává problémem [173].

Životnost a výkonnost palivového článku úzce souvisí s čistotou vstupních reaktantů. Pokud je na katodu přiváděn stlačený okolní vzduch, závisí čistota paliva na prostředí, ve kterém je palivový článek provozován. Palivový článek jako alternativa spalovacího motoru v automobilovém průmyslu je tak vystaven velkému množství kontaminantů, které vznikají činností spalovacích motorů v jeho blízkosti. Vzduch v okolí rušných křižovatek či v případě dopravní zácpy obsahuje nezanedbatelné množství oxidů dusíku, oxidu uhelnatého a uhličitého. Molekuly těchto oxidů se váží na částice platiny a blokují tak přístup paliva. Tento problém je principiální a lze jej odstranit pouze vyčištěním paliva nebo volbou jiného katalytického materiálu. Pro tyto účely se tedy využívá slitiny platiny s rhodiem nebo palladiem. Využitím zmíněných slitin získá palivový článek vyšší toleranci k nečistotám v palivu. Na druhou stranu, tyto slitiny mohou rychleji degradovat, takže dochází ke snížení životnosti palivového článku.

12.4 Využití palivových článků

V současné době se palivové články etablovaly v oblasti záložních zdrojů elektrické energie. Jsou využívány v provozech, které nutně potřebují konstantní dodávku elektrické energie i v případě, že dojde k neočekávané události typu *blackout* (rozsáhlé přetížení sítě trvající i několik dní). Palivové články tak najdeme v nemocnicích či v telekomunikačních aplikacích. Tyto stacionární aplikace jsou vysoce účinné a projevuje se zde několik výhod oproti spalovacím motorům [174]. Protože palivový článek neobsahuje pohyblivé části, je výrazně tišší než spalovací motory [166]. Navíc během provozu palivový článek neprodukuje žádné emise kromě vody se stopovým množstvím fluoridů. Palivové články jsou známy svou spolehlivostí, která je ovšem kompenzována nižší životností. Emise palivového článku nejsou rovněž produkovány během provozu, ale výroba jednotlivých komponent je značně emisně náročná. Jen výroba membrány typu Nafion je vysoce nebezpečná a během procesu vznikají látky jedovatější než fosgen.

Daleko náročnější je prosazení palivových článků v oblasti automobilového průmyslu. V tomto typu aplikací je totiž nutné uvažovat i design palivového článku. Ve výsledku



Obrázek 39: Příklad bipolární desky se základním vzorem kanálků.

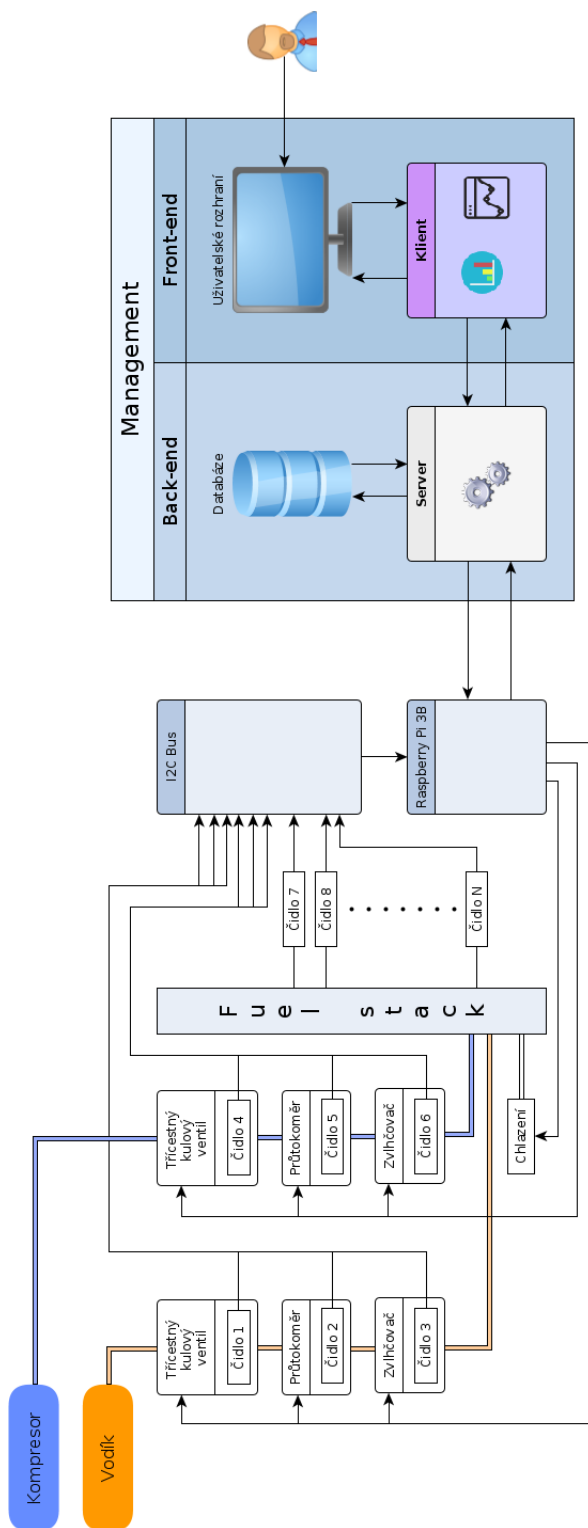
klademe výrazné nároky na hmotnost zařízení, což se projevuje v materiálovém výzkumu bipolárních desek. Pro automobilový průmysl je navíc nezbytné vytvořit palivový článek, který bude generovat elektrický proud v širokém rozsahu. Výkon palivového článku musí být velmi variabilní, aby dokázal při rozumných nákladech konkurovat spalovacímu motoru. Nízkoteplotní vodíkové palivové články a metanolové články s polymerní membránou tomuto zadání odpovídají. Jako perspektivní se pak jeví spojení baterie a palivového článku, přičemž baterie vykrývá výkonové špičky. Problémem je nedostupnost vodíkových stanic, kde by uživatel dotankoval vodík do nádrže. Je však možné, že v budoucnu bude využita stávající síť pro zemní plyn.

Často je diskutována možnost výbuchu nádrže s vodíkem. Bezpečnost provozu palivového článku v automobilech je s uskladněním vodíku úzce spojena. Pro potřeby automobilového průmyslu jsou konstruovány speciální nádrže na vodík s deformačními zónami, které v případě havárie umožní únik vodíku bezpečným směrem. Vodík nemá tendenci se v nádrži zdržovat, spíše okamžitě odchází do atmosféry. Situaci může komplikovat oheň

v blízkosti úniku, který způsobí vzplanutí unikajícího plynu. I v případě takové havárie vodík vyhoří během velice krátké doby a v definovaném směru. Výsledkem je nebezpečnost vodíku jen po krátkou dobu, což je rozdílné od standardních paliv, jako je benzin. Kapalná paliva mají při porušení nádrže tendenci setrávat pod automobilem a působit jako iniciátor požáru celého stroje. Výše zmíněný výklad ovšem nemá za cíl přesvědčit o naprosté bezpečnosti vodíku. Spíš jde o popis problémů, které jsou odlišné od kapalných paliv.

Velmi zajímavou aplikací jsou soběstačné budovy. Tyto objekty jsou osazeny fotovoltaickými panely, které generují elektrický proud v případě vhodného počasí [175], [176]. Panely jsou využity pro uspokojení aktuální poptávky po elektrické energii v budově. Přebytky jsou směřovány do elektrolyzérů, který produkuje pracovní plyny (vodík, kyslík) nutné k provozu palivového článku, nebo jsou krátkodobě uloženy v baterii. V noci či za nevhodného počasí pak poptávku uspokojuje právě palivový článek a baterie. V našich podmínkách je možné produkovat relativně velké množství vodíku díky slunečnímu záření. Během letního dne bez oblačnosti je možné vyrobit vodík na tři týdny provozu soběstačné budovy velikosti rodinného domu. S tím však vyvstává další problém, a tím je uskladnění vodíku, které je poměrně náročné. Pro celoroční provoz palivového článku (v soběstačné budově) by bylo nutné zkonstruovat nádrž o velikosti přibližně 10 krychlových metrů a vodík zde uskladnit pod tlakem 300 bar. Tak rozsáhlé zařízení je značně nebezpečné. Proto je třeba uskladnit produkovaný vodík průběžně. Výhodou palivového článku je produkované teplo, které lze upotřebit pro vytápění soběstačné budovy. Pracovní teplota okolo 90°C je pro tyto účely ideální. Problémem je také systémové řízení, které celý systém ovládá a umožňuje uživateli měnit výkonové parametry palivového článku. V současnosti je v této oblasti jen několik subjektů, které takové řízení vyvíjejí. O komplexnosti daného systému si čtenář může udělat představu prohlédnutím Obr. 40.

Další využití palivového článku můžeme najít v úložištích energie. Do rozvodné sítě se v současné době zařazují fluktuující zdroje, které poskytují elektrický výkon v době, kdy to není výhodné například kvůli snížené poptávce po elektrické energii. Konverzí elektrické energie do vodíku získáváme možnost odložit spotřebu do vhodnějšího období. Kombinací s dalšími zařízeními, jako jsou vanadové baterie, lze konstruovat jednotky prakticky libovolného poskytovaného výkonu s velmi rychlou odezvou a bezemisním provozem. Při konstrukci těchto typů energetických úložišť je však nutné vhodně rozdělit (optimalizovat), kolik elektrické energie z fotovoltaických panelů je třeba uložit do baterie pro krátkodobou spotřebu (účinnost přibližně 80%) a kolik přes elektrolyzér do vodíku (účinnost okolo 25%). Opět je třeba zdůraznit, že bezemisní je pouze provoz zařízení. Výroba komponent je z ekologického hlediska problematická.



Obrázek 40: Schéma systémového řízení.

13. Termodynamický popis palivového článku

Přeměnu chemické energie na energii elektrickou v palivovém článku popíšeme na základě principu minimální produkce entropie, jak je naznačeno v kapitole Princip minimální produkce entropie (kapitola 6.2). Postup je analogický popisu transformace tepelné energie na energii mechanickou, tedy využijeme popisu expanzivní práce z kapitoly o konceptu endoreverzibility (kapitola 6.2.1). Přijetí principu minimální produkce entropie indukuje vedle podmínky extrému 6.29 i podmínku minima 6.30. Teoretické základy tohoto přístupu byly položeny v 70. letech (jako odpověď na ropnou krizi [177], [178]) na základě předpokladu endoreverzibility, který však není dobře fyzikálně interpretovatelný¹. V současné době je tento obor termodynamiky běžně využíván a v některých oblastech poskytuje lepší předpovědi, než standardní nástroje termodynamiky [70], [179]. Koncept je možné využít pro popis tepelných i elektrochemických jednotek [180], [181]. Základní myšlenkou endoreverzibilní termodynamiky je rozdělení systému na reverzibilní elementy propojené vzájemnými vazbami. Tyto elementy vzájemně interagují nevratnými procesy [71]. Počet vazeb a jejich charakter pak určují vývoj systému. Motivací pro rozvoj této disciplíny byl rozpor mezi teoretickou účinností podle Carnota [182] a reálnou účinností, která v případě tepelných strojů dosahuje hodnoty výrazně nižší (v některých případech až o 50% [183]). Endoreverzibilní termodynamiky lze užít pro popis chemických reakcí [180], [184], a tak lze tvořit i modely chemických reaktorů, jako je palivový článek [185], [186]. Objevují se ovšem názory [187], že se endoreverzibilní termodynamika dopouští přílišných zjednodušení komplexních jevů².

Pro popis palivového článku využijeme 1. zákon termodynamiky ve tvaru 1.126, kde je stavovou proměnnou entalpie H [186]. Tato formulace je výhodná pro systémy, které generují neexpanzivní práci, například tlakovou, elektrickou či chemickou energii a podobně. Vyjdeme z rovnice bilance energie ve tvaru

¹Každý reálný systém, který není v termodynamické rovnováze, produkuje kladnou entropii. Předpoklad reverzibilních procesů uvnitř systému je proto nereálný. Jak je ukázáno na příkladu transformace tepelné energie na energii mechanickou v kapitole 6.2.1, je možné základní předpoklad endoreverzibilní termodynamiky 6.39 nahradit podmínkou nulového toku entropie ze systému, který se nachází ve stavu minima produkce entropie.

²Obecně oblíbenější je přístup, který využívá analýzu exergie [188] a anergie [189].

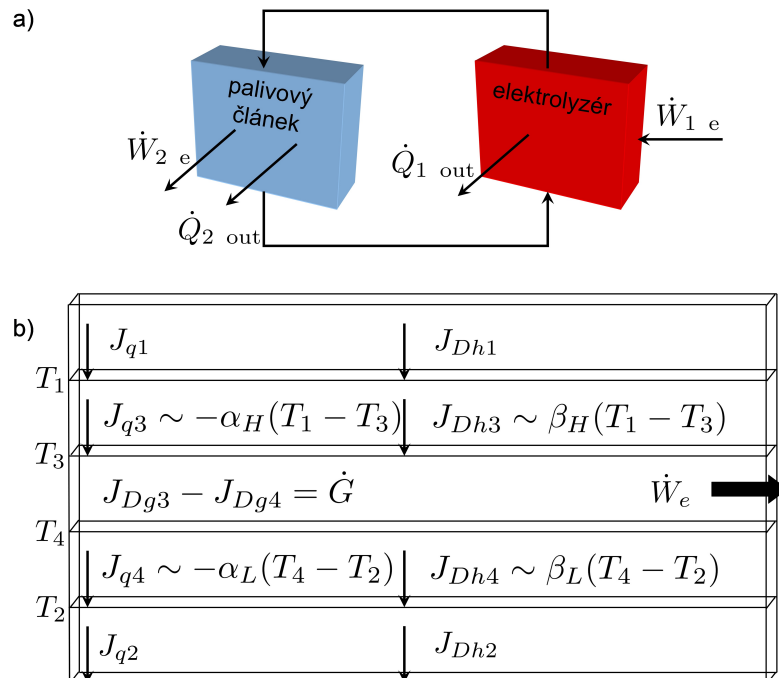
$$\begin{aligned}
 J_q + J_{Dh} &= \dot{H} - P_{nexp}(U) - P_{dis}(U) \\
 &= \dot{H} + \dot{W}_{nexp} - P_{dis}(U) \quad \text{pro} \quad \dot{H} = \int_{\mathcal{V}} \rho \dot{h} dv,
 \end{aligned}
 \tag{13.1}$$

kde $\dot{W}_{nexp} = -P_{nexp}(U) \sim -\mathcal{V}\dot{p}$ je neexpanzivní práce. Expanzivní práce je nyní skryta v entalpii $H = U + p\mathcal{V}$. Toky a produkce mají stejné hodnoty jako v případě bilance vnitřní energie 1.126. Pro tok tepla a difúzní tok entalpie komponenty α obecně platí

$$J_q = - \int_{\partial\mathcal{V}} \mathbf{j}_q \cdot d\mathbf{a}, \tag{13.2}$$

$$J_{Dh} = - \int_{\partial\mathcal{V}} \sum_{\alpha} \mathbf{j}_{D\alpha} h_{\alpha} \cdot d\mathbf{a}, \tag{13.3}$$

kde $\partial\mathcal{V}$ je plocha hranice systému (obecně i časově proměnná, jak je zřejmé ze vztahů 1.3 a 1.38) a h_{α} je specifická entalpie komponenty α . Tok čistě difúzní J_{Dh} musí být v případě pevného objemu V s povrchem ∂V nahrazen tokem J_h , který zahrnuje i konvektivní tok $\rho v h$, což popisuje vztah 1.8. V případě pevného objemu je materiálová derivace 1.5 nahrazena derivací parciální 1.6.



Obrázek 41: Schematické znázornění konverze energie na neexpanzivní práci (a). Jednotlivé toky jsou naznačeny v dolní části obrázku (b), horní část představuje přehled základních procesů.

Předpokládejme, že palivový článek má pevný objem V s povrchem $\partial V = A$. Tok tepla 13.2 a difúzní tok entalpie 13.3 do palivového článku pak budou dány vztahy

$$J_{q1} = - \int_{A_{in1}} \mathbf{j}_q \mathbf{da}, \quad J_{Dh1} = - \int_{A_{in1}} \sum_{\alpha} \mathbf{j}_{Dh\alpha} h_{\alpha} \mathbf{da} \quad (13.4)$$

a podobně toky z palivového článku

$$J_{q2} = \int_{A_{out2}} \mathbf{j}_q \mathbf{da}, \quad J_{Dh2} = \int_{A_{out2}} \sum_{\alpha} \mathbf{j}_{Dh\alpha} h_{\alpha} \mathbf{da}, \quad (13.5)$$

přičemž meze integrálu jsou zřejmé z Obr. 42. Vstupující tok energie je roven součtu

$$\dot{Q}_{in} = J_{q1} + J_{Dh1} \quad (13.6)$$

a analogicky vystupující tok energie bude

$$\dot{Q}_{out} = J_{q2} + J_{Dh2}. \quad (13.7)$$

Bilance celkové energie 13.1 (disipaci vnitřní energie $P_{dis}(U)$ zanedbáme) má konečný tvar

$$\dot{Q}_{in} - \dot{Q}_{out} = J_{q1} + J_{Dh1} - (J_{q2} + J_{Dh2}) = \dot{H} + \dot{W}_{nexp}, \quad (13.8)$$

kde symbol \dot{W}_{nexp} značí neexpanzivní výkon (někdy označovaný jako technický výkon). Tuto rovnici můžeme porovnat s rovnicí bilance energie klasické termodynamiky 1.127, do které zavedeme Gibbsovu volnou energii 1.54 ve tvaru $G = H - TS$. Pro časové změny platí $\dot{G} = \dot{H} - T\dot{S} - S\dot{T}$. Je třeba vzít v úvahu, že palivový článek je otevřený systém a dodávaná energie zahrnuje teplo i entalpii reaktantů, tedy platí $\dot{Q} = T\dot{S} \Rightarrow J_{q1} - J_{q2} + (J_{Dh1} - J_{Dh2}) = \Delta\dot{Q}_{tot}$. Celkové dodané teplo a entalpii do systému jsme označili $\Delta\dot{Q}_{tot}$. Uvnitř palivového článku je entalpie konstantní a chemické procesy probíhají téměř izotermicky, pak můžeme rovnici 13.8 porovnat s rovnicí energie používanou v elektrochemii pro izotermické procesy, $\Delta\dot{Q}_{tot} = \dot{H} - \dot{G}$ [1], [17]. Vzhledem k tomu, že se uvnitř palivového článku entalpie nemění, $\dot{H} = 0$, můžeme člen \dot{W}_{nexp} v bilanci energie 13.8 přímo ztotožnit s generovaným elektrickým výkonem, tedy

$$\dot{W}_{nexp} = \dot{W}_e = -\dot{G}. \quad (13.9)$$

Jak bylo zmíněno výše, palivový článek je otevřený systém, do kterého přichází plynule reaktanty (palivo) a odváděna je elektrická energie. Palivový článek pracuje v ustáleném stavu s minimální produkcí entropie. Mimo to lze konverzi energie v palivovém článku a elektrolyzéru považovat za uzavřený cyklus. Potom je stavová veličina – entalpie – funkcí, která má totální diferenciál, tedy po uzavřené křivce se nemění a platí tak

$$\oint \dot{H} dt = 0, \quad \text{pro stacionární procesy} \quad \dot{H} = 0. \quad (13.10)$$

Generovaný neexpanzivní výkon je za těchto předpokladů (tento stav se někdy nazývá *steady-state*) roven

$$\dot{Q}_{in} - \dot{Q}_{out} = \dot{W}_{nexp}. \quad (13.11)$$

Analogickým vztahem pro generaci expanzivního výkonu u tepelných strojů je vztah 6.35. Pro celkovou účinnost transformace této formy energie platí

$$\eta = \frac{\dot{W}_{nexp}}{\dot{Q}_{in}} \rightarrow \dot{Q}_{in} = \frac{\dot{W}_{nexp}}{\eta}. \quad (13.12)$$

Budeme opět hledat souvislost mezi účinností a celkovým generovaným výkonem. Energii vystupující ze systému také vyjádříme pomocí účinnosti jako

$$\dot{Q}_{out} = \frac{1 - \eta}{\eta} \dot{W}_{nexp}. \quad (13.13)$$

Uvažujeme-li palivový článek, vstupní energie je převážně obsažena v entalpii přiváděných reaktantů

$$\dot{Q}_{in} = \dot{H}_{in} \quad (13.14)$$

a vstupní tepelný tok je přibližně nulový, tedy $J_{q1} = 0$. Jak je patrné ze vztahu 13.9, souvisí celková účinnost 13.12 se změnou Gibbsovy volné energie, takže ji přepíšeme do tvaru

$$\eta = \frac{\dot{W}_{nexp}}{\dot{H}_{in}} = \left(\frac{\dot{G}_{in}}{\dot{H}_{in}} \right) \left(\frac{\dot{W}_e}{\dot{G}_{in}} \right), \quad (13.15)$$

kde jsme s ohledem na 13.9 použili přímo definici elektrického výkonu.

Na hranicích jednotlivých komponent palivového článku se tepelné a difúzní toky nemění

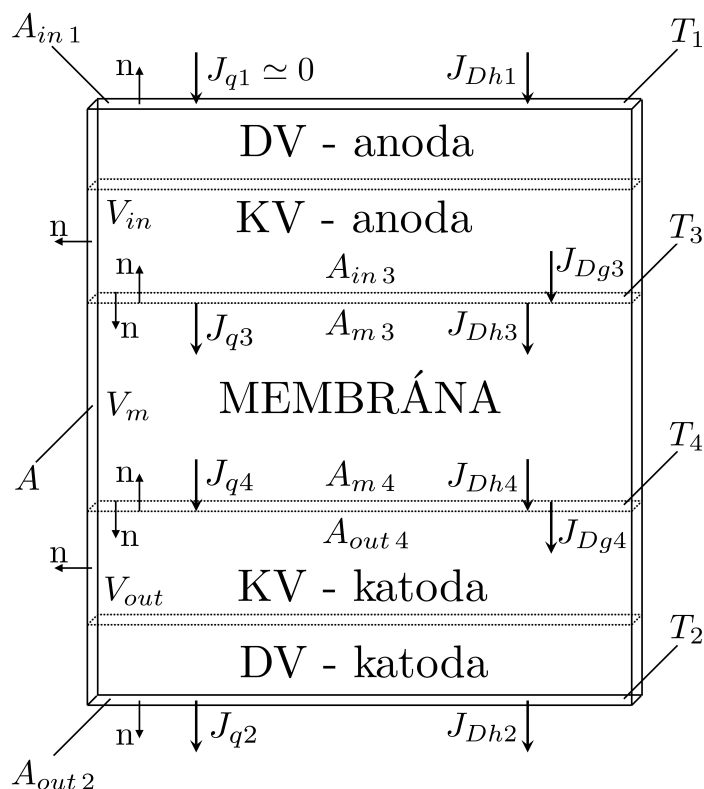
$$J_{q1} = J_{q3}, \quad J_{q4} = J_{q2}, \quad (13.16)$$

$$J_{Dh1} = J_{Dh3}, \quad J_{Dh4} = J_{Dh2}, \quad (13.17)$$

ale tok Gibbsovy volné energie se na hranicích A_{m3} , A_{m4} liší o velikost spotřebovanou na transformaci elektrické energie, tedy platí

$$J_{Dg3} - J_{Dg4} = -\dot{G}_{in}. \quad (13.18)$$

Konkrétní situaci v palivovém článku znázorňuje Obr. 42. Protože nás zajímá jen Gibbsova energie spotřebovaná při reakci v palivovém článku, vztah 12.4, můžeme uvažovat $J_{Dg3} = 0$ a referenční chemický potenciál reaktantů normujeme k nule. Podmínka $J_{Dg4} = \dot{G}_{in} < 0$ vyjadřuje, že Gibbsova energie spontánní chemické reakce klesla. Tímto postupem dosáhneme toho, že pokles Gibbsovy volné energie bude generovat elektrickou energii.



Obrázek 42: Znázornění toků v palivovém článku. Difúzní (DV) a katalytické vrstvy (KV) v palivovém článku jsou odděleny membránou. Jsou naznačeny i normály n a teploty v jednotlivých oblastech, které zaujímají objem V a jsou odděleny plochou A . Spodní index m značí membránu.

Využijeme podmínky extrému 6.29 (minima produkce entropie) pro toky entropie uvnitř systému. Tok entropie se obecně skládá ze tří částí, a to toku generovaného přívodem tepla, tokem entalpie a tokem Gibbsovy energie 1.140, tudíž zapíšeme

$$\delta^2 J_D(S) = J_{q3}(S) + J_{Dh3}(S) - [J_{q4}(S) + J_{Dh4}(S)] - J_{Dg3}(S) + J_{Dg4}(S) = 0. \quad (13.19)$$

Protože jde o toky uvnitř systému, musíme k jejich vyjádření použít vnitřní teploty T_3 , T_4

(Obr. 42). Podmínka extrému 13.19 má tedy tvar³

$$\frac{J_{q3}}{T_3} + \frac{J_{Dh3}}{T_3} - \frac{J_{q4}}{T_4} - \frac{J_{Dh4}}{T_4} - \frac{J_{Dg3}}{T_3} + \frac{J_{Dg4}}{T_4} = 0. \quad (13.21)$$

S ohledem na předchozí podmínky 13.6 a 13.7 můžeme sestavit vztah

$$\frac{\dot{Q}_{in}}{T_3} - \frac{\dot{Q}_{out}}{T_4} - \frac{J_{Dg3}}{T_3} + \frac{J_{Dg3} + \dot{G}_{in}}{T_4} = 0. \quad (13.22)$$

Za předpokladu, že $J_{Dg3} = 0$, přechází podmínka extrému 13.22 na tvar, kde vystupují vnější toky energie. Platí pak

$$\frac{\dot{Q}_{in}}{T_3} - \frac{\dot{Q}_{out}}{T_4} + \frac{\dot{G}_{in}}{T_4} = 0 \quad (13.23)$$

a s využitím vztahu 13.11 získáváme

$$\frac{\dot{Q}_{in}}{T_3} - \frac{\dot{Q}_{in}}{T_4} + \frac{\dot{W}_{nexp}}{T_4} + \frac{\dot{G}_{in}}{T_4} = 0. \quad (13.24)$$

V této podmínce vystupují neznámé vnitřní teploty T_3 a T_4 . Pro případ termodynamické rovnováhy (proces by byl reverzibilní) by v systému (palivovém článku) existovala jen jediná teplota, například $T_3 = T_4$. Potom by konverze energie chemické na elektrickou a naopak odpovídala ideálnímu procesu $\dot{W}_{nexp} = -\dot{G}_{in} = 0$, jak je zřejmé ze vztahů 13.9 a 13.29. Zajímá nás reálný nerovnovážný proces, a proto musíme tyto teploty stanovit tak, aby byla podmínka 13.24 splněna. Volíme jednoduché lineární vztahy

$$\dot{Q}_{in} = J_{q3} + J_{Dh3} = -\gamma_H(T_1 - T_3), \quad (13.25)$$

$$\dot{Q}_{out} = J_{q2} + J_{Dh2} = \gamma_L(T_4 - T_2), \quad (13.26)$$

kde

$$\gamma_H = \alpha_H + \beta_H, \quad (13.27)$$

$$\gamma_L = \alpha_L + \beta_L \quad (13.28)$$

jsou zatím neznámé transportní koeficienty. Koeficienty α_H , α_L jsou vztaženy k toku tepla J_q a koeficienty β_H , β_L souvisí s difúzním tokem entalpie J_{Dh} . S využitím rovnice bilance

³Skutečnost, že je produkce entropie uvnitř systému s teplotami T_3 a T_4 nulová, vede k mylné interpretaci o vnitřní reverzibilitě procesů, tedy k *endoreverzibilitě*, která je v tomto pojetí chápána jako podmínka extrému, případně jako podmínka stability ustáleného termodynamicky nerovnovážného stavu 6.30

$$\frac{d}{2dt} \overline{\delta^2 \dot{S}_{eq}} - \delta^2 P(S) = 0. \quad (13.20)$$

celkové energie 13.11 a s ohledem na vztahy 13.25, 13.26 můžeme poměr neznámých teplot T_3 , T_4 explicitně vyjádřit jako

$$\frac{T_4}{T_3} = \frac{\gamma_H \left[\gamma_L \eta T_2 + (1 - \eta) \dot{W}_{nexp} \right]}{\gamma_L \left(\gamma_H \eta T_1 + \dot{W}_{nexp} \right)}. \quad (13.29)$$

Podmínku extrému 13.11 můžeme formulovat ve tvaru

$$\frac{T_4}{T_3} \dot{Q}_{in} - \dot{Q}_{out} + \dot{G}_{in} = 0, \quad (13.30)$$

neboli

$$\left[\frac{\gamma_H \gamma_L \eta T_2 + \dot{W}_{nexp} (1 - \eta)}{\gamma_L \gamma_H \eta T_1 + \dot{W}_{nexp}} - (1 - \eta) \right] \frac{\dot{W}_{nexp}}{\eta} + \dot{G}_{in} = 0. \quad (13.31)$$

Vztah 13.31 lze pak přepsat do tvaru

$$\frac{(\gamma - 1)(1 - \eta)}{\eta} \frac{\dot{W}_{nexp}^2}{\dot{W}_{nexp,ref}} + \left[\tau + \eta + \frac{\dot{G}_{in}}{\dot{W}_{nexp,ref}} \right] \dot{W}_{nexp} + \eta \dot{G}_{in} = 0. \quad (13.32)$$

Z důvodu dalšího zpřehlednění této rovnice zavedeme následující zjednodušující parametry. Vztahy

$$\dot{W}_{nexp,ref} = \gamma_H T_1, \quad \dot{w}_{nexp} = \frac{\dot{W}_{nexp}}{\dot{W}_{nexp,ref}} \quad (13.33)$$

definujeme pevnou referenční hodnotu neexpanzivního výkonu a normovaný výkon \dot{w}_{nexp} . Jak bude uvedeno dále, veličina $\dot{W}_{nexp,ref}$ je rovna rychlosti spotřeby Gibbsovy energie $-\dot{G}_{in}$, pro kterou v ideálním procesu platí rovnost 13.9. Pokles Gibbsovy volné energie, $\dot{G}_{in} < 0$, popisuje přeměnu chemické energie na neexpanzivní výkon, $\dot{W}_{nexp} > 0$, která probíhá s termodynamickou účinností definovanou poměrem

$$\eta_{II} = \frac{\dot{W}_{nexp}}{-\dot{G}_{in}}. \quad (13.34)$$

Celková účinnost přeměny je s ohledem na vztah 13.14 a podle definice 13.12 rovna

$$\eta = \frac{\dot{W}_{nexp}}{\dot{H}_{in}} = \left(\frac{-\dot{G}_{in}}{\dot{H}_{in}} \right) \left(\frac{\dot{W}_{nexp}}{-\dot{G}_{in}} \right) = \eta_0 \eta_{II}, \quad (13.35)$$

kde jsme účinnost transportu paliva označili jako

$$\eta_0 = \frac{-\dot{G}_{in}}{\dot{H}_{in}}, \quad \text{obvykle definováno jako} \quad \eta_0 = \frac{\Delta G}{\Delta H}. \quad (13.36)$$

Tato definice je důsledkem vztahu 13.14, který vyjadřuje přítok celkové energie do palivového článku, a platí tedy $\dot{H}_{in} > 0$. Další parametry se vztahují k materiálovým vlastnostem a konstrukci konkrétního palivového článku. Jde o poměr

$$\gamma = \frac{\gamma_H}{\gamma_L} \geq 1 \quad (13.37)$$

a bezrozměrný rozdíl teplot

$$\tau = \frac{T_2}{T_1} - 1 \ll 1. \quad (13.38)$$

S využitím uvedených parametrů lze rovnici 13.32 přepsat do konečného tvaru

$$\frac{(\gamma - 1)(1 - \eta)}{\eta} \dot{w}_{nexp} + \tau + \eta - \frac{\dot{w}_{nexp}}{\eta_{II}} - \frac{\eta}{\eta_{II}} = 0. \quad (13.39)$$

Z této rovnice plyne explicitní vztah pro bezrozměrný (normovaný) výkon palivového článku

$$\dot{w}_{nexp} = \frac{\eta \left[(1 - \eta_{II})\eta - \tau\eta_{II} \right]}{(\gamma - 1)(1 - \eta)\eta_{II} - \eta} = \frac{\eta_0\eta_{II} \left[(1 - \eta_{II})\eta_0 - \tau \right]}{(\gamma - 1)(1 - \eta_0\eta_{II}) - \eta_0}. \quad (13.40)$$

Pro palivové články předpokládáme, že neexpanzivní práce je rovna generované elektrické práci, tedy $\dot{W}_{nexp} = \dot{W}_e \geq 0$. Z obecného vztahu pro výkon 13.40 plyne podmínka

$$\tau = \frac{T_2}{T_1} - 1 > \eta_0(1 - \eta_{II}). \quad (13.41)$$

Ukážeme, že palivový článek je v dynamické rovnováze (otevřený systém produkující kladnou entropii 6.3) a produkce entropie je kompenzována záporným tokem entropie $-J_{tot}(S)$, který je úměrný produkovanému výkonu \dot{W}_{nexp} , tedy

$$\begin{aligned} J_{tot}(S) &= \frac{\dot{Q}_{in}}{T_1} - \frac{\dot{Q}_{out}}{T_2} = \frac{\dot{W}_{nexp}}{\eta T_1} \left[1 - \frac{(1 - \eta)T_1}{T_2} \right] = \\ &= \frac{\dot{w}_{nexp} \dot{W}_{nexp,ref}}{\eta T_1} \left(\frac{\eta + \tau}{1 + \tau} \right) = \\ &= \frac{\dot{W}_{nexp,ref} \left[(1 - \eta_{II})\eta_0 - \tau \right]}{T_1 \left[(\gamma - 1)(1 - \eta) - \eta_0 \right]} \left(\frac{\eta + \tau}{1 + \tau} \right). \end{aligned} \quad (13.42)$$

V ideálních podmínkách, tedy za konstantní teploty $T_1 = T_2$ a nulových aktivačních a difúzních ztrátách na elektrodách, je maximální – teoretická – účinnost přeměny energie rovna

$$\eta_{th} = \frac{\dot{W}_e}{\dot{H}_{in}} = \frac{-\dot{G}_{in}}{\dot{H}_{in}} \Big|_{T=konst.} \Rightarrow \frac{\Delta G}{\Delta H}, \quad (13.43)$$

kde ΔG a ΔH jsou postupně Gibbsova energie a entalpie rovnovážné chemické reakce. Za těchto ideálních podmínek platí, že $\eta_{II} \rightarrow 1$ a $\eta_0 \rightarrow \eta_{th}$. Pak se generovaný výkon i celkový tok entropie blíží k nule. Produkce entropie souvisí pouze s transportem hmoty a energie, chemickými reakcemi, případně s fázovými přechody. Velikost příslušné formy energie, například chemické či elektrické, se při přeměně nezmění, proces je tedy *isentropický* a termodynamická účinnost procesu je 100%.

Ukážeme souvislost neznámých hypotetických teplot T_3 a T_4 s účinností palivového článku. Poměr teplot 13.29 přepíšeme do bezrozměrného vztahu

$$\frac{T_4}{T_3} = \frac{\eta(1 + \tau) + \gamma \dot{w}_{nexp}(1 - \eta)}{\eta + \dot{w}_{nexp}}, \quad \text{nebo} \quad \dot{w}_{nexp} = \frac{\eta \left[\frac{T_4}{T_3} - \tau - 1 \right]}{\gamma(1 - \eta) - \frac{T_4}{T_3}} \quad (13.44)$$

a porovnáním s obecným vztahem pro výkon 13.40 dostáváme důležitou relaci

$$\frac{T_4}{T_3} = 1 + \eta_0(1 - \eta_{II}), \quad (13.45)$$

z které plyne, že poměr teplot závisí jen na aktivačních ztrátách prostřednictvím účinnosti η_0 a na termodynamické účinnosti η_{II} . Pro termodynamickou účinnost, která je určena především kvalitou membrány, je poměr roven jedné. Jak bylo diskutováno výše, vztah 13.24, k žádné reálné přeměně energie pak nedochází. Z pohledu endoreverzibilní termodynamiky jsou subsystémy v termodynamické rovnováze, což ovšem vede k podmínce pro vnitřní teploty ve tvaru $T_3 = T_4$. Vztah 13.45 pak platí pouze v případě, že $\eta_{II} = 1$, neboli pouze tehdy, kdy je generován nulový výkon (stejně jako v případě expanzivní práce). Shodné teploty T_3 a T_4 vedou navíc k nerealistické relaci mezi generovaným výkonem a účinností i v případě generace expanzivní práce 6.45. Jednoduchou úpravou totiž získáme

$$\dot{W}_{exp} = \frac{\alpha_L \alpha_H T_1 \eta (\eta_C - \eta)}{(\alpha_H - \alpha_L)(1 - \eta)} \quad \xrightarrow{T_3=T_4} \quad \frac{\alpha_L \alpha_H T_1 \eta (\eta_C - \eta)}{(\alpha_H - \alpha_L)}. \quad (13.46)$$

13.1 Maximální účinnost palivového článku

V hypotetickém případě se všechna přicházející Gibbsova energie, $-\dot{G}_{in}$, přemění na neexpanzivní (elektrickou) práci \dot{W}_{nexp} . Navíc pro $\eta_{II} \rightarrow 1$ a $\eta_0 \rightarrow \eta_{th}$ splňuje teplotní rozdíl τ nerovnici 13.41. Z této nerovnice plyne, že $\tau \geq \eta_{th}(1 - \eta_{II}) > \eta_0(1 - \eta_{II})$ a $\tau = 0$. Obecně teplotní rozdíl závisí na výkonu palivového článku a jeho aktuální účinnosti. Vzhledem k tomu, že jsou změny teplot při standardním provozu velmi nízké, můžeme použít následující empiricky ověřenou interpolaci

$$\tau = \frac{T_2}{T_1} - 1 \approx \frac{(2\eta_{th} + \eta_{0,min})(1 - \eta_{II,0})}{3}. \quad (13.47)$$

V tomto vztahu vystupuje maximální hodnota $\eta_{0,min}$, kterou stanovíme z podmínky maximálního výkonu, $d\dot{w}/d\eta = 0$. Za předpokladu, že účinnost přenosu paliva (transportní

účinnost) 13.36 závisí na termodynamické účinnosti 13.34, platí

$$\left(\left[\frac{\partial \dot{w}(\eta_0, \eta_{II})}{\partial \eta_0} \right]_{\eta_{II}} \frac{d\eta_0}{d\eta_{II}} + \left[\frac{\partial \dot{w}(\eta_0, \eta_{II})}{\partial \eta_{II}} \right]_{\eta_0} \right) d\eta_{II} = 0, \quad (13.48)$$

takže

$$\frac{d\eta_0}{d\eta_{II}} = - \frac{\left[\frac{\partial \dot{w}(\eta_0, \eta_{II})}{\partial \eta_{II}} \right]_{\eta_0}}{\left[\frac{\partial \dot{w}(\eta_0, \eta_{II})}{\partial \eta_0} \right]_{\eta_{II}}}. \quad (13.49)$$

Potom podmínka extrému $d\eta_0/d\eta_{II} = 0$ s ohledem na vztah 13.41 vede k relaci pro maximální výkon palivového článku, tedy zapíšeme

$$\dot{w}_{max} = \frac{\eta_0(\dot{w}_{max})[2\eta_{II}(\dot{w}_{max}) - 1] + \tau}{\gamma - 1}. \quad (13.50)$$

Při odvození jsme použili derivace explicitního vztahu pro výkon 13.40

$$\begin{aligned} \left[\frac{\partial \dot{w}(\eta_0, \eta_{II})}{\partial \eta_0} \right]_{\eta_{II}} &= \frac{\eta_{II}[(\gamma - 1)\dot{w} + 2\eta_0(1 - \eta_{II}) - \tau] + 1}{(\gamma - 1)(1 - \eta_{II}\eta_0) - \eta_0}, \\ \left[\frac{\partial \dot{w}(\eta_0, \eta_{II})}{\partial \eta_{II}} \right]_{\eta_0} &= \frac{\eta_0[(\gamma - 1)\dot{w} + \eta_0 - 2\eta_0\eta_{II} - \tau]}{(\gamma - 1)(1 - \eta_{II}\eta_0) - \eta_0}. \end{aligned} \quad (13.51)$$

Tyto vztahy vedou ke stanovení extrémálních hodnot transportní účinnosti η_0 i termodynamické účinnosti η_{II} . Jejich hodnoty plynou z podmínek $(\partial\eta_0/\partial\dot{w})_{\eta_{II}} = (\partial\eta_{II}/\partial\dot{w})_{\eta_0} = 0$. Potom minimální hodnota transportní účinnosti nabývá tvaru

$$\eta_{0, min} = \frac{\gamma - 1}{1 + (\gamma - 1)\eta_{II}(\dot{w}_{max})} \Big|_{\dot{w}_{max} \rightarrow 0} = \frac{\gamma - 1}{1 + (\gamma - 1)\eta_{II,0}} \Big|_{\eta_{II,0} \rightarrow 1} = 1 - \frac{1}{\gamma}, \quad (13.52)$$

kde $\eta_{II,0}$ je hodnota termodynamické účinnosti při nulovém výkonu. Nalezli jsme explicitní vztah mezi minimální transportní účinností $\eta_{0, min}$ a přenosovým koeficientem γ pro ideální stav (ideální elektrolytickou membránu) $\eta_{II,0} = 1$. Právě minimální transportní účinnost je použita v interpolačním vztahu 13.47 pro stanovení explicitní závislosti účinnosti na výkonu, Obr. 43.

Ze vztahu 13.51 odvodíme rovněž vztah pro termodynamickou účinnost

$$\eta_{II, max} = \left[\frac{1}{\eta_0(\dot{w}_{max})} - \frac{1}{\gamma - 1} \right]_{\dot{w} \rightarrow 0} = \eta_{II,0}, \quad (13.53)$$

která je rovna termodynamické účinnosti při nulovém výkonu v rovnici 13.52. Výše odhadnuté účinnosti 13.52 a 13.53 použijeme k výpočtu explicitní závislosti celkové účinnosti $\eta(\dot{w})$ na výkonu \dot{w} , jak bude ukázáno níže.

13.2 Porovnání termodynamického modelu vodíkového palivového článku s experimentem

Celkovou účinnost palivového článku 13.15 budeme analyzovat jako podíl elektrického výkonu $\dot{W}_e > 0$ a velikosti toku přiváděné energie $\dot{H}_{in} > 0$, tedy zapíšeme

$$\eta = \frac{\dot{W}_e}{\dot{H}_{in}}, \quad (13.54)$$

přičemž pro elektrický výkon \dot{W}_e vztahovaný na jednotku plochy MEA, platí

$$\frac{dW_e}{dt} = \dot{W}_e = VI, \quad (13.55)$$

kde V je napětí na palivovém článku a I je generovaný elektrický proud. Při zátěži se reálná velikost elektrického výkonu mění. Označíme skutečný elektrický výkon $\dot{W}_{e,act}$ a pro celkovou účinnost píšeme

$$\eta = \frac{\dot{W}_{e,act}}{\dot{H}_{in}} = \frac{-\dot{G}_{in}}{\dot{H}_{in}} \frac{\dot{W}_{e,act}}{-\dot{G}_{in}} = \eta_0 \eta_{II} = \frac{V}{V_{th}} \frac{\overline{\dot{N}_{H_2,in}}}{\overline{\dot{N}_{H_2,act}}} = \frac{V}{V_{th}} \frac{I}{z_e F \overline{\dot{N}_{H_2,act}}}, \quad (13.56)$$

kde V_{th} je teoretické napětí palivového článku, $\overline{\dot{N}_{H_2,in}}$ a $\overline{\dot{N}_{H_2,act}}$ představují toky entalpie vstupující do článku (spodní index *in*) a skutečně spotřebované entalpie (spodní index *act*), člen $z_e F \overline{\dot{N}_{H_2,act}}$ pak představuje využití paliva (z_e je počet elektronů uvolněných na molekulu paliva a F je Faradayova konstanta). S ohledem na $-\dot{G}_{in} > 0$ plynou z rovnice 13.56 konkrétní definice účinností

$$\eta = \eta_0 \eta_{II}, \quad \eta_0 = \frac{-\dot{G}_{in}}{\dot{H}_{in}}, \quad \eta_{II} = -\frac{\dot{W}_{e,act}}{\dot{G}_{in}}. \quad (13.57)$$

Nízkoteplotní vodíkový palivový článek obvykle provozujeme za teploty 353 K a tlaku 101,325 kPa. Po ustálení v rovnovážného stavu je napětí naprázdno (OCV) dáno poměrem

$$V_{th} = -\frac{\Delta G}{2F} = 1,184 \text{ V}. \quad (13.58)$$

Teoretická účinnost je rovna podílu rovnovážného napětí a teoretického napětí (předpokládejme HHV u vodíku), takže zapíšeme

$$\eta_{th} = \frac{V_{th}}{1,482} = 0,7989 \simeq 0,8, \quad (13.59)$$

což koresponduje se vztahem 12.16. Základním nástrojem diagnostiky palivového článku je měření polarizační křivky, což je závislost generované plošné proudové hustoty i_{cell} a

elektrického napětí V_{cell} . Výkon palivového článku je pak součin $\dot{W} = V_{cell}i_{cell}$. Nyní vyšetříme závislost generovaného výkonu a účinnosti palivového článku. Pro popis nezátíženého palivového článku dosadíme za jednotlivé účinnosti

$$\eta = \eta_0\eta_{II} \simeq 0,8, \quad \eta_{II} \simeq 1, \quad \eta_{th} \simeq 0,8 \quad (13.60)$$

za předpokladu, že $\eta_{II} \simeq 1$. Je třeba si uvědomit, že η_{II} závisí na generovaném výkonu, transportních jevech (difúze) a parametrech typu elektrické či tepelné vodivosti. Transportní jevy navíc souvisí i s účinností η_0 . Model nyní porovnáme s reálným palivovým článkem obsahující MEA od firmy ElectroChem. Závislost účinnosti na výkonu palivového článku znázorněnou na Obr. 43 vypočteme z obecného vztahu 13.40 pro následující konkrétní vstupní hodnoty

1. teplota $T_1 = 353 \text{ K}$,
2. molární tok vodíku $\dot{m}_{\text{H}_2} = 1,561 \cdot 10^{-4} \text{ mol s}^{-1}$,
3. změna entalpie $\Delta H = -284,18 \text{ kJ mol}^{-1}$,
4. změna Gibbsovy energie $\Delta G = -231,63 \text{ kJ mol}^{-1}$,
5. teoretická účinnost $\eta_{th} = 0,8$,
6. neexpanzivní výkon $\dot{W}_{\text{neexp,ref}} = \gamma_H T_1 = -\dot{G}_{in} = -\Delta G \dot{m}_{\text{H}_2} = 0,723 \text{ W cm}^{-2}$.

Model vyšetříme následujícím postupem.

- Pro dané η_{th} odhadneme koeficient 13.37 z intervalu $\gamma \in (1,5; 1/(1 - \eta_{th}))$ a termodynamickou účinnost z intervalu $\eta_{II,0} \in (1; 0,8)$. Pro zvolené hodnoty γ , $\eta_{II,0}$ a minimální přenosovou účinnost $\eta_{0,min}$, podle 13.52, použijeme aproximaci pro teplotní diferenci τ , vztah 13.47. Přenosový koeficient γ , minimální přenosová účinnost $\eta_{0,min}$ a následně i teplotní diference τ jsou v této aproximaci považovány za konstantní. Obecně jsou tyto parametry závislé na generovaném výkonu \dot{w}_e .

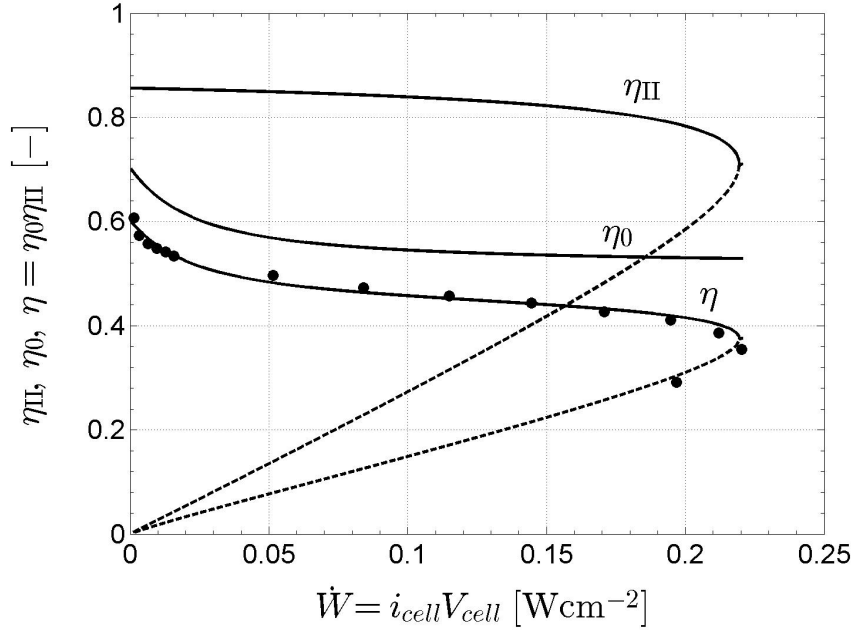
Pro takto zvolené hodnoty je vypočtena termodynamická účinnost podle rovnice 13.40. Výsledkem je kvadratická rovnice, jejíž řešení je

$$\eta_{II,1,2}(\dot{w}_e) = \frac{-b_{II} \pm \sqrt{b_{II}^2 - 4a_{II}c_{II}}}{2a_{II}} \quad (13.61)$$

pro $a_{II} = \eta_{0,min}^2$,

$$b_{II} = \eta_{0,min} \left[\tau - (\gamma - 1)\dot{w}_e - \eta_{0,min} \right]$$

$$c_{II} = \dot{w}_e(\gamma - 1) - \eta_{0,min}.$$



Obrázek 43: Výkon a účinnost predikované modelem palivového článku a naměřená data (černé body) získaná pro nízkoteplotní MEA ElectroChem 50 cm^{-2} . Použité parametry jsou $\eta_{th} = 0,798$, $\eta_{0,min} = 0,513$, $\eta_{II,0} = 0,89$, $\dot{W}_{exp,ref} = \gamma_H T_1 = 0,723 \text{ W cm}^{-2}$, $T_1 = 353 \text{ K}$, $\gamma_H = 0,00205 \text{ W cm}^{-2} \text{ K}^{-1}$, $\gamma = 1,95$, $\tau = 0,074$.

- Následně je z obecného vztahu 13.40 vypočtena přenosová účinnost, která je řešena pro stejné parametry

$$\eta_{01,2}(\dot{w}_e) = \frac{-b_0 \pm \sqrt{b_0^2 - 4a_0c_0}}{2a_0} \quad (13.62)$$

$$\text{pro } a_0 = \eta_{II,0}(1 - \eta_{II,0}),$$

$$b_0 = \dot{w}_e \left[\eta_{II,0}(\gamma - 1) + 1 \right] - \tau \eta_{II,0}$$

$$c_0 = -\dot{w}_e(\gamma - 1).$$

- Celková účinnost 13.35 je definována jako součin $\eta = \eta(\dot{w}_e) = \eta_0(\dot{w}_e)\eta_{II}(\dot{w}_e)$, tedy pomocí vztahů 13.61 a 13.62, jak je zřejmé z Obr. 43. K fitování celé křivky postačí jen několik málo experimentálních bodů, teoreticky pouze tři. Je nutné stanovit tři neznámé parametry γ , $\eta_{II,0}$ a $\eta_{0,min}$, interpolaci τ a vztah 13.47 je možné upřesnit s použitím některé z metod optimálního řízení.

Porovnání tohoto modelu s experimentem ukazuje na stabilní funkci palivového článku v příslušném rozsahu výkonů. Maximální výkon je vedle kvality elektrod (vyjádřené pomocí

přenosového koeficientu γ) a kvality membrány (vyjádřené pomocí parametrů $\eta_{II,0}$ a $\eta_{0,min}$) určen především množstvím přiváděného paliva, tedy parametrem $\dot{W}_{exp,ref} = \gamma_H T_1 = -\dot{G}_{in} = -\Delta G \dot{m}_{H_2}$.

14. Polymerní materiály

Zvláštní skupinu materiálů tvoří polymery. Tato široká skupina obsahuje mnoho materiálů z našeho každodenního života. Jedná se například o teflon, pryž, kaučuk, PVC či PMMA (polymetylmetakrylát - plexisklo). Teoretický popis těchto materiálů byl vytvořen až ve 20. století [190]. Takto pozdní teoretický úspěch je způsoben složitou strukturou, která stojí na předělu mezi krystalickými a amorfními látkami. Setkáváme se tak s termíny, jako je „stupeň krystalinity“, které z hlediska klasické fyziky pevných látek nedávají smysl. Z těchto důvodů je popis polymerů mírně odlišný od popisu krystalických látek, například diamantu. Polymery obsahují určitou část objemu v krystalické fázi, ale každý polymer zároveň obsahuje i amorfní část. Krystalizace probíhá procesem nukleace, kde je začátek krystalizace omezen na nukleační jádra. Proces lze částečně řídit využitím nukleačního činidla.

Zajímavou problematikou jsou fázové přechody polymerů. Velmi důležitým přechodem je takzvaný *skelný přechod* [191]. Jedná se o pozvolnou změnu ve viskozitě polymeru, která silně ovlivňuje mechanické vlastnosti materiálu. Přechod probíhá v určitém intervalu teplot, což je odlišné od přesně dané teploty fázové přeměny u krystalických látek. Existence teplotního intervalu souvisí se složitou strukturou polymerů, která se mírně mění vzorek od vzorku. I při velmi přesném zopakování výrobního procesu, výsledný materiál může vykazovat mírně odlišné vlastnosti. Skelný přechod je pak fázovým přechodem 2. druhu a teplotu skelného přechodu značíme T_g . Hodnoty T_g jsou pouze orientační a závisí například na distribuci molekulové hmotnosti, rychlosti zahřívání či dokonce na předchozí historii materiálu (zda byl tepelně namáhán). Materiál ochlazený pod teplotu skelného přechodu může dosahovat skvělých mechanických vlastností. Příkladem může být PMMA, který pod teplotou $T_g \approx 100^\circ\text{C}$ vykazuje relativně dobré mechanické vlastnosti. Jiným příkladem může být polyisobutylene používaný jako součást pneumatik nebo žvýkaček. Protože je teplota skelného přechodu $T_g \approx -75^\circ\text{C}$, jedná se za pokojové teploty za měkký a poddajný materiál.

Polymery se dále využívají v mnoha technických procesech, kde potřebujeme oddělit jednotlivé složky směsi. Typickým příkladem může být odstranění alkoholu z piva při výrobě nealkoholického nápoje [192]. Polymer tvoří ústřední komponentu jednotek pro separaci plynů či filtraci. Obecně lze konstatovat, že polymer (polymerní membrána) umožňuje transport pouze určité složky, zatímco pro jinou složku tvoří neprostupnou bariéru. Celý proces může být umožněn přiložením elektrického pole, pak mluvíme o elektromembránových procesech. Konkrétní polymery používané pro tyto účely mohou být například PVA,

PSFA, či experimentální PIM-1. Dobře etablovanou membránou je příkladně Ralex.

Na konci 60. let byl syntetizován polymer, který je z hlediska elektrické vodivosti dielektrikum (nevodič), ale umožňuje transport kladně nabitých iontů. Dodnes vyráběný polymer získal označení Nafion. Tento pozoruhodný materiál je tvořen složitou strukturou obsahující mnoho kanálků. Z chemického hlediska se jedná o polymer na bázi teflonu s bočními řetězci zakončenými skupinou SO_3^- . Povrch kanálků uvnitř polymeru obsahuje velké množství těchto skupin a pokud jsou kanálky zaplněny vodou, kladně nabitě částice snadno migrují skrz materiál. Přesný mechanismus migrace není zcela precizně popsán. Je diskutována možnost, že kladný iont (například proton) neputuje samostatně materiálem, ale že dochází k vytvoření nestabilního stavu (například H_3O^+), který je přenášen jednotlivými molekulami. Pro tento způsob migrace se vžilo označení Grotthuův mechanismus.

Polymery tvoří vysoce variabilní skupinu materiálů. Z hlediska elektrické vodivosti můžeme syntetizovat polymer, který bude famózním dielektrikem – například teflon (podrobný popis polymeru jako dielektrika je uveden v příloze B). Pro jiné aplikace může být žádoucí vysoká elektrická vodivost. Pak využijeme vlastností polymerů, jako je polypyrrol či polyanilin (Tab. 7). Pomocí dopování polymeru vhodnou látkou můžeme řídit žádoucí vlastnosti materiálu tak, aby byl pro danou aplikaci výhodným. Tato tvorba materiálů „na míru“ patří mezi nejperspektivnější obory vědecké činnosti.

Látka	Elektrická vodivost / S cm^{-1}
polyetylén	10^{-20}
teflon (PTFE)	10^{-18}
polystyrén	10^{-16}
polyvinylchlorid	10^{-14}
polyanilin	10
polypyrrol	100

Tabulka 7: Orientační hodnoty měrné elektrické vodivosti vybraných polymerů [193], [194], [195].

14.1 Polarizace a difúze v polymerech

V některých aplikacích vyžadujeme po polymerních materiálech, aby tvořily nepropustnou bariéru pro záporně nabitě částice a propustné prostředí pro kladně nabitě ionty. Například ve vodíkových palivových článcích je potřeba elektrony odvést do vnějšího okruhu, kde mohou konat práci, a vodíkové ionty (protony) směřovat do oblasti opačné elektrody, kde rekombinují do molekul vody [3]. Schopnost vést ionty označujeme jako iontovou vodivost.

Nároky na polymerní materiály jsou tedy spojeny s nízkou elektrickou vodivostí a vysokou iontovou vodivostí. K teoretickému popisu je využíván Macdonaldův model [196], který byl postupem času několikrát modifikován pro přesnější popis polymerních membrán s vysokou iontovou vodivostí [197], [198].

Podstatným předpokladem teoretického popisu je charakter elektrod. Budeme popisovat situaci tak, že elektrody blokují pohyb iontů, respektive injekci elektronů, do materiálu. Vzorek ve formě tenkého filmu je tak uzavřen mezi elektrodami a nosiče náboje se mohou pohybovat pouze v materiálu samotném – nevstupují do elektrod, ani z nich nejsou uvolňovány. Tento předpoklad je oprávněný u vysokých frekvencí, nízké frekvence mohou způsobit příspěvek iontů k elektrickému proudu, což je v rozporu s představou perfektně blokuujících elektrod. Uvažujme navíc pouze pohyb jednoho druhu náboje, opačný náboj bude tvořit nehybnou matici. Model pak obvykle zanedbává rekombinaci iontů a předpokládá stejný difúzní koeficient pro kladné i záporné náboje. Porucha způsobená vnějším polem je tak malá, že umožňuje linearizaci Poissonovy rovnice, která popisuje skutečné elektrické pole napříč vzorkem. Zjednodušený model popsany v této kapitole představil Coelho [199].

Budeme popisovat pohyb iontů v matici o permitivitě ϵ a tloušťce $2d$, ve které je bez přiloženého elektrického pole stálá, homogenní koncentrace ionizačních center n_0 a stálá koncentrace elektronů o pohyblivosti u^1 . Schematicky je situace znázorněna na Obr. 44. Z obrázku je vidět, že při přiložení elektrického pole se nosiče náboje hromadí u elektrod s opačným nábojem, tento proces ovšem neprobíhá okamžitě, ale je potřeba určitého relaxačního času τ , aby došlo k nastolení rovnovážnému stavu. *Difúze částic* způsobuje zpomalení

¹Pro driftovou rychlost elektronů platí jednoduchý vztah $v_d = uE$, kde u je pohyblivost iontů. Pohyblivost iontů je spojena s difuzivitou D takzvaným Einsteinovým vztahem. Termodynamická síla vyvolávající difúzní tok je podle nerovnovážné termodynamiky, vztah 1.149, rovna

$$\mathcal{F}_D = -\frac{\partial\mu}{\partial x} = -RT\frac{\partial\ln n}{\partial x} = -\frac{RT}{n}\frac{\partial n}{\partial x} \left[\frac{\text{N}}{\text{mol m}} \right], \quad (14.1)$$

kde pro chemický potenciál platí vztah 1.67 (předpokládáme izotermický proces). Síla v elektrickém poli E_x působící na jeden mol elektricky nabitých částic s počtem elementárních nábojů z je pak rovna

$$\mathcal{F}_E = zFE_x \left[\frac{\text{CV}}{\text{mol m}} = \frac{\text{N}}{\text{mol m}} \right]. \quad (14.2)$$

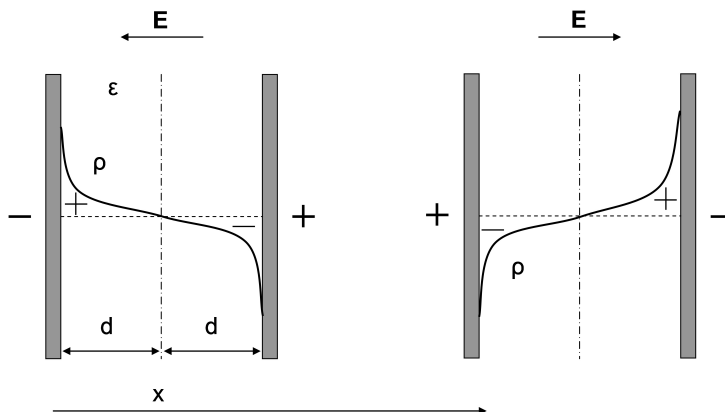
Souvislost difúzního koeficientu a driftové rychlosti plyne z Fickova zákona a vztahu $v_d = uE_x$ za předpokladu, že difúzní síla 14.1 je nahrazena silou elektrického pole 14.2, tudíž

$$\begin{aligned} j_{Dx} &= -D\frac{\partial n}{\partial x} = D\frac{\mathcal{F}_D}{RT}n = v_d n \left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \text{s}} \right], \\ j_{ex} &= v_d n = D\frac{\mathcal{F}_E}{RT}n = D\frac{zFE_x}{RT}n = uE_x n \left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \text{s}} \right]. \end{aligned} \quad (14.3)$$

Porovnáním odpovídajících výrazů v poslední rovnici dostáváme Einsteinův vztah

$$D = \frac{uRT}{zF}, \quad \text{pro jednu částici} \quad D = \frac{uk_B T}{e}. \quad (14.4)$$

celého děje, protože brání rychlému přeskupení iontů i elektronů.



Obrázek 44: Koncentrace nosičů náboje v polymerní matrici o permitivitě ϵ . Na obrázku je znázorněna změna koncentrace nosičů náboje vlivem přepólování elektrického pole \mathbf{E} . Pověsimněme si zavedení osy x .

Předpokládejme velmi slabé střídavé elektrické pole $E = E_1 \exp(i\omega t)$ s amplitudou elektrického pole E_1 . V tomto poli je energie dipólu rovna $2edE_1$ a je mnohem menší než energie tepelného pohybu, tedy

$$E_1 \ll \frac{k_B T}{2de}. \quad (14.5)$$

Aplikované elektrické pole vyjádříme pomocí elektrického potenciálu

$$\phi(x, t) = \phi_1(x) \exp(i\omega t), \quad (14.6)$$

kde velikost tohoto pole nepřevýší při pokojových teplotách hodnotu $\phi_1 \leq k_B T/e \sim 0,025\text{V}$, e je náboj jednoho elektronu ($e = 1,602177 \cdot 10^{-19}\text{C}$) a k_B je Boltzmannova konstanta. Slabé střídavé pole ovlivní koncentraci nosičů náboje jen minimálně (nedojde k dodatečné ionizaci), takže aktuální koncentrace bude téměř identická s koncentrací n_0 . Velikost této odchylky ($n - n_0$) hledáme ve tvaru harmonické poruchy $n_1(x) \exp(i\omega t)$ za předpokladu, že $n_1(x) \ll n_0$. Okamžitou koncentraci nosičů volného náboje vyjádříme ve tvaru

$$n(x, t) = n_0 + n_1(x) \exp(i\omega t). \quad (14.7)$$

Vyjdeme ze zákona zachování elektrického náboje 2.2 formulovaného pro koncentraci nosičů n [199]

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\frac{\partial j_e}{\partial x}, \quad (14.8)$$

kde je proudová hustota j_e dána součtem konduktivního toku unE a difúzního toku

$$j_e = -un \frac{\partial \phi}{\partial x} - D \frac{\partial n}{\partial x}. \quad (14.9)$$

Po dosazení dostáváme

$$\frac{\partial n}{\partial t} = u \frac{\partial}{\partial x} \left(n \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) + D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} = un_0 \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + u \frac{\partial}{\partial x} \left(n_1 \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) + D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2}. \quad (14.10)$$

Vzhledem k tomu, že pro koncentraci platí vztah $n_1 \ll n_0$, druhý člen ve výsledku na pravé straně rovnice je zanedbatelně malý a rovnice zachování náboje se tak redukuje na tvar

$$\frac{\partial n_1}{\partial t} = un_0 \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + D \frac{\partial^2 n_1}{\partial x^2}. \quad (14.11)$$

Řešení hledáme ve tvaru časově závislé harmonické poruchy 14.7 a 14.6, pro kterou se rovnice 14.11 zjednoduší na lineární rovnici pro změnu koncentrace

$$\begin{aligned} D \frac{d^2 n_1}{dx^2} &= i\omega n_1 - un_0 \frac{d^2 \phi}{dx^2} = \\ &= \left(i\omega + \frac{eun_0}{\epsilon_0} \right) n_1. \end{aligned} \quad (14.12)$$

Při úpravě jsme použili definici intenzity elektrické indukce ve vakuu 2.31, tedy pro $n_0 = 0$. Superponované střídavé pole 14.6 je ovlivněno pouze volnými náboji n_1 . Tudíž můžeme psát

$$\operatorname{div} \mathbf{E} \Rightarrow -\frac{d^2 \phi}{dx^2} = \frac{en_1}{\epsilon_0}. \quad (14.13)$$

V rovnici 14.12 má člen $\epsilon_0/(uen_0) = \tau$ rozměr času a souvisí s relaxací vyrovnávání koncentrace n_1 . Tvar rovnice 14.12 za předpokladu harmonických poruch je

$$\frac{d^2 n_1}{dx^2} = \frac{1 + i\omega\tau}{\tau D} n_1 = \frac{1 + i\omega\tau}{\frac{\epsilon_0 k_B T}{e^2 n_0}} n_1 = \frac{1 + i\omega\tau}{L_D} n_1. \quad (14.14)$$

Při úpravě jsme použili vedle výše uvedeného vztahu pro relaxační čas ještě Einsteinův vztah pro difuzivitu 14.4. Veličina L_D ve jmenovateli je takzvaná Debyeova délka, pro kterou platí

$$L_D = \frac{1}{e} \sqrt{\frac{\epsilon_0 k_B T}{n_0}} \quad (14.15)$$

a fyzikálně vyjadřuje vzdálenost, ve které poklesne potenciál náboje $\phi(ze)$ (například iontu s nábojem ze) vlivem stínění okolních nábojů opačného znaménka na hodnotu $e^{-1}\phi(ze)$. Souřadnici x nahradíme bezrozměrnou proměnou

$$X = \frac{x}{L_D} \sqrt{1 + i\omega\tau}, \quad \text{pro } \tau = \frac{\epsilon_0}{uen_0}. \quad (14.16)$$

Rovnice pro koncentraci volných nábojů 14.14 tak dostává jednoduchý tvar

$$\frac{d^2 n_1}{dX^2} - n_1 = 0 \quad (14.17)$$

a její integrací získáme distribuci volných nábojů $n_1(x)$ vyvolanou slabým vnějším elektrickým polem 14.6 [200]. Obecné řešení rovnice 14.17 má tvar

$$n_1(x) = n_{11}e^X + n_{12}e^{-X}, \quad (14.18)$$

kde konstanty n_{11} , n_{12} určíme z podmínky elektroneutality

$$\int_{-d}^d n_1(x) dx = 0 \quad \Rightarrow \quad n_{12} = -n_{11}, \quad (14.19)$$

takže

$$n_1(x) = 2n_{11}\sinh X. \quad (14.20)$$

Integrací rovnice 14.13 dostaneme intenzitu elektrického pole ve směru souřadnice x

$$E(x) = \frac{2n_{11}L_D}{\epsilon_0 X_\tau} \cosh X + E_0, \quad \text{pro } X_\tau = \sqrt{1 + i\omega\tau}. \quad (14.21)$$

Neznámou integrační konstantu E_0 určíme z velikosti aplikovaného elektrického potenciálu jako

$$\int_{-d}^d \frac{d\phi_a}{dx} dx = \int_{-d}^d E(x) dx = \phi_a(d) - \phi_a(-d) = 2dE_a, \quad (14.22)$$

kde E_a je aplikované elektrické pole. Integrací 14.21 nalezneme velikost E_0 , tedy píšeme

$$E_0 d = E_a d - \frac{2en_{11}}{\epsilon_0} \left(\frac{L_D}{X_\tau} \right)^2 \sinh Y, \quad \text{pro } Y = X(d) = \frac{d}{L_D} X_\tau. \quad (14.23)$$

Dosazením do rovnice pro elektrické pole 14.21 dostáváme jeho průběh po celé tloušťce studovaného materiálu, jak je naznačeno na Obr. 44, tedy

$$E(X) = E_a - \frac{2edn_{11}}{\epsilon_0 Y} \left(\cosh X - \frac{\sinh Y}{Y} \right). \quad (14.24)$$

Neznámou koncentraci n_{11} určíme z podmínky izolace elektrod, předpokládáme tedy, že přes elektrody neteče žádný proud 14.9. Tudíž platí

$$nuE(Y) - D \frac{X_\tau}{L_D} \frac{dn_1}{dX} \Big|_{X=Y} = 0, \quad \text{nebo-li pro } x = \pm d. \quad (14.25)$$

Za přijatelného předpokladu, že $n \approx n_0$, a s využitím výše uvedených vztahů mezi L_D , D , u a n nalezneme souvislost mezi neznámou konstantou n_{11} a aplikovaným elektrickým polem, takže

$$E_a = \frac{2en_{11}}{\epsilon_0} \left[\left(L_D X_\tau - \frac{L_D}{X_\tau} \right) \cosh Y + \frac{L_D}{X_\tau} \frac{\sinh Y}{Y} \right] = \frac{2en_{11} L_D}{\epsilon_0 X_\tau} \left[i\omega\tau \cosh Y + \frac{\sinh Y}{Y} \right]. \quad (14.26)$$

Dosazením za n_{11} do rovnice 14.20 dostáváme hledané řešení rovnice 14.17. Integrací rovnice 14.17 jsme našli závislost $n_1(x)$ na amplitudě aplikovaného elektrického pole a jeho frekvenci, což zapíšeme jako

$$n_1(x, \omega) = \frac{\epsilon_0 X_\tau E_a}{e L_D} \frac{\sinh X}{i\omega\tau \cosh Y + \frac{\sinh Y}{Y}} \quad \text{pro } Y = X(d) = \frac{d}{L_D} X_\tau \quad (14.27)$$

a tento výsledek můžeme využít pro výpočet distribuce hustoty náboje $\rho_e(x) = zen_1(x)$, kde počet elementárních nábojů každého nosiče (iontu) značíme z . Polarizace materiálu je definována jako součet elementárních dipólů, jak bude zřejmé ze vztahu B.67. V jednorozměrném případě (ve směru x) pak platí

$$P = \frac{ze}{2d} \int_{-d}^d x n_1(x) dx = \frac{z\epsilon_0 E_a}{2Y\tilde{Y}} \int_{-Y}^Y X \sinh X dX, \quad \text{kde } \tilde{Y} = i\omega\tau \cosh Y + \frac{\sinh Y}{Y}. \quad (14.28)$$

Integrand je sudá funkce, takže můžeme integrovat jen na intervalu $X \in (0, Y)$, a užitím metody *per partes* dostáváme konečný vztah pro polarizaci polymeru

$$P(\omega) = z\epsilon_0 E_a \left[\frac{\cosh Y - \frac{\sinh Y}{Y}}{i\omega\tau \cosh Y + \frac{\sinh Y}{Y}} \right]. \quad (14.29)$$

Polarizaci vyjadřujeme pomocí permitivity, případně elektrické susceptibility 2.25, B.6. V jednorozměrném přiblížení můžeme celkovou permitivitu $\epsilon = \epsilon_r \epsilon_0$ materiálu vyjádřit jako

$$\epsilon = \epsilon_0 + \frac{P(\omega)}{E_a}. \quad (14.30)$$

Po dosazení ze vztahu 14.29 a po úpravě (volíme $z = 1$) dostáváme konečný tvar

$$\epsilon = \epsilon_0 \frac{1 + i\omega\tau}{i\omega\tau + \frac{\tanh Y}{Y}}. \quad (14.31)$$

Vidíme, že je permitivita obecně komplexní funkce frekvence, přičemž reálná část vyjadřuje disperzi signálu (testovacího pole 14.6) a imaginární část jeho tlumení. Pro relativní permitivitu pak platí

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} = \epsilon'_r + i\epsilon''_r = \frac{\bar{Y} + (\omega\tau)^2}{\bar{Y}^2 + (\omega\tau)^2} + i \frac{\omega\tau(\bar{Y} - 1)}{\bar{Y}^2 + (\omega\tau)^2}, \quad \text{kde } \bar{Y} = \frac{\tanh Y}{Y}. \quad (14.32)$$

Po porovnání s permitivitou v plynech, jak bude zřejmé ze vztahu B.75, vidíme souvislost útlumu s parametrem τ , který koresponduje s pohyblivostí iontů a tudíž i s difuzivitou 14.4. Při měření elektrických vlastností ovšem neměříme relativní permitivitu, ale obvykle jinou veličinu, ze které permitivitu můžeme určit. Tato nepřímá měření jsou založena na určení frekvenčně závislého odporu – elektrické impedance Z . Impedance je komplexní veličina s reálnou a imaginární složkou. Pro přepočítání na permitivitu můžeme využít relace [201]

$$\epsilon'_r = \frac{d}{\omega S \epsilon_0} \frac{Z''}{Z'^2 + Z''^2}, \quad (14.33)$$

$$\epsilon''_r = \frac{d}{\omega S \epsilon_0} \frac{Z'}{Z'^2 + Z''^2}, \quad (14.34)$$

kde S je plocha elektrod, Z' je reálná složka impedance a Z'' je imaginární složka impedance. Pro úhel mezi reálnou a imaginární složkou (ztrátový úhel δ) můžeme zapsat známý vztah

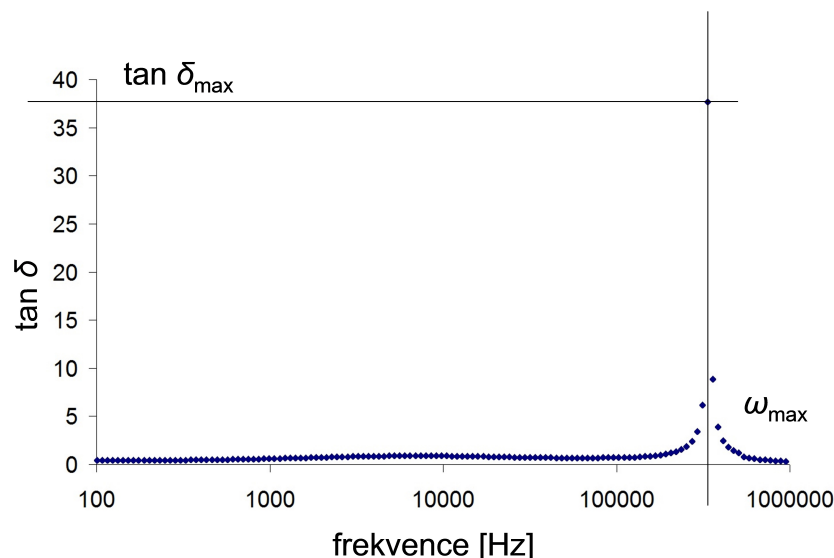
$$\tan \delta = \frac{\epsilon''_r}{\epsilon'_r}. \quad (14.35)$$

Z měření impedance tedy určíme složky permitivity a úhel mezi nimi. Ve frekvenčním průběhu ztrátového úhlu nalezneme maximum $\tan \delta_{\max}$ a příslušnou frekvenci ω_{\max} , jak je naznačeno na Obr. 45.

Po získání hodnot $\tan \delta_{\max}$ a ω_{\max} můžeme využít vztahu pro difúzní koeficient [202]

$$D = \frac{8d^2\pi\omega_{\max}}{32(\tan \delta_{\max})^3}. \quad (14.36)$$

Zajímavostí tohoto přístupu je možnost určení koeficientu charakterizujícího transport hmoty z výsledků měření elektrických veličin. V případě využití jednotky elektrochemické impedance spektroskopie (EIS) je navíc takové měření rychlé, levné a nedestruktivní.



Obrázek 45: Frekvenční průběh ztrátového úhlu u membrány Nafion® NR212. Frekvenční osa je vynesena v logaritmickém měřítku, $\tan \delta$ značí ztrátový úhel.

14.2 Využití polymerů v oblasti výroby elektrické energie

Polymerní materiály využíváme v našem každodenním životě. Mezi tyto materiály patří například teflon, polyetylén (PET), polystyrén a podobné látky, se kterými se setkáváme prakticky na každém kroku. Pro některé aplikace si již ani nedokážeme představit alternativu, která by polymerní materiál nahradila. Protože jsme těmito materiály doslova obklopeni, je nutné dbát na výzkum zdravotních rizik a bezpečného užívání daných polymerů. Využívané látky jsou většinou velmi stabilní a nepředstavují problém, při zahřátí na vyšší teploty ovšem mohou tyto materiály uvolňovat nebezpečné jedy. Výhodou polymerů je možnost jejich úpravy tak, aby perfektně vyhovovaly dané aplikaci a aby bylo během užívání minimalizováno riziko vzniku nežádoucích látek.

Polymerní membrány jsou využívány pro separaci plynů [203], filtraci [204] či odsolování vody [205]. Jejich aplikace jsou velmi široké. Umožňují oddělení nežádoucích látek z média, které může být pro společnost nenahraditelné. V Izraeli je nedostatek vody řešen právě odsolováním mořské vody. Polymerní membrány tak představují vysoce perspektivní materiál právě v oblasti odsolování a čištění vody. Voda je během průmyslových procesů znečišťována, což lze opět řešit filtrací pomocí polymerní membrány, která dokáže filtrovat i velmi obtížně odstranitelné látky vznikající během těžby uranu a podobně. Odpadní vody z nebezpečných provozů, jako jsou nemocnice, obsahují bakterie a viry, které nelze jednoduše likvidovat. Opět je možné využít polymerních membrán a vhodných katalytických materiálů k odstranění tohoto typu zátěže. Totéž platí pro výskyt zbytků antikoncepce v odpadních vodách.

Potravinářský průmysl využívá polymerní membrány v mnoha procesech. Jedním z produktů je dětská výživa, která se získává zpracováním mléka. Pro tyto aplikace je nutné zpracovat obrovské objemy mléka, takže membrána musí efektivně oddělit žádoucí složky od nezajímavých látek. I malé zlepšení vlastností membrány může ušetřit velké množství finančních prostředků. Totéž platí o filtrování piva, kde je potřeba odstranit kvasinky či jiné složky, jako je alkohol. V provozech o rozměrech pilsenského pivovaru Pilsner Urquell mluvíme o produkci stovek tisíc litrů denně, které je třeba filtrovat. Nároky na polymerní membránu jsou tedy enormní. Nicméně je zřejmé, že polymerní membrány jsou na trhu dobře etablovány a jejich využití je běžné.

Obecně lze polymery využít v procesech, ve kterých potřebujeme oddělit dvě složky. Proces může být řízen například tlakem, kdy je vytvořen tlakový gradient strhávající médium skrz membránu. Nežádoucí složka je na membráně zachycena a odfiltrována. Čisté médium (třeba pivo bez alkoholu) pak pokračuje do dalších částí procesu. Řízení procesu můžeme realizovat i přiložením elektrického pole. Dle směru pole putují nabitě částice skrz membránu a opačně nabitě částice zůstávají v oblasti, odkud je lze odstranit. Proces můžeme nastavit na průchod pro nás zajímavých iontů, které se pak hromadí v oblasti za membránou. Dalším typem řízení procesu je vytvoření koncentračního gradientu, který zajistí pohyb látky membránou.

V oblasti obnovitelných zdrojů energie hledáme polymery s unikátními vlastnostmi [206]. V palivovém článku musí polymer umožňovat pohyb kladně nabitých iontů a naopak zamezit průchodu záporně nabitých elektronů. Navíc odděluje oblasti, kde dochází k oxidaci a redukci. To vše při tloušťce pouhých desítek mikrometrů. Na materiál jsou tak kladeny výrazné nároky z hlediska chemické stability.

Pohyb kladných iontů je v polymerní membráně umožněn díky sulfonovým skupinám na povrchu pórů nebo dopováním kyselinou fosforečnou [207]. Po zvlhčení se do vody v pórech uvolní velké množství protonů a další protony z katalytických vrstev jsou vedeny skrz membránu ke katodě, kde vzniká molekula vody. Polymerní membrána je tvořena teflonovým řetězcem a její modifikace do podoby Nafionu a podobných materiálů příliš neovlivňuje její elektrické vlastnosti. Jedná se o dielektrikum, které pohyb elektronů umožňuje jen velice neochotně. Vzniká tedy výběrový efekt, kdy kladně nabitě částice materiálem snadno prostupují a naopak, pro záporně nabitě částice tvoří materiál neprostupnou bariéru.

Vodíkové palivové články potřebují ke své činnosti velmi čistý vodík. I malé množství nečistot negativně ovlivňuje výkonové charakteristiky (někdy i nevratně). Vysokoteplotní palivové články jsou vůči nečistotám tolerantnější [208]. Pro výrobu vodíku se využívá zemního plynu, výsledný vodík ovšem obsahuje malé množství látek, jako je oxid uhličitý a oxid uhelnatý. Tyto látky jsou pro palivový článek kriticky nežádoucí [209]. Uvažuje se tak o výrobě vodíku elektrolýzou, protože výsledkem tohoto procesu je velmi čistý vodík okamžitě využitelný v palivovém článku. Nevýhodou elektrolýzy je její energetická bilance. Výroba vodíku tímto způsobem je neefektivní a elektrická energie potřebná k reakci může být využita jinak.

Jiná je situace v případě, kdy máme nadbytek elektrické energie. V extrémním případě může být takový nadbytek i důvodem selhání elektrické rozvodné sítě. Nemluvíme o hypotetickém případě, s rostoucím počtem nepředvídatelných zdrojů energie v rozvodné síti roste

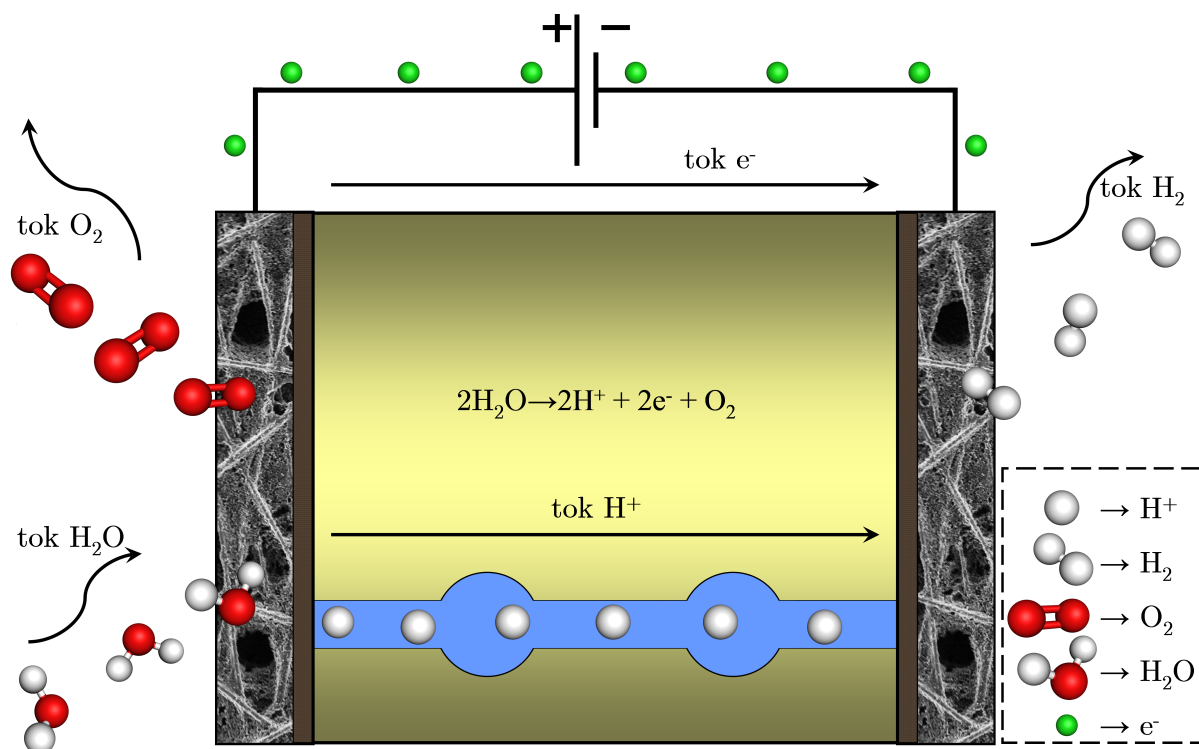
i riziko náhlého přetížení sítě. Tento problém můžeme pozorovat na severu Německa, kde bylo do rozvodné sítě zapojeno velké množství solárních a větrných elektráren. Nadbytky generované elektrické energie lze odvádět do okolních oblastí (Polsko, Česká republika), ale v případě saturované sítě mohou okolní oblasti přetoky elektrické energie odmítnout. Pak německá síť zkolabuje, čemuž se pochopitelně německá strana snaží zabránit. Situaci navíc silně zkomplikovalo odpojení jaderných elektráren, ať už realizované nebo plánované v blízké budoucnosti. Vyhrocení problému navíc souvisí s extrémně pomalou výstavbou páteřní sítě, která by umožnila odvedení elektrické energie ze severu Německa do Bavorska a Bádenska - Württemberska, kde sídlí významné průmyslové podniky včetně automobilů. Zatímco výroba elektrické energie je tak soustředěna na severu Německa, nejvyšší spotřeba je na jihu, kam ovšem nevede dostatečně masivní rozvodná síť.

Přestože je tedy elektrolýza vody nepříliš efektivním procesem k výrobě vodíku, můžeme přebytečnou elektrickou energii využít právě pro tento proces, abychom ochránili rozvodnou síť před kolapsem. Vodík je navíc využitelný v palivovém článku, takže můžeme do rozvodné sítě elektrickou energii vrátit zpětnou konverzí vodíku. Tato smyčka je při masivnější využití velmi ztrátová a není vhodná pro jiné účely, než je zabránění větším škodám nebo odložení spotřeby. V malém měřítku mohou být ztráty snesitelné, pokud jsou kompenzovány efektem, jako je ostrovní režim soběstačné budovy. Pak lze i za cenu ztrát systém naladit tak, aby byl uživatelsky zajímavý.

Samotný princip elektrolýzy je obdobný principu vodíkového palivového článku [210]. Celý systém jen funguje obráceně (Obr. 46). Do zařízení je přivedena voda a elektrický proud; díky zvlhčené membráně prochází protony opět od anody ke katodě na které se vylučuje čistý vodík. Na anodě se vylučuje čistý kyslík. Uvolněné plyny můžeme v dobře oddělených částech jímát. Čistota obou plynů je vysoká, ale k efektivnímu průběhu reakcí potřebujeme vysoké proudové hustoty [211]. Pro konstrukci jednotek k elektrolýze vody jsou užívány stejné materiály jako v případě vodíkových palivových článků. Technologicky se tedy jedná o relativně zavedené výrobní metody, které jsou využívány i v jiných oborech.

Pro specifické účely byl vytvořen i takzvaný *regenerativní palivový článek*, který kombinuje elektrolýzu a vodíkový palivový článek [213]. Do zařízení jsou buď přiváděny pracovní plyny, nebo je připojen ke zdroji elektrického proudu. V jednom módu článek produkuje elektrický proud, v druhém módu jsou elektrolyticky rozkládány molekuly vody do plynné formy vodíku respektive kyslíku. Regenerativní článek je považován za vysoce perspektivní, bohužel dosud nejsou překonány problémy, které brání konstrukci výkonnějších zařízení [214]. Pro elektrolýzu se totiž jako katalytického materiálu využívá slitin platiny s jinými prvky, což nemusí být vždy nejefektivnější v případě palivových článků. Namáhání membrány a katalytických vrstev navíc vede ke zrychlené degradaci, takže se regenerativní palivové články potýkají s krátkou životností. Momentálně tak nejsou tato zařízení vyvinuta na dostatečné úrovni, aby se o ně intenzivně zajímala komerční sféra. Z hlediska životnosti je totiž stále výhodnější využití dvou oddělených jednotek – elektrolýzou a palivového článku.

V oblasti jaderné energetiky jsou momentálně diskutovány reaktory IV. generace, které v sekundárním okruhu produkují vodu o teplotě kolem 800°C. Taková voda je vhodná pro vysokoteplotní elektrolýzu. Proces je reverzní k vysokoteplotním palivovým článkům



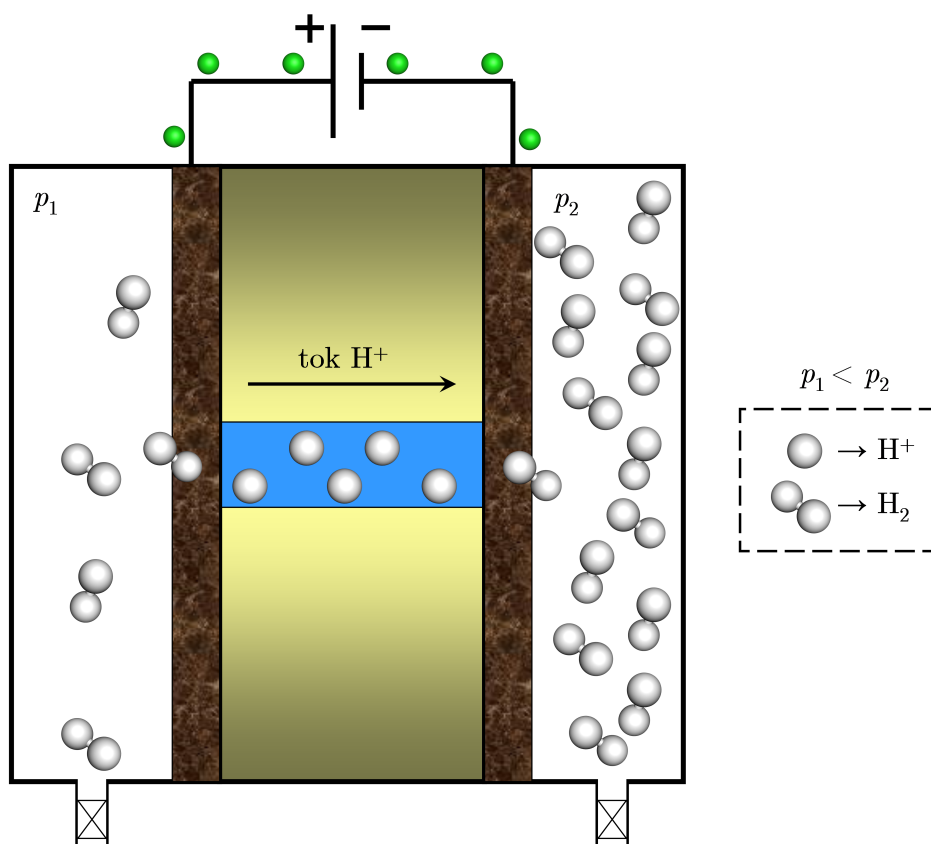
Obrázek 46: Schematický popis PEM elektrolýzy [212].

typu SOFC a umožňuje produkci vodíku v průmyslovém měřítku jako vedlejší produkt činnosti jaderného reaktoru. Pokud by byl takový reaktor provozován na území ČR, otázka vodíkových technologií by se stala aktuální. Zásadním problémem by ovšem byla chybějící infrastruktura pro transport vodíku k uživatelům.

Spojení elektrolyzérů, palivového článku a fotovoltaických panelů může být základem soběstačné budovy [215]. Systém lze nastavit tak, aby byl ve slunečné dny produkován vodík do zásobníku, který se pomalu vyprazdňuje během večera a noci [216]. Spotřeba běžné domácnosti kulminuje odpoledne a večer, kdy sluneční záření nemůže přímo uspokojovat poptávku po elektrické energii. Spotřeba během dopoledne a brzy po poledni není tak významná, ale sluneční záření poskytuje nejvyšší výkon. Spotřebu generované elektrické energie lze odložit na pozdější dobu konverzí energie do vodíku s využitím elektrolyzérů. Následně je zvýšená poptávka uspokojena palivovým článkem.

Vodík je tak nutné skladovat. K tomu je potřeba tlakových nádob, které uchovají dostatečné množství vodíku pro všechny funkce soběstačné budovy. V současnosti se nejčastěji využívají mechanické kompresory. Je však možné vyvinout vodíkový kompresor fungující na stejném principu, jaký využívá palivový článek. Přiložené elektrické napětí vyvolá změnu Gibbsovy volné energie 12.8, která se podle vztahu 1.71 transformuje na tlak. Základní myšlenkou je konstrukce zařízení, které bude dvouatomovou molekulu vodíku rozkládat na protony (Obr. 47). Tyto protony následně putují skrz membránu do tlakové nádoby. Na straně tlakové nádoby se protony opět sloučí do dvouatomových molekul vodíku. Do

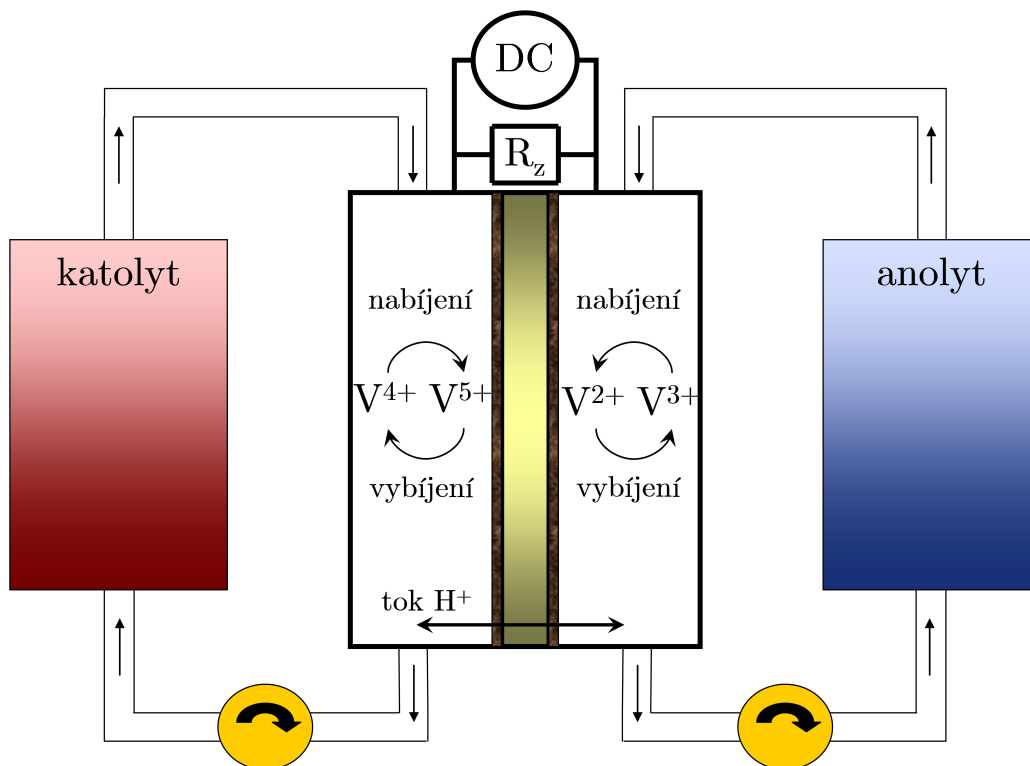
zařízení je nutné dodávat elektrický proud a jediné zařízení nevytvoří příliš velký tlakový gradient. Pokud je ovšem několik takových jednotek zařazeno do série, pak můžeme vodík uskladnit až do tlaku okolo 850 bar [217]. Výhodou je, že zařízení neobsahuje pohyblivé části a celý princip je založen na elektrochemických reakcích. Jednotka je tedy velmi tichá, což zvyšuje komfort soběstačné budovy. Absence pohyblivých částí zároveň vylučuje mechanickou degradaci. S jinými typy degradace, jako je chemická degradace, ovšem musíme počítat.



Obrázek 47: Schéma vodíkového kompresoru [212].

Polymerní membrány jsou také centrální částí vanadových průtočných baterií (Obr. 48). Tyto baterie využívají různých oxidačních stavů vanadu a nabíjení či vybíjení baterie představuje přechody mezi těmito stavy [218]. Výhodou je, že vanadové baterie můžeme konstruovat v téměř libovolných rozměrech. Lze tak navrhnout baterii přesně splňující širokou škálu požadovaných parametrů. Jsou plánovány baterie o skutečně gigantických parametrech 200MW / 800 MWh. Zároveň je možné konstruovat baterie pro potřeby malé domácnosti. Variabilita této technologie je přitažlivá pro komerční sféru.

Principem vanadové baterie je oddělení dvou oxidačních stavů vanadu polymerní membránou. V oddělených zásobnících se nachází vanad ve formě kapaliny. Tento elektrolyt (anolyt a katolyt) pak proudí do elektrochemicky aktivní oblasti s polymerní membránou.



Obrázek 48: Vanadová baterie se žlutě naznačenými čerpadly [212].

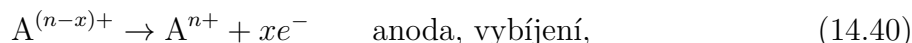
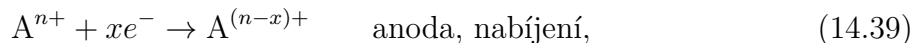
Jednotlivé oxidační stavy pak přísluší nabíjení a vybíjení. Poskytovaný výkon je úměrný ploše membrány. Membrána tedy určuje generovaný elektrický výkon, objem zásobníků je pak úměrný době, po jakou může být výkon poskytován (kapacita baterie).

Během činnosti baterie nemůže dojít k explozi či jinému nebezpečnému chování zařízení, které občas vykazují například lithiové články. Je to z důvodu oddělených elektrolytů, které jsou tvořeny jedinou látkou v různých oxidačních stavech. Při styku těchto stavů nedochází k dramatickým reakcím. Oproti palivovým článkům lze navíc pozorovat velmi rychlou reakci na požadovaný výkon. V případě potřeby maximálního výkonu jej vanadová baterie poskytne téměř okamžitě. Je nasnadě zapojení tohoto prvku do soběstačné budovy, kde by bylo možné vanadovou baterii využít pro pokrytí výkonových špiček.

Chemické reakce probíhající ve vanadové baterii můžeme zapsat ve tvaru



Zde E_0 představuje standardní elektrodový potenciál a SHE je standardní vodíková elektroda. Potenciál E_0 popisuje elektrické napětí mezi elektrodou umístěnou v elektrolytu a definovaným etalonem, kterým je SHE [219]. Během těchto reakcí se zřejmě uvolňují a spotřebovávají protony respektive elektrony. Proces tak lze řídit membránou propustnou pro protony a vnějším okruhem, kde se pohybují elektrony [220]. Uvolnění nebo spotřeba částic pak odpovídá nabíjení a vybíjení baterie. Obecně lze tyto přechody zapsat jako



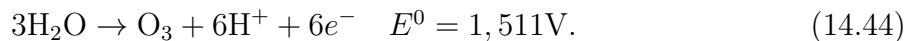
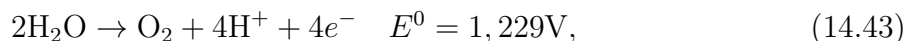
kde A a B představují oxidační stavy vanadu. Příkladem může být $A^{n+} = V^{3+}$.

Polymerní membrány můžeme využít i pro čištění vody od biologických polutantů. Odpadní vody z nemocnic a dalších provozů mohou obsahovat velmi nebezpečné bakterie a viry. Tyto polutanty jsou obvykle zředěny tak, že nehrozí přímé nebezpečí. Pro úplné vyloučení rizika nechtěné nákazy je ovšem nutné odstranit i tyto druhy kontaminace. Dodejme, že kvalita vody v rozvodné síti České republiky je na velmi vysoké úrovni a výše uvedené riziko je spíše hypotetické. Totéž platí pro čištěnou odpadní vodu. Situace v jiných státech může být ovšem značně odlišná.

Biologické polutanty můžeme z vody odstranit mnoha způsoby. Pro polutanty větších rozměrů využijeme filtraci. Rovněž lze využít chlór, který ovšem ve vodě v malém množství zůstává. Nepříjemnými důsledky jsou pálení očí a zápach. Pro dokonalejší způsob čištění bychom tedy potřebovali využít látku, která se po určitém čase rozpadne na neškodné produkty. Takovou látkou je ozón, který se rozpadá na volné radikály velmi ochotně reagující s buněčnými stěnami biologických polutantů [221]. Navíc se ozón rozpadá během 20 – 90 minut, takže po této době není ve vyčištěné vodě přítomen [222].

Výroba ozónu je obvykle realizována tichým výbojem v kyslíkové atmosféře. Méně efektivní je stejný proces ve vzduchu. Koncentrace ozónu ve vzduchu po výboji je jen okolo 2%, zatímco v kyslíkové atmosféře dosahuje koncentrace 15%. Problémem je také energetická náročnost tohoto procesu, takže jsou uvažovány alternativy, které by umožnily výrobu ozónu při nižší spotřebě elektrické energie. Pokud je navíc ozón vyráběn v kyslíkové atmosféře, musí být pak do vody přiveden v plynné formě. Daleko výhodnější je ovšem výroba ozónu přímo ve vodě, protože je pak množství ozónu rozpuštěného ve vodě výrazně vyšší, což má pozitivní dopad na efektivitu procesu. Některým problémům se lze vyhnout využitím UV absorpce. Ve vysokých koncentracích je ovšem ozón extrémně nebezpečný a výbušný. Nelze jej tedy jednoduše průmyslově vyrobit a transportovat na místo určení. Ozón se tak vyrábí přímo na místě, kde bude spotřebován.

Elektrochemická výroba ozónu je analogická elektrolyze. Výroba kyslíku a vodíku z vody probíhá za nižších anodických potenciálů, reakce 14.43, se zvyšujícím se elektrodo-
vým potenciálem ovšem začne převládat reakce 14.44



Elektrody ve styku s polymerní membránou jsou obvykle kovové [223]. V prvních pokusech byla využívána platina, další výzkum se soustředil na $\alpha - \text{PbO}_2$ (ortorombická forma) a $\beta - \text{PbO}_2$ (tetragonální forma). Pro širší rozšíření elektrochemické ozonolýzy je platina nevhodná z důvodu vysoké ceny. Skvělé vlastnosti oxidů olova zastiňuje zjištěné stopové množství olova ve vyčištěné vodě, což diskvalifikuje tento způsob čištění k získání pitné vody. V současnosti se tedy využívají méně běžné materiály jako skelný uhlík či borem dopovaný diamant [224].

15. Polymerní membrány

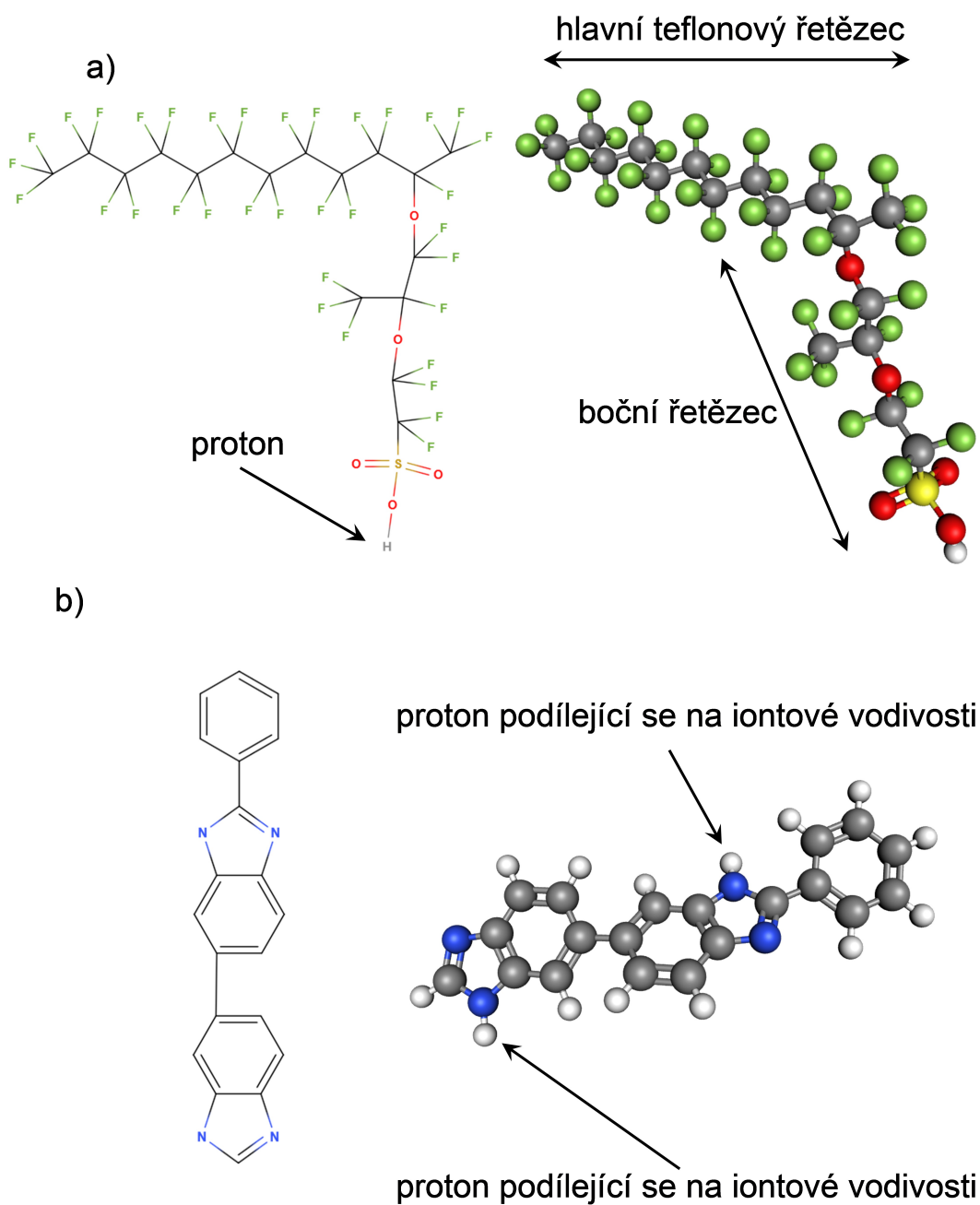
Membrána Nafion je v současnosti považována za skvělý polymerní materiál pro vodíkové palivové články. Některé charakteristiky budou jiným materiálem jen obtížně překonatelné. Nicméně, i Nafion je možné modifikovat a vyladit tak jeho vlastnosti pro konkrétní použití [225]. Úsilí mnoha vědeckých týmů je navíc zaměřeno na vývoj polymerního materiálu, který by výkonové charakteristiky palivového článku vylepšil. Přestože se jedná o dlouhodobé úsilí, nebyl v této oblasti zaznamenán zásadní průlom. Některé materiály vykazují krátkodobě lepší vlastnosti než Nafion, ale při dlouhodobém provozování nedokáží odolávat chemické degradaci uvnitř palivového článku. Jiné materiály jsou chemicky velmi stabilní, ale jejich iontová vodivost není závratná. Perspektivní design iontově vodivých polymerů je navrhován pomocí DFT výpočtů [226].

V 80. letech 20. století byl Nafion (Obr. 49) považován za ideální membránu pro palivové články [227]. Společnosti jako DuPont, Asahi či Dow považovaly perfluorované membrány za optimální a investovaly velké množství financí do jejich vývoje. V oblasti výroby těchto membrán však nedošlo k výraznějšímu pokroku a proces syntetizace Nafionu tak dodnes zůstává finančně velmi nákladným. Výroba je založena na hydrolýze fluorosulfonylu a následném proplachování organickými rozpouštědly. Vzhledem k použitým chemikáliím a metodám je tento proces i nebezpečným, což dále výrazně zvyšuje cenu výsledného produktu.

Polymerní membrány pro palivové články jsou charakterizovány ekvivalentní hmotností (*equivalent weight* – EW), což je podíl hmotnosti suchého polymeru na jeden mol sulfonových skupin. Příkladem může být membrána Nafion 117 s ekvivalentní hmotností EW=1100, což znamená, že 1100 gramů suchého polymeru obsahuje jeden mol sulfonových skupin. Název Nafion 117 je vyjádřením ekvivalentní hmotnosti a tloušťky membrány, která je 7 tisícín palce (přibližně 180 μm).

Membrány Nafion vykazují vysokou absorpci vody [228]. V plně hydratovaném stavu dosahuje podíl vody až 30% hmotnosti. Navíc lze pozorovat i vysokou selektivitu, která dovoluje průchod materiálem pouze kladným iontům. V oblasti vodíkových palivových článků ovšem můžeme pozorovat nežádoucí průchod kyslíku z katody na anodu, nízkou iontovou vodivost při nízkém zvlhčení membrány a nestabilní strukturu při teplotách nad 100°C. Pro zlepšení kinetiky reakcí je výhodné zvýšit teplotu nad 120°C. Pro tyto účely se tedy používají membrány jiné a příkladem může být PBI (Obr. 49)

Syntéza Nafionu představuje dosti náročný proces, během kterého vznikají, nebo jsou použity, značně nebezpečné látky [229]. Protože je výroba materiálu velmi problematická,



Obrázek 49: Část hlavního řetězce a) Nafionu b) polybenzimidazolu.

cena výsledné membrány dosahuje tisíce dolarů za metr čtvereční. To se samozřejmě popisuje na ceně palivových článků.

Prvním krokem syntézy je příprava tetrafluoretylénu z chloroformu. Ten následně reaguje s oxidem siřičitým a vytváří se tak sulfonová smyčka (Obr. 50). Pyrolýzou tetrafluoretylénu můžeme získat další důležitou látku - hexafluoropropylén (HFP). Při styku HFP s kyslíkem vzniká oxidovaný HFP (OHFP), což je látka, která se používá v další syntéze Nafionu. Sulfonovou smyčku narušíme katalyticky využitím iontu fluoru. Výsledný acetylfluorid necháme reagovat s OHFP a získáme tak 2-fluorosulfonyl-difluoroacetyl fluorid. Abychom vytvořili žádoucí vinyl éter, necháme materiál reagovat s uhličitánem sodným. Během reakce dojde k odstranění některých atomů fluoru a ke vzniku oxidu uhličitého. Výsledkem je monomer Nafionu, který je třeba dále polymerizovat. Využijeme kopolymerace s tetrafluoretylénem a hydrolýzou vzniká finální sloučenina (Obr. 51).

Je třeba poznamenat, že jednotlivé kroky jsou obvykle doprovázeny exotermní reakcí a některé vedlejší produkty, jako je karbonylfluorid, jsou extrémně toxické [229]. Samotný tetrafluoretylén je při styku s oxidem siřičitým výbušný. Syntézu tak lze provádět pouze v dobře vybavené laboratoři se zkušeným personálem. Na průmyslové úrovni jsou pak nezbytné stavební úpravy zajišťující bezpečnost při možném úniku jedovatých látek.

15.1 Modifikace Nafionu

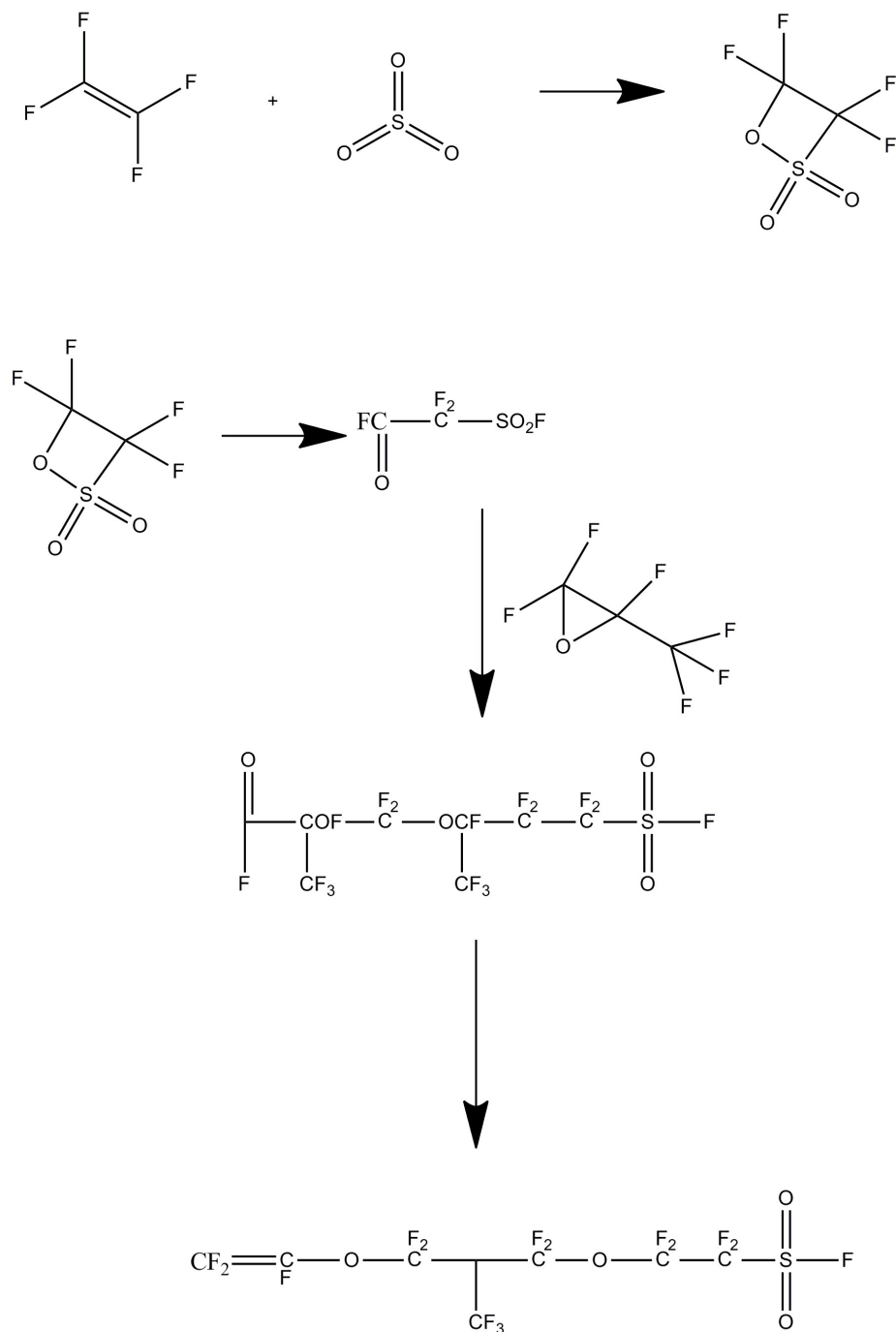
Během vývoje polymerních membrán byly vytvořeny stovky modifikací Nafionu. Jen několik z nich bylo úspěšných v dlouhodobém provozu.

Modifikace molekuly Nafionu se soustřeďují, například, na boční řetězec. Protože jsou pro provoz palivových článků výhodné vyšší teploty, zkrácení bočního řetězce může zvýšit teplotní stabilitu membrány. Obvykle ovšem toto zkrácení řetězce vede k menšímu počtu sulfonových skupin, což negativně ovlivňuje iontovou vodivost membrány.

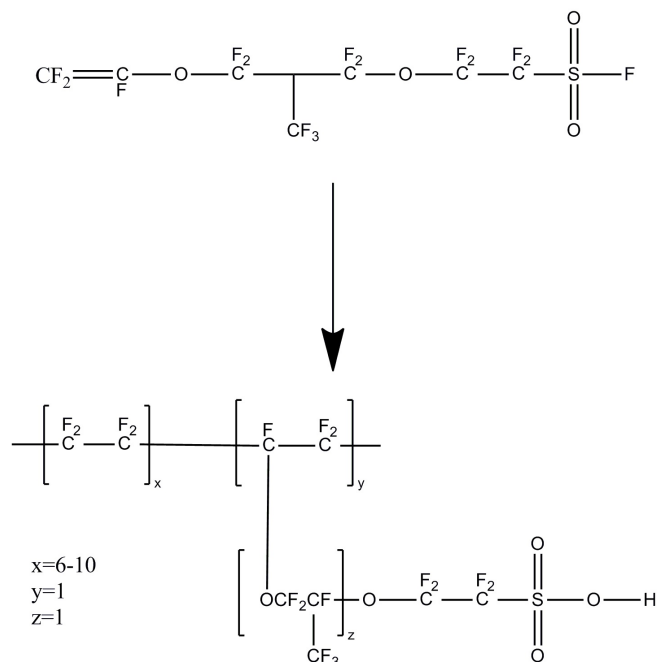
Jiný způsob modifikace spočívá v navázání dalších látek na boční řetězec Nafionu. Jako výhodné se jeví navázání furfurylalkoholu na sulfonovou skupinu [230]. Furfurylalkohol může polymerizovat a tak tvořit dlouhé řetězce (polyfurfurylalkohol – PFA). Díky tomu je možné provázat makromolekuly Nafionu a zvýšit odolnost vůči teplotě. Ve struktuře Nafionu se mohou navíc kumulovat skupiny OH- a tento proces zvýší iontovou vodivost membrány.

Modifikace Nafionu pomocí PFA probíhá jednoduše ponořením komerčně dostupné membrány do roztoku furfurylalkoholu, isopropylalkoholu a vody. Poté, co membrána roztok absorbuje, je materiál zahříván v kyselém prostředí, aby došlo k polymerizaci furfurylalkoholu. Výsledkem je membrána s PFA pevně zakomponovaným do struktury.

Strukturální modifikace spočívá ve změně poréznosti materiálu – dochází tedy ke změně tvaru nebo průměru kanálků se sulfonovými skupinami na povrchu. Pokud jsou do roztoku Nafionu přidána vlákna vhodného materiálu, lze poréznost výsledné membrány jemně ladit [231]. Požadavkem na vlákna materiálu je rozpustnost ve vodě nebo jiném rozpouštědle. Po vytvoření membrány se pak jednoduše polymer vystaví vlivu rozpouštědla, což vede k odstranění vláken. Membrána tak získá požadovaný tvar kanálků a lze řídit i jejich



Obrázek 50: Schematické znázornění hlavních kroků syntézy Nafionu.



Obrázek 51: Finální reakce při syntéze Nafionu.

distribuci, což je velmi výhodné při navrhování membrány pro separaci plynů a podobné procesy.

Teplotní stabilita vytvořené membrány se zkoumá pomocí termogravimetrických metod (TGA). Ty spočívají v řízeném zahřívání a sledování hmotnosti vzorku. Výsledná křivka popisující závislost hmotnosti na teplotě se dále vyhodnocuje. Některé poklesy hmotnosti nemusí souviset s rozkladem molekul, nýbrž jsou způsobeny odtržením slabě vázaných molekul vody. Jiné poklesy hmotnosti pak souvisí s degradací bočního řetězce. Hlavní tetrafluorový řetězec Nafionu odolává zahřívání až do přibližně 600°C. Pak dochází k prudkému poklesu hmotnosti, který naznačuje totální destrukci materiálu. Tvar křivky, prudký pokles za vysokých teplot a množství reziduí, které odolávají i takto zvýšeným teplotám, charakterizuje teplotní stabilitu materiálu. Experiment lze provádět v různých atmosférách, a tak můžeme určit chování vzorku v oxidačním prostředí nebo v dusíkové atmosféře. Odváděný plyn je možné dále analyzovat pomocí plyné chromatografie či spektroskopickými metodami. Výsledkem takové analýzy je i přesná identifikace látek, které v průběhu degradace materiálu vznikají. Následnou rekonstrukcí chemických reakcí probíhajících během degradace můžeme určit slabá místa materiálu.

15.2 Alternativy Nafionu

Během vývoje polymerních membrán bylo vytvořeno enormní množství materiálů, které se od Nafionu výrazně odlišují. Následující výčet obsahuje pouze zlomek zajímavých myšlenek.

Některé materiály jsou zmíněny spíše z historických důvodů. Většinou však jde o membrány, které jsou předmětem intenzivního výzkumu.

1. Sulfonovaný poly(α, α, β) trifluorostyrén - S tímto materiálem je spojena obtížná polymerizace a náročné sulfonování výsledného polymeru. Vykazuje ovšem výbornou chemickou stabilitu a jeho výkonové charakteristiky při využití v palivovém článku jsou porovnatelné s Nafionem [232].
2. Perfluorované nebo částečně fluorované polymery - Tyto materiály jsou tvořeny uhlíkovým řetězcem s obsahem fluoru, který je obohacen o perfluorosulfonovou kyselinu (PFSA). Jedná se tedy o polymery, které svou strukturou připomínají komerční membránu Nafion. Byly vyvinuty materiály (Flemion, Aciplex), jejichž vlastnosti mohou Nafionu konkurovat [233]. Obvykle se od Nafionu liší kratším bočním řetězcem, což vede k lepším výkonovým charakteristikám při nízké relativní vlhkosti reaktantů – nižšího objemu vody v membráně. Výroba těchto materiálů je ovšem často finančně srovnatelná s výrobou Nafionu, a proto bylo mnoho slibných alternativ zavrženo.
3. Ozařované ionomery - perfluorovaný polymer je ozářen α nebo β zářením, které vytvoří radikály v žádoucích místech [234]. Následně je polymer ponořen do roztoku obsahujícího styrén nebo divinylbenzen, což jsou látky fungující jako síťovací činidlo. Poté proběhne sulfonování. Navázané sulfonové skupiny jsou bohužel nestabilní a při zvýšené teplotě se odtrhávají od polymeru. Jako výchozí polymer je však možné využít komerčně běžně dostupné polymerní filmy, což vede k nízké ceně výsledného produktu.
4. Sulfonovaný polystyrén - Poměrně jednoduchá syntéza [235] i dobré vlastnosti za nízkých teplot jsou zastíněny nestabilní vazbou α -C-H, která se rozpadá při napadení radikály [236]. Tomuto jevu se nelze při provozování palivového článku vyhnout, a proto jsou tyto materiály považovány až na výjimky [237] za neperspektivní.
5. 3M ionomer - Polymer vyvinutý jako náhrada Nafionu lišící se strukturou bočního řetězce [238]. Výhodou ionomeru je vysoká iontová vodivost za nízkého zvlhčení membrány. To umožňuje provoz palivového článku bez výrazného namáhání dalších komponent produkovanou či přiváděnou vodou, která může způsobit zaplavení katalytických vrstev. Ionomery 3M s nižším obsahem bočních řetězců vykazují za zvýšených teplot rozpustnost ve vodě. To limituje jejich širší využití v palivových člancích.
6. Polyaryly - Jedná se o rozsáhlou skupinu polymerů, mezi které patří zajímavé materiály jako podrobně zkoumaný sulfonovaný poly-éter-éter-eton (sPEEK) [239], polyamidy či polyimidy. Prvním studovaným materiálem byla sulfonovaná fenolformaldehydová pryskyřice [170]. V některých ohledech jsou tyto materiály výhodnější, než klasické perfluorované ionomery. Mnohdy ale selhávají z hlediska chemické odolnosti vůči relativně agresivnímu prostředí uvnitř palivového článku. Materiály často velmi ochotně přijímají vodu, což se negativně projevuje na jejich struktuře při dlouhodobém provozu v palivovém článku. Polymerní membrány na bázi uhlovodíků

s aromatickými jednotkami vykazují skvělé mechanické vlastnosti a vyšší teplotu skelného přechodu (například sulfonovaný perfluorocyclobutan smíšený s polyvinylidenchloridem) [240]. Protože tyto membrány odolávají mechanickému namáhání lépe než membrány typu Nafion, je možné tvořit tenčí filmy, které zvyšují výkonnost palivového článku. Membrány na bázi uhlovodíků, jako je sulfonovaný benzofenon polyarylen-éter-keton, velmi dobře zabraňují nechtěnému průchodu reaktantů z oxidační nebo redukční části palivového článku [241]. Bohužel jsou tyto membrány náchylné k chemické degradaci [242] a jejich životnost nedosahuje dostatečných hodnot [241]. Během činnosti palivového článku tak materiál ztrácí své původně výborné mechanické vlastnosti [240].

7. Anorganické kompozity - Polymerní membrány typu Nafion obtížně odolávají vyšším teplotám [243], které ovšem zlepšují chemickou kinetiku a odolnost vůči nečistotám. Proto bylo vytvořeno velké množství kompozitních materiálů, které jsou založeny na ionomerní matici a anorganickém plnivu, které polymer stabilizuje za vyšších teplot. Jako plnivo se využívá SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 či různé typy zeolitů.

15.3 Protonová vodivost

Přesný mechanismus protonové vodivosti ve vodíkovém palivovém článku je stále předmětem výzkumu. Existují dva hlavní přístupy, které se v palivovém článku určitě uplatňují, ale stále nelze určit, který z nich je dominantní. Aktuálně se výzkum přiklání k důležité roli Grotthuřova mechanismu, který spočívá v řetězové změně klastrů složených z molekul vody vázaných vodíkovými můstky. Podstatná je také mobilita protonu, která je až o řád vyšší než v případě jiných kladných iontů typu K^+ nebo Na^+ . Druhý mechanismus (vehikulární) je založen na myšlence pohybu vodní molekuly napříč membránou, přičemž proton se na tuto molekulu naváže tak, že vytvoří iont hydronia H_3O^+ .

Významnou roli v mechanismu protonové vodivosti polymerních membrán hraje sulfonové zakončení bočního řetězce makromolekuly ($-\text{SO}_3\text{H}$). U sulfonové skupiny dochází v přítomnosti vody k disociaci, která vede k uvolnění protonu H^+ a vytvoření záporně nabitého zakončení řetězce SO_3^- (Obr. 49). Uvolněné protony umožňují vznik iontu hydronia (či komplikovanějších struktur) a jejich pohyb je klíčem k vysoké protonové vodivosti polymerních membrán [244]. Předpokládá se, že molekuly vody okolo záporných sulfonových skupin vytváří nukleační centra vázaná vodíkovými můstky. Počet molekul vody, λ , navázaných na sulfonovou skupinu dosahuje až hodnot $\lambda \cong 10$ [245]. Se zvyšujícím se počtem navázaných molekul klesá energie jednotlivých vazeb a při určité limitní hodnotě není sulfonová skupina schopna navázat další molekulu vody. V blízkém okolí sulfonové skupiny tedy najdeme slabě vázanou vodu, ve větších vzdálenostech jen volné molekuly vody.

Vodíkové můstky umožňují tvorbu shluků (klastrů) molekul vody. Existuje několik kombinací molekul, které jsou stabilnější než jiné, a tyto kombinace lze určit *ab initio* výpočty. Jedním možným klastrem je takzvaný Zundelův kation [246], který je kombinací H_5O_2^+ . Mohutnějším shlukem je pak Eigenův kation H_9O_4^+ [247], přičemž jsou možné i další kom-

binace [248]. Pohyb protonů v polymerní membráně je realizován zformováním Zundelova iontu, který naváže další molekuly vody do podoby Eigenova iontu. Nový Eigenův iont se následně rozpadá a vzniká opět Zundelův iont. Volný proton tak přes tyto mezikroky putuje napříč materiálem [170]. Nejedná se však o pohyb jednotlivého protonu, přenášen je stav s jedním protonem navíc – Eigenův či Zundelův iont.

Iontová vodivost je pak dána vztahem

$$\sigma = Fau, \quad (15.1)$$

kde F je Faradayova konstanta, a je aktivita iontu (protonu) a u je pohyblivost iontu. Tento vztah vychází z rovnice 14.3 a zohledňuje i morfologii materiálů a chemické složení. Je totiž zřejmé, že protonová vodivost v polymerní membráně bude odlišná pro komplikovaný systém pórů s mnoha slepými rameny a pro jednoduchý systém rovných pórů. Struktura polymeru typu Nafion je tvořena dvěma fázemi – hydrofilní a hydrofóbní. Teflonový řetězec v molekule Nafionu je hydrofóbní částí molekuly, naopak, boční řetězce se sulfonovým zakončením mají tendenci poutat vodu. Hydrofóbní část (částečně krystalizovaná perfluorovaná matrice) tedy představuje mechanickou, nereaktivní oporu, zatímco hydrofilní fáze kumuluje vodu do formy kanálků, pórů.

Dále je vodivost ovlivněna i záporně nabitými skupinami, kterými jsou zakončeny boční řetězce makromolekul polymeru typu Nafion. Vysoký počet těchto skupin silně zvyšuje iontovou vodivost, protože pohyb kladného iontu v elektrickém poli vytvořeném těmito skupinami je energeticky méně náročný, než v případě nízké koncentrace záporně nabitých skupin.

15.4 PVA membrány

Membrány typu Nafion vykazují skutečně skvělé vlastnosti v nízkoteplotních vodíkových palivových článkách. Vyšším teplotám odolávají tyto membrány jen omezeně, což limituje možnosti zvýšení účinnosti palivového článku využitím odpadního tepla. Za nižších teplot pracují i metanolové palivové články, takže se přirozeně předpokládalo využití Nafionu i v těchto zařízeních. V DMFC je na anodu přiváděn metanol a na katodu kyslík, membrána funguje jako bariéra, která nepropouští reaktanty, ale pouze žádoucí ionty. Trhlina v membráně vede k přímé reakci reaktantů a brzkému konci životnosti palivového článku. V případě Nafionu můžeme pozorovat průchod metanolu ke katodě způsobený strukturou membrány. Takovému průchodu nelze zabránit a jedná se o principiální nedostatek materiálu. Problém lze vyřešit nahrazením Nafionu jiným polymerem.

Membrány na bázi polyvinylalkoholu (PVA) nevykazují průchod metanolu v tak zásadní míře jako Nafion. Jejich elektrické vlastnosti se ovšem Nafionu ani zdaleka nepřibližují. Elektrická vodivost PVA je sice velmi nízká, nicméně iontová vodivost nedosahuje zajímavých hodnot. Navíc je PVA silně hydrofilní a při vystavení vlhkému prostředí se materiál rozpadá. Vlhké prostředí palivového článku by tedy brzy membránu poškodilo a využití PVA v těchto zařízeních je čistě teoretické.

Membrány založené pouze na PVA je tedy třeba chemicky modifikovat, aby nedocházelo k jejich rozkladu ve vodním prostředí. Toho lze dosáhnout síťováním tetraethylortosilikátem (TEOS), které propojí jednotlivé makromolekuly PVA (Obr. 52) a tím sníží hydrofilní charakter materiálu. Dlouhé řetězce PVA pak budou tvořit kompaktnější celek, který nebude podléhat rychlé degradaci absorpcí vody. Získáním stabilního materiálu ovšem neovlivníme iontovou vodivost, která ani zdaleka nedosahuje využitelných hodnot.

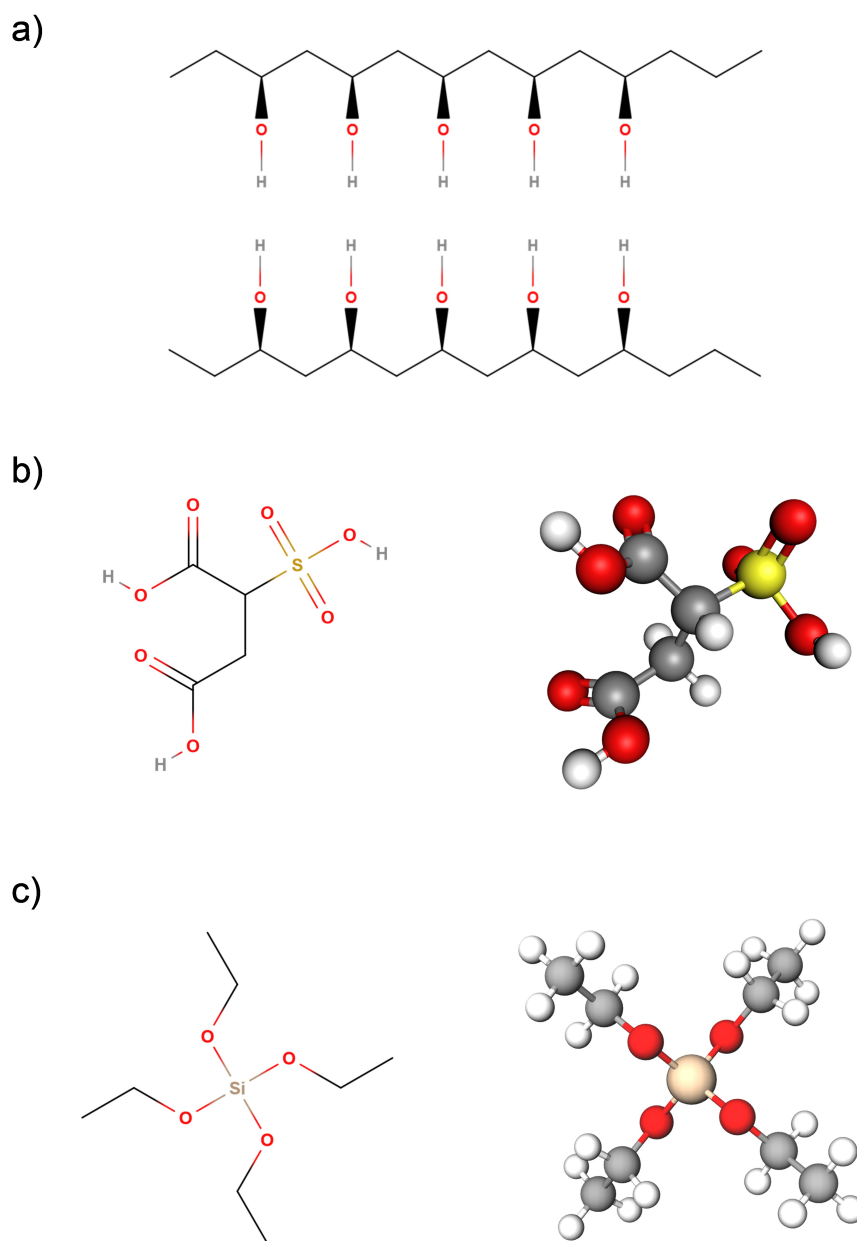
Elektrické vlastnosti PVA lze zlepšit jiným vhodným síťovacím činidlem. Pomocí kyseliny sulfojantarové (SSA) můžeme do struktury membrány zakomponovat sulfonové skupiny (Obr. 52), které iontovou vodivost ovlivňují podobně jako v případě Nafionu. Po zvlhčení materiálu dojde k uvolnění protonů ze sulfonových skupin a tímto „mořem“ protonů jsou snadno vedeny kladně nabitě ionty. Výsledkem je výrazné zvýšení iontové vodivosti.

Kyselina sulfojantarová ovšem neovlivňuje odolnost vůči vodní vlhkosti. Je tedy potřeba přistoupit ke kompromisu, kdy síťování PVA proběhne pomocí TEOS i SSA. Výsledkem by měl být materiál, který dosahuje vysoké iontové vodivosti a jeho hydrofilní charakter je potlačen na únosnou mez. Díky obsahu PVA navíc můžeme očekávat jen minimální průchod metanolu membránou, a tak může výsledný materiál tvořit perspektivní alternativu Nafionu v aplikacích typu DMFC.

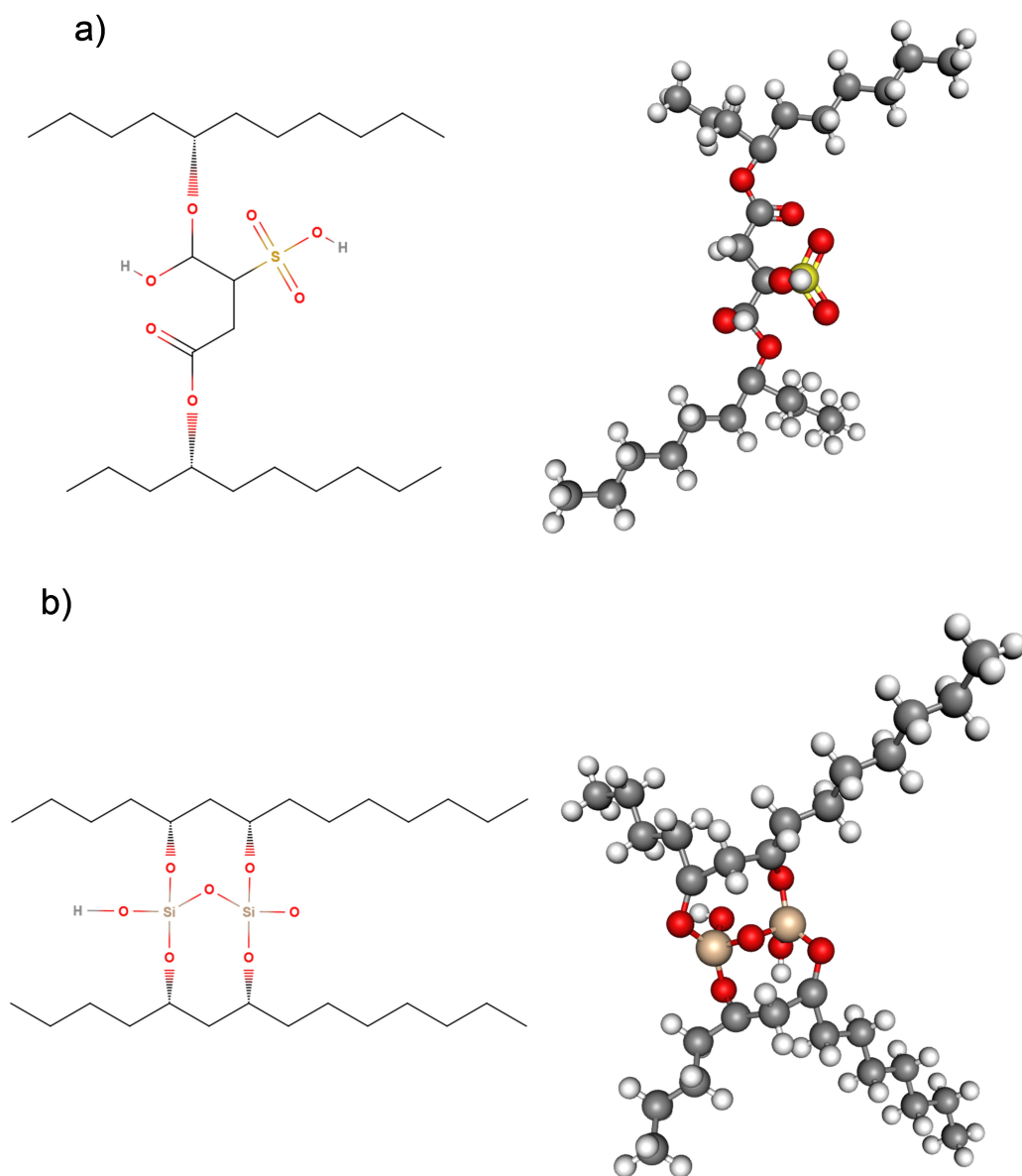
Příprava PVA membrán probíhá obvykle s využitím *solution casting method*, což je metoda spočívající v nanesení roztoku na hladký povrch a následném vysušení materiálu za vhodné teploty. Vstupní roztok je možné obohatit o sloučeniny, které chemicky modifikují výsledný materiál. Membrány založené na PVA se syntetizují z krystalického PVA rozpuštěného ve vodě. Následně je do roztoku přimíchána kyselina sulfojantarová nebo tetraethylortosilikát, aby došlo k síťování polymeru. Pro síťování pomocí TEOS je nutné kyselé prostředí a do roztoku se tak přidává ještě kyselina chlorovodíková. Kompozitní PVA membrána vzniká kombinací všech kroků, kdy je do roztoku PVA přidána SSA a poté i TEOS. Vysušení probíhá ve vakuové sušičce za teplot okolo 40°C po dobu několika hodin. Vzniká transparentní film s dobrými mechanickými vlastnostmi v suchém prostředí. Pokud je do syntézy zařazen i TEOS, film dobře odolává i vlhkému prostředí.

Vzorek ve formě filmu je možné charakterizovat pomocí elektrochemické impedanční spektroskopie [249]. Film je umístěn mezi vhodné elektrody a následně je elektricky namáhán. Elektrody mohou být tvořeny rtutí, aby došlo k dobrému styku vzorku s elektrodou. Případně se na vzorek přiloží hliníková fólie a vzorek se stlačí pozlacenými měděnými elektrodami. Působením elektrického pole různé frekvence dochází ke změně impedance, výsledná data tedy mají formu frekvenčního spektra. Impedanci v různých frekvenčních oborech lze ztotožnit s různými vlastnostmi vzorku – schopnost difúze iontu či přenos elektrického náboje.

Impedanční spektra se obvykle zaznamenávají v rozsahu od desítek MHz do desetin Hz. Nižší frekvence jsou pro rychlé měření nevhodné, protože neúměrně zvyšují dobu měření. Při vyšších frekvencích se do měřených dat silně promítá vliv měřicí aparatury – především přechodové odpory, použité vodiče a podobně. Měření je možné provádět pomocí dvou elektrod, nicméně sofistikovanější experimenty využívají dalších dvou referenčních elektrod s definovanou odezvou. Pak hovoříme o čtyřbodovém uspořádání s dvěma referenčními elektrodami, pracovní elektrodou a protielektrodou. Referenční elektroda (například kalo-



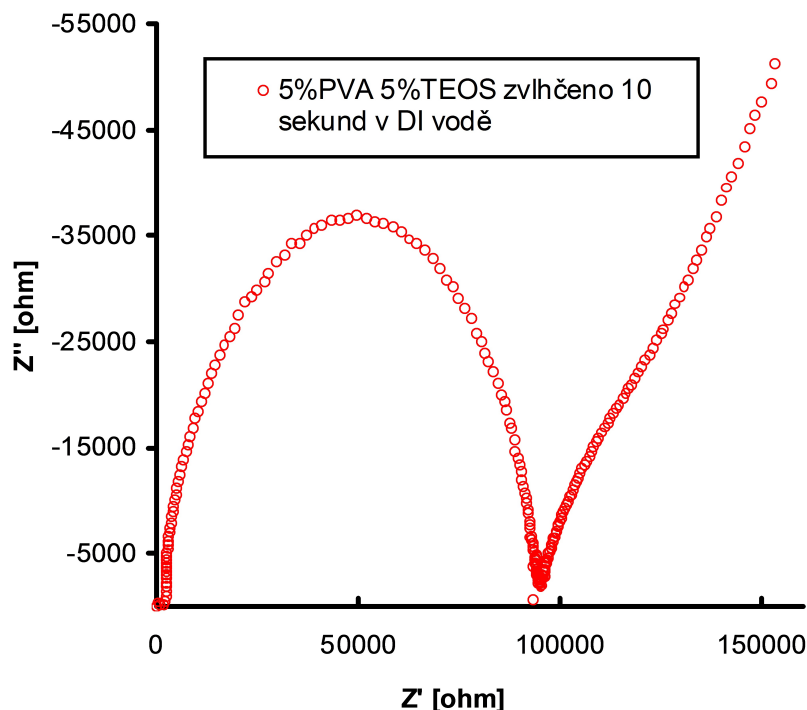
Obrázek 52: Stavba molekul a) polyvinylalkohol b) kyselina sulfojantarová c) tetraetylor-tosilikát.



Obrázek 53: Síťování PVA různými činidly a) kyselinou sulfojantarovou b) tetraetylortosilikátem.

melová elektroda) umožňuje sledování elektrického napětí napříč vzorkem, dvouelektrodové uspořádání předpokládá homogenní elektrické pole v celém měřeném vzorku, což nemusí vždy odpovídat realitě.

Výsledné spektrum má obvykle tvar polokružnice s lineární částí u nižších frekvencí (Obr. 54). Tvar polokružnice koreluje se schopností materiálu přenášet nabitě částice, lineární oblast podává informaci o přenosu hmoty (difúze).



Obrázek 54: Impedanční spektrum kompozitní PVA membrány ve vlhkém stavu.

Deformace kružnice je způsobena nerovnostmi povrchu membrány a elektrod. Vlivem těchto nerovností vznikají místa vyplněná vzduchem, která je třeba co nejúspěšněji eliminovat. Proto se někdy využívá elektrod tvořených rtutí, která zajišťuje homogenní a obnovitelné rozhraní mezi elektrodou a měřeným materiálem. Na všech rozhraních se navíc formuje elektrická dvojvrstva, kterou je třeba do případného modelu zakomponovat.

Frekvenčně závislý elektrický odpor – impedance – je komplexní veličina. Můžeme tedy rozlišit *imaginární* a *reálnou část impedance*. Jedná se o vektory se společným počátkem, jejichž součet je absolutní hodnota impedance. Úhel mezi vektory označujeme jako *ztrátový úhel*. Reálná složka impedance, Z' , vyjadřuje obtížnost průchodu elektrického proudu, imaginární složka, Z'' , je odpor vůči změně elektrického pole. Pro výpočet iontové vodivosti se tak využívá takové místo impedančního spektra, kde je imaginární složka impedance nulová. Na znázorněném průběhu (Obr. 54) je to oblast v blízkosti počátku souřadnic. Po zjištění průsečíku naměřených dat s osou x můžeme určit reálnou složku impedance, kterou

použijeme ve vztahu pro iontovou vodivost

$$\sigma = \frac{l}{Z'(\pi r^2)}, \quad (15.2)$$

kde l je vzdálenost elektrod (tloušťka membrány) a r je poloměr elektrody v případě, že využijeme uspořádání s kruhovými elektrodami.

Iontovou vodivost můžeme měřit i přímo. Obvykle se využívá nádoby s dvěma roztoky, které odděluje polymerní membrána. Roztoky mají odlišné koncentrace iontů, které v tomto uspořádání hrají roli testovací částice. Polymerní membrána umožňuje výměnu iontů mezi oběma oblastmi tak, aby bylo dosaženo rovnovážného stavu – vyrovnání koncentrací. Čas potřebný k vyrovnání koncentrací je úměrný iontové vodivosti membrány. Výhodou takového měření je možnost tvorby libovolného roztoku, kde jako testovací částici můžeme přesně definovat pro nás zajímavý iont. Nevýhodou je časová náročnost a vyšší finanční náklady oproti rychlému a levnému měření pomocí impedanční spektroskopie.

15.5 Ekvivalentní obvody

Reálné elektrické vlastnosti materiálu lze simulovat pomocí obvodu, který se skládá ze základních elektrotechnických prvků, jako je rezistor, kondenzátor či cívka. Obvod poskytuje stejnou odezvu, jako reálný systém typu palivového článku, a proto mluvíme o *ekvivalentním okruhu*. V elektrochemii se setkáváme s jevy, které není možné jednoduše simulovat, takže byly definovány pokročilé elementy těchto obvodů (příkladem může být CPE – *constant phase element*). Setkáváme se tedy s důvěrně známými prvky a zároveň s prvky, které mají složitější definice a jejich upotřebení není mimo elektrochemii široké.

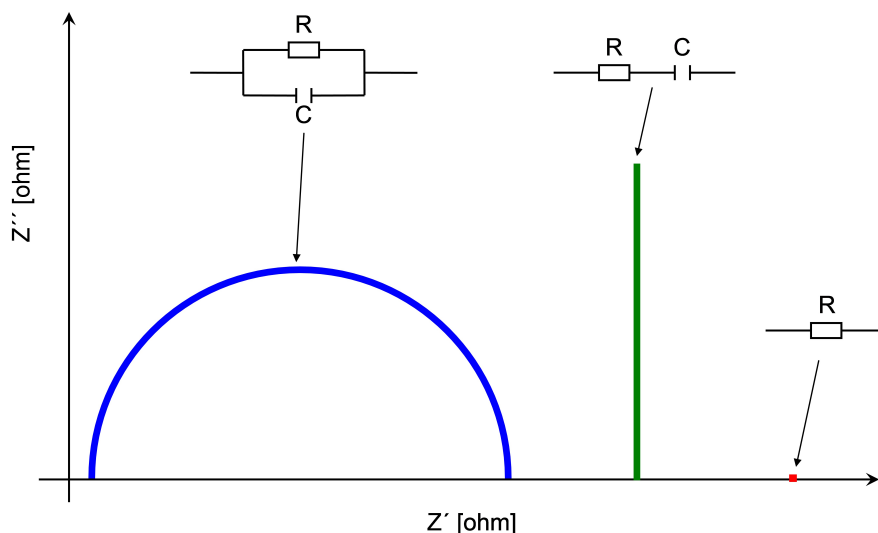
Jevy uvnitř palivového článku je možné rozdělit do několika kategorií. Patří mezi ně iontová vodivost, elektronová vodivost, přenos hmoty a přenos náboje. Všechny tyto kategorie je možné charakterizovat vhodným uspořádáním ekvivalentního obvodu. Podstatné je nalezení kompromisu, který umožní přesné modelování reálných dat a přitom výrazně nezkomplikuje interpretaci jednotlivých elementů ekvivalentního obvodu. Teoreticky je totiž možné získat skvělou shodu s naměřenými daty použitím mnoha elementů, jejich přesná interpretace však může být nesnadná. Důležité je i zvolení vhodného obvodu s ohledem na výpočetní výkon, protože některé typy simulací mohou díky své komplikovanosti zatěžovat přístrojový čas daného počítače.

Pro sestavení ekvivalentního obvodu je nutné znát frekvenční závislost impedance jednotlivých prvků. Nejjednodušší situace nastává v případě rezistoru, kde je impedance, $Z(\omega)$, přímo úměrná elektrickému odporu prvku

$$Z(\omega) = R. \quad (15.3)$$

V daném frekvenčním spektru pak ekvivalentní obvod složený pouze z rezistoru modeluje jen jediný bod daný hodnotou R . Zařazení kondenzátoru C do série s rezistorem získáme lineární průběh kolmý na osu reálné impedance. Vidíme tedy, že kombinací dvou prvků již dokážeme primitivním způsobem simulovat jednoduchá impedanční spektra. Pro paralelní

kombinaci rezistoru a kondenzátoru pak průběh dostane tvar polokružnice (Obr. 55). Tento průběh již připomíná reálná data.



Obrázek 55: Průběhy různých ekvivalentních obvodů s náhodně zvolenými hodnotami parametrů.

Naměříme-li reálná data, jen výjimečně se setkáváme se průběhem, který by odpovídal kružnici. Takový průběh předpokládá dokonalý styk elektrody a nevodivého materiálu, který je mezi elektrodami uzavřen a díky kterému vzniká kondenzátor. V praxi se snažíme takové rozhraní napodobit, když vkládáme mezi vodivé komponenty, jako jsou bipolární desky či difúzní vrstvy, nevodivý polymerní elektrolyt typu PVA. Povrchy polymeru a difúzní vrstvy nejsou ovšem zcela rovné a bipolární desky i při vysokém vynaloženém úsilí nebudou dokonale kopírovat případné nerovnosti. Vznikají místa se vzduchovými kapsami, která se na měřeném průběhu nutně projeví. Kružnice se tak zploští a tento efekt modelujeme pomocí prvku CPE (Obr. 56). Impedance CPE je dána

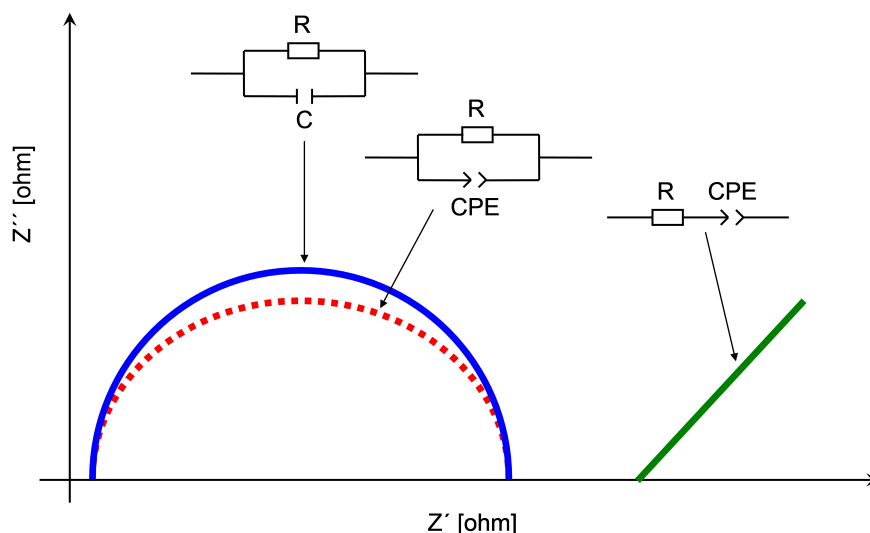
$$Z(\omega) = \frac{1}{Q(i\omega)^n}, \quad (15.4)$$

kde i je imaginární jednotka, Q a n jsou volné parametry elementu, které získáme fitováním reálných dat. Pokud se n blíží jedné, prvek CPE popisuje ideální kondenzátor s admitancí Q . Naopak, pokud se n rovná nule, prvek CPE získává charakter rezistoru.

Složitějším prvkem je pak Warburgův element. Díky tomuto prvku je možné charakterizovat difúzi při nízkých frekvencích. Impedance tohoto prvku je dána vztahem

$$Z(\omega) = \frac{R_w \tanh(iT\omega)^P}{(iT\omega)^P}, \quad (15.5)$$

kde R_w , T a P jsou volné parametry elementu a získáme je opět fitováním reálných dat.



Obrázek 56: Rozdílnost průběhů pro CPE a kondenzátor, průběh pro CPE a rezistor v sérii.

Difúze je pak charakterizována pomocí vztahu

$$T = \frac{d^2}{D_{ef}}, \quad (15.6)$$

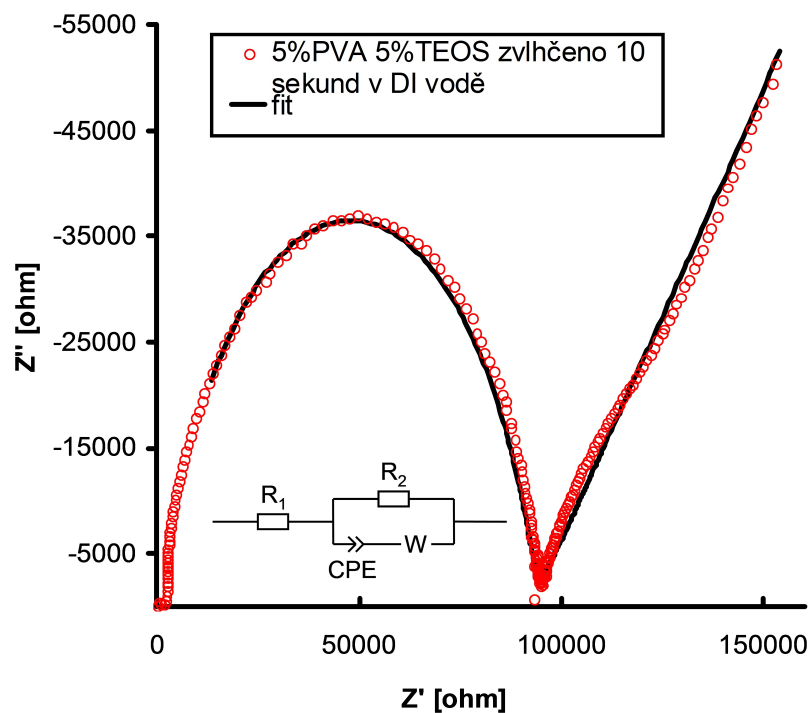
kde d je vzdálenost elektrod a D_{ef} je efektivní difúzní koeficient pro volnou částici. Difúzní koeficient hraje klíčovou roli ve Fickově zákonu difúze, který píšeme ve tvaru

$$J = -D_{ef} \frac{dc}{dx}, \quad (15.7)$$

kde J značí difúzní tok a zlomek na pravé straně rovnice vyjadřuje změnu koncentrace vzhledem k souřadnici.

Sestavením elementů do formy tzv. *Randlesova obvodu* získá ekvivalentní obvod vlastnosti vhodné k prokládání impedance naměřené u polymerních membrán. Randlesův obvod je složen ze dvou rezistorů, jednoho prvku CPE a jednoho Warburgova elementu. Následné fitování tedy předpokládá sedm volných parametrů, které je třeba vypočítat tak, aby modelovaný průběh co nejvěrněji kopíroval naměřená data. Obvykle se využívá iterační výpočet, který ovšem nemusí konvergovat. Proto je vhodné některé parametry alespoň přibližně odhadnout. Počet iterací je dobré omezit na několik set až tisíc, aby výpočet proběhl během krátké doby. Zkrácení doby výpočtu je možné dále dosáhnout omezením hodnot parametrů na kladná čísla, protože záporné hodnoty by vedly k nefyzikálním výsledkům (například záporný elektrický odpor).

Křivka simulující chování ekvivalentního obvodu s konkrétními parametry představuje jen úspěšný či neúspěšný pokus o napodobení reálných dat. Úspěšnost proložení je evaluována statistickými metodami. Průběh fitované křivky je aproximací využívající metodu nejmenších čtverců – čtvercem je myšlen kvadrát odchylky. Součet těchto čtverců by byl



Obrázek 57: Impedanční spektrum kompozitní PVA membrány (červeně) proložené znázorněným Randlesovým obvodem (černě).

v případě dokonalého fitu nulový. Reálné fitování (Obr. 57) vede k nenulovému součtu těchto čtverců a velikost tohoto součtu je parametrem, který vyjadřuje kvalitu fitu. Dále je možné využít standardních statistických metod, jako je χ^2 -distribuce, která přepočítává součet čtverců vzhledem k počtu volných parametrů. Kvalitu proložení tak můžeme hodnotit podle číselného vyjádření odchylky prokládané křivky a naměřených dat. Pro vyřazení nekvalitních fitů je třeba stanovit mez statistické signifikance. Tato mez není obecně určena a autor fitu by měl být schopen obhájit jím zvolenou hodnotu.

16. Katalytické vrstvy

Ve vodíkových palivových článcích se obvykle setkáváme s katalytickou vrstvou ve formě částic platiny rozprostřených na povrchu uhlíkových zrn [250]. Přestože je využíván obdobný materiál, požadavky na anodickou a katodickou stranu palivového článku se liší. Princip elektrochemických reakcí v zobecněné podobě můžeme vyjádřit jako



Je třeba zdůraznit, že se jedná o elektrochemické reakce. K jejich průběhu je tak nutný rozdíl elektrických potenciálů – elektrické napětí. Změna tohoto napětí jen o desetiny voltu může způsobovat rozdíly v efektivitě reakcí (generování produktů) až o velikosti několika řádů. Protože je většina elektrochemických reakcí doprovázena uvolněním či přijutím elektronu, je nutná jistá elektrická vodivost materiálu. Elektronová struktura daného prvku tak významně ovlivňuje jeho chování a efektivitu reakcí. Pro materiály používané v palivových článcích je zásadní obsazení *d*-orbitalu, protože elektronová struktura v této slupce určuje adsorpci reaktantů. Elektrochemické reakce jsou pochopitelně v centru zájmu DFT a průběhy reakcí jsou pečlivě počítány [251].

Anodické katalytické vrstvy mají mnohé rezervy, ale rozklad molekul vodíku je relativně úspěšně zvládnutý. Jakýkoliv posun ve výzkumu katalytického materiálu na katodě, který by vedl k efektivnějšímu rozkladu molekul kyslíku, může znamenat mohutný impuls pro palivové články [252]. Jejich vysoce úspěšná komercializace by tak byla jen otázkou času. Základní požadavky na katalytickou vrstvu jsou [253]

1. vysoká elektrická vodivost a specifický povrch,
2. dostatečná poréznost usnadňující průchod reaktantů,
3. odolnost vůči chemické degradaci – chemická stabilita,
4. odolnost vůči podmínkám panujícím v palivovém článku během jeho činnosti.

Nanočástice platiny poskytují velký specifický povrch, S , který je pro sférické částice o průměru d dán přibližným vztahem [254]

$$S = \frac{6}{\rho d}. \quad (16.2)$$

S využitím tohoto vztahu získáváme pro částice platiny o průměru 2,2 nm specifický povrch 127 m²/g, což je největší specifický povrch dosažený pro nanočástice platiny bez inertního jádérka. Disperze částic platiny v současných palivových článcích tak dosahuje perfektních hodnot – při dopování katalytické vrstvy 0,1 mg cm⁻² je výsledný celkový povrch částic na centimetru čtverečním membrány až 1500 cm². Je tak možné konstruovat palivové články, které ke generování 1 kW elektrického výkonu vyžadují pouze 0,2 g platiny. Je zřejmé, že platina přestává být finanční bariérou pro rozšíření palivových článků. Daleko významnější položkou jsou tak bipolární desky (cca 60% celkové ceny).

Pro nízkoteplotní palivové články nebyla vyvinuta katalytická vrstva, která by dlouhodobě překonávala platinu [255], [256]. Jedná se o materiál vysoce elektricky vodivý, velmi stabilní – odolávající jak kyselému, tak zásaditému prostředí – a poskytující skvělé katalytické vlastnosti v širokém intervalu elektrických napětí. Některé jiné materiály dokáží poskytovat slibné výsledky, nicméně v dlouhodobém provozu pak selhávají [257], nebo je jejich výkon v porovnání s platinou slabý [258]. Vysokoteplotní palivové články nejsou z hlediska elektrochemických reakcí tak choulostivá zařízení, a proto lze při jejich konstrukci využít i jiných materiálů, než je platina [259]. Vliv teploty na průběh reakcí lze určit s pomocí Arrheniovy rovnice pro výměnnou proudovou hustotu. Pro anodu a katodu zapíšeme rovnice pro výměnnou proudovou hustotu, i , ve tvaru

$$i_{\text{O}_2}^0 = I_{\text{O}_2}^0 \exp\left(-\frac{E_k^0}{RT}\right), \quad (16.3)$$

$$i_{\text{H}_2}^0 = I_{\text{H}_2}^0 \exp\left(-\frac{E_a^0}{RT}\right), \quad (16.4)$$

kde $I_{\text{O}_2}^0$ a $I_{\text{H}_2}^0$ jsou výměnné proudové hustoty za nekonečně velké teploty a E_k^0 , E_a^0 jsou aktivační energie reakcí na katodě či anodě. Výměnné proudové hustoty charakterizují rychlosti reakcí na anodě a katodě. V reálném palivovém článku, kde na katodě dochází k rozkladu kyslíku, se výměnné proudové hustoty liší o tři řády [260].

Aktivační energie je nutná k průběhu reakce – reaktant musí získat aktivační energii, aby se z něho stal produkt. Kinetika reakcí je pak úměrná pravděpodobnosti, že se reaktant nachází v aktivovaném stavu [261]. Pro tuto pravděpodobnost, P , platí

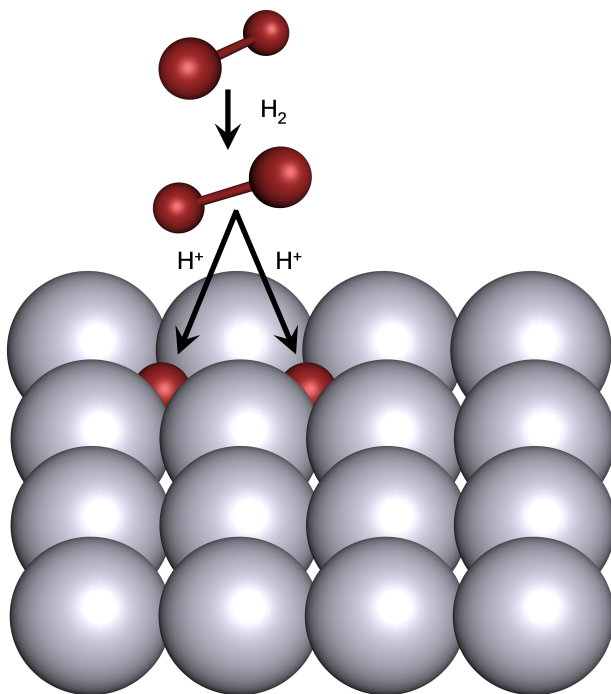
$$P \propto \exp\left(-\frac{\Delta E_{\text{activ}}}{RT}\right), \quad (16.5)$$

kde ΔE_{activ} je energie nutná k přechodu do aktivovaného stavu. Pokud je tedy k dosažení aktivovaného stavu nutné velké množství energie, pravděpodobnost jeho dosažení rychle klesá k nule.

Katalytický materiál je obvykle naprášen přímo na membránu, takže vzniká tzv. CCM – *catalyst coated membrane* [262]. Případně se materiál umístí na difúzní vrstvu, pak mluvíme o GDE – *gas diffusion electrode* [263]. Obě varianty jsou velmi časté ve výzkumu palivových článků, kdy se od komerčního výrobce (například E-Tek nebo Johnson Matthey) získá připravená CCM nebo GDE a zkoumá se vyvinutá membrána respektive difúzní vrstva. Díky komerčním materiálům je tak zachována reprodukovatelnost experimentů.

V palivovém článku dochází k průchodu reaktantů kanálky bipolární desky. Složitým vzorem kanálků je palivo vedeno po celé ploše katalytické vrstvy. V místě vstupu je logicky nejvyšší koncentrace paliva, naopak, v místě nejvzdálenějším koncentrace klesá. Je proto vhodné vytvořit katalytickou vrstvu obsahující různé množství platiny v rozdílných oblastech. Na místě vstupu paliva nemusí být katalytická vrstva tak bohatá na platinu jako v místě s nižší koncentrací.

Výzkum katalytických vrstev je zaměřen na slitiny platiny s jinými (levnějšími) kovy případně na slitiny méně vzácných kovů. Byly vytvořeny slitiny platiny s molybdenem, niklem či železem. Jednou z velmi zajímavých slitin je například slitina paladia a železa. Agresivní chemické prostředí panující uvnitř palivového článku vede k degradaci méně ušlechtilé složky slitiny, která posléze uniká do nežádoucích oblastí. Kovy navíc urychlují degradaci i dalších komponent, protože při styku s radikály tvoří peroxid vodíku, který namáhá membránu i difúzní vrstvy. Některé slitiny, jako je slitina platiny a ruthenia [264], lépe odolávají kontaminaci paliva oxidem uhelnatým a uhlíčitým [265]. Z tohoto důvodu je možné slitiny využívat ve speciálních aplikacích, jejich náročná výroba ovšem výrazně zvyšuje cenu katalytické vrstvy.



Obrázek 58: Oxidace vodíku na anodické vrstvě platiny - elektrony se stávají součástí vodivostního pásu platiny, protony se usazují na povrchu vrstvy. Přesný průběh procesu závisí na mnoha faktorech.

Samotný mechanismus rozkladu vodíku (oxidace vodíku) na atomech platiny je stále předmětem výzkumu [266]. Možný průběh procesu je naznačen na Obr.58. Rozklad molekuly vodíku může probíhat bez přenosu elektronů [267], pak jej popíšeme Tafelovou reakcí

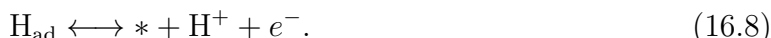
jako



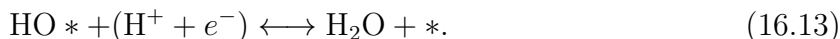
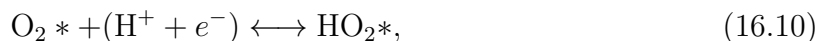
kde * označuje oblast na vrstvě katalytické platiny, kde k reakci dochází, a na tento povrch se molekuly váží. Symbol H_{ad} pak značí vodík adsorbovaný na povrch platiny. Proces může ovšem proběhnout s přenosem elektronů [267], kdy dojde ke dvěma krokům. Prvním z nich je Heyrovského reakce



a tento krok je následován Volmerovou reakcí



Na katodě dochází k tvorbě molekuly vody podle mechanismu [268]

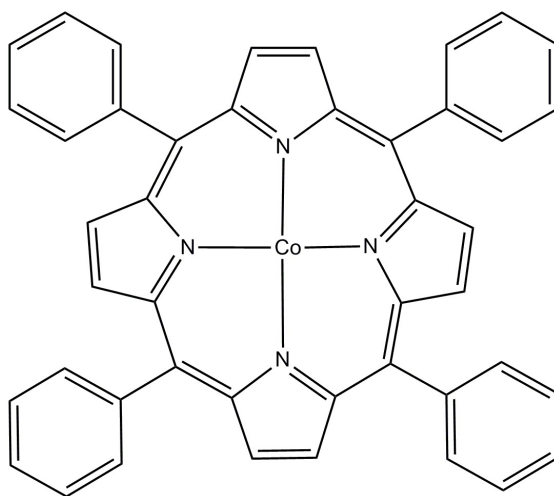


Kovy jako stříbro či rtuť ovlivňují dominanci reakcí na katodické straně palivového článku. U platiny je výrazně vyšší pravděpodobnost, že sloučením elektronů a molekul kyslíku a vodíku vznikne molekula vody. Pokud je použit jiný kov, výrazně roste podíl reakcí, kdy je výsledným produktem molekula peroxidu vodíku. Katalytické materiály na bázi oxidů – spinelu či perovskitu – bohužel nevykazují výraznou aktivitu v kyselém prostředí, které je pro palivové články charakteristické. Další typické látky, které byly zkoumány z hlediska jejich využití v palivových člancích, jsou chalkogeny. Jedná se o sloučeniny síry, selenu či telluru (obecně prvky ze VIA skupiny periodické tabulky) s dalšími prvky. Velmi slibně se jeví především sloučeniny síry a kobaltu. Při tvorbě tenké vrstvy sulfidu kobaltu byla na povrchu vrstvy pozorována zvýšená koncentrace síry, která funguje jako ochranná vrstva hlouběji umístěného kobaltu. Díky tomuto efektu pak materiál nedegraduje tak rychle, jako v případě čistého kobaltu.

Množství drahé platiny může být sníženo vytvořením vhodného substrátu, na který je platina nanášena v tenké vrstvě. Standardním materiálem jsou zrnka uhlíku, která jsou dostupná pod obchodním názvem Vulcan XC72. Na tato uhlíková zrnka s vysokým specifickým povrchem se obvykle nanáší malé množství dalšího kovu (částice o typickém průměru

2,5-3 nm), který funguje jako katalytický materiál – používá se například měď, rhenium, železo či vanad. Často se využívá kovového jádérka potaženého vrstvou atomů platiny. Problémem je ovlivnění vlastností platiny kovovým jádrem a také vzájemné ovlivnění blízkých jader [269]. Slupka atomů platiny je ovlivněna jádérky mnoha prvků, jako jsou Ir(111), Au(111), Rh(111) nebo například Pd(111). Využití jádérka z ruthenia či palladia a vytvoření platinové slupky snižuje množství použité platiny až desetinásobně, což se pochopitelně projevuje na ceně katalytického materiálu [270]. Většina zmíněných materiálů dokáže konkurovat platině na anodické straně palivového článku. Na katodě je ovšem platina bezkonkurenčně nejefektivnějším kovem pro katalytické vrstvy.

Jako vysoce perspektivní se jeví využití porfyrinů s kovovým centrálním iontem [271]. Do středu porfyrinu lze umístit iont železa či kobaltu, který je katalyticky aktivní a přitom je vázán dostatečně silně, aby neunikl do jiných částí palivového článku [272].



Obrázek 59: Molekula porfyrinu s iontem kobaltu jako centrálním atomem.

Velké úsilí bylo věnováno výzkumu uhlíkových nanotrubiček dopovaných platinou. Tyto materiály vykazují vysoký specifický povrch a množství použité platiny je nízké (přibližně $0,1 \text{ mg cm}^{-2}$). Elektrická vodivost uhlíkových nanotrubiček dosahuje skvělých hodnot. Připravené nanotrubičky se modifikují tak, aby obsahovaly platinu, a tento materiál se nanáší pomocí metod chemické depozice z plynné fáze.

Další formy uhlíku představují centrální bod materiálového výzkumu katalytických vrstev. Mnoho výzkumných skupin se věnuje tvorbě grafenu, fullerenu či uhlíkových vláken a proužků (*nanoribbons* – nanoproužky). Variabilita chemických modifikací uhlíku vede k obrovskému množství zkoumaných materiálů. Uhlík je tak dopován například bórem, kyslíkem, sírou či fosforem. Dopováním bórem způsobuje tvorbu tenké vrstvy oxidu boritého na povrchu uhlíkových vláken, což vede k vysoké chemické stabilitě. Takový materiál pak lépe odolává chemické degradaci.

Uhlík může být dopován i dusíkem, což vede k přeměně benzenového jádra v pyridin či pyrrol. V důsledku modifikace je ovlivněna elektronová struktura a původně inertní alotrop

uhlíku získává nové chemické i fyzikální vlastnosti (reaktivita, specifický povrch či elektrická vodivost). Pro přípravu modifikovaného uhlíku se využívá laserové ablace, chemické depozice z plynné fáze a dalších metod, jako je například pyrolýza. Výsledný materiál je následně testován spektroskopicky (XPS - rentgenová fotoelektronová spektroskopie), aby bylo zřejmé, zda k modifikaci opravdu došlo.

Vlastnosti srovnatelné s čistou platinou vykazuje karbid wolframu (WC) [273]. Tento materiál je daleko odolnější vůči nečistotám typu oxidu uhelnatého. Výsledné vlastnosti katalytického prášku ovšem silně závisí na způsobu výroby [274]. Pokud je navíc materiál potažen platinou, katalytická aktivita vzroste ke skutečně zajímavým hodnotám. DFT simulace ukazují, že energetická bariéra pro vznik radikálu $\text{OH}\bullet$ je v případě karbidu WC(100) vyšší než pro klasickou platinu Pt(111). Materiál tak lépe odolává chemické degradaci během činnosti palivového článku.

Potenciálně zajímavým materiálem pro alkalické články je Raneyův nikl [275]. Jedná se o slitinu niklu a hliníku, která v krystalické mřížce obsahuje velké množství poruch. Výsledný prášek tak dosahuje vysoké poréznosti a specifického povrchu. Ve vodíkových palivových článcích se tento materiál využíval zřídka především z důvodu možné kontaminace prostředí kovovými ionty. Pro snížení tohoto rizika byl připraven Raneyův nikl potažený mědí [276]. Přesto je Raneyův nikl znám nízkou elektrickou vodivostí a nevhodným poměrem pórů pro transport hmoty. Tyto nedostatky nedovolují výraznější rozšíření Raneyova niklu v oblasti palivových článků.

16.1 Otrava katalytické vrstvy

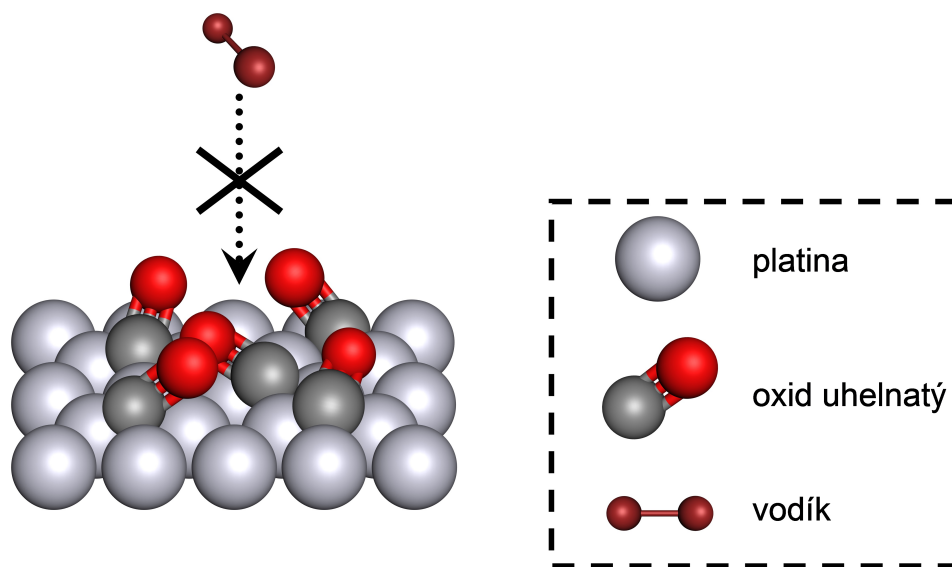
Pro provoz palivového článku v laboratoři jsou využívány velmi čisté plyny bez nežádoucích kontaminantů. Existují také žádoucí kontaminanty, jako je ozón, který pozitivně ovlivňuje kinetiku reakcí na katodě. V reálných aplikacích jsou využívány plyny, které se nacházejí přímo v místě provozování palivového článku. Na katodu je tedy přiváděn vzdušný kyslík pomocí kompresoru. Pro anodu získáváme vodík několika cestami. Nejjednodušší je reforming zemního plynu, výsledný produkt ale obsahuje velké množství oxidu uhličitého (20%), oxidu uhelnatého (1-2%) a sirovodíku. Všechny tyto kontaminanty negativně ovlivňují katalytické vrstvy (Obr. 60), především pak kinetiku reakcí a aktivitu vrstvy [277]. Pro znatelné ovlivnění výkonu nízkoteplotního vodíkového palivového článku s čistou platinou v katalytické vrstvě přitom stačí pouhých 25 ppm oxidu uhelnatého (CO) ve vodíku přiváděného na anodu za teplot okolo 80°C [278]. Tolerance vůči CO je silně závislá na teplotě, protože zvýšením pracovní teploty palivového článku na 130°C dokáže palivový článek odolávat bez signifikantní ztráty výkonu koncentracím i v blízkosti 1000 ppm [279]. Dalším zvýšením teploty na 200°C pak získáme toleranci i vůči koncentracím přibližně 30 000 ppm. Pokud je v přiváděném vodíku 20% oxidu uhličitého, výkon zařízení poklesne přibližně na polovinu. Vliv oxidu uhličitého lze popsat jako reakci s vodíkem navázaným na platinu



Přicházející oxid uhličitý se na platině s navázaným vodíkem rozkládá za vzniku oxidu uhelnatého a vody. Platina se uvolňuje a oxid uhelnatý zůstává navázaný na zbylém atomu platiny. Tak je zamezeno dalšímu rozkladu dvouatomových molekul vodíku a platina tak přestává plnit svou funkci. Pokud na platinu vodík navázaný není, probíhá reakce



I v tomto případě vznikají vázané struktury, které zamezí žádoucím reakcím.



Obrázek 60: Blokace katalytické vrstvy molekulami oxidu uhelnatého. Navázaný oxid uhličitý neumožňuje rozklad dvouatomových molekul vodíku.

Přítomnost sirovodíku v palivu z reformovaného zemního plynu způsobuje ještě intenzivnější degradaci katalytických vrstev než oxid uhličitý. Již několik desítek ppm sirovodíku snižuje výkon palivového článku mimo využitelné hodnoty v řádu hodin od začátku degradace. Sirovodík se na atomy platiny váže obdobně jako oxid uhličitý a také způsobuje rozpad struktur nutných k elektrochemickým reakcím ve vodíkovém palivovém článku.

Stejně negativní vliv na výkon palivového článku pozorujeme, pokud je v palivu přítomen amoniak. Při přípravě paliva reformingem zemního plynu se opět nevyhneme stopovému množství amoniaku ve finálním produktu. Amoniak se váže na protony vzniklé rozkladem vodíku v katalytických vrstvách. Tím se snižuje iontová vodivost membrány, což vede k poklesu výkonu palivového článku. Diskutuje se i možnost navázání amoniaku na platinu [280]. Na platinu v katalytické vrstvě se zcela jistě váže oxid siřičitý, který již při několika jednotkách ppm znehodnotí výkonové charakteristiky palivového článku. Navázáním na platinu a následnou redukcí se vytvoří vazba mezi platinou a sírou. Při provozu palivového článku naprázdno (*open circuit voltage* – OCV) lze katalytické vrstvy kontaminovaná sírou regenerovat. Při styku s molekulou kyslíku totiž síra reaguje za vzniku oxidu sírového, který se dále ve vodném prostředí mění na kyselinu sírovou. Tím se odpoutá od

platiny v katalytických vrstvách, ale kyselina sírová opět silně degraduje jiné komponenty, jako je difúzní vrstva.

Využití palivových článků v automobilovém průmyslu předpokládá, že tato zařízení budou využívat stlačený vzduch ze svého okolí. Ten ovšem v blízkosti komunikací obsahuje oxidy dusíku, které opět ovlivňují výkon palivového článku. Koncentrace oxidů dusíku je navíc vysoce fluktuující a závisí na počtu automobilů v okolí palivového článku. Jiná je koncentrace na osamocené cestě mezi dvěma vesnicemi a odlišnou koncentraci naměříme během dopravní špičky v centru měst. Do výkonových charakteristik palivového článku se tak zanáší faktor, který nelze úspěšně predikovat. Oxidy dusíku se váží na katalytické vrstvy, kde blokují rozklad molekul vodíku podobně jako oxid uhelnatý. V případě malých kontaminací je tato blokáce nevratná a oxidy dusíku na platině přetrvávají. Při vyšších koncentracích se oxidy dusíku váží na platinu vratným procesem, takže po odstranění zdroje kontaminace můžeme palivový článek regenerovat čistým palivem. Navázané oxidy dusíku se při styku s molekulou vody mohou přeměnit na kyselinu dusičnou. Tato silná kyselina opět degraduje komponenty palivového článku.

17. Difúzní vrstvy

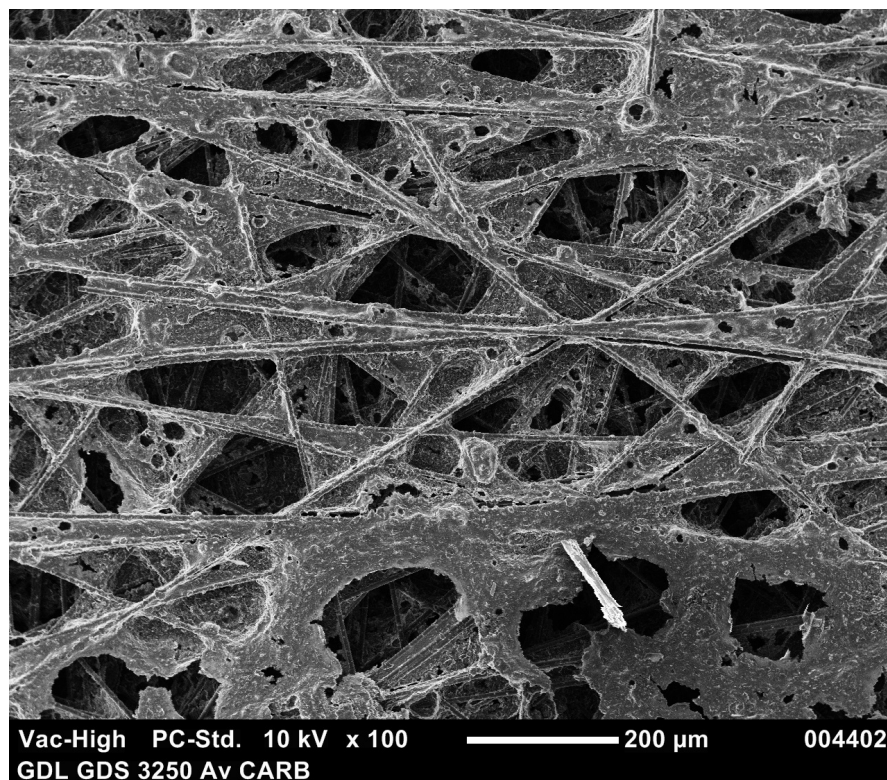
Difúzní vrstva (GDL) je složena z mikroporézní části [281], makroporézní části a pojiva. Makroporézní část (Obr. 61) přiléhá na bipolární desku. Mikroporézní část je v přímém styku s katalytickou vrstvou. Difúzní vrstvy tvoří mechanickou oporu membráně a katalytické vrstvě. Jejich hlavním účelem je však homogenní plošná distribuce reaktantů. Makroporézní část je tvořena uhlíkovými vlákny potaženými většinou polytetrafluoretylenem (PTFE). Mikroporézní část pak tvoří uhlíkový prach s podílem PTFE. Obsah PTFE v mikroporézní části a pojivu je důležitý pro zajištění hydrofóbního charakteru vrstvy [282], [283]. Od difúzní vrstvy tedy požadujeme

1. hydrofóbní chování [284],
2. porézní strukturu (vrstvy uhlíkového papíru nebo tkaniny) [285],
3. vysokou elektrickou vodivost [286],
4. vysokou teplotní vodivost [287],
5. vhodné mechanické vlastnosti [288].

Obsah PTFE ovlivňuje výkonové charakteristiky difúzní vrstvy. Příliš nízký podíl PTFE způsobuje zaplavování vrstvy vodou – produktem elektrochemických reakcí. Vysoký podíl nedovolí průchod vody vrstvou, ta se pak hromadí v aktivní oblasti katalytické vrstvy. Horní hranice podílu PTFE je tak přibližně 30 wt. %. Přílišné množství vody může odtrhnout částice katalytické vrstvy a vyplavit tento materiál mimo aktivní zónu palivového článku [289]. Obdobně jako u katalytických vrstev není výhodná homogenní vrstva platiny, difúzní vrstvy poskytují lepší výkonové charakteristiky v případě, že je PTFE ve vrstvě vhodně distribuováno.

K vytvoření hydrofóbního charakteru GDL se využívá PTFE v uhlíkovém pojivu, nicméně byly využity i jiné látky. Mezi potenciálně zajímavé materiály patří polyvinylidenfluorid či perfluorovaný etylén-propylén [290]. Dále se využívá například plazmatický nástřík tetrafluormetanu na povrch difúzní vrstvy [291], perfluoropolyéter, tenká vrstva křemíku nebo funkcionalizace povrchu GDL diazoniovou solí [292].

Materiál GDL musí dobře odvádět teplo z aktivní oblasti, ve které probíhají exotermní reakce. Příliš vysoké teploty se totiž neblaze projevují na ostatních komponentách, jako je polymerní membrána. Tepelná vodivost GDL tak musí být co nejvyšší, aby došlo k



Obrázek 61: Makroporézní část difúzní vrstvy GDS Av Carb 3250. Na obrázku jsou velmi dobře patrná uhlíková vlákna a pojivo obsahující PTFE.

přenosu tepla směrem k bipolárním deskám, za kterými je obvykle umístěno chlazení [293]. Tepelnou vodivost značně ovlivňuje množství PTFE v pojivu GDL, což bylo prokázáno mnoha studiemi [294]. Například difúzní vrstva Toray s obsahem 0 a 60% PTFE v pojivu dosahuje tepelné vodivosti $1,2 - 1,8 \text{ W K}^{-1} \text{ m}^{-1}$ respektive $0,8 - 1,6 \text{ W K}^{-1} \text{ m}^{-1}$ při silném stlačení [295].

Poréznost GDL výrazně ovlivňuje transport hmoty ke katalytickým vrstvám. Pokud je GDL příliš porézní, reaktanty snadno procházejí ke katalytickým vrstvám, ale membrána přichází o vodu a její zvlhčení klesá. Pokud GDL obsahuje velmi malé póry, zvlhčení membrány je vysoké, ale reaktanty nemohou snadno dosáhnout katalytických vrstev [296].

Elektrické vlastnosti GDL se obvykle stanovují za definovaného přitlaku. Tímto způsobem se situace blíží reálnému stlačení GDL v palivovém článku. Při stlačení GDL se snižuje objem pórů a tím i objem vzduchu v materiálu. Elektrický odpor dané GDL velmi rychle klesá se zvětšujícím se tlakem [297]. Elektrické vlastnosti se určují ve dvou směrech – napříč materiálem (ve směru toku k membráně) a podél materiálu (ve směru toku reaktantů v kanálku bipolární desky). Tyto směry pak označujeme jako *through – plane* respektive *in – plane*.

Dalším důležitým parametrem je stlačitelnost difúzní vrstvy [298]. Materiál musí být po stlačení homogenní, protože v opačném případě by nerovnosti mohly způsobit závažné

úniky reaktantů. Difúzní vrstva po stlačení v palivovém článku částečně vyplňuje kanálky bipolární desky. Tím dochází k poklesu tlaku při průchodu reaktantů článkem ke katalytickým vrstvám [293]. Při stlačení vrstvy dochází k novému uspořádání uhlíkových vláken, přičemž tento proces je částečně vratný. Po zhruba pěti stlačení se ovšem uspořádání již do původního stavu nenavrátil [288]. Vztah mezi stlačáním a nárůstem vodivosti je přibližně lineární. Samotné stlačení má ovšem zásadní dopad na životnost palivového článku, kterou lze prodloužit vhodným těsněním. Při vložení těsnění mezi bipolární desky tak, aby se ulevilo difúzní vrstvě a membráně, lze výrazně zvýšit dobu, po kterou palivový článek spolehlivě pracuje [299]. Mechanické napětí v GDL, σ , je dáno tlakem vytvářeným deskami a lze popsat vztahem [288]

$$\sigma = \frac{105\pi E p \mu_d^5 (1 + 6C_l^2)(1 + 6C_d^2)}{16\mu_l^3 \mu_{A_p}} \varepsilon, \quad (17.1)$$

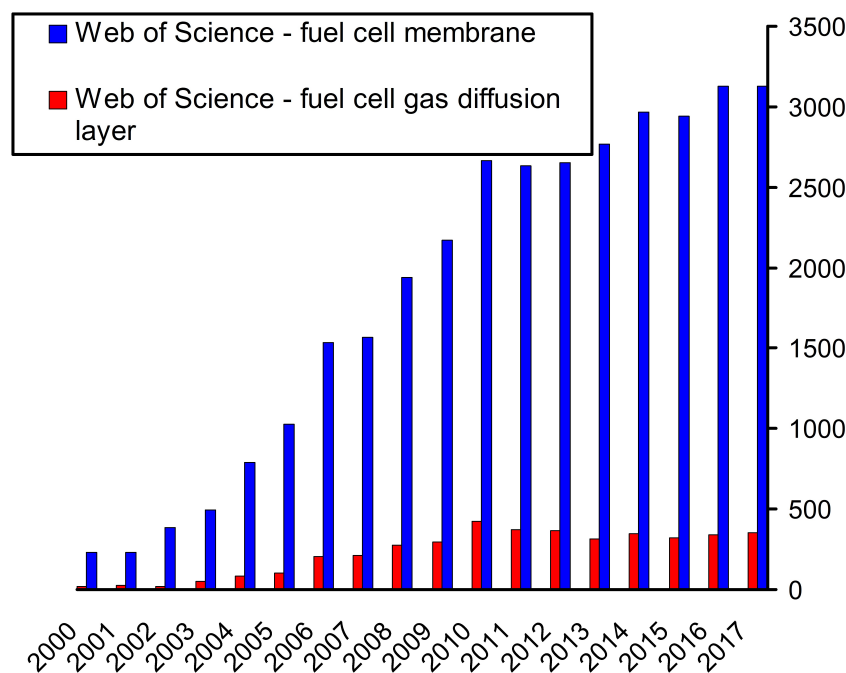
kde ε je deformace difúzní vrstvy, E je modul pružnosti uhlíkového vlákna v podélném směru, p je poréznost GDL, d je průměr uhlíkového vlákna, l je vzájemná vzdálenost mezi vlákny v dané rovině a A_p je plocha póru. Model vyžaduje volné parametry μ a C , které souvisejí s geometrií dané situace.

Uhlíkový prach používaný pro mikroporézní vrstvu je tvořen zrnky o průměru několika desítek nanometrů. Mikroporézní vrstva obsahující zrnka zhruba sférického tvaru o průměru nízkých desítek nanometrů vykazuje nejlepší výkonové charakteristiky [293]. Nejčastěji je využíván Vulcan XC-72, který je snadno vyrobitelný a tvoří v této oblasti standardní materiál. Uhlíkový prach se obvykle získává rozkladem acetyleny (*acetylene black*) a prodává se například pod obchodním názvem Shawinigan acetylene black. Další značky uhlíkového prachu jsou Mogul L, Asbury Graphite 850 či Ketjenblack EC-600JD [300]. Kromě uhlíku jsou využívány i další materiály, jako je povlak uhlíkových vláken oxidy titanu, zirkonu, wolframu či křemíku. Často se též využívají karbidy wolframu či křemíku [296].

Difúzní vrstvy jsou kupodivu v pozadí výzkumu palivových článků. Jejich vlastnosti jsou zkoumány [301], ale počet zajímavých studií nedosahuje ani zdaleka takových čísel, jako v případě polymerních membrán (Obr. 62).

Komerčně vyráběné GDL mají PTFE rozprostřené homogenně. Je tedy potřeba vyvinout reprodukovatelnou metodu pro vytvoření gradientu PTFE. Jednou z možností je chemická úprava vrstvy [302]. Některé části GDL se ponechají bez zásahu, jiné se vystaví působení chemické látky, která množství PTFE ve vrstvě ovlivní. Příkladem může být vystavení GDL kyselině sírové, peroxidu vodíku nebo kyselině peroxosírové. Všechny tyto látky narušují vazbu PTFE na uhlíková vlákna nebo molekulu PTFE jako takovou a vznikají přirozeně během činnosti palivového článku [303], [304]. Podíl PTFE v místě, které bylo těmito látkám vystaveno, se tak sníží [305].

Hydrofóbní charakter vrstvy je vhodné zachovat v místě, kde k vrstvě přiléhá žebro bipolární desky. V místě kanálku je pak naopak vhodná hydrofilní oblast, která usnadňuje odvod vody mimo MEA. Expozice GDL chemickým látkám v přesně definovaných oblastech je náročným procesem, kterým je celá metoda zbytečně komplikována. Proto je třeba



Obrázek 62: Četnost článků podle Web of Science pro hledaná hesla *fuel cell membrane* a *fuel cell gas diffusion layer*.

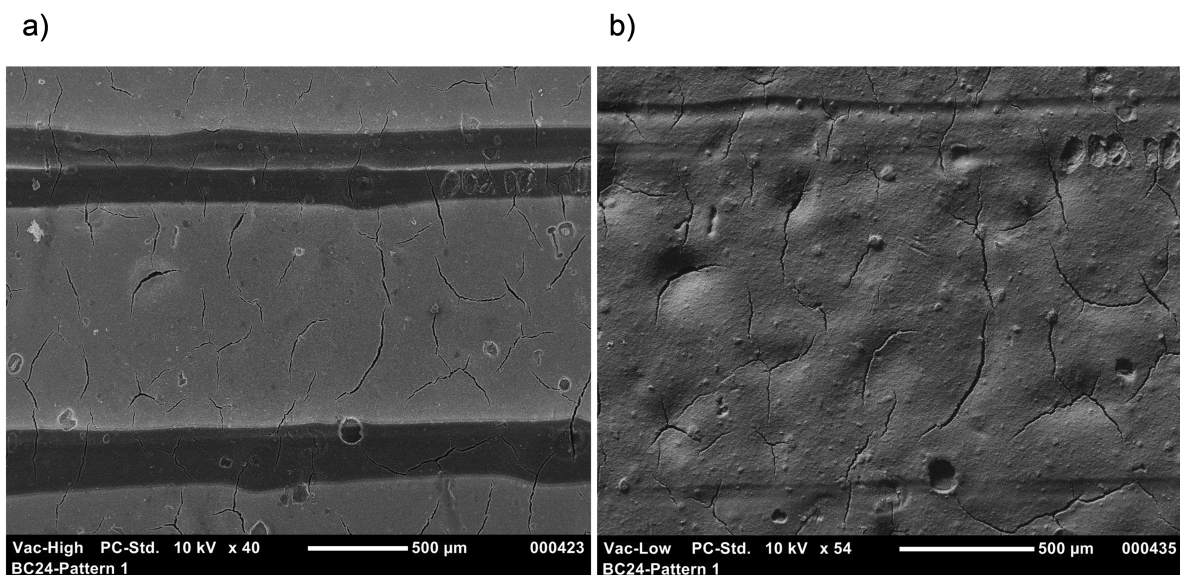
vyvinout přístup, kterým se GDL modifikuje jednodušeji.

Obsah PTFE je možné ovlivnit tepelným namáháním. Laserový paprsek o vhodném výkonu může velmi přesně modifikovat množství PTFE ve vrstvě. Působení paprsku je možné snadno regulovat změnou výkonu a dobou expozice. Laserový paprsek může navíc ovlivnit jen přesně definované oblasti GDL (Obr. 63). Laser lze snadno připojit k pohyblivému rameni, které může opisovat zvolený vzor. Tím se zajistí ovlivnění GDL jen na žádoucích místech – tedy například v oblasti kanálků bipolární desky. Pohyb ramena je navíc reprodukovatelný, takže můžeme tvořit stejně modifikované GDL ve velkém množství.

Pro účely ozáření GDL laserovým paprskem je důležité zvolit správný výkon laseru. Při nízkých výkonech je množství PTFE ovlivněno jen mírně. Vysoké výkony vedou k propálení GDL a znehodnocení vrstvy. Stejnou roli pak hraje rychlost, se kterou se paprsek po vrstvě pohybuje. V případě vrstvy Sigracet 24BC se jako nejlepší kombinace ukázalo využití laseru (zelený laser, 532 nm) o výkonu 300 mW a rychlost posunu paprsku okolo hodnoty 1 cm s^{-1} .

Ovlivnění vrstvy je třeba analyzovat. Množství PTFE snadno určíme ze spektroskopického měření pomocí infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR) [306]. Infračervené záření různých vlnových délek dopadá na vzorek a je odraženo zpět do detektoru (existuje i transmisní režim). Výsledné záření vykazuje pokles či nárůst u vlnových délek, které odpovídají různým typům chemických vazeb (Obr. 64). Ve spektru se dále projevuje i pohyb atomů v rámci molekul.

Analýzou FTIR spektra tak získáváme přehled o chemickém složení materiálu. Při porovnání intenzity spekter u čistého vzorku a modifikovaného vzorku pak zjistíme, zda



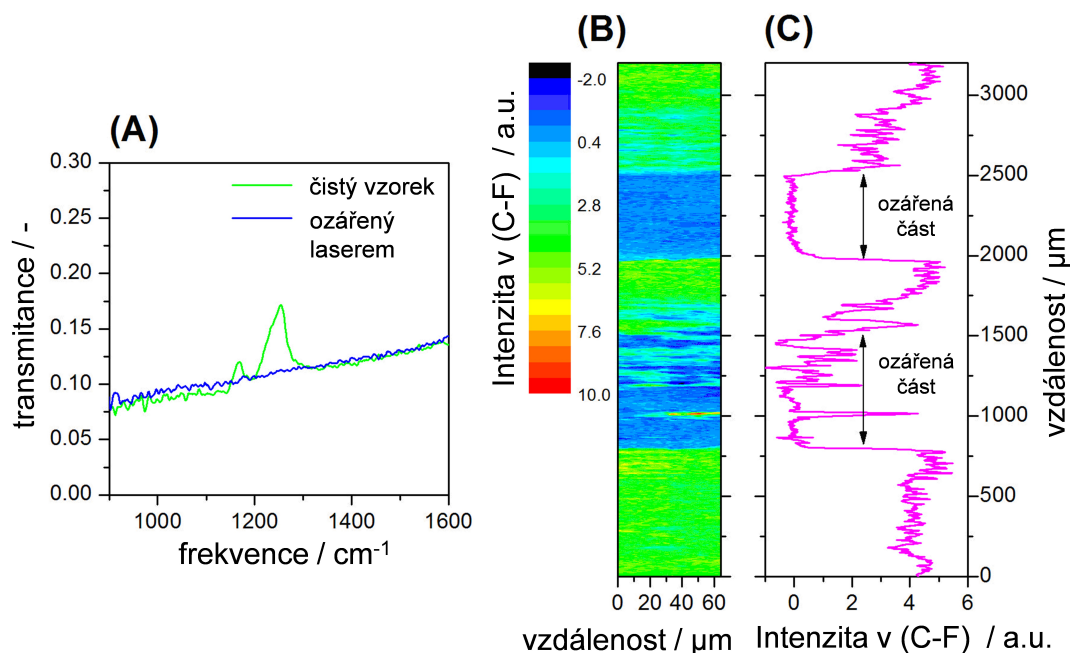
Obrázek 63: Laserem ozářená difúzní vrstva Sigracet 24BC.

je PTFE v materiálu stejné množství či méně. Měření lze provádět v jediném bodě na povrchu vzorku, nebo je možné určit síť mnoha bodů, které po softwarovém zpracování vytvoří mapu povrchového složení zkoumaného materiálu.

Při ozáření GDL laserem dochází k rozpadu PTFE a odpaření vzniklých produktů. Koncentrace PTFE je přímo v místě ozáření velmi nízká (Obr. 65). V těsné blízkosti vypálených kanálků je ovšem možné sledovat nárůst koncentrace PTFE. Přesný proces vzniku tohoto nárůstu není znám. Je možné, že se jedná o redepozici uvolněných molekul PTFE na uhlíková vlákna v blízkém okolí vypalovaných míst. Zda se uvolňují jednotlivé molekuly, nebo zda se odlupují shluky PTFE není vyřešeno. Ozáření laserem tak vede k vytvoření gradientu PTFE již v těsném okolí vypálených kanálků.

Pokud je GDL vystavena teplotám pod bodem mrazu, dochází k poškození materiálu, které je způsobeno ledovými krystalky [307]. Jednou z hlavních funkcí GDL je odvod vody z aktivní oblasti, a proto je v difúzní vrstvě voda obvykle přítomna. Teplotním cyklováním můžeme degradaci ledovými krystalky sledovat. Po několika desítkách cyklů mezi teplotami -30°C až 70°C dochází k signifikantnímu nárůstu elektrického odporu [308]. Difúzní vrstva též koroduje samotným tokem vzduchu v kanálcích bipolární desky. Tento typ degradace lze snadno simulovat pomocí testovací desky z plexiskla s vhodným systémem kanálků. Do kanálků následně přivedeme vzduch, který necháme proudit několik dní. Po testu měříme kontaktní úhel mezi kapkou vody a povrchem GDL, nebo jednoduše porovnáme hmotnost GDL před a po testu. Výsledkem je měřitelná změna vlastností GDL, která nesouvisí s elektrochemickými reakcemi. Slabými místy GDL jsou pukliny a nerovnosti na povrchu mikroporézní vrstvy, kde se zadržuje vlhkost z přiváděného vzduchu [308].

Uhlíková tkanina (například Ballard 1071HCB) je výrazně dražší než uhlíkový papír, vykazuje ovšem lepší výkonové charakteristiky [309]. V některých případech (vysoké objemy



Obrázek 64: Spektroskopická analýza (FTIR) laserem ozářené a čisté difúzní vrstvy Sigracet GDL 24BC.

výroby) je uhlíková tkanina dražší až desetinásobně [293]. Průměr uhlíkových vláken v případě tkaniny i papíru je zhruba stejný a dosahuje hodnot 5 – 10 μm. Vlákná jiných průměrů snižují výkon palivového článku [310]. Velké průměry vláken způsobují vznik mohutných pórů, ve kterých se může hromadit voda odolávající kapilárním silám. Malé průměry vláken představují nižší poréznost, takže takové GDL brání průchodu reaktantů. Pohyb tekutiny rovnoběžnými válcovými kapilárami popisuje Washburnova rovnice ve tvaru [311]

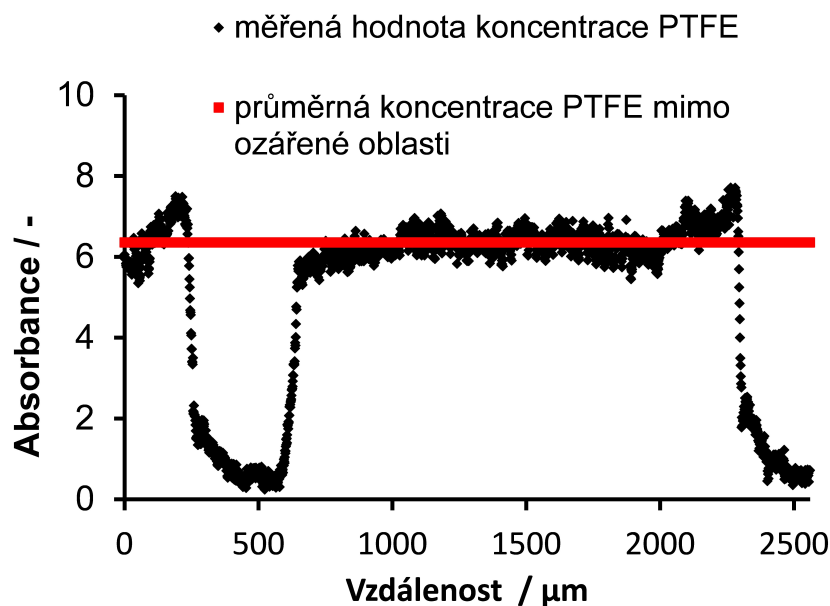
$$2\gamma_{lg} \cos \Theta = Rgh\rho \frac{8h\eta}{R} \frac{dh}{dt} + \frac{7}{6}R^2\rho \frac{d^2h}{dt^2} + 1,255R\rho \left(\frac{dh}{dt}\right) + Rh\rho \frac{d^2h}{dt^2}, \quad (17.2)$$

kde Θ je kontaktní úhel mezi kapalnou fází a stěnou kapiláry, γ_{lg} je povrchové napětí mezi plynou a kapalnou fází, přičemž uvažujeme kapalinu o hustotě ρ a viskozitě η . Kapalina proniká materiálem do hloubky h v čase t . Volným parametrem je R , který fitujeme v závislosti na velikosti pórů. Pro GDL publikoval některé z těchto parametrů například Friess [312].

Difúzní vrstva představuje komponentu, která i při skvělé funkci limituje maximální dosažitelný výkon palivového článku. GDL ovlivňuje tok paliva na katodě a difúze kyslíku tak představuje parametr, který determinuje výkonové charakteristiky palivového článku [293]. Limitní proud, i , je pak dán vztahem

$$i = \frac{4F}{RT} \frac{D_{O_2}^e}{l} p_{O_2}, \quad (17.3)$$

kde $D_{O_2}^e$ je efektivní difuzivita kyslíku, l je tloušťka GDL a p_{O_2} je parciální tlak kys-



Obrázek 65: Spektrum v blízkosti vypálených kanálků s viditelným nárůstem způsobeným pravděpodobně redepozicí PTFE.

líku na katodě. Modelování difúze reaktantů difúzní vrstvou je obvykle založeno na *dusty gas modelu*, který obsahuje tři parametry určené fyzikálními vlastnostmi GDL. Jedná se o koeficient Knudsenovy difúze, koeficient normální difúze a koeficient d'Arcyho permeability. Jednotlivé koeficienty se pak počítají ze středního průměru pórů difúzní vrstvy, poréznosti vrstvy a také její tortuozity, což je parametr, který spočívá v zakřivení pórů a jejich meandrovitém tvaru [313]. Obvykle se definuje jako poměr délky póru k délce nejkratšího póru [314], což je velmi nepraktické, takže se v příslušných výpočtech využívá nejruznějších aproximací. Poréznost, ϵ , se definuje jako podíl objemu pórů vůči objemu pevné fáze. Tortuozita, $\tau > 1$, i poréznost ovlivňují efektivní difúzní koeficient, D_{ef} , což je dáno vztahem

$$D_{ef} = \frac{\epsilon}{\tau D}, \quad (17.4)$$

kde D je binární difúzní koeficient kyslíku a vodíku [315]. Množství PTFE silně ovlivňuje tortuozitu, což se může projevit snížením výkonu palivového článku při použití GDL s vysokým obsahem PTFE [295].

18. Degradace komponent palivového článku

Degradační mechanismy popsané v této kapitole se podílejí na postupném snížení výkonosti palivového článku. Některé z těchto mechanismů je poměrně snadné potlačit využitím vhodných materiálů, ale vždy je potřeba volit řešení tak, aby nedošlo k markantnímu zvýšení celkové ceny palivového článku. Korozi lze například potlačit povrchovou úpravou materiálu (pozlacením), výsledný materiál ovšem nebude konkurenceschopný.

Kapitola je zaměřena na zásadní části palivového článku a mechanismy, které zkracují jejich životnost. Během činnosti palivového článku dochází k opotřebením a degradaci všech komponent včetně vnějších částí, ve kterých elektrochemické reakce neprobíhají. Ve výzkumu degradačních procesů nás ovšem primárně zajímají komponenty, které mají vliv na výkon generovaný palivovým článkem. Soustředíme se tak na bipolární desky, difúzní vrstvy, katalytické vrstvy a protonově vodivou membránu. Princip těchto komponent byl popsán v předchozích kapitolách.

Degradaci palivového článku pozorujeme na výkonové křivce – polarizační křivce. Pokud dochází k poklesu napětí při stejné zátěži a dalších podmínkách, jako jsou toky paliva a jejich čistota, pak můžeme tento pokles ztotožnit s degradací jednotlivých komponent. Volba pracovního bodu je rozdílná pro různé testovací protokoly. Můžeme například sledovat napětí jediné MEA o ploše 50 cm² při produkci 20 A. Nebo lze pozorovat produkovaný elektrický proud při napětí 0,6 V. Napěťové nebo proudové určení pracovního bodu je ekvivalentní, po dlouhodobé zátěži ovšem vždy dochází k poklesu generovaného výkonu.

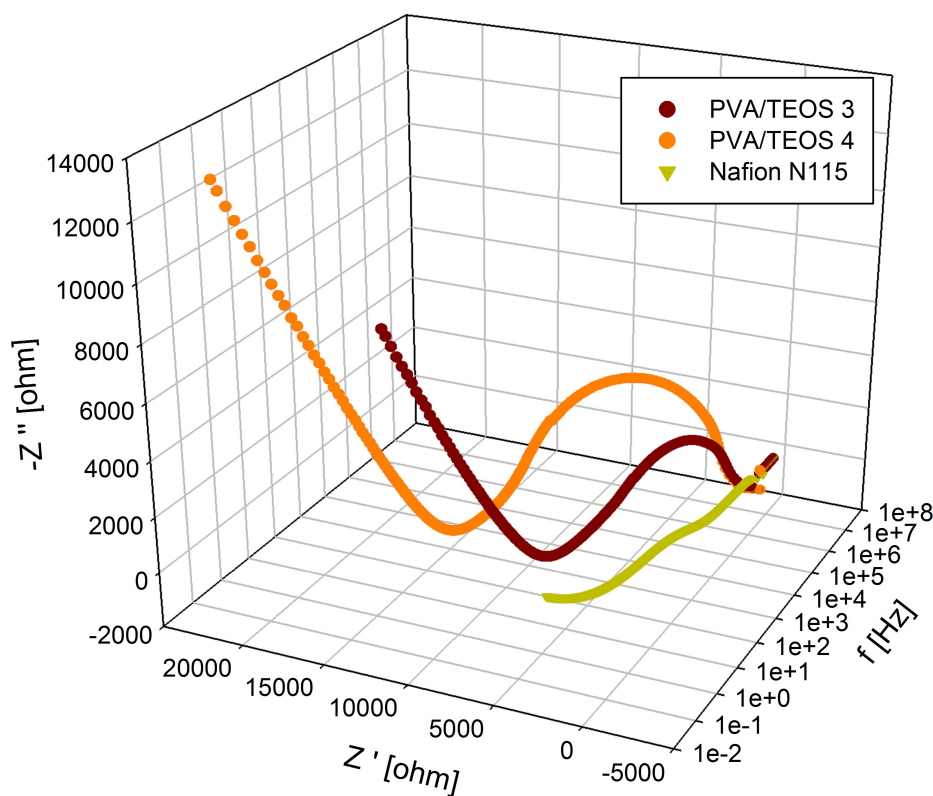
Degradaci můžeme z pohledu operačních podmínek rozdělit do tří kategorií [225].

1. Kontinuální, pomalá degradace při dlouhodobém provozu, kterou můžeme sledovat například měřením OCV.
2. Krátkodobá, rychlá degradace způsobená generováním vysokého výkonu nebo výkonovým cyklováním – AST.
3. Degradace způsobená vnějšími vlivy, jako jsou náhlá zvýšení teploty, tlaku reaktantů či vlhkosti paliva. Tato kategorie zahrnuje i úniky plynů či vznik kontaminantů uvnitř systému, poruchy systémového řízení a podobně.

Na jednotlivé komponenty jsou kladeny rozdílné nároky. U bipolárních desek, difúzní vrstvy a katalytické vrstvy očekáváme vysokou elektrickou vodivost [3]. Elektrický proud

generovaný palivovým článkem je totiž třeba odvádět s minimálními ztrátami. Pokud by se elektrický proud již v palivovém článku měnil na teplo z důvodu vysokého elektrického odporu komponent, těžko bychom mohli mluvit o efektivním zařízení. Proto jsou tyto komponenty vyráběny z kovu (bipolární desky) nebo uhlíkových kompozitů (difúzní a katalytické vrstvy) [316].

Membrána naopak elektrony nesmí propouštět, protože by došlo k vnitřnímu zkratu a palivový článek by neprodukoval očekávaný výkon. Požadavkem na membránu je tak vysoký elektrický odpor (Obr. 66).



Obrázek 66: Impedanční spektra vybraných membrán na bázi PVA síťovaného tetraetylor-tosilikátem a Nafionu [317].

Membrány na bázi Nafionu dosahují uspokojivých hodnot elektrického odporu. Jejich vlastnosti jsou ovšem překonány materiály, jako jsou kompozitní membrány na bázi PVA a TEOS (Obr. 66). Membrány rovněž nesmí umožňovat proniknutí paliva z anody na katodu a obráceně. Pokud by k tomu došlo, výsledkem by byla nežádoucí reakce paliva mimo aktivní oblast s neblahými důsledky na výkonové charakteristiky. Produktem těchto reakcí jsou navíc často látky, které výrazně chemicky zatěžují komponenty. Průniku paliva se tak snažíme za každou cenu zabránit. U membrán Nafion byl pozorován silný průnik metanolu, který tak limituje jejich využití v metanolových palivových článcích. Tento problém lze řešit využitím PVA membrán, které ovšem vykazují nestabilní chování ve vlhkém prostředí.

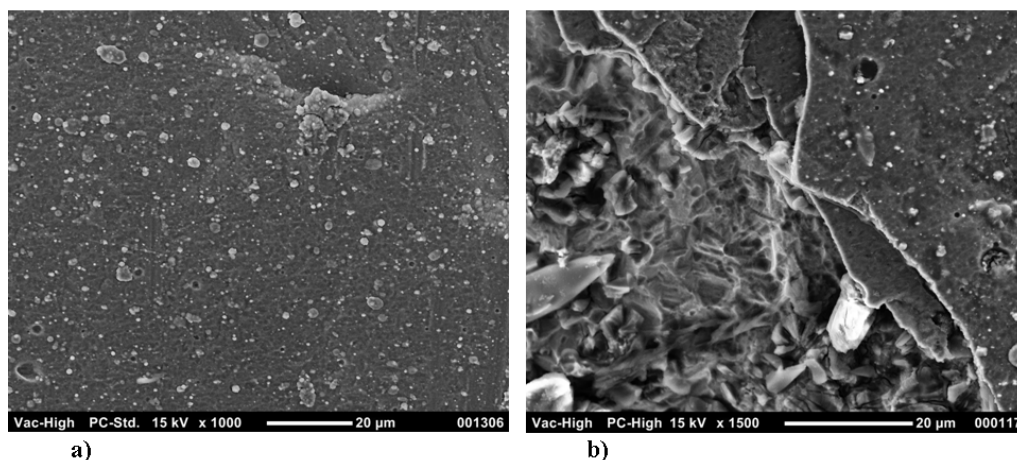
Problematická je tedy i produkovaná voda. Polymerní membrány obvykle vyžadují určitý stupeň zvlhčení, aby se zvýšila jejich iontová vodivost. Suché membrány, jako je Nafion bez potřebného zvlhčení, kladně nabitě částice vedou jen obtížně. Proto je při startu palivového článku využíváno vlhkých plynů, které polymer zvlhčí a připraví na další průběh elektrochemických reakcí. Palivový článek pracující za vysokých výkonů ovšem produkuje nadměrné množství vody [282]. Dochází k nepříjemným jevům, kdy voda odnáší částice katalytické vrstvy a teflonu z vrstvy difúzní. Póry difúzní vrstvy se navíc zaplavují a ucpávají [282]. Palivo nemá možnost proniknout ke katalytickým vrstvám a palivový článek trpí nedostatkem paliva. Protože je palivový článek pod velkou zátěží a zároveň je „hladový“ (*fuel starvation*), komponenty degradují zrychleně a při dlouhodobém provozu dochází k úplnému zničení membrány a katalytických vrstev. Možným řešením je hydrofóbní charakter difúzní vrstvy [318]. Objem vody v palivovém článku je tedy potřeba kontrolovat a udržovat tak, aby došlo ke kompromisu – membrána poskytuje vysokou iontovou vodivost a zároveň nedochází k zaplavení aktivních oblastí.

18.1 Degradace bipolárních desek

Během činnosti palivového článku dochází působením degradačních mechanismů ke korozi bipolárních desek. Pokud jsou desky tvořeny uhlíkovým kompozitem, může docházet i k mechanickému poškození desek. Křehké desky z uhlíkového kompozitu totiž mohou být poškozeny nešetrným zacházením, údery či otřesy. V případě stacionárních aplikací je případné mechanické poškození ojedinělé, ale u mobilních aplikací již může hrát důležitou roli. Pro využití v automobilech se proto uvažuje o konstrukci kovových bipolárních desek, které svou hmotností mohou snížit efektivitu celého systému. Kovové desky ovšem dosahují perfektních mechanických vlastností a jejich výroba může být snazší.

Problém s kovovými bipolárními deskami nastává v aplikacích, jako jsou vysokoteplotní vodíkové palivové články. Pro zajištění vysoké iontové vodivosti je membrána PBI dopována kyselinou fosforečnou. Za pokojové teploty je tato kyselina netečnou olejovitou tekutinou s kovy reagující jen neochotně. Pokud dojde ke zvýšení teploty, kyselina fosforečná degraduje i velmi stabilní oceli (Obr. 67). To se pochopitelně podepisuje na výběru materiálu pro bipolární desky pro vysokoteplotní palivové články.

Bipolární desky se konstruují z materiálů, které odolávají silně agresivnímu prostředí uvnitř palivového článku. Jednou z možností je výroba desky přímo z ušlechtilého materiálu [319]. Pak ovšem musíme počítat s velmi vysokou cenou. Pro experimentální účely jsou takové desky vhodné, protože jejich stálost neovlivňuje experimenty po dlouhou dobu. Experiment tak probíhá za stále stejných podmínek. Pro komerční účely jsou takové desky zcela nevhodné, protože komerční řešení vyžaduje nízkou cenu jednotlivých komponent. Možností, která kombinuje ušlechtilý materiál s levnějším řešením, je potažení ocelových desek zlatem či jiným kovem. Tenká vrstva ušlechtilého kovu zvýší cenu desky jen mírně. S takovou deskou je třeba opatrně manipulovat, aby nedošlo k poškození povrchové úpravy. Deska je obvykle potažena oxidy cínu či olova nebo nitridy chromu či titanu [320], [321]. Pokud je palivový článek namáhán i mechanicky, což je případ mobilních aplikací, pak jsou



Obrázek 67: Chrom–niklová ocel X5CrNi18-10 s povlakem CrN tloušťky $5\mu\text{m}$; a) čistý vzorek b) vzorek vystavený působení $85\% \text{H}_2\text{PO}_3$ při teplotě 130°C po dobu 24 hodin [317].

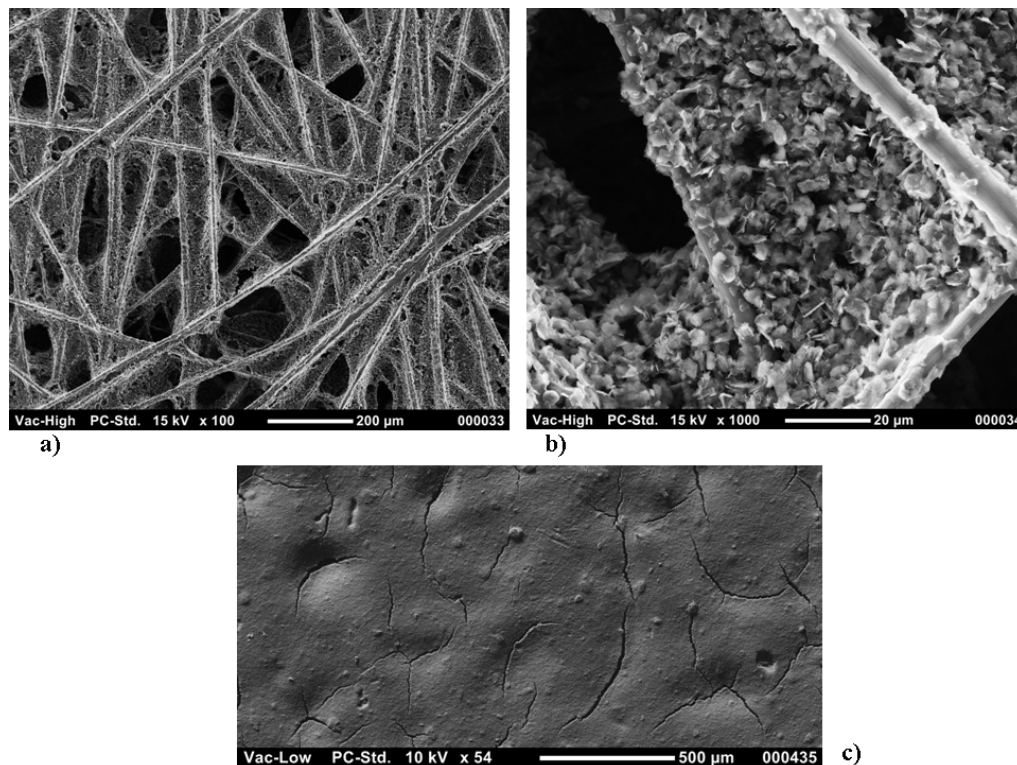
obvykle voleny slitiny oceli s molybdenem a dalšími prvky (chrom, nikl apod.) [319].

Obecně jsou kovové desky vyhledávaným řešením, protože není potřeba drahého vybavení pro výrobu desek i se složitým vzorem kanálek. V průmyslově vyspělých státech tak bipolární desky mohou vyrábět i malé firmy. Konkurenční prostředí pomáhá snížit cenu desek, která tvoří přibližně 60% celkové ceny palivového článku. Nevýhodou těchto desek je možnost uvolňování kovových iontů do polymerní membrány [322]. Jak ostatně dokládá průběh Fentonova testu, kovové částice mohou radikálně zkrátit životnost membrány typu Nafion. A protože jsou desky v přímém kontaktu s MEA, přítomnosti kovových iontů se nelze rozumně vyhnout. Alternativou jsou tak desky, které sice obsahují ocelové jádro, ale jejich povrch je potažen vodivým polymerem [321]. Pro tyto účely se využívá polypyrrol nebo polyanilin. Případně je možné se zcela vyhnout kovovým materiálům a desky konstruovat z uhlíkového kompozitu. Jako matrice se využívá polymer [323], který se následně dopuje uhlíkovým prachem (příkladem mohou být desky od firmy ShinEtzu). Jemný uhlíkový prach se míchá s polypropylenem a výsledný kompozit dosahuje relativně dobrých mechanických vlastností. Nevýhodou je křehkost materiálu. Procentuální podíl uhlíku se pohybuje v rozmezí 30 – 80 váhových procent. Je tedy zřejmé, že složením materiálu lze silně ovlivňovat elektrické vlastnosti bipolární desky. Výhodou je také nižší hmotnost bipolární desky, což u mobilních aplikací může hrát důležitou roli.

18.2 Degradace difúzních vrstev

Difúzní vrstvy jsou tvořeny nahodile poskládanými uhlíkovými vlákny nebo vlákny uspořádanými do tkaniny. Významnými výrobci jsou ELAT, Sigracet či Toray. Uhlíková vlákna jsou potažena vrstvou teflonu a dosedají na bipolární desky. Mezery mezi póry dosahují desítek mikrometrů. Proto se tato část difúzní vrstvy označuje jako makroporézní. Na

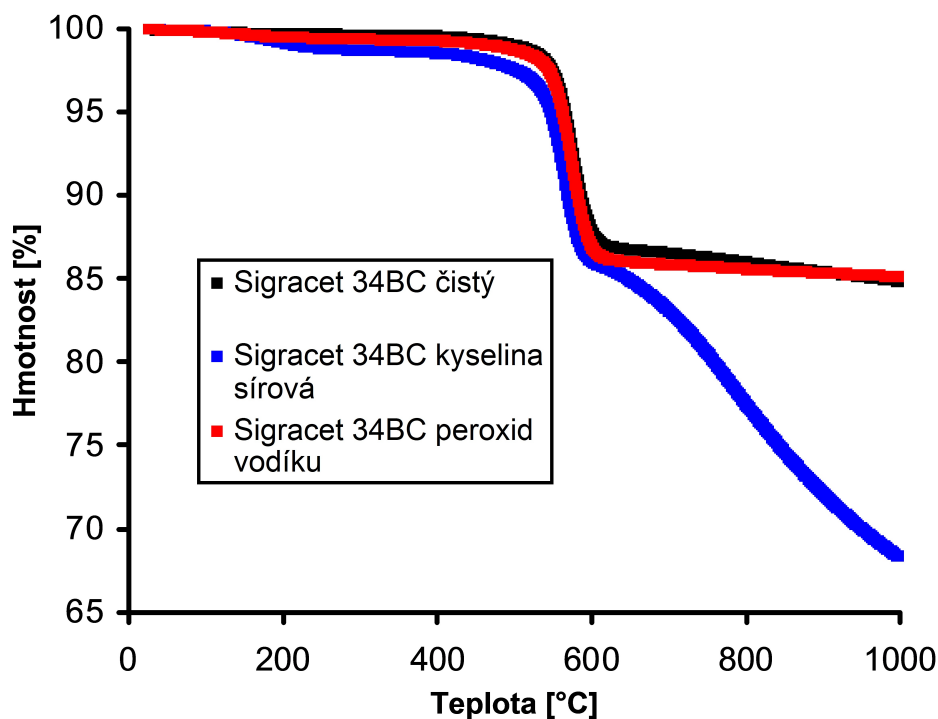
katalytickou vrstvu přiléhá mikroporézní vrstva, což je směs uhlíkového prachu a teflonu (Obr. 68)



Obrázek 68: Difúzní vrstva Sigracet 24BC; a) makroporézní vrstva b) detail makroporézní vrstvy c) mikroporézní vrstva [317].

Ze složení vrstvy je zřejmé, že se jedná o relativně stabilní materiál. Navíc dosahuje lepších mechanických vlastností než vrstva katalytická a polymerní membrána. Difúzní vrstva tedy tvoří i mechanickou oporu membráně. Chemické sloučeniny vznikající v palivovém článku mohou tuto vrstvu poškodit [324]. Jedná se především o nechtěné produkty některých reakcí [325]. V aktivní oblasti může vzniknout molekula kyseliny sírové jako produkt po odštěpení sulfonové skupiny z bočního řetězce polymeru. Další sloučeninou je peroxid vodíku, který vzniká jako nechtěný produkt elektrochemických reakcí v palivovém článku. Difúzní vrstva je napadána i volnými radikály, které ochotně reagují s materiálem vrstvy [326]. Na povrchu uhlíkových vláken tak vznikají vrstvy oxidu, který snižuje elektrickou vodivost difúzní vrstvy. Generovaný elektrický proud tedy opouští palivový článek se ztrátami, což se negativně projevuje na jeho výkonových charakteristikách. Působením chemických látek se na povrch difúzní vrstvy váží karboxylové skupiny a fenoly [316]. Tepelná stabilita difúzních vrstev je působením chemických látek výrazně snížena [324], jak je zřejmé pomocí vyšetření materiálu termogravimetrií (Obr. 69).

Difúzní vrstva je poměrně křehká a při nešetrné manipulaci se v materiálu mohou objevit trhliny a díry. Těmito otvory proudí na katalytické vrstvy velké množství paliva, což



Obrázek 69: Termogravimetrické křivky difúzní vrstvy Sigracet 34BC (čistý vzorek a vzorky vystavené působení 1M roztoku kyseliny sírové a peroxidu vodíku po dobu 24 hodin při teplotě 80 °C.

lokálně zatěžuje další komponenty palivového článku. Nehomogenní distribuce generované proudové hustoty vede k tvorbě míst, kde jsou katalytické vrstvy a polymerní membrána extrémně zatěžovány. Tímto procesem je výrazně snižována životnost palivového článku.

Tvorba děr není jen výsledkem neobratné manipulace s MEA při kompletaci palivového článku. Díry mohou vznikat již při výrobě MEA. Často je totiž MEA vyráběna stlačením difúzních vrstev a polymerní membrány osazené katalytickými vrstvami (CCM) za zvýšené teploty (*hot pressing*) [298]. Typicky je MEA kompletována za tlaku okolo 10 atmosfér a teplotě 200°C. Membrána typu Nafion během tohoto procesu překoná skelný přechod (přibližně 130°C [327]) a vytvoří pevné spojení s dalšími komponentami. Vyrobená MEA je tak velmi kompaktní, proces je nicméně citlivý na nečistoty mezi membránou a difúzními vrstvami. Drobná zrnka uhlíku mohou při stlačení protrhnout polymerní membránu, což vede k rychlému snížení životnosti palivového článku. Při protržení difúzní vrstvy nejsou důsledky tak zásadní, životnost je ovšem také snížena. Je třeba zdůraznit, že negativně se na charakteristikách MEA projevuje samotný hot pressing. Pokud jsou tedy zjištěny nějaké parametry membrány a dalších vrstev mimo palivový článek v čistém stavu, jejich hodnota po hot pressingu může být dramaticky odlišná. Tato informace může být velmi důležitá pro kohokoliv, kdo modeluje chování materiálů jen na základě výsledků idealizovaných ex-situ měření [328].

18.3 Degradace katalytických vrstev

Katalytické vrstvy jsou tvořeny uhlíkovým prachem, přičemž na povrchu zrněk prachu je malé množství platiny. Preferována je samozřejmě co největší plocha platiny, protože dochází ke zlepšení efektivity katalytických reakcí. Uhlíkový prach zajišťuje dobrou elektrickou vodivost materiálu, takže nedochází ke ztrátám během odvodu generovaného elektrického proudu. Uhlíkový prach lze nicméně nahradit jiným materiálem, například vodivým polymerem [329]. Podobně lze volbou správného materiálu ovlivnit povrch platiny, který je pro výkonové charakteristiky zásadní. Proto se intenzivně zkoumají uhlíkové nanotrubičky, které by při využití minimálního množství platiny dokázaly zajistit obstojný výkon palivového článku.

Degradace katalytické vrstvy spočívá ve znehodnocení platiny nebo v napadení uhlíkového substrátu. Pro úplnost dodejme, že platina je v oblasti katalytických vrstev standardem, ale jako katalytický materiál se úspěšně používají i jiné kovy. Problémem katalytických vrstev jsou nečistoty v palivu, které se na katalytický materiál váží a zamezují přístup reaktantům, jako je vodík. Velmi ochotně se na platinu váží oxid uhličitý, oxid uhelnatý [330], sirovodík a amoniak. Jejich odstranění z katalytické vrstvy může být problematické. V některých případech postačí zvýšení teploty palivového článku a katalytická vrstva se regeneruje. Jindy je potřeba palivový článek propláchnout čistým kyslíkem. Zařazením kyslíkové láhve či ohřevu do systému palivového článku pochopitelně snižuje účinnost. Je tedy otázka, zda se takové regenerativní systémy vyplatí komerčně vyrábět.

Voda produkovaná v palivovém článku má tendenci vyplavovat uhlíková zrnka s platinou mimo katalytické vrstvy [331]. Dochází tak k redepozici platiny v oblastech, kde nejsou její katalytické vlastnosti zajímavé – například v makroporézní části difúzní vrstvy. Částice platiny se navíc mohou odtrhávat od uhlíkového substrátu, takže migrují palivovým článkem mimo katalytické vrstvy. Pokud se redeponují do míst, kde jsou ve styku s palivem, mohou vytvářet nechtěné produkty, které degradují další komponenty. Velmi často se částice platiny vnoří do membrány. Jakékoliv kovové částice v membráně jsou ovšem nežádoucí. Migrující platina tedy představuje problém ve všech možných směrech pohybu částic.

Migrace [332] a redepozice platiny není jediným problémem. Drobné částice platiny se během činnosti palivového článku shlukují – tvoří aglomeráty. Tímto procesem dochází ke zmenšení povrchu platiny, což negativně ovlivňuje účinnost elektrochemických reakcí. Uhlíkový substrát je také poškozován volnými radikály, což vede k jeho rozpadu a uvolnění částic platiny. Pokud jsou částice platiny stále v katalytické vrstvě, mohou se koncentrovat do větších celků. Obecně lze rozlišit několik základních mechanismů, přičemž dochází k uplatnění všech těchto procesů. V určitých podmínkách závislých na aktuálních provozních parametrech palivového článku se některé mechanismy projeví jako dominantní [333].

1. Ostwaldovo zrání (*Ostwald ripening*) je proces, během kterého se z původně homogenní směsi zrn podobné velikosti tvoří větší celky. Některá zrnka se zmenšují a dochází k přenosu hmoty na větší zrna. Proces souvisí se snížením povrchové energie původní směsi [334], [335].

2. Pohyb částic platiny na samotných zrnech uhlíkového substrátu je způsoben opět Ostwaldovým zráním. V tomto případě probíhá proces na povrchu zrn, označuje se tedy jako *2D Ostwald ripening* [336].
3. Koroze uhlíkového substrátu vede k uvolnění částic platiny. Částice se shlukují do větších celků – aglomerátů. Výsledkem jsou struktury platiny s nižším povrchem a tedy i nižší efektivitou katalytických reakcí [337].
4. Částice platiny jsou redukovány vodíkem a opouštějí katalytickou vrstvu. V membráně či v difúzní vrstvě platina následně rekrystalizuje a na činnosti palivového článku se již nepodílí [338].

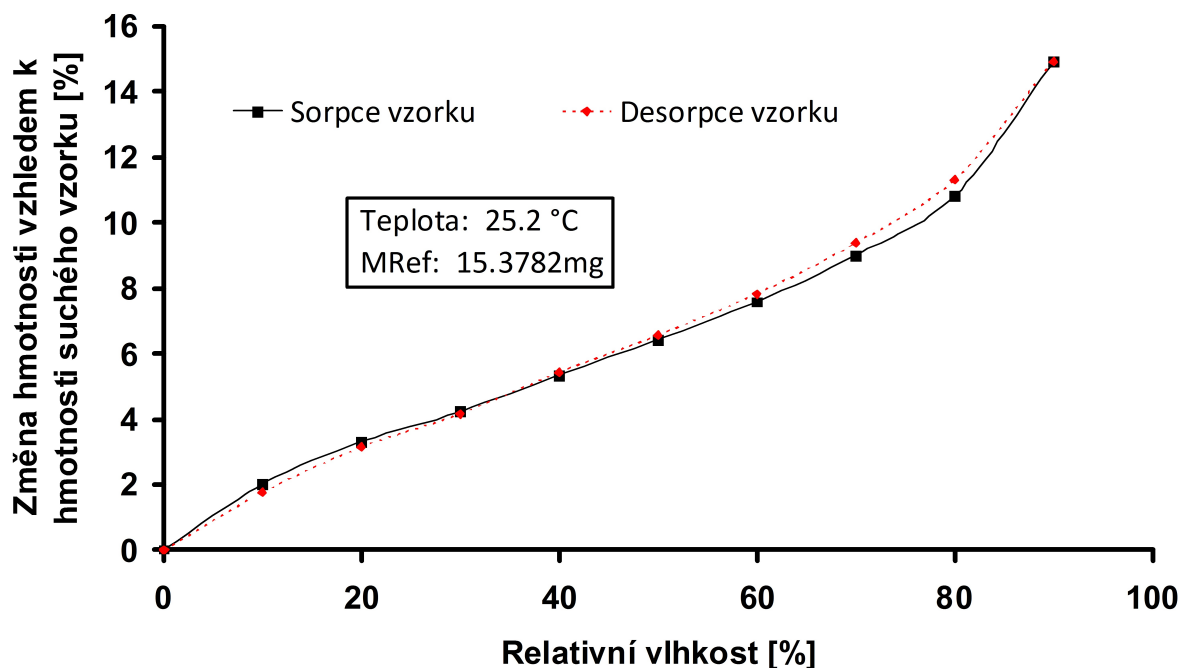
18.4 Degradace polymerní membrány

Polymerní membrána tvoří zásadní část palivového článku. Pokud je funkce membrány jakkoliv omezena, výkonové charakteristiky článku strmě klesají. Právě z tohoto důvodu se výzkumu degradace polymerní membrány věnovalo velké množství vědeckých týmů z celého světa [322], [339]. Odolnost vůči chemickým kontaminantům či teplotnímu namáhání patří mezi zásadní vlastnosti jakékoliv polymerní membrány s ambicemi k využití v palivových článcích [41].

Pro polymerní membránu je zásadní homogenní rozptřeni tlaku během kompletace palivového článku a při výrobě MEA. Jakékoliv nerovnosti způsobí napětí uvnitř materiálu, které dále snižuje životnost membrána. Trhliny mají fatální důsledky na činnost palivového článku. Při styku reaktantů, jako je vodík a kyslík, dochází k exotermické reakci, která lavinovitým efektem rozšiřuje otvor v membráně. Po vytvoření trhliny tak v krátkém čase membrána přestává plnit funkci nevodivého oddělení anody a katody.

Jak již bylo řečeno, pro svou činnost musí být polymerní membrána zvlhčena. Zcela suchá membrána neumožňuje transport iontů. Při spouštění palivového článku je tak využíváno vlhkých reaktantů, které membránu dostatečně zvlhčí. Zvýšení objemu vody v membráně (Obr. 70) se ovšem projeví změnou rozměrů membrány (*swelling*). Mění se všechny tři rozměry membrány, přičemž změna tloušťky je svázána se vznikem dodatečného mechanického napětí, které lokálně mění vlastnosti membrány. Výsledkem může být vznik trhlin, odtržení membrány od dalších vrstev či ohýbání MEA. Opět tedy řešíme kompromis, kdy se snažíme sestavu membrán a elektrod (MEA) utěsnit bipolárními deskami a zároveň nemůžeme vyvinout přílišný tlak, protože by se membrána potrhala během činnosti palivového článku. Utěsnění MEA je přitom zásadní z hlediska bezpečné činnosti palivového článku, úniky vodíku jsou během provozu krajně nebezpečné.

Provoz palivového článku za vyšších teplot (nad 100°C) přináší mnoho výhod, jako je jednodušší vodní hospodářství či zvýšení účinnosti systému díky výraznějšímu teplotnímu gradientu (rekuperace). Bohužel, membrány na bázi Nafionu nesnášejí dobře teploty nad přibližně 130°C. Z hlediska jejich mechanických vlastností se již pohybujeme v blízkosti skelného přechodu. Po zvýšení teploty nad 280°C se navíc projevuje nestabilita molekuly



Obrázek 70: Sorpce a desorpce vodní páry membránou Nafion N115 měřená pomocí DVS.

polymeru, kdy dochází k odtrhávání sulfonových skupin [209]. Sulfonová skupina vytváří oxid siřičitý a hydroxylový radikál $\text{OH}\bullet$, což je důsledek narušení vazby C-S.

Pokud chceme palivový článek provozovat mimo laboratorní prostředí, musíme počítat z teplotním namáháním. I v našich podmínkách si snadno představíme nízké zimní teploty pod bodem mrazu a naopak vysoké teploty v letních měsících. Membrána musí být schopna těmto teplotním změnám odolávat. Zásadní jsou nízké teploty, které mohou membránu poškodit kvůli vodě obsažené v její struktuře. Ledové krystalky mohou poničit strukturu membrány a celý palivový článek znehodnotit. Tento problém je možné řešit provozem palivového článku se suchým dusíkem namísto reaktantů. Přiváděný plyn sníží objem vody v membráně a za nízkých teplot již nedojde k tvorbě ledových krystalů, protože zbylá voda je vázána ve struktuře polymeru. Výzkum v této oblasti potvrdil zhoršení vlastností membrány při teplotním cyklování v rozsahu -40 až 80°C . Zajímavé je, že nedošlo k úplnému znehodnocení membrány, ale jen k výraznému zhoršení vlastností [209]. I přes optimistické výsledky patří voda v membráně za nízkých teplot k jednomu z hlavních problémů aplikací palivových článků v automobilovém průmyslu.

U dlouhodobě provozovaného palivového článku se výrazně projevuje chemická degradace polymerní membrány [340], [341]. Během činnosti palivového článku vzniká malé množství volných radikálů, jako jsou hydroxylový radikál $\text{OH}\bullet$ a hydroperoxylový radikál $\text{OOH}\bullet$ [326]. Dlouhodobým působením těchto radikálů dochází k poškození makromolekul polymeru a degradaci bočního řetězce. V palivovém článku vzniká třístupňovým procesem

i peroxid vodíku. Nejdříve je v anodické katalytické vrstvě rozložen vodík na protony



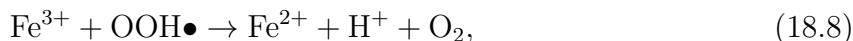
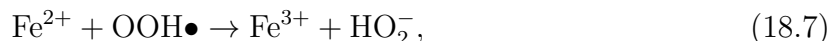
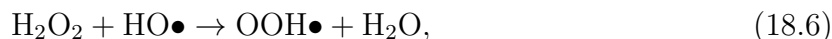
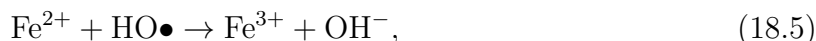
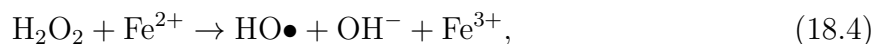
které následně putují skrz membránu na katodickou stranu. Zde protony reagují s kyslíkem



za vzniku hydroperoxylového radikálu. Další přicházející proton se k radikálu naváže



a výsledkem je nežádoucí peroxid vodíku. Opět je třeba zdůraznit, že množství takto vzniklého peroxidu je velmi malé. Dlouhodobě se ovšem vliv této látky projeví pomalou degradací membrány a dalších komponent. Pokud se navíc v blízkosti membrány vyskytnou kovové ionty (například ionty železa), dochází k sérii reakcí [342]



Výsledkem je tvorba vysoce reaktivních radikálů a peroxidu vodíku, což značně snižuje životnost polymerní membrány. Kovové ionty pocházejí primárně z bipolárních desek, pokud jsou tyto vyrobeny z oceli a podobných materiálů. Přítomnosti kovových iontů se ovšem nevyhneme i v případě použití uhlíkových kompozitů. Mnoho částí vnějšího okruhu palivového článku je totiž z kovu. Příkladem mohou být koncové desky, sběrné desky, podpurná konstrukce palivového článku, spojky, redukce, propojky a další součástky, které slouží k vedení reaktantů do palivového článku. Navíc lze snadno kontaminovat polymerní membránu během kompletace MEA, protože lisování probíhá obvykle v zařízení s kovovými částmi. Výše zmíněné procesy lze tedy úspěšně potlačit, ale jejich realizaci nikdy zcela neeliminujeme.

19. Testování a diagnostika palivových článků

Po sestavení palivového článku je nutné jeho zprovoznění. V dalším textu bude proces popsán pro jedinou MEA (*single cell*). Proces obvykle začíná proplachováním článku dusíkem o vhodné vlhkosti. Tím se membrána zvlhčí a poskytuje dobrou iontovou vodivost. Při laboratorním testování se palivový článek zahřívá na pracovní teplotu. Pro nízkoteplotní variantu není využíváno externí zahřívání, nýbrž se článek prohřívá pracovními plyny respektive dusíkem. V této fázi je také upraveno stlačení. Jednodušší konstrukce jsou stlačovány šrouby s definovaným momentem. Složitější testovací aparatury využívají pneumatického stlačení. Pro zajištění těsnosti palivového článku je vhodné stlačení okolo 1 N mm^{-2} . Těsnění a vlastní konstrukce článku pak zajišťují, že do okolí neunikne nebezpečný vodík. Přesto je nutné opatřit testovací aparaturu čidly, která budou případný únik monitorovat.

Bezpečnost během testování palivových článků spočívá právě v detekci případného úniku pracovních či testovacích plynů. Pro vodíkové palivové články je logicky nutné zajistit bezpečnost při manipulaci s vodíkem. Nicméně, testování palivových článků spočívá i ve vystavení komponent článku nečistotám v palivu, což vede k využívání oxidu uhelnatého a uhlíkatého či sirovodíku. Nebezpečnost těchto plynů je zřejmá. Laborať tak musí být opatřena neustálým odvětráváním, protože při akumulaci některých plynů hrozí výbuch. Některé části palivového článku dosahují teplot, které mohou při dotyku zranit. Dále je obvykle využíváno vybavení (testovací stanice, další přístroje), které při neopatrné manipulaci může způsobit úraz elektrickým proudem. Testování a diagnostiku tak mohou provádět pouze poučení experimentátoři.

Palivový článek je po této úvodní fázi zvlhčen (v případě nízkoteplotní varianty) a aktivní oblast dosahuje pracovní teploty. Aby bylo zařízení v teplotní rovnováze a vlhkost membrány dostatečná, prvotní fáze trvá i 24 hodin. Pro vysokoteplotní palivové články není třeba výrazného zvlhčení pracovních plynů, ustavení teplotní rovnováhy může ovšem trvat několik hodin. Pro laboratorní testy se tak palivový článek ukládá do teplotní komory, která zajišťuje rovnoměrné zahřátí všech komponent.

Jak významný je vliv zvlhčení je zřejmé, pokud na katodu přivedeme suchý vzduch a na anodu plně zvlhčený vodík. V této konfiguraci byly pozorovány výkonové oscilace, které svědčí o periodickém zvlhčení a vysoušení membrány [343]. Palivový článek se v této konfiguraci dostává do silně nestabilního režimu, kde výkon velmi výrazně ovlivňuje rozložení vlhkosti v MEA.

Testovací aparatura je silně závislá na velikosti palivového článku, tedy na předpokládaném produkovaném výkonu. Materiálový výzkum obvykle využívá miniaturní testovací palivové články, které nevyžadují velké množství vyvíjeného materiálu. Aktivní plocha těchto zařízení může být jen několik centimetrů čtverečních. Pokud je tedy syntetizována nová membrána, nemusí být výsledný produkt větší než daná plocha testovacího palivového článku. Navíc se tak omezí využití dalších komponent. Polymerní membrána je před testováním osazena komerčními komponentami, jako jsou difúzní a katalytické vrstvy. Jejich vlastnosti jsou dobře známy a byly mnohokrát testovány. Generovaný výkon se tedy snadno porovná s již získanými výsledky. Finanční náklady na tyto testy nejsou vysoké, protože vyžadují jen malé množství komerčních materiálů. Výsledky tak mohou sloužit jako prvotní informace o vlastnostech vyvinutého materiálu a perspektivní materiály jsou dále testovány ve větším měřítku (a tedy nákladněji).

Do palivového článku v rovnovážném stavu je přiveden vodík a kyslík. Pro zvýšení produkovaného výkonu může být využit čistý kyslík (kyslíkový *boost*), standardně je však využíván okolní vzduch. S určitým zpožděním začnou reakce na katalytických vrstvách, což vede ke zvýšení elektrického napětí na sběrných deskách. Již toto napětí naprázdno (OCV) poskytuje první informaci o nízkoteplotním vodíkovém palivovém článku. Pokud se pohybuje v hodnotách 0,7 - 0,8 V pro jednu membránu, palivový článek nebude generovat závratný výkon. Při použití kvalitních materiálů se setkáváme s vyššími hodnotami. Je třeba poznamenat, že OCV postupně narůstá společně s tím, jak se aktivuje katalytická vrstva a mění morfologie membrány. Postupně tak dochází k nárůstu OCV, a proto je opět nutné vyčkat na rovnovážný stav. Obvykle se palivový článek nechá běžet naprázdno po dobu 24 hodin a podle průběhu OCV se volí další postup. Pokud se již OCV příliš nemění, je možné přistoupit k dalšímu kroku, kdy je palivový článek zatížen.

Zátěž volíme podle aktivní plochy palivového článku. Typická MEA má plochu okolo 50 cm², takže při proudové hustotě 200 mA cm⁻² generuje elektrický proud 10 A. Pokud palivový článek řídíme proudově, tato proudová hustota je vhodná pro aktivaci katalytických vrstev a dosažení optimálních podmínek pro provoz palivového článku. Trvání této fáze dosahuje řádově několik hodin až jeden den. Po skončení této fáze je palivový článek připraven k testování. Nachází se v teplotní rovnováze, katalytické vrstvy a membrána jsou aktivovány, podstatné komponenty jsou zvlhčeny.

Prvotním diagnostickým testem je samozřejmě měření polarizační křivky. Výsledkem je charakterizace dané MEA pro nízké i vysoké výkony. Při testu dojde navíc k prvnímu vysokému zatížení membrány a dalších komponent. Případný nedostatek, jako je například otvor v membráně, se v tomto testu projeví. Získaná data nám dávají informaci, kterou můžeme ihned porovnat s hodnotami v literatuře. Tím se opět identifikují zajímavé materiály a naopak, MEA s nízkými provozními hodnotami může být okamžitě vyjmuta. Po naměření polarizační křivky je provedeno měření impedančního spektra. Elektrická impedance nám charakterizuje jednotlivé komponenty, takže z výsledků zjistíme, zda jsou elektrické veličiny difúzních vrstev či membrány v normálních hodnotách. Podstatné je, že polarizační křivka i impedanční spektrum tvoří základní údaj, který můžeme porovnávat se stejnými daty získanými po skončení měření. Na průběhu dat se projeví degradační procesy, které tak lze nejenom identifikovat, ale i kvantifikovat.

Těsně po zatížení palivového článku je vhodné začít odvádět produkovanou vodu do zvláštní nádoby. Tato produkovaná voda nese významnou informaci o chemické degradaci membrány. Obsahuje totiž stopové množství fluoridů, které se uvolňují při provozu palivového článku z makromolekuly polymerní membrány. Jejich další analýza může být provedena kapilární elektroforézou, díky které je určeno množství uvolněných fluoridů (FER – *fluoride emission rate*). Množství fluoridů je pak úměrné stupni degradace membrány a může být využito k predikci životnosti daného materiálu nebo k určení vhodného pracovního bodu MEA.

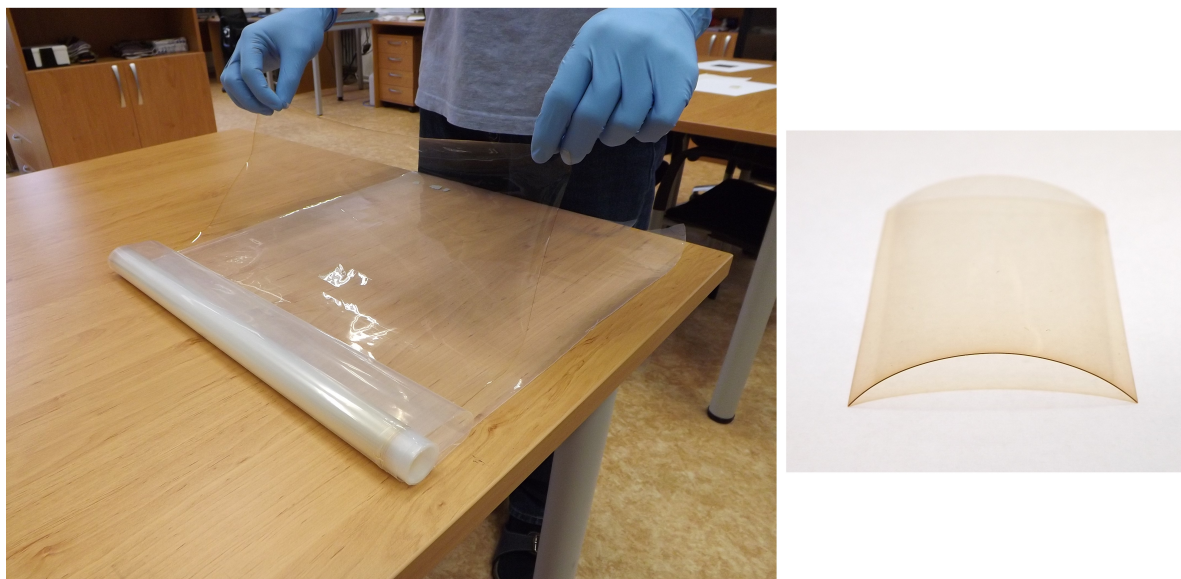
19.1 Orientační testování (mikrocela)

Nově syntetizované polymerní membrány či modifikované komponenty mohou být relativně malých rozměrů. V závislosti na náročnosti syntézy či modifikace tak musíme charakterizovat materiál o velikosti několika centimetrů. Přesto může být jeho výkonová charakteristika zajímavá a budoucí syntéza ve větším množství výhodná. To vede k tvorbě testovacích cel, které využívají pouze malé aktivní plochy (Obr. 72). Tyto testy jsou ovšem zatíženy chybou, kterou nelze odstranit. Na okrajích aktivní plochy probíhají elektrochemické reakce s nižší kinetikou, a proto v případě malé plochy membrány začnou dominovat. Výsledky jsou tedy pouze orientační, protože nedokážeme odstranit vliv okrajových jevů. Takto je třeba přistupovat k výsledkům konkrétních měření, které představují jen informaci o případném uspokojivém výkonu nebo o slepé uličce vývoje dané komponenty. Jedním z problémů tohoto miniaturního uspořádání je například vodní hospodářství. Při nízkém počtu kanálek bipolární desky stačí vytvoření jediné kapky k zamezení přívodu paliva a následnému poklesu výkonu. Vytvořené komponenty tak nelze testovat dlouhodobě při generování vysokých výkonů. Testy také představují výzvu pro použité vybavení, protože nízké výkony vyžadují přesné měření nízkého elektrického proudu a napětí. Zařízení tak obvykle nelze jednoduše připojit k testovací stanici, která je dimenzována na reálnější hodnoty elektrických veličin.

19.2 Nízkoteplotní a vysokoteplotní palivové články

Vodíkové palivové články rozlišujeme z hlediska pracovní teploty ve dvou variantách. Nízkoteplotní palivové články (90°C) obsahují polymerní membránu obvykle na bázi Nafionu (Obr. 71). Vysokoteplotní varianta (180°C) využívá jako elektrolyt PBI [344]. Pro mobilní aplikace je vhodnější nízkoteplotní palivový článek, který snadno odolává výkonovému cyklování a poskytuje rychlou odezvu. Jeho nevýhodou je možné kumulování produkované vody, které vede ke snížení generovaného výkonu. Vysokoteplotní varianta je odolnější vůči nečistotám v palivu. Výkonové cyklování ovšem vede ke zrychlené degradaci, což snižuje životnost daného zařízení [208].

Obě varianty se liší průběhem, jakým je dosaženo optimálních pracovních podmínek. Nízkoteplotní varianta brzy po přivedení paliva dosahuje vysokých hodnot OCV a v následujících 24 hodinách pomalu stoupá k maximální hodnotě. Jedná se o souvislý nárůst

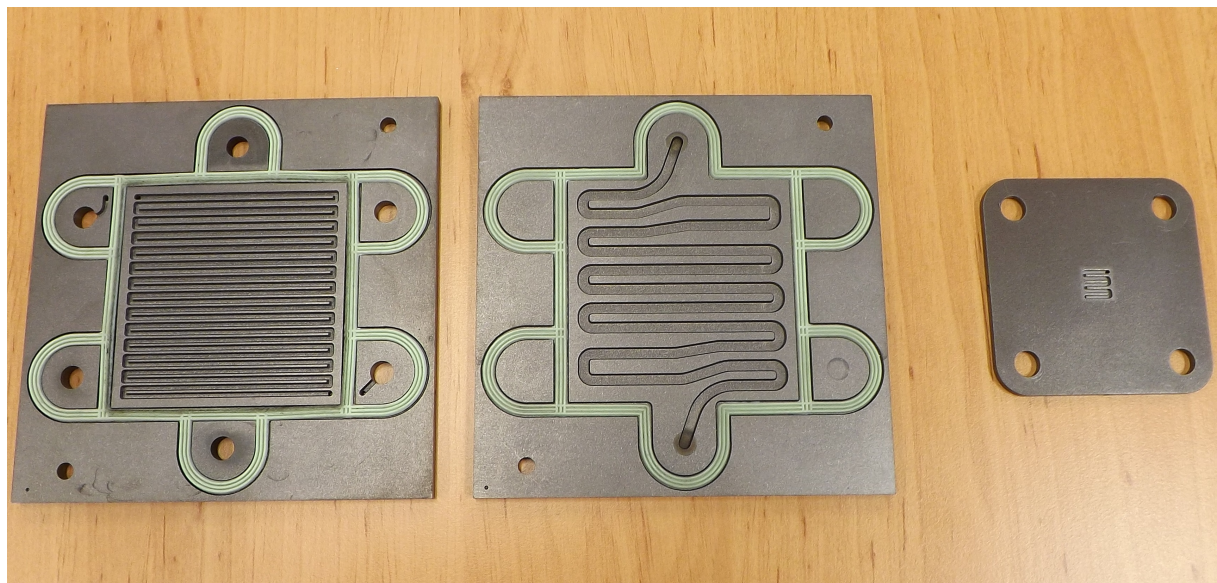


Obrázek 71: Čistá membrána Nafion NR212 v roli dodávané výrobcem (vlevo) a v detailu (vpravo).

elektrického napětí, které se ustálí na hodnotě dané kvalitou MEA a dalších parametrů. Vysokoteplotní varianta se brzy po přivedení paliva ustálí na konstantní hodnotě OCV, na které setrvává i několik hodin. Následně se OCV rozkmitá a po několika minutách znovu ustálí, tentokrát na vyšší hodnotě. Na maximální hodnotu OCV se palivový článek dostane po zhruba stejné době jako nízkoteplotní varianta, nárůst ovšem není konstantní, nýbrž probíhá v několika krocích, které pozorujeme jako charakteristické nestability v OCV.

Dosažení pracovní teploty nízkoteplotní varianty vodíkových palivových článků není závažným technologickým problémem. Obvykle plně dostačuje přehřev pracovních plynů na teploty blízké 80 – 90°C. V úvodních fázích, kdy jsou v palivovém článku nastartovány elektrochemické reakce, je chemická energie paliva pomalu konvertována do energie elektrické. Tato konverze je exotermní, což vede k postupnému dosažení optimální teploty. Palivový článek si tak sám vytváří optimální prostředí pro svou činnost.

Vysokoteplotní varianta předpokládá start elektrochemických reakcí až při teplotách okolo 140°C. Palivový článek je tedy nutno na tuto teplotu zahřát, což oproti nízkoteplotní variantě komplikuje situaci. V laboratorních podmínkách je nejjednodušším řešením umístění palivového článku do teplotní komory, která vytváří ideální prostředí pro zahřátí palivového článku na pracovní teplotu. Komora přesně reguluje teplotu okolního vzduchu a může být naprogramována tak, aby zahřátí palivového článku proběhlo šetrně bez prudkých změn. Další možností je osazení palivového článku odporovou tkaninou, kterou přilepíme ke koncovým deskám palivového článku. Tato možnost je reálná u palivových článků tvořených jednou nebo několika membránami. Při vyšším počtu membrán by střední část svazku nebyla dostatečně zahřívána. Výhodou je možnost rychlé regulace teploty odporové tkaniny a její připojení k řídicí jednotce, která může přesně snímat teplotu v různých partiích



Obrázek 72: Systém kanálek pro přivádění palivo (*flowfield*) u nízkoteplotního palivového článku (vlevo), deska s kanálky pro chladicí médium (uprostřed) a miniaturní cela pro testování vyvíjených komponent (vpravo).

palivového článku. Teplotu palivového článku tak lze poměrně přesně ladit na míru konkrétního experimentu. Při testování v otevřeném prostřední laboratoře je nutné palivový článek teplotně izolovat od okolí. Výhodné je využití skelné vaty, která poskytuje dobré izolační vlastnosti a přitom není finančně náročná. Jakmile palivový článek dosáhne teploty okolo 140°C , je možné přivést palivo, které nastartuje elektrochemické reakce. Palivový článek tak opět dosáhne pracovní teploty pomocí vlastní činnosti.

V laboratorních podmínkách je možné vytvořit externí systém, který umožní velice přesné nastavení teploty palivového článku. Mezi bipolární desky se vloží další deska s kanálky (Obr. 72), které jsou většího průměru a hrubšího vzoru, aby nekladly danému médiu přílišný odpor. Tyto desky jsou připojeny k rozvodu silikonového oleje či inertního plynu. Externí jednotka zajišťuje tlak média a jeho teplotu. Médium proudí deskami v palivovém článku, takže je článek zahříván homogenně v celém objemu bez možnosti vzniku teplotního gradientu. Pokud jsou navíc na bipolární desky umístěna teplotní čidla, lze systém automatizovat pro zajištění ideální teploty. Systém pak jemně upravuje teplotu podle generovaného výkonu a zajišťuje minimální degradaci vlivem teploty.

19.3 Akcelerované testování

Výkonové testy a testy životnosti jsou obvykle dlouhodobé experimenty, které jsou finančně náročné. Životnost palivových článků dosahuje hodnot, které představují značnou zátěž pro experimentální aparaturu a personál [345]. Pokud bychom chtěli zjistit, zda palivový článek

vydrží produkovat elektrickou energii po dobu své předpokládané životnosti ve stacionární aplikaci, museli bychom je provozovat nepřetržitě po dobu přibližně 4,5 roku, protože se pro tyto aplikace předpokládá provoz po dobu 40 000 hodin bez nutnosti výměny hlavních komponent. Tím se enormně blokuje experimentální aparatura a příslušný experimentátor, nemluvě o spotřebě vodíku.

Z těchto důvodů byly vytvořeny testovací protokoly standardizující zkrácené testování, ze kterého je možné velmi přesně odhadnout chování a životnost palivových článků během reálného, dlouhodobého provozu [339]. Doba testování se využitím těchto protokolů (AST – *accelerated stress test*) zkrátí na několik dní, což činí testování snadněji realizovatelné. Test obvykle obsahuje výkonovou smyčku, které je palivový článek podroben [346]. Toto výkonové cyklování silně zatěžuje především vysokoteplotní vodíkové palivové články, které rychleji degradují. Z poklesu výkonových charakteristik během testu pak lze odvodit, jaká je životnost dané MEA. Další možností je snadná komparace MEA jednotlivých výrobců, což může být velmi cenná informace pro vývoj a konstrukci palivových článků [347].

AST sestávají z výkonových smyček, během kterých je výkon měněn. Na dané hodnotě výkonu zůstává palivový článek řádově desítky sekund. Následně je odlehčen na nulový výkon, nebo dochází ke zvýšení výkonu. V závěru smyčky je pak palivový článek krátce uveden do stavu 100 % výkonu, což je hodnota vypočítaná z množství dodávaného paliva a předpokládá maximální možné využití paliva. Celou smyčku absolvuje palivový článek během několika minut (okolo 15 minut). Pro testování tak zbývá zvolit vhodný počet opakování (obvykle několik set), nebo testovat daný palivový článek, dokud nedojde k poklesu elektrického napětí pod zvolenou hodnotu.

AST se vyhodnocuje na základě získaných dat a další analýzou vlastností komponent, které testem prošly. Významným zdrojem informací je pak i produkováná voda. Před AST a po testu se měří polarizační křivka a ze změny této voltampérové závislosti můžeme uvažovat pokles výkonu způsobený degradací. Impedanční spektrum pak podává informaci o elektrickém odporu difúzních vrstev a membrány s katalytickými vrstvami. Lze tak kvantifikovat odpor přenosu náboje v membráně či odpor přenosu hmoty. Další analýza se provádí ekvivalentními okruhy, které nám jednotlivé parametry z impedančního spektra separují. Pokud je využita testovací stanice, je možné monitorovat i další parametry, jako je rozložení teploty v ploše MEA, nebo distribuce proudové hustoty či tlak plynů na vstupu a výstupu z palivového článku.

Plošné rozložení proudové hustoty může být měřeno segmentovanou deskou, kterou přiložíme k zadní straně bipolární desky [348]. Segmentovaná deska obsahuje velké množství nezávislých plošek, které monitorují generovaný elektrický proud [349]. První prototyp segmentované desky byl vyvinut v DLR Stuttgart. Zásadní je velmi nízké ovlivnění palivového článku, takže je pro konstrukci desky potřeba využít stabilní a vysoce vodivé materiály. Tyto limity nejlépe splňují drahé kovy, takže jsou segmenty desky obvykle pozlacené. Segmenty desky jsou svedeny do sběrnice, která je připojena k počítači s příslušným softwarem. Segmentovanou desku můžeme ovládat přes aplikaci a stanovit tak způsob odečítání dat a jejich výslednou formu. Přesnost desky je dána hustotou segmentů, které bývají doplněny o měření teploty. Výslednými daty jsou tak teplotní pole a plošná distribuce proudové hustoty generované palivovým článkem. Je třeba počítat s okrajovými jevy, jako je odlišná

proudová hustota v blízkosti vstupu paliva a naopak v místě výstupu paliva z bipolární desky. Obecně je však možné snadno identifikovat oblast, ve které je generováno největší množství elektrické energie. Tato místa pak podléhají nejrychleji degradaci, což může být zajímavé v následné *ex-situ* analýze.

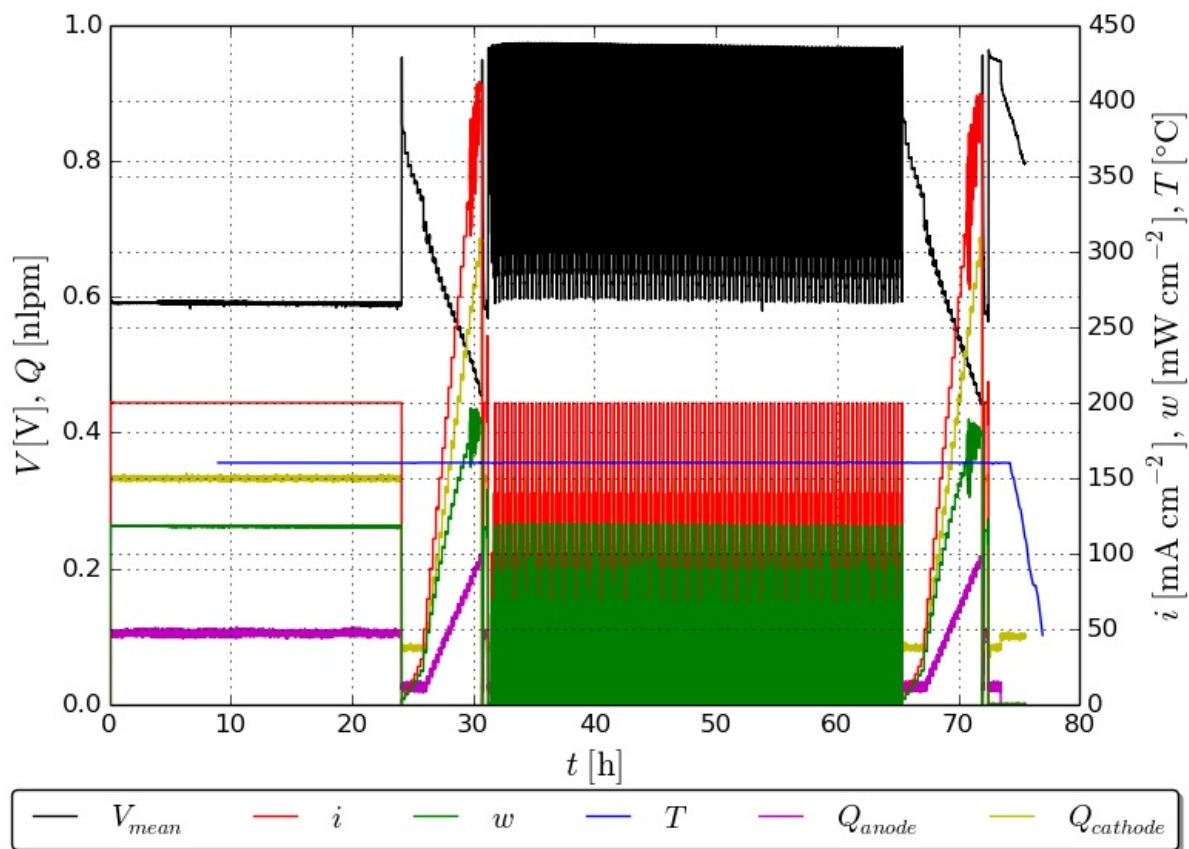
V této souvislosti je vhodné zmínit, že vodíkový palivový článek může být provozován ve dvou konfiguracích. Membrána s elektrodami je umístěna mezi dvě bipolární desky se symetricky vytvořeným vzorem kanálků. Pokud je vstup vodíku ve stejné pozici jako vstup kyslíku, jedná se o takzvanou *co-flow* konfiguraci. Oba reaktanty putují bipolární deskou obdobnou trasou a nejvyšší proudová hustota je generována v místě vstupu obou plynů, protože je zde nejvyšší koncentrace vodíku respektive kyslíku. Druhou variantou je takzvaná *counter-flow* konfigurace. V této konfiguraci je vstup vodíku na opačné straně, než je vstup kyslíku. V závislosti na tlaku a dalších parametrech je pak místo s nejvyšší proudovou hustotou umístěno uprostřed dané MEA (v ideální případě). Situaci ovšem silně ovlivňují další parametry, jako jsou toky paliva nebo generovaný výkon.

Dalším krokem je vyšetření materiálů, které byly testu podrobeny. Jejich povrchové vlastnosti můžeme určit z měření metodami, jako je inverzní plynová chromatografie a dynamická sorpce vodních par. Morfologii povrchu určíme mikroskopy – SEM, TEM a AFM. Vnitřní strukturu pak evaluujeme například počítačovou tomografií. Detailní informaci o možné změně chemického složení získáme spektroskopickými měřeními (XRD, XPS, FTIR, Ramanova spektroskopie a další). Na strukturální změny může upozornit termická analýza, takže vzorky charakterizujeme pomocí DSC, TGA, TMA či v některých ojedinělých případech reometrem. S využitím těchto *ex-situ* metod komplexně vyšetříme membránu, katalytické i difúzní vrstvy. Máme tak přehled o nejdůležitějších komponentách palivového článku a můžeme určit slabá místa a nevýhody daných materiálů.

19.4 Příklad testování palivového článku

Jednotlivé fáze testování nyní popíšeme na konkrétním případě. Testovaným materiálem byly MEA od výrobců FuMA-Tech a Danish Power Systems. Tyto MEA byly symetrické – obsah platiny na anodické i katodické straně byl shodný. Jedná se o MEA pro vysokoteplotní palivové články, test byl proveden za teploty 160°C. Membránou byl polymer na bázi PBI vyvinutý oběma společnostmi a jeho přesné složení je utajováno. Jako testovací stanice bylo využito přístroje Greenlight G20 rozšířeného o qCf (quick connect fixture), což je zařízení umožňující regulaci tlaku, teploty vstupních plynů a měření vlhkosti. Toto zařízení navíc obsahuje segmentovanou desku – *current scan*. Během experimentu tak byl měřen generovaný proud a jeho rozložení v ploše MEA.

V úvodní fázi testu byl článek uveden do provozních podmínek. Po 24 hodinách konstantní zátěže (Obr. 73) proběhlo změření polarizační křivky, které je v grafu zřejmé z postupného zvyšování generovaného proudu a souvisejícího poklesu elektrického napětí. Poté bylo změřeno impedanční spektrum MEA. Výsledná křivka byla uložena a následoval vlastní akcelerovaný test, který v grafu (Obr. 73) znázorňuje kmitající černá respektive červená čára. Test byl složen ze 100 cyklů, které při tomto způsobu zobrazení vytvoří spo-

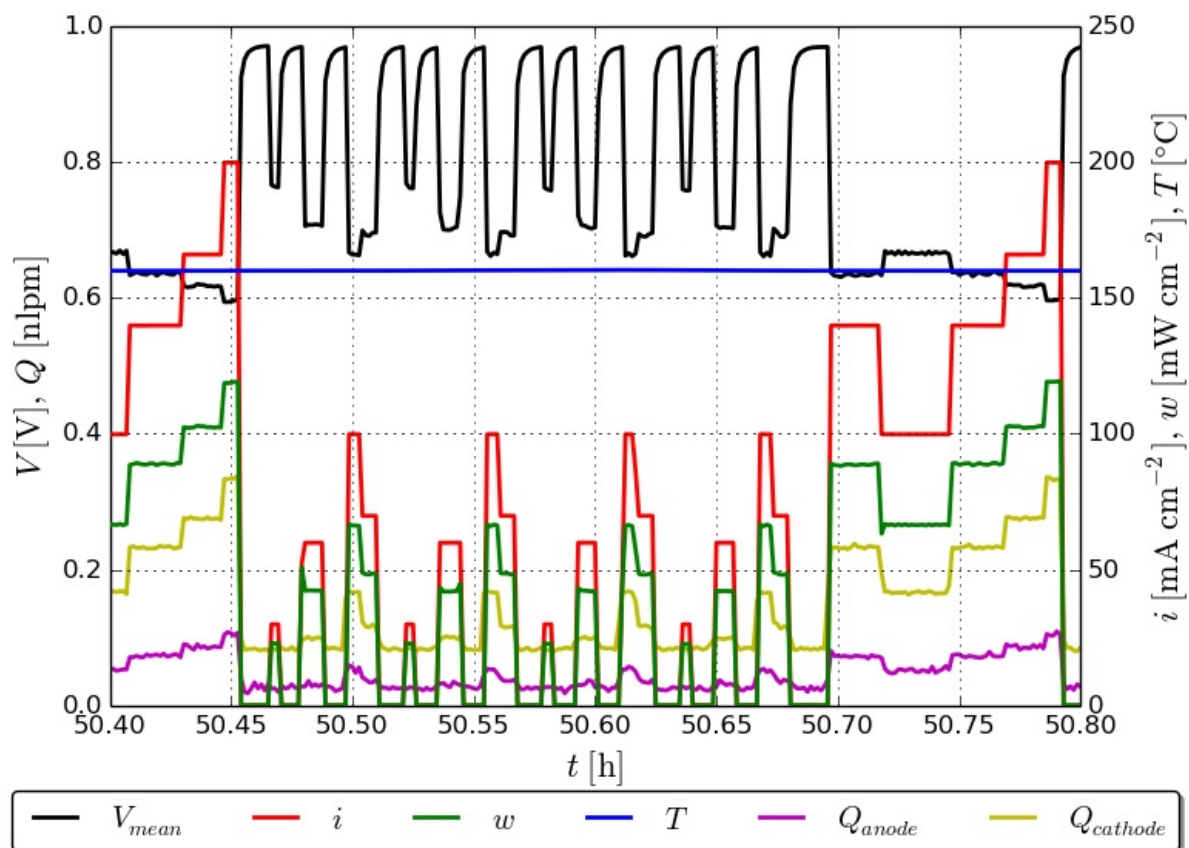


Obrázek 73: Průběh akcelerovaného testu u MEA Dapozol (Danish Power Systems). Křivka označená jako V přísluší napětí, i je elektrický proud, w je výkon, T je teplota a Q je tok paliva.

jité pole dané barvy. Po ukončení akcelerovaného testu – tedy po 100 cyklech – byla opět změřena polarizační křivka. Na závěr testu bylo opět změřeno impedanční spektrum.

Jeden cyklus akcelerovaného testu sestává z čtyř nárůstů výkonu a následných poklesů. Poté je krátkodobě palivový článek zatížen maximálně – dle toků paliva a jejich úplného využití. To v našem případě znamená zatížení článku na 200 mA cm^{-2} po dobu 25 sekund. Během tohoto kroku je navíc změřeno rozložení proudové hustoty a teplotní pole. Tento cyklus je standardizován, jedná se o využívaný design cyklu vycházející z testovacích protokolů významných institucí [350]. Grafické zpracování testu je znázorněno na Obr. 74.

Již 100 cyklů akcelerovaného testu poskytuje cennou informaci o kvalitě materiálů MEA a jejich životnosti. Testy ovšem byly zopakovány a počet cyklů byl zvýšen na 500. Tím je dosaženo vyšší koncentrace fluoridů v odpadní vodě a experiment tak věrně reprodukuje opravdu silné zatížení MEA. V případě více cyklů je navíc možné lépe rozlišit materiály od různých výrobců. Na Obr. 75 je znázorněn průběh prodlouženého testu pro membránu

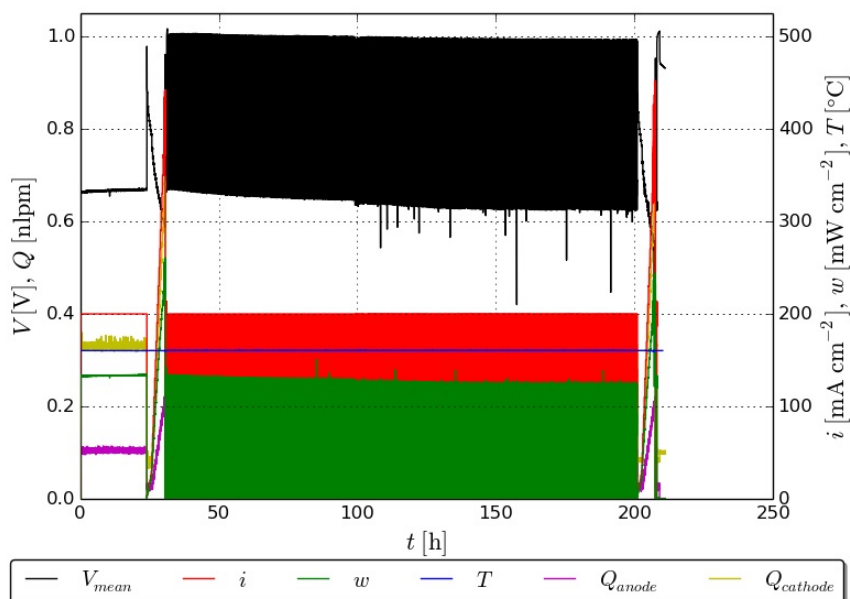


Obrázek 74: Jediný cyklus (v čase 50,45 – 50,80 h) akcelerovaného testu, který byl mnohokrát opakován.

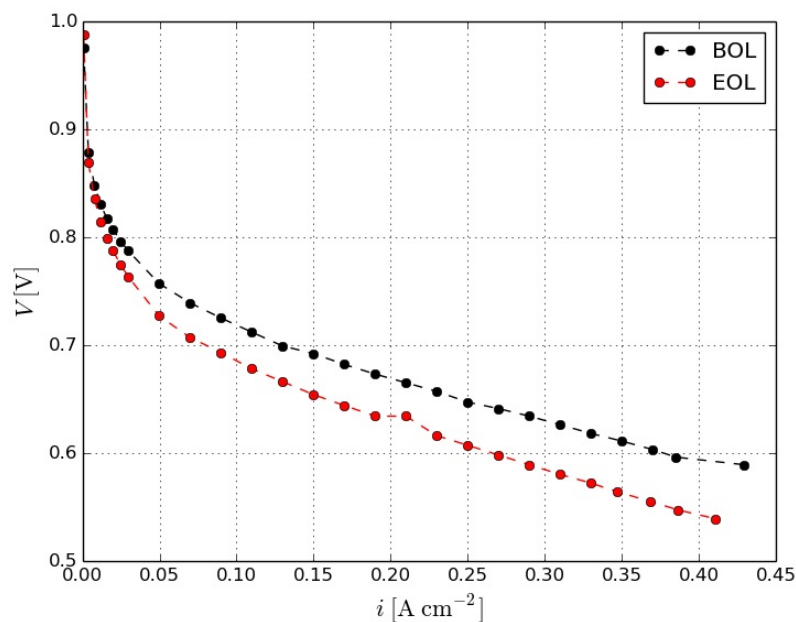
od firmy FuMA-Tech.

Degradace způsobená AST je velmi dobře patrná na průběhu polarizační křivky. V oblasti testování zařízení, jako jsou palivové články, se využívá označení křivek BoL (*Beginning of Life*) a EoL (*End of Life*), což přísluší polarizační křivce na počátku testu a po jeho skončení. Z Obr. 76 je patrné, že po skončení testu MEA generovala stejný elektrický proud při nižším napětí. To je jasným znakem snížení poskytovaného výkonu. Poklesem napětí tak lze kvantifikovat degradační procesy proběhlé standardizovaným způsobem během AST.

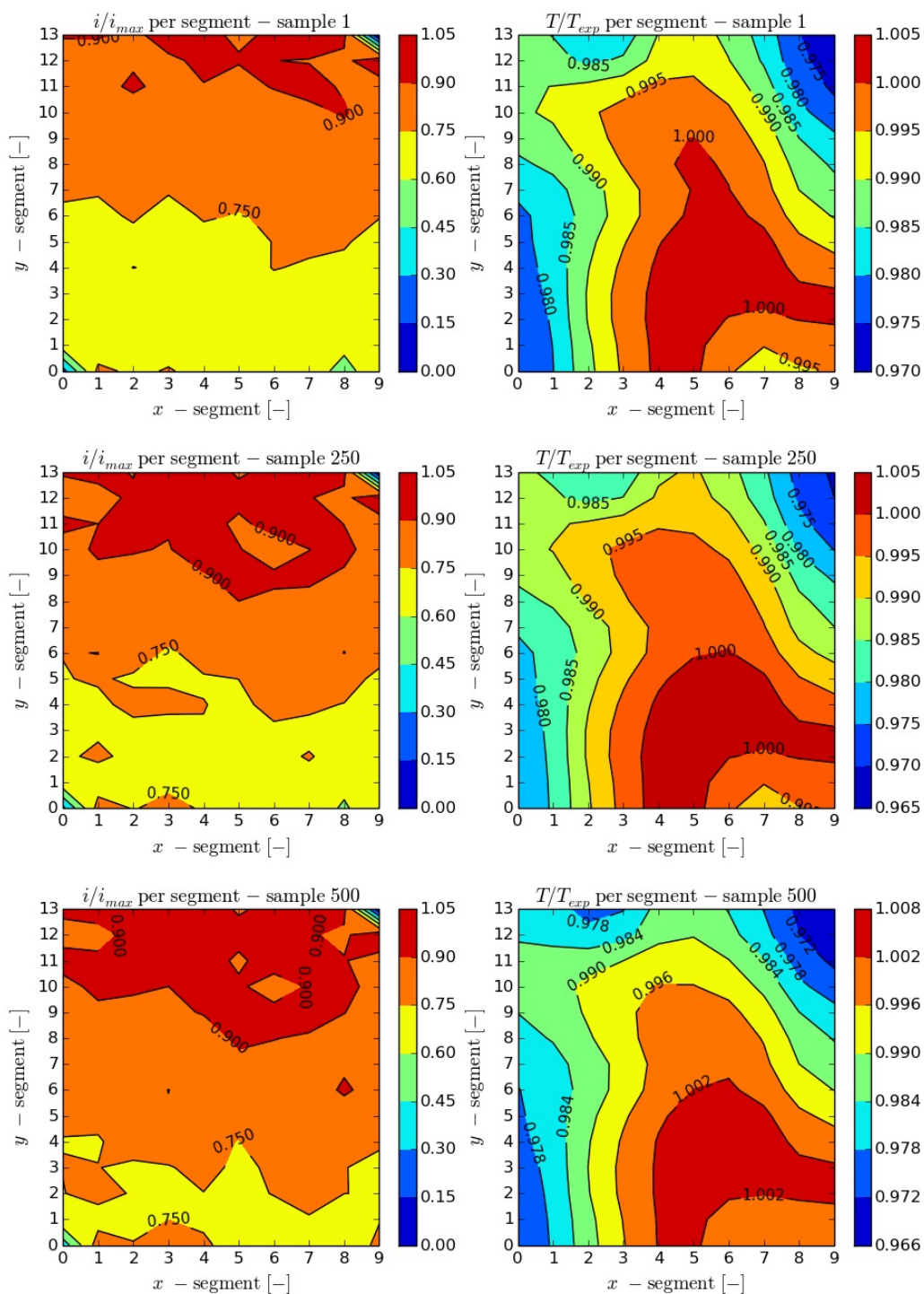
Dodatečnou informaci může přinést měření rozložení proudové hustoty na ploše MEA. Tato data byla získána při proudové hustotě 200 mA cm^{-2} během vrcholu cyklu AST. Výsledky měření – pro MEA od firmy FuMA-Tech v prodlouženém AST – pomocí segmentované desky jsou znázorněny na Obr. 77. Ze získaných dat je zřejmé relativně homogenní rozložení proudové hustoty i teploty. Graf tak spíše poskytuje informaci o neexistenci výrazně zatížených oblastí. Lze tak usuzovat na správně nastavené parametry testu a vhodně provedené nastartování palivového článku.



Obrázek 75: Průběh experimentu obsahující 500 cyklů u membrány FumaPEM (FuMA-Tech). V závěru testu jsou zřejmé prudké poklesy napětí (černá křivka) jako reakce na vysoké zatížení.



Obrázek 76: Polarizační křivka pro MEA FumaPEM (FuMA-Tech) před testem (BoL) a po absolvování 500 cyklů AST (EoL).

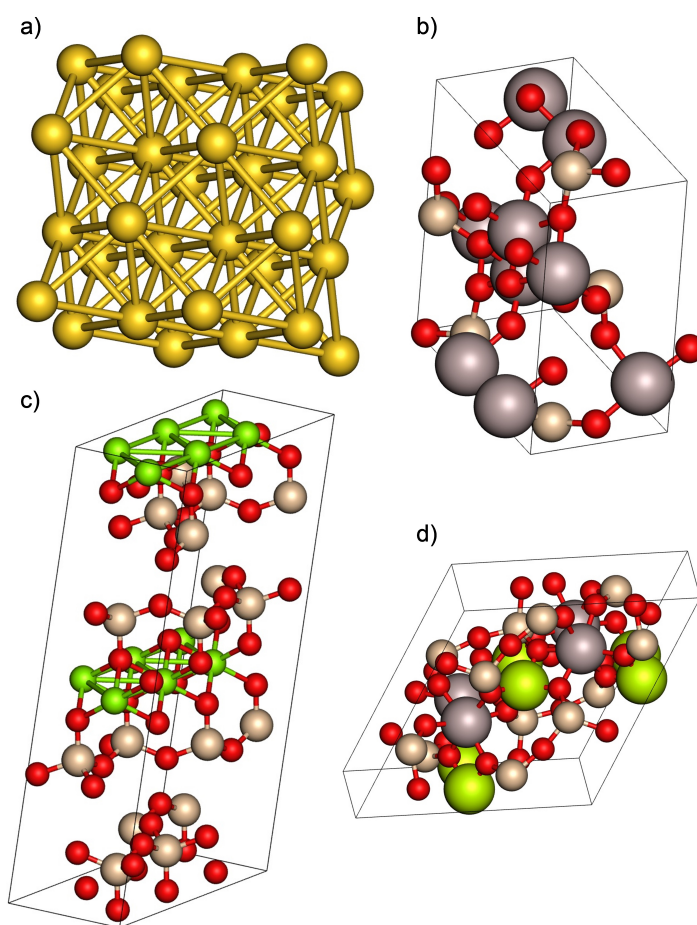


Obrázek 77: Teplotní pole (vpravo) a plošná distribuce proudové hustoty (vlevo) v prvním, dvoustém padesátém a pětistém cyklu AST u MEA FumaPEM.

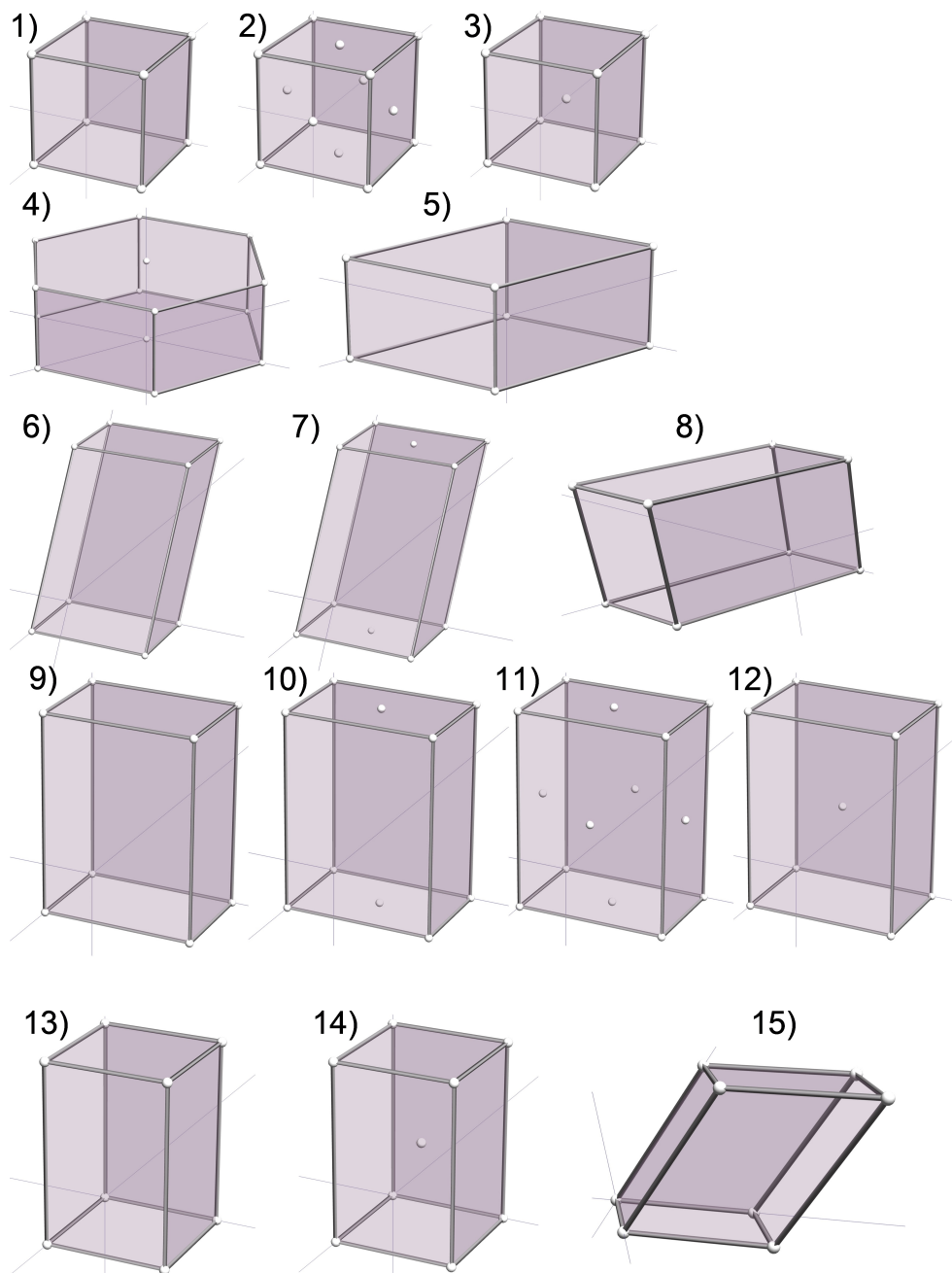
Část III

Příloha

A. Grafické zobrazení struktury materiálů



Obrázek 78: Primitivní buňky vybraných materiálů s vyobrazenými polohami atomů (báze) a vzájemnými vazbami – a) kubická mřížka zlata, b) ortorombická mřížka topazu, c) monoklinická mřížka mastku, d) hexagonální mřížka berylu.



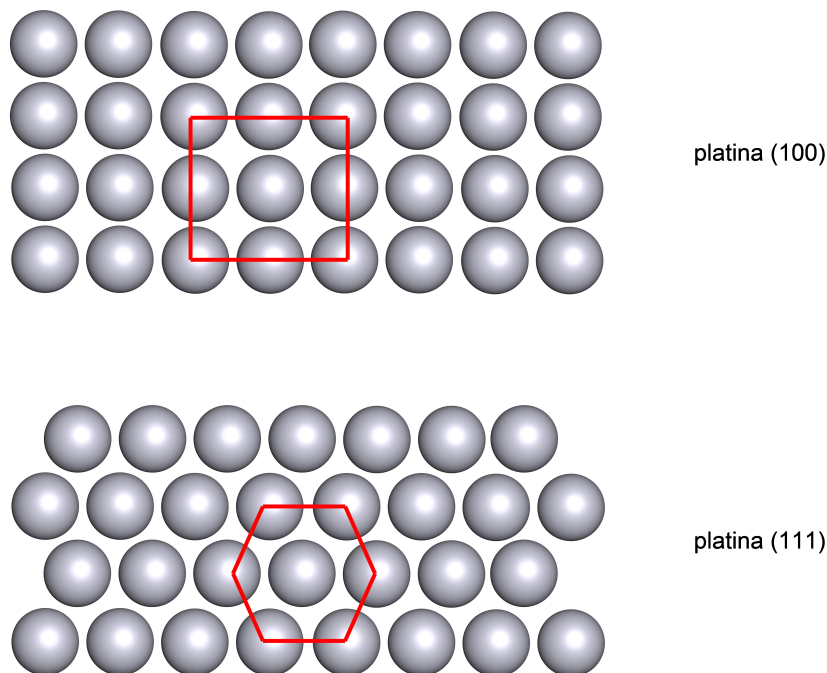
Obrázek 79: Bravaisovy mřížky – 1) kubická prostá, 2) kubická plošně centrovaná, 3) kubická prostorově centrovaná, 4) úplná hexagonální, 5) základní hexagonální, 6) monoklinická, 7) monoklinická bazálně centrovaná, 8) triklinická, 9) ortorombická, 10) ortorombická bazálně centrovaná, 11) ortorombická plošně centrovaná, 12) ortorombická prostorově centrovaná, 13) tetragonální prostá, 14) tetragonální prostorově centrovaná, 15) trigonální.

Jednotlivé mřížky z Obr. 79 se liší úhly mezi hranami a délkou hran. Úhly označíme α, β, γ a hrany jednoduše a, b a c . Odlišnosti mřížek jsou pak uvedeny v následující tabulce (Tab. 8).

Mřížka	Délky hran	Úhly mezi hranami
kubická	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma$
hexagonální	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ \quad \gamma = 120^\circ$
monoklinická	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
triklinická	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$
ortorombická	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
tetragonální	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
trigonální	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ, \neq 90^\circ$

Tabulka 8: Parametry Bravaisových mřížek.

V palivových článkách využíváme přednostně vlastností platiny (111) – pseudohexagonální struktury. Rozdíl oproti platině (100) je zřejmý z Obr. 80.



Obrázek 80: Struktura platiny (100) a (111).

B. Dielektrické vlastnosti polymerů

Významnou skupinu materiálů tvoří dielektrika – nevodiče. Často se setkáváme s pojmem izolant, což je ovšem dielektrikum využitě v technické aplikaci. Izolantem tak může být Al_2O_3 užívaný v některých typech kondenzátorů. Všechna dielektrika ale nemusí být nutně izolátory, protože nedochází k využití jejich elektrických vlastností v technické praxi [351]. Důležitou vlastností dielektrik je jejich schopnost polarizace popsaná vztahem 2.25. Působením vnějšího elektrického pole vzniká na povrchu dielektrika vázaný elektrický náboj. Schopnost polarizace je v obecném případě kvantitativně vyjádřena tenzorem elektrické susceptibility χ_e , případně tenzorem permitivity

$$\epsilon_r = \chi_e + \mathbf{I}, \quad \text{pro izotropní těleso pak } \chi_e = \epsilon_r - 1. \quad (\text{B.1})$$

Polarizace je obecně řešením Maxwellových rovnic v příslušném prostředí, jak bude zřejmé ze vztahů B.8 a B.9 níže. V případě izotropního tělesa pro vektor polarizace platí

$$\mathbf{P} = \mathbf{D} - \epsilon_0 \mathbf{E} = (\epsilon_r - 1)\epsilon_0 \mathbf{E} = \chi_e \epsilon_0 \mathbf{E}. \quad (\text{B.2})$$

Materiálová konstanta ϵ_r se označuje jako relativní permitivita, ve starší literatuře se setkáváme s označením dielektrická konstanta. Obecně je elektrická susceptibilita tenzorem 2. řádu. Teoretické základy této problematiky skvěle zpracoval van Vleck [352]. Elektrický dipól vzniká v případě existence opačně nabitých oblastí v materiálu. Na nižší úrovni můžeme takové oblasti najít i v případě molekul. Příkladem může být molekula vody. Dipólový moment se obvykle uvádí v jednotkách debye [D], přičemž platí $1\text{D} = 3,34 \cdot 10^{-30} \text{C m}$. Tento permanentní dipólový moment nese mnoho molekul (Tab. 9).

Permanentní dipólový moment molekuly způsobí její natočení ve směru daným přiloženým elektrickým polem. Vázaný náboj na povrchu materiálu znamená převahu nabitých částí molekuly v tomto místě. Z toho je zřejmé, že náboj nelze z materiálu odvést, proto jej nazýváme vázaným. Natočení molekul vlivem přiloženého elektrického pole pak označujeme jako *orientační polarizace*. Některé atomy se v elektrickém poli deformují tak, že vznikají oblasti s převahou elektronů (záporné oblasti) a oblasti, kde je odhaleno kladně nabitě jádro. Takovou deformaci vzniká opět elektrický dipól, který se vlivem pole může orientovat ve směru intenzity elektrického pole \mathbf{E} . Proces deformace se nazývá *atomová (elektronová) polarizace*. Některé materiály jsou složeny z nabitých částic – iontů. Například NaCl obsahuje kladně nabitě ionty Na^+ a záporně nabitě ionty Cl^- . V elektrickém poli dochází k oddálení iontů od sebe a vzniku dipólového momentu. Mechanismus se pak označuje jako *iontová polarizace*.

Látka	dipólový moment / D	Látka	dipólový moment / D
benzen	0	cyklohexanol	1,8
kyslík	0	etylacetát	1,86
chloroform	1,11	aceton	3
kyselina mravenčí	1,5	nitrometan	3,1
metanol	1,65	acetonitril	3,5
etanol	1,71	nitrobenzen	4
voda	1,8	bromid draselný	10,41

Tabulka 9: Dipólový moment některých molekul [353], [354].

B.1 Maxwellovy rovnice v materiálovém prostředí

Jevy označované jako polarizace či magnetizace jsou důsledkem interakce elektromagnetického pole s materiálovým prostředím. Jsou důsledkem řešení Maxwellových rovnic 2.29 a 2.30, které lze vyjádřit pomocí vektorů intenzity elektrického pole \mathbf{E} a elektrické indukce \mathbf{D}

$$\operatorname{div} \mathbf{D} = \rho_e, \quad \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} + \rho_e \mathbf{v} + \mathbf{j}_e = \operatorname{rot} \mathbf{H} \quad (\text{B.3})$$

a pomocí vektorů intenzity magnetického pole \mathbf{H} a magnetické indukce \mathbf{B}

$$\operatorname{div} \mathbf{B} = 0, \quad \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} + \operatorname{rot} \mathbf{E} = \mathbf{0} \quad (\text{B.4})$$

doplněné materiálovými vztahy

$$\begin{aligned} \mathbf{D} &= \epsilon \mathbf{E} \quad \text{pro} \quad \epsilon = \epsilon_r \epsilon_0, \\ \mathbf{H} &= \frac{\mathbf{B}}{\mu} \quad \text{pro} \quad \mu = \mu_r \mu_0, \end{aligned} \quad (\text{B.5})$$

kde ϵ_0 , μ_0 jsou postupně permitivita a permeabilita vakua a ϵ_r , μ_r jsou relativní permitivita a permeabilita příslušného prostředí [23]. Tyto materiálové parametry jsou v případě nehomogenního a anizotropního prostředí tenzory.

Alternativní způsob zápisu vztahu 2.31, tedy interakce elektromagnetického pole s reálným materiálem, vychází z přímo pozorovatelných projevů, kterými jsou polarizace materiálu \mathbf{P} ve vnějším elektrickém poli, tedy

$$\mathbf{P} = \mathbf{D} - \epsilon_0 \mathbf{E} = (\epsilon_r - \mathbf{I}) \epsilon_0 \mathbf{E} = \chi_e \epsilon_0 \mathbf{E}, \quad (\text{B.6})$$

kde χ_e je tenzor elektrické susceptibility. Magnetické vlastnosti charakterizujeme vektorem magnetizace jako

$$\mathbf{M} = \frac{\mathbf{B}}{\mu_0} - \mathbf{H} = (\boldsymbol{\mu}_r - \mathbf{I})\mathbf{H} = \boldsymbol{\chi}_m \mathbf{H} = \frac{\boldsymbol{\chi}_m}{\mu_0} (\boldsymbol{\chi}_m + \mathbf{I})^{-1} \mathbf{B}, \quad (\text{B.7})$$

kde $\boldsymbol{\chi}_m = \boldsymbol{\mu}_r - \mathbf{I}$ je tenzor magnetické susceptibility a \mathbf{I} je jednotkový tenzor. Zavedením materiálových vztahů B.6 a B.7 můžeme první soustavu Maxwellových rovnic vyjádřit ve tvaru, kde lze explicitně vidět vliv vázaného náboje ρ_b a jeho odpovídajícího elektrického toku \mathbf{j}_b , takže

$$\epsilon_0 \operatorname{div} \mathbf{E} - \rho_e = -\operatorname{div} \mathbf{P} = \rho_b, \quad (\text{B.8})$$

$$\frac{1}{\mu_0} \operatorname{rot} \mathbf{B} - \epsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} - \rho_e \mathbf{v} - \mathbf{j}_e = \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t} + \operatorname{rot} \mathbf{M} = \mathbf{j}_b. \quad (\text{B.9})$$

Druhá soustava Maxwellových rovnic, jak ukazuje vztah B.4, zůstává beze změny. Odtud je zřejmé, že neexistence magnetických monopolů je vlastnost všech materiálů (existují jen dipóly) a Faradayův zákon indukce platí obecně v každém materiálovém prostředí.

B.1.1 Elektromagnetické potenciály

Řešení Maxwellových rovnic lze nalézt ve tvaru dvou potenciálů, skalárního potenciálu ϕ a vektorového potenciálu \mathbf{A} . Vzhledem k identitě $\operatorname{div} \operatorname{rot} \mathbf{A} \equiv 0$, můžeme rovnici neexistence magnetických nábojů a rovnici formulující Faradayův zákon elektromagnetické indukce B.4 splnit identicky zavedením následujících potenciálů, detailní popis nalezne čtenář ve Strattonově knize [355]. Vektorový potenciál je definován vztahem

$$\mathbf{B} = \operatorname{rot} \mathbf{A}_0, \quad \text{případně} \quad \mathbf{A} = \mathbf{A}_0 - \operatorname{grad} \psi \quad (\text{B.10})$$

a je určen až na gradient nějaké skalární funkce (potenciálu) ψ , protože identicky platí $\operatorname{rot} \operatorname{grad} \psi \equiv 0$. Intenzitu elektrického pole vypočteme pomocí vztahu B.10 z Faradayova zákona jako

$$\operatorname{rot} \left(\mathbf{E} + \frac{\partial \mathbf{A}_0}{\partial t} \right) = \operatorname{rot} \left(\mathbf{E} + \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \right) = 0. \quad (\text{B.11})$$

Díky tomu, že je toto pole nevírové, můžeme dodat gradient nějakého potenciálu, takže rovněž platí

$$\mathbf{E} = -\operatorname{grad} \phi_0 - \frac{\partial \mathbf{A}_0}{\partial t} = -\operatorname{grad} \phi - \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}. \quad (\text{B.12})$$

Vazbu mezi různými potenciály nalezneme dosazením do tohoto vztahu za vektorový potenciál B.10 a dostáváme dodatečný vztah pro neznámou funkci ψ , tedy

$$-\text{grad}\phi_0 - \frac{\partial \mathbf{A}_0}{\partial t} = -\text{grad}\phi - \frac{\partial \mathbf{A}_0}{\partial t} + \text{grad}\frac{\partial \psi}{\partial t} \quad \text{tedy} \quad \phi = \phi_0 + \frac{\partial \psi}{\partial t}. \quad (\text{B.13})$$

Odtud plyne, že obě dvojice potenciálů, tedy ϕ , \mathbf{A} tak i ϕ_0 , \mathbf{A}_0 jsou ekvivalentní pro popis elektromagnetického pole B.3 až B.5. Pro další upřesnění relace mezi potenciály ϕ , \mathbf{A} využijeme zatím neznámé funkce ψ . Použitím těchto potenciálů získají materiálové vztahy B.5 tvar

$$\mathbf{D} = -\epsilon \left(\text{grad}\phi + \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \right), \quad \mathbf{H} = \frac{1}{\mu} \text{rot}\mathbf{A} \quad (\text{B.14})$$

První soustavu Maxwellových rovnic B.3 upravíme do tvaru¹

$$\Delta\phi + \text{div}\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} = -\frac{\rho_e}{\epsilon}, \quad (\text{B.16})$$

$$\text{grad}\left(\text{div}\mathbf{A} + \mu\epsilon\frac{\partial \phi}{\partial t}\right) - \Delta\mathbf{A} + \mu\epsilon\frac{\partial^2 \mathbf{A}}{\partial t^2} = \mu\mathbf{J}_e, \quad \text{kde} \quad \mathbf{J}_e = \rho_e\mathbf{v} + \mathbf{j}_e. \quad (\text{B.17})$$

Ještě jsme nevyužili funkci ψ , která odlišuje potenciály ϕ , \mathbf{A} a ϕ_0 , \mathbf{A}_0 , jak je zřejmé ze vztahů B.10 a B.13. Dosadíme tyto vztahy do prvního členu rovnice B.17 a dostáváme

$$\text{div}\mathbf{A} + \mu\epsilon\frac{\partial \phi}{\partial t} = \text{div}\mathbf{A}_0 + \mu\epsilon\frac{\partial \phi_0}{\partial t} - \Delta\psi + \mu\epsilon\frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2}. \quad (\text{B.18})$$

Neznámou funkci volíme tak, aby splňovala rovnici

$$\Delta\psi - \mu\epsilon\frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} = 0. \quad (\text{B.19})$$

Potom z rovnice B.18 plyne, že elektromagnetické pole může být popsáno oběma dvojicemi potenciálů, tedy

$$\text{div}\mathbf{A} + \mu\epsilon\frac{\partial \phi}{\partial t} = 0. \quad (\text{B.20})$$

Funkce ψ nemá na velikost vektorových polí žádný vliv, nicméně potenciály se mohou lišit. Jejich velikost je určena počátečními a okrajovými podmínkami rovnic

$$\Delta\mathbf{A} - \mu\epsilon\frac{\partial^2 \mathbf{A}}{\partial t^2} = \mu\mathbf{J}_e, \quad \text{kde} \quad \mathbf{J}_e = \rho_e\mathbf{v} + \mathbf{j}_e, \quad (\text{B.21})$$

¹Při úpravě použijeme identitu

$$\text{rot}[\text{rot}\mathbf{A}] = \text{grad}\text{div}\mathbf{A} - \text{div}\text{grad}\mathbf{A} \quad (\text{B.15})$$

a pro zjednodušení zápisu budeme operátor div grad zapisovat pomocí operátoru Δ .

$$\Delta\phi - \mu\epsilon \frac{\partial^2\phi}{\partial t^2} = -\frac{\rho_e}{\epsilon}. \quad (\text{B.22})$$

Rovnici B.16 jsme upravili pomocí podmínky B.20 a dostali jsme rovnice B.21 a B.22 pro potenciály \mathbf{A} , ϕ . Rovnice B.20 se nazývá *Lorentzova podmínka* a má zásadní důležitost při řešení problémů šíření elektromagnetického pole. Je třeba ji mít stále na paměti, protože umožňuje nalézt rychleji příslušné řešení. Transformace potenciálů B.10 a B.13 se někdy nazývají *cejchovacími transformacemi* a dovolují určit počáteční a okrajové podmínky tak, aby byla zaručena regulárnost řešení rovnic B.21 a B.22. Uvedené rovnice popisují šíření poruch (postupných vln) generovaných zdroji (pravé strany těchto rovnic)².

²Postup řešení těchto rovnic ukážeme na příkladu rovnice B.22 v jednorozměrném (1D) přiblížení. Omezíme se jen na rovnici homogenní a rozepíšeme ji jako soustavu dvou parciálních diferenciálních rovnic 1. řádu, tedy

$$\begin{aligned} \frac{\partial\phi}{\partial x^2} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2\phi}{\partial t^2} = 0 &\Rightarrow \frac{1}{c} \frac{\partial\phi}{\partial t} - \frac{\partial\chi}{\partial x} = 0, \\ &\frac{1}{c} \frac{\partial\chi}{\partial t} - \frac{\partial\phi}{\partial x} = 0. \end{aligned} \quad (\text{B.23})$$

Budeme hledat křivky $\xi(x, t)$, podél kterých jsou neznámé funkce $\phi(\xi(x, t))$ a $\chi(\xi(x, t))$ konstantní. Tyto křivky musí splňovat dodatečné rovnice

$$\begin{aligned} d\phi &= \left(\frac{\partial\phi}{\partial t} \frac{\partial t}{\partial \xi} + \frac{\partial\phi}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial \xi} \right) d\xi = \frac{\partial\phi}{\partial t} dt + \frac{\partial\phi}{\partial x} dx = 0, \\ d\chi &= \left(\frac{\partial\chi}{\partial t} \frac{\partial t}{\partial \xi} + \frac{\partial\chi}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial \xi} \right) d\xi = \frac{\partial\chi}{\partial t} dt + \frac{\partial\chi}{\partial x} dx = 0. \end{aligned} \quad (\text{B.24})$$

Hledáme, za jakých podmínek bude mít soustava 4 lineárních rovnic B.23, B.24 nenulové řešení pro neznámé $\mathbf{X} \equiv (\phi_t, \chi_t, \phi_x, \chi_x)$. Příslušné derivace jsme pro jednoduchost označili indexy, takže

$$\begin{pmatrix} c^{-1} & 0 & 0 & -1 \\ 0 & c^{-1} & -1 & 0 \\ dt & 0 & dx & 0 \\ 0 & dt & 0 & dx \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \phi_t \\ \chi_t \\ \phi_x \\ \chi_x \end{pmatrix} \equiv \mathbf{A}\mathbf{X} = 0. \quad (\text{B.25})$$

Nenulové řešení existuje tehdy, když je determinant matice \mathbf{A} roven nule, neboli

$$\det \mathbf{A} = (\mathbf{d}x)^2 - c^2(dt)^2 = 0, \quad \text{tedy pro } \xi_{1,2} = x \pm ct. \quad (\text{B.26})$$

Řešením rovnice B.22 jsou libovolné funkce závislé na argumentech $\xi_{1,2}$, tedy $\phi(\xi_1(x, t))$ a $\chi(\xi_2(x, t))$. Jinými slovy, tyto funkce jsou podél přímk (v nelineárním případě to mohou být křivky) konstantní. Tyto přímky se nazývají *charakteristikami* rovnic B.22 a B.21. Díky tomu, že rovnice je lineární, hledáme její řešení jako součet dvou postupných vln

$$\phi = \phi_1(x - ct) + \phi_2(x + ct). \quad (\text{B.27})$$

Tato interpretace vede k důležitému vztahu

$$c = \frac{1}{\sqrt{\mu\epsilon}} = \frac{1}{\sqrt{\mu_r\epsilon_r}} \frac{1}{\sqrt{\mu_0\epsilon_0}} = \frac{c_0}{n}, \quad \text{pro } n = \sqrt{\mu_r\epsilon_r}, \quad c_0 = \frac{1}{\sqrt{\mu_0\epsilon_0}}, \quad (\text{B.28})$$

kde c_0 je rychlost světla ve vakuu a n je index lomu (refrakční index). Rychlost světla ve vakuu obvykle označujeme pouze c a je univerzální fyzikální konstantou [356], jak je zřejmé z definice Poyntingova vektoru, vztah 2.32. Zde budeme písmenem c označovat i rychlost světla v příslušném prostředí a pro rozlišení označíme rychlost světla ve vakuu c_0 . Ukážeme řešení Maxwellových rovnic pro případ homogenního, izotropního prostředí s nulovými zdroji. Tento případ je popsán rovnicemi B.19 a B.20 a jejich řešením jsou potenciály

$$\mathbf{A} = A(x - ct), \quad \phi = \phi(x - ct). \quad (\text{B.29})$$

K určení velikosti skalárního potenciálu použijeme cejchovací transformaci B.13 s funkcí $\psi(x - ct)$. Využijeme tedy vztah B.26 a získáváme

$$\phi(x - ct) = \phi_0(x - ct) - c \frac{\partial \psi}{\partial \xi_1} = \phi_0 + \frac{\partial \psi}{\partial t} = \phi_0 - c \frac{\partial \psi}{\partial \xi_1}. \quad (\text{B.30})$$

Protože je funkce ψ libovolná, položíme $\phi_0 = c(\partial\psi/\partial\xi_1)$ a skalární potenciál můžeme položit roven nule, tedy $\phi(x, t) = 0$. Díky Lorentzově podmínce B.20 můžeme stanovit i vektorový potenciál

$$\frac{\partial A_x}{\partial x} + \frac{1}{c^2} \frac{\partial \phi}{\partial t} = 0, \quad \text{a pro } \phi = 0 \quad \text{položíme } A_x = 0. \quad (\text{B.31})$$

Tudíž, x -ová složka vektorového potenciálu je nulová a skalární potenciál je identicky roven nule. Ze znalosti těchto potenciálů můžeme určit ostatní složky pole B.10, B.12 jako

$$E_x = -\frac{\partial A_x}{\partial t} - \frac{\partial \phi}{\partial x} = 0, \quad E_y = -\frac{\partial A_y}{\partial t}, \quad E_z = -\frac{\partial A_z}{\partial t}, \quad (\text{B.32})$$

$$H_x = -\frac{1}{\mu} \left(\frac{\partial A_z}{\partial y} - \frac{\partial A_y}{\partial z} \right) = 0, \quad H_y = -\frac{1}{\mu} \frac{\partial A_z}{\partial x}, \quad H_z = \frac{1}{\mu} \frac{\partial A_y}{\partial x}. \quad (\text{B.33})$$

Skalární součin vektorů

$$\mathbf{E} \cdot \mathbf{H} = E_y H_y + E_z H_z = \frac{c}{\mu} \left(\frac{\partial A_y}{\partial \xi_1} \frac{\partial A_z}{\partial \xi_1} - \frac{\partial A_z}{\partial \xi_1} \frac{\partial A_y}{\partial \xi_1} \right) = 0 \quad (\text{B.34})$$

je roven nule, což znamená, že vektory \mathbf{E} a \mathbf{H} jsou na sebe kolmé. Jejich vektorový součin má nenulovou pouze složku x a jeho velikost je

$$|\mathbf{E} \times \mathbf{H}| = E_y H_z = \frac{c}{\mu} \left(\frac{\partial A_y}{\partial \xi_1} \right)^2. \quad (\text{B.35})$$

Uvážíme-li fyzikální rozměry v tomto vztahu, tedy permeability μ [V s A m^{-1}], vektorového potenciálu \mathbf{A} [V s m^{-1}] a rychlosti světla c [m s^{-1}], má tento vektorový součin fyzikální rozměr [W m^{-2}] a reprezentuje hustotu toku výkonu, což koresponduje se vztahem 2.32. Pripomeňme, že v soustavě fyzikálních jednotek SI má intenzita elektrického pole \mathbf{E} rozměr [V m^{-1}] a intenzita magnetického pole \mathbf{H} [A m^{-1}].

Homogenní vlnové rovnice B.21 a B.22 můžeme analyticky vyřešit i v homogenním, izotropním 3D prostoru. Ve sférických souřadnicích platí

$$\Delta\phi \equiv \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \phi}{\partial r} \right) = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \phi}{\partial t^2} \quad \text{pro} \quad \phi = \frac{\Phi(r, t)}{r}, \quad (\text{B.36})$$

což přechází na tvar

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial r^2} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial t^2} = 0, \quad r \neq 0. \quad (\text{B.37})$$

Díky této substituci dostáváme stejnou rovnici jako v 1D případě, vztah B.23, a jejím řešením je

$$\Phi(r, t) = \Phi_1\left(t - \frac{r}{c}\right) + \Phi_2\left(t + \frac{r}{c}\right), \quad \text{tedy} \quad \phi(r, t) = \frac{\Phi_1\left(t - \frac{r}{c}\right)}{r}. \quad (\text{B.38})$$

Potenciál $\phi(r, t)$ náboje³ $\rho_e(r, t)\delta(r)$ v bodě $r = 0$ určíme z rovnice B.22, ve které položíme časovou derivaci nule, tedy

$$\begin{aligned} \Delta\phi &= -\frac{\rho_e(r, t)\delta(r)}{\epsilon}, & (\text{B.39}) \\ 4\pi \int_0^r \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \phi}{\partial r} \right) dr &= 4\pi r^2 \frac{\partial \phi}{\partial r} = -\int_0^r \frac{\rho_e(r, t)\delta(r)}{\epsilon} dr = -\frac{\rho_e(t)}{\epsilon}, \\ \text{tudíž} \quad \phi(r, t) &= -\frac{\rho_e(t)}{4\pi\epsilon r}, \quad \text{kde} \quad \int_0^\infty \rho_e(r, t)\delta(r) dr = \rho_e(0, t) = \rho_e(t). \end{aligned}$$

Vzdálenost od náboje (zdroje), který je umístěn v bodě \mathbf{r}_0 , je rovna $R = |\mathbf{r} - \mathbf{r}_0|$. Díky izotropii je postupná vlna sférická a její vlnový vektor má směr vektoru $\mathbf{R} = \mathbf{r} - \mathbf{r}_0$. Rovnice B.22 je lineární, takže elektrický potenciál v bodě prostoru $\mathbf{r} = (x, y, z)$ generovaný nábojem v bodech $\mathbf{r}_0 = (x_0, y_0, z_0)$ můžeme vyjádřit jako součet (integraci) přes objem V_0 , ve kterém se volné náboje nacházejí. Výsledkem je součet postupných vln B.38 v konečném tvaru

$$\phi(\mathbf{r}, t) = -\int_{V_0} \frac{\rho_e\left(t - \frac{R}{c}, \mathbf{r}_0\right)}{4\pi\epsilon R} dv_0 \quad \text{pro} \quad R = \sqrt{(x - x_0)^2 + (y - y_0)^2 + (z - z_0)^2}. \quad (\text{B.40})$$

³Zde $\delta(r)$ je Diracova funkce.

Potenciál se šíří rychlostí c a v bodě \mathbf{r} není okamžitě. Dorazí tam s jistým zpožděním způsobeným konečnou rychlostí šíření. Proto se tyto potenciály nazývají zpožděné, někdy *retardované potenciály*. Pro vektorový potenciál platí stejná diferenciální rovnice, vztah B.21, takže její řešení má stejný tvar

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = - \int_{V_0} \mu \frac{\mathbf{J}_e \left(t - \frac{R}{c}, \mathbf{r}_0 \right)}{4\pi R} dv_0 \quad \text{pro} \quad R = \sqrt{(x - x_0)^2 + (y - y_0)^2 + (z - z_0)^2} \quad (\text{B.41})$$

a i tento potenciál je retardovaný. Oba tyto potenciály splňují základní předpoklad speciální teorie relativity – k přenosu energie dochází vždy jen konečnou rychlostí. Mají zásadní důležitost při popisu materiálových vlastností, jako jsou *polarizace* a *magnetizace*.

Dodejme, že opustíme-li v potenciálu B.41 časovou závislost a aplikujeme na něj operaci rotace, dostáváme Biotův-Savartův zákon magnetostatiky. Operátor rotace zapíšeme pomocí permutačního symbolu 2.8 a pro i -tou komponentu vektoru magnetické indukce dostáváme

$$\begin{aligned} B_i = \text{rot} \mathbf{A}|_i &= \frac{e^{ijk} \mu}{4\pi} \int_{V_0} \frac{\partial}{\partial x^j} \left(\frac{J_{e,j}(\mathbf{r}_0)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_0|} \right) dv_0 = \\ &= - \frac{e^{ijk} \mu}{4\pi} \int_{V_0} \frac{(x^j - x_0^j)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_0|} \left(\frac{J_{e,j}(\mathbf{r}_0)}{(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)^2} \right) dv_0 = \\ &= \frac{\mu}{4\pi} \int_{V_0} \left| \frac{(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_0|} \times \frac{\mathbf{J}_e(\mathbf{r}_0)}{(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)^2} \right|_i dv_0, \end{aligned} \quad (\text{B.42})$$

$$\text{kde} \quad |\mathbf{r} - \mathbf{r}_0| = \sqrt{\sum_{l=1}^3 (x^l - x_0^l)^2}, \quad (\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)^2 = \sum_{l=1}^3 (x^l - x_0^l)^2.$$

V případě jednorozměrného vodiče (vodivý drát), kterým teče konstantní vodivý proud o velikosti J_e ve směru \mathbf{i}_1 podél souřadnice x , tedy pro $\mathbf{r}_0 = (x_0 \mathbf{i}_1, 0, 0)$, je pak v bodě $\mathbf{r} = (x \mathbf{i}_1, y \mathbf{i}_2, z \mathbf{i}_3)$, $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$ magnetická indukce dána integrací

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}) = \frac{\mu J_e}{4\pi} \int_0^{x_0} \frac{\mathbf{i}_1 \times \mathbf{r}}{r^3} dx_0. \quad (\text{B.43})$$

Vektor magnetické indukce je kolmý na směr proudu a vektor \mathbf{r} .

B.2 Mechanismy polarizace

Omezíme se jen na takzvané nepolární molekuly, které nemají bez přítomnosti vnějšího pole vlastní dipólový moment. Situaci komplikuje, že na vnější elektrické pole \mathbf{E} se ještě superponuje pole \mathbf{E}_p vyvolané polarizací. Toto dodatečné pole si můžeme představit jako pole vyvolané uspořádáním dipólů (nahromaděním náboje) na stěně hypotetické destičky (kondenzátoru), ke kterému došlo působením vnějšího elektrického pole, Obr. 44. Na opačné

stěně destičky se pak hromadí opačný náboj. Mezi stěnami destičky vzniká tedy další pole, indukované polarizací materiálu. Vzhledem k tomu, že se polarizace projevuje především při vysokých frekvencích (zvláště při frekvenci absorpční), je nutné respektovat konečnou rychlost šíření potenciálu od jednotlivých nábojů (dipólů). Toto dodatečné pole vypočteme pomocí retardovaných potenciálů B.40 a B.41. Hustotu vázaných nábojů a proudů jsme vypočetli z první soustavy Maxwellových rovnic B.8 a B.9 a odvodili jsme jejich konkrétní tvary B.40 a B.41 pro libovolné prostředí s ϵ, μ . Stejný tvar použijeme i pro vázané náboje, jen namísto konkrétních materiálových konstant použijeme konstanty pro vakuum [357]

$$\begin{aligned}\phi_b(\mathbf{r}, t) &= - \int_{V_0} \frac{\rho_b(\tau, \mathbf{r}_0)}{4\pi\epsilon_0 R} dv_0 = \\ &= \frac{1}{4\pi} \int_{V_0} \frac{\hat{\text{div}}_0 \mathbf{P}(\tau, \mathbf{r}_0)}{\epsilon_0 R} dv_0, \quad \text{pro } \tau = t - \frac{R}{c}, \quad R = |\mathbf{r} - \mathbf{r}_0|,\end{aligned}\tag{B.44}$$

$$\begin{aligned}\mathbf{A}_b(\mathbf{r}, t) &= - \frac{1}{4\pi} \int_{V_0} \mu_0 \frac{\mathbf{j}_b(\tau, \mathbf{r}_0)}{R} dv_0 = \\ &= - \frac{1}{4\pi} \int_{V_0} \mu_0 \left(\frac{\text{rot}_0 \mathbf{M}(\tau, \mathbf{r}_0)}{R} + \frac{\partial \mathbf{P}(\tau, \mathbf{r}_0)}{R \partial t} \right) dv_0.\end{aligned}\tag{B.45}$$

Zavedené operace $\hat{\text{div}}_0$ a $\hat{\text{rot}}_0$ se vztahují k souřadnicím nábojů (dipólů) \mathbf{r}_0 a respektují zpoždění přenosu potenciálu⁴. Z mikroskopického hlediska popisujeme vektor polarizace B.6, který vystupuje i ve vztahu B.44 pomocí koeficientu polarizovatelnosti částice α ve tvaru

$$\mathbf{P} = N\alpha \mathbf{E}', \quad \mathbf{E}' = \mathbf{E} + \mathbf{E}_p,\tag{B.48}$$

kde \mathbf{E}' označuje efektivní elektrické pole působící přímo na příslušný náboj a N je počet částic. Velikost tohoto pole vyjádříme pomocí elektrického potenciálu B.44. Dáme tak

⁴Přímým výpočtem se přesvědčíme o vlastnostech těchto operací, tedy

$$\begin{aligned}\hat{\text{div}}_0 \mathbf{P}(\tau, \mathbf{r}_0) &= \frac{\partial P_l}{\partial \tau} \frac{\partial \tau}{\partial x_0^l} + \frac{\partial P_l}{\partial x_0^l} = \frac{\partial P_l}{\partial t} \frac{R_l}{cR} + \frac{\partial P_l}{\partial x_0^l} = \\ &= \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t} \frac{\mathbf{R}}{cR} + \text{div}_0 \mathbf{P}, \quad \text{kde } \frac{\partial \tau}{\partial x_0^l} = \frac{x^l - x_0^l}{cR} = \frac{R_l}{cR}, \quad \frac{\partial \tau}{\partial t} = 1.\end{aligned}\tag{B.46}$$

Stejně tak pro

$$\begin{aligned}\hat{\text{rot}}_0 \mathbf{M}(\tau, \mathbf{r}_0)|_i &= e^{ijk} \left(\frac{\partial M_k}{\partial \tau} \frac{\partial \tau}{\partial x_0^j} + \frac{\partial M_k}{\partial x_0^j} \right) = e^{ijk} \left(\frac{\partial M_k}{\partial t} \frac{R_j}{cR} + \frac{\partial M_k}{\partial x_0^j} \right) = \\ &= \frac{\partial \mathbf{M}}{\partial t} \times \frac{\mathbf{R}}{cR} \Big|_i + \text{rot}_0 \mathbf{M}|_i.\end{aligned}\tag{B.47}$$

do relace Maxwellovy rovnice B.8, B.9 (šíření elektromagnetických vln v materiálovém prostředí) s optickými vlastnostmi tohoto materiálu. Využijeme-li⁵ vlastností operátorů B.46 a B.47, diferenciálních operátorů div_0 , rot_0 , můžeme vztahy B.44, B.45 upravit do tvaru

$$\phi_b = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int_{V_0} \left(\frac{\partial \mathbf{P} \cdot \mathbf{R}}{\partial t} \frac{1}{cR^2} - \mathbf{P} \cdot \text{grad}_0 \frac{1}{R} \right) dv_0, \quad (\text{B.53})$$

$$\mathbf{A}_b = -\frac{\mu_0}{4\pi} \int_{V_0} \left(\frac{\partial \mathbf{P}}{R \partial t} + \frac{\partial \mathbf{M}}{\partial t} \times \frac{\mathbf{R}}{cR^2} + \mathbf{M} \times \text{grad}_0 \frac{1}{R} \right) dv_0. \quad (\text{B.54})$$

Při úpravě jsme povrchové integrály B.51 a B.52 uvažovali jako nulové. Můžeme totiž předpokládat, že objem našeho materiálu je vnořen do nějakého většího objemu $V \supset V_0$ a na povrchu tohoto většího objemu jsou polarizace i magnetizace nulové. Dostali jsme vztah B.53 pro elektrický potenciál generovaný uvnitř polarizovaného média. Cílem je nalézt velikost pole \mathbf{E}_p , které je dodatečně generované polarizací. Omezíme se pouze na stacionární případ a provedeme operaci grad_0 , která se vztahuje jen k poloze vázaných nábojů \mathbf{x}_0 . V tomto případě platí

$$\begin{aligned} \text{grad}_0 \left(\frac{1}{R} \right) &= -\frac{1}{R^2} \text{grad}_0 R = \frac{1}{R^3} \mathbf{R} \quad \text{pro} \quad \mathbf{R} = \mathbf{r} - \mathbf{r}_0, \\ \mathbf{r}_0 &= (x_0, y_0, z_0), \quad \mathbf{r} = (x, y, z), \quad R = \sqrt{(x - x_0)^2 + (y - y_0)^2 + (z - z_0)^2} \end{aligned} \quad (\text{B.55})$$

a elektrický potenciál generovaný vázaným nábojem B.53 má pak tvar

$$\phi_b = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int_{V_0} \left(\mathbf{P} \cdot \text{grad}_0 \frac{1}{R} \right) dv_0 = -\frac{1}{4\pi} \int_{V_0} \frac{\mathbf{P} \cdot \mathbf{R}}{\epsilon_0 R^3} dv_0 = -\frac{\mathbf{P} \cdot \mathbf{R}}{3\epsilon_0}. \quad (\text{B.56})$$

Poslední úpravu jsme provedli za přijatelného předpokladu, že hustota elektrické energie generovaná polarizací v homogenním izotropním dielektriku je v celém jeho objemu V_0

⁵Platí následující identity

$$\text{div}_0 \left(\frac{\mathbf{P}}{R} \right) = \frac{1}{R} \text{div}_0 \mathbf{P} + \mathbf{P} \cdot \text{grad}_0 \frac{1}{R}, \quad (\text{B.49})$$

$$\text{rot}_0 \left(\frac{\mathbf{M}}{R} \right) = \frac{1}{R} \text{rot}_0 \mathbf{M} - \mathbf{M} \times \text{grad}_0 \frac{1}{R} \quad (\text{B.50})$$

a Gaussovy věty ve tvaru [12]

$$\int_{V_0} \text{div}_0 \left(\frac{\mathbf{P}}{R} \right) dv_0 = \int_{\partial V_0} \frac{\mathbf{P}}{R} \cdot d\mathbf{a}_0, \quad (\text{B.51})$$

$$\int_{V_0} \text{rot}_0 \left(\frac{\mathbf{P}}{R} \right) dv_0 \Big|_i = e^{ikl} \int_{V_0} \frac{\partial}{\partial x^k} \left(\frac{M_l}{R} \right) dv_0 = e^{ikl} \int_{\partial V_0} \frac{M_l}{R} da_{0k} \Rightarrow - \int_{\partial V_0} \frac{\mathbf{M} \times d\mathbf{a}}{R}. \quad (\text{B.52})$$

Zde $d\mathbf{a}$ je element povrchu ∂V_0 vybaveného vnější normálou.

konstantní, tedy $\mathbf{P} \cdot \mathbf{R}/(R^3\epsilon_0) = \text{konstanta} [\text{J C}^{-1} \text{m}^{-3}]$ pro všechny body \mathbf{r} , $\mathbf{r} \in V_0$. Za tohoto předpokladu můžeme vzdálenost bodů R ztotožnit s geometrickým rozměrem dielektrika R_0 . Připomeňme, že tento předpoklad je přijatelný jen pro nepolární molekuly. Dielektrikum obecného tvaru si můžeme představit jako součet koulí objemu $4\pi R_{0,k}^3/3$, kde $R_{0,k} = 1, 2, 3, \dots$ jsou jejich poloměry (obecně i velmi malé) tak, že lze vyplnit s dostatečnou přesností celý jeho objem V_0 (analogicky metodě konečných prvků). Za těchto předpokladů platí vztah B.56 a intenzita elektrického pole generovaná elektrickými dipóly, popsanými vztahem B.66 níže, je

$$\mathbf{E}_p = -\text{grad}\phi_b = \frac{\mathbf{P}}{3\epsilon_0}, \quad \text{protože} \quad \text{grad}_i(\mathbf{P} \cdot \mathbf{R}) = P_i \frac{\partial(x^l - x_0^l)}{\partial x^i} = P_i. \quad (\text{B.57})$$

Tento vztah má zásadní význam pro vyjádření koeficientu polarizovatelnosti ve vztahu B.6 a B.48 jako

$$\mathbf{P} = N\alpha(\mathbf{E} + \mathbf{E}_p) = N\alpha\left(\mathbf{E} + \frac{\mathbf{P}}{3\epsilon_0}\right) = (\epsilon_r - 1)\epsilon_0\mathbf{E}. \quad (\text{B.58})$$

Vyloučením vnějšího aplikovaného pole \mathbf{E} dostáváme vztah pro relativní permitivitu

$$\epsilon_r = \frac{1 + \frac{2N\alpha}{3\epsilon_0}}{1 - \frac{N\alpha}{3\epsilon_0}}. \quad (\text{B.59})$$

Podobně lze nalézt explicitní vztah pro polarizovatelnost

$$N\alpha = 3\epsilon_0 \frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} \left[\frac{\text{F}}{\text{m}} = \frac{\text{C}^2}{\text{Jm}} \right], \quad (\text{B.60})$$

který je znám jako Clausiusova – Mossottiho rovnice, kde N je počet dipólů v dielektriku v jednom metru krychlovém. Pro materiály s nulovou magnetizací B.7 je $\mu_r = 1$ a relativní permitivitu, ϵ_r , můžeme podle Maxwellova vztahu B.28 nahradit indexem lomu světla $n^2 = \epsilon_r$ a vyjádřit pomocí něho polarizovatelnost α jako

$$N\alpha = 3\epsilon_0 \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right). \quad (\text{B.61})$$

Tato rovnice se po svých objevitelích nazývá Lorentzova-Lorenzova formule. Fyzikální rozměr celkové polarizovatelnosti je stejný jako fyzikální rozměr permitivity. Uvedené vztahy platí jak pro čisté látky tak i pro jejich směsi. V případě čisté látky, například kyslíku, který má molekulovou hmotnost M_{O_2} , je výhodné zavést molární refraktivitu, tedy

$$A_{O_2} = \frac{N_A\alpha}{3}, \quad \text{takže} \quad \frac{N\alpha}{3} = \frac{N}{N_A} A_{O_2}, \quad (\text{B.62})$$

kde N_A je Avogadrova konstanta. Dostáváme veličinu charakterizující stále stejný počet molekul (dipólů). V případě plynů využijeme stavové rovnice pro dokonalé plyny formulované pro jeden mol 1.65 a nalezneme souvislost mezi změnou indexu lomu a změnou hustoty. Vyjádříme objem jednoho molu plynu jako

$$\frac{N_A}{N} = v_{O_2} M_{O_2} = \frac{M_{O_2}}{\rho_{O_2}} = \frac{RT}{p} \left[\frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \right]. \quad (\text{B.63})$$

Dosazením do formule B.61 dostáváme molární refraktivitu kyslíku

$$A_{O_2} = \frac{N_A}{N} \frac{N\alpha}{3} = \frac{M_{O_2}}{\rho_{O_2}} \epsilon_0 \left(\frac{n_{O_2}^2 - 1}{n_{O_2}^2 + 2} \right) = \frac{RT}{p} \epsilon_0 \left(\frac{n_{O_2}^2 - 1}{n_{O_2}^2 + 2} \right). \quad (\text{B.64})$$

Refraktivita závisí na vlnové délce světla, například pro sodíkové světlo je při hustotě $\rho_{O_2} = 1,124 \text{ kg m}^{-3}$ refraktivita kyslíku $A_{O_2} = 4,05 \text{ F m}^{-1}$ a index lomu $n_{O_2} = 1,0000271$. Podobné závislosti lze nalézt pro všechny čisté průsvitné látky a jejich směsi. Velmi důležitá je z praktického hlediska závislost indexu lomu vzduchu na hustotě. Například při teplotě $15,5^\circ\text{C}$ a tlaku $1,013 \text{ bar}$ je index lomu $n_{air} = 1,0002929$, ale při tlaku $42,6 \text{ bar}$ už $n_{air} = 1,01241$. Této vlastnosti se využívá k určování hustotních, případně tlakových polí v okolí obtékaných těles, konkrétně křídel letadel v aerodynamických tunelech. K vizualizaci se používá interference dvou světelných paprsků – jeden paprsek prochází vrstvou určité tloušťky proudícího vzduchu a druhý klidným vzduchem o stejné tloušťce. V důsledku různých optických drah obou paprsků, které souvisí s různým indexem lomu, lze z počtu interferenčních proužků stanovit změnu hustoty či tlaku a v případě isentropického proudění i změnu rychlosti. Vzhledem k tomu, že index lomu je velmi blízko jedné, je možné vztah B.64 aproximovat a pro vzduch pak získáme tvar

$$\frac{3A_{air}}{M_{air}} = \frac{n_{air}^2 - 1}{\rho_{air}} \doteq \frac{2(n_{air} - 1)}{\rho_{air}} = \text{konstanta}. \quad (\text{B.65})$$

Z této formule je už zřejmé, že změna hustotního pole bude úměrná změně indexu lomu, tedy i změně délky optické dráhy, která se projeví počtem interferenčních proužků.

B.2.1 Elementární teorie disperze

Dielektrikum obsahuje velice málo volných elektronů. Vázaný náboj je demonstrován vznikem či natočením elektrických dipólů. Elektrický dipólový moment definujeme stejně jako ve vztahu 11.10, tedy platí

$$\mathbf{d} = q\mathbf{r}_d, \quad (\text{B.66})$$

kde vektor mezi kladným nábojem a záporným nábojem je $\mathbf{r}_d = \mathbf{r}^{(+)} - \mathbf{r}^{(-)}$ a q je elektrický náboj. Vektor polarizace celého tělesa je součtem všech elementárních dipólů B.66, tedy zapíšeme

$$\mathbf{P} = \sum_i N_i q_i \mathbf{r}_{di}, \quad (\text{B.67})$$

kde N_i je hustota částic i -tého druhu s nábojem q_i . Polarizace každé látky je vždy spojena s interakcí s efektivním elektrickým polem \mathbf{E}' . Toto pole je superpozicí vnějšího (středního) pole \mathbf{E} generovaného vně dielektrika a pole \mathbf{E}_p generovaného lokálními náboji. Velikost pole \mathbf{E}_p jsme vypočetli již dříve, vztah B.57. Při přenosu elektrického signálu materiálem, který obsahuje vázané elektrické náboje, dochází vždy k rozptylu tohoto signálu, k takzvané disperzi. Klasická i kvantová teorie disperze elektromagnetického signálu (světla) vychází z představy náboje připojeného elastickými silami k molekule či mřížce. Jde o model tlumeného (důsledek II. Zákona termodynamiky, vztah 2.103) harmonického oscilátoru, 3.13, buzeného vnější silou o velikosti $e\mathbf{E}'$ (Lorentzova síla, vztah 2.24, na náboj jednoho elektronu). Elastickou vazbu vyjádříme konstantou k a tlumení, které je úměrné rychlosti deformace $\dot{\mathbf{r}}_d$, popíšeme parametrem g . Rovnováha sil kmitajícího dipólu o hmotnosti m a elektrickém náboji q má tvar

$$m\ddot{\mathbf{r}}_d + g\dot{\mathbf{r}}_d + q\mathbf{r}_d = e\mathbf{E}'(t) = e\mathbf{E}'_0 \exp(i\omega t). \quad (\text{B.68})$$

Řešení hledáme ve tvaru harmonické poruchy $\mathbf{r}_d = \mathbf{r}_{d0} \exp(i\omega t)$ a jeho tvar pak bude

$$\mathbf{r}_{d0} = \frac{e\mathbf{E}'_0}{m(\omega_0^2 - \omega^2) + ig\omega} \quad \text{pro} \quad \omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}}, \quad (\text{B.69})$$

kde ω_0 je rezonanční (absorpční) frekvence (analogicky klasickému oscilátoru 3.13). Záření této frekvence je nejvíce pohlcováno, následně rozptylováno a určuje barvu příslušného materiálu. Vyjádříme nyní polarizaci pomocí mikroskopických parametrů, jako jsou hmotnost elektrického dipólu, jeho vnitřní elastická vazba a rovněž tlumení jeho pohybu. Toto tlumení souvisí především s vlivem vnějších dipólů a difúzí volných nábojů, což koresponduje s difúzním koeficientem 14.36, případně 14.4. Budeme pro jednoduchost předpokládat dipól s nábojem jednoho elektronu, tedy $q = e$, a celková hustota elektronů bude $N = \sum_i N_i$. Polarizace B.67 má pak tvar

$$\mathbf{P} = eN\mathbf{r}_d = \frac{e^2 N \mathbf{E}'}{m(\omega_0^2 - \omega^2) + ig\omega} = N\alpha \mathbf{E}' \quad (\text{B.70})$$

a je rovna vektoru polarizace stanoveného pomocí polarizovatelnosti α , vztah B.48. Porovnáním se vztahy B.60 a B.61 nalezneme hledanou závislost relativní permitivity a indexu lomu na frekvenci. Dostáváme tak důležitý vztah pro disperzi světla, obecně elektromagnetického záření jakékoliv délky, který zapíšeme jako

$$\begin{aligned} N\alpha &= \frac{e^2 N}{m(\omega_0^2 - \omega^2) + ig\omega} = 3\epsilon_0 \frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} = \\ &= 3\epsilon_0 \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right). \end{aligned} \quad (\text{B.71})$$

Relativní permitivita plynů a par je blízko jedné, pro suchý vzduch je $\epsilon_r = 1,00060$, ale pro průsvitné kapaliny a polymery se již odlišuje, pro vodu při 20°C pro zelené světlo (vlnové

délky 589 nm) je $\epsilon_r = 1,777$. Za těchto celkem přijatelných předpokladů dostáváme úpravou B.71 pro relativní permitivitu vztah

$$\epsilon_r = 1 + \frac{a^2[(\omega_0^2 - \omega^2) - i\bar{g}\omega]}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \bar{g}^2\omega^2} = \epsilon'_r + i\epsilon''_r, \quad \text{pro } a^2 = \frac{e^2 N}{\bar{g}\epsilon_0}, \quad \bar{g} = \frac{g}{m}. \quad (\text{B.72})$$

Díky tlumení je permitivita komplexní veličinou, což souvisí se vztahem pro polymery 14.32. Ukážeme nyní vliv komplexní a frekvenčně závislé permitivity na šíření vln. Za předpokladu, že hustota volných nábojů v dielektriku je zanedbatelná, má rovnice pro elektrický potenciál B.22 tvar

$$\Delta\phi - \epsilon_r\epsilon_0\mu_0 \frac{\partial^2\phi}{\partial t^2} = 0 \quad \text{pro } \mu_r = 1. \quad (\text{B.73})$$

Řešení budeme hledat ve tvaru rovinné harmonické vlny $\phi = \phi_0 \exp[i(\omega t - kx)]$ šířící se ve směru osy x . Dosazením dostáváme disperzní rovnici

$$-k^2 + \frac{\epsilon_r\omega^2}{c_0^2} = 0, \quad \text{nebo } k = \frac{\omega}{c_0} \sqrt{\epsilon_r} = \chi + i\gamma. \quad (\text{B.74})$$

Vlnový vektor obsahuje reálnou část, která určuje fázovou rychlost vlny $c = \omega/\chi$, a imaginární část určující útlum γ . Reálná část vlnového vektoru je $\chi = 2\pi/\lambda$, kde λ označuje vlnovou délku, a veličina γ/χ vyjadřuje útlum vlny (absorpci světla) na vzdálenosti jedné vlnové délky. Vyjádříme explicitně ϵ_r a porovnáme s permitivitou zahrnující disperzi B.72, takže

$$\begin{aligned} \epsilon_r(\chi, \gamma) &= \epsilon'_r(\chi, \gamma) + i\epsilon''_r(\chi, \gamma) = \frac{c_0^2}{\omega^2}(\chi^2 - \gamma^2) + 2i\frac{c_0^2}{\omega^2}\gamma\chi, \\ \epsilon_r(\omega, \bar{g}) &= \epsilon'_r(\omega, \bar{g}) + i\epsilon''_r(\omega, \bar{g}) = 1 + \frac{a^2(\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \bar{g}^2\omega^2} - i\frac{\bar{g}a^2\omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \bar{g}^2\omega^2}. \end{aligned} \quad (\text{B.75})$$

V reálné části $\epsilon'_r(\chi, \gamma)$ zanedbáme útlum γ . Zajímá nás především oblast blízko absorpční frekvence ω_0 , takže můžeme provést rozvoj do Taylorovy řady

$$\frac{c_0\chi}{\omega} = n = \sqrt{1 + \frac{a^2(\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \bar{g}^2\omega^2}} \doteq 1 + \frac{a^2}{2} \frac{(\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \bar{g}^2\omega^2}. \quad (\text{B.76})$$

Dostáváme závislost indexu lomu (rychlosti světla) na frekvenci. Podobně odvodíme průběh útlumu

$$\gamma/\chi = -\frac{a^2\omega^3}{c_0^2} \frac{\bar{g}}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \bar{g}^2\omega^2}, \quad (\text{B.77})$$

ze kterého vidíme, že v okolí frekvence ω_0 je absorpce maximální a prostředí je neprůhledné. Typický průběh takové závislosti je na Obr. 45. Z průběhu indexu lomu B.76 je

pro frekvence $\omega < \omega_0$ zřejmý nárůst indexu lomu až na jeho maximum při frekvenci ω_1 a pak jeho pokles pro $\omega > \omega_0$ na nejmenší hodnotu při frekvenci ω_2 . Mezi těmito frekvencemi dochází k největší změně fázové rychlosti světla a také k jeho největšímu útlumu. Tato oblast se pak nazývá *oblast anomální disperze*. Oblast je doprovázena rozkladem světla na jednotlivé barvy, tedy vznikem duhy. Pro většinu plynů se tato oblast nachází v ultrafialové oblasti světla. Útlum je důsledkem vodivosti prostředí a difúzních procesů nabitých částic, jak popisuje kapitola 14.1. V tekutinách a plynech, kde již neplatí předpoklad malé hustoty vodivých částic, zůstává tvar disperzní křivky podobný.

B.3 Princip příčinnosti a jeho důsledky

Kauzalita je základní vlastnost všech reálných procesů. Lze ji formulovat následujícím výrokem – všechny příčiny a jejich účinky (následky) lze vyjádřit pomocí změn polohy a teploty (energie) materiálových bodů (atomů, molekul) vlivem vnějších a vnitřních objemových a povrchových sil a silových polí. Jde především o síly setrvačné (gravitační) a elektromagnetická pole. Ve hře mohou být i další relevantní pole jejichž účinky nejsou ještě zcela přesně formulovány, například pole bosonová popisující slabé interakce na vzdálenostech menších než 10^{-13} m. Náš popis se omezí na rozměry systémů od velikosti 10^{-13} m, kdy lze s úspěchem využít fenomenologický popis systémů formulovaný pomocí zákonů bilance a z nich odvozených veličin 1.1.

Důležitá je časová následnost účinku (důsledku) za jeho příčinou. Časová nevratnost této posloupnosti (procesu) je implicitně obsažena v nerovnovážné termodynamice a její mírou je disipace energie při transformaci jedné její formy na druhou. Nevratnost reálných procesů je patrna i při studiu dielektrik, kde imaginární složka permitivity ϵ_r'' , vztah B.77, vyjadřuje disipaci elektrické energie na teplo. Souvislost reálné části permitivity s její imaginární částí ukazuje na hluboké souvislosti mezi stavem systému a v něm probíhajícími procesy s jejich časovou nevratností demonstrovanou II. zákonem termodynamiky. Patrná je i souvislost disipativních procesů se stabilitou stavu příslušného systému, což popisuje kapitola 6.

Dielektrikum můžeme považovat za materiál s téměř nulovou měrnou vodivostí ve stacionárním elektrickém poli. Dielektrika po vložení do proměnného elektrického pole mohou vykazovat nenulovou měrnou vodivost. Působením nestacionárního elektrického pole na dielektrikum vyvoláme proud vázaných nábojů \mathbf{j}_b , vztah 2.28. Obecně platí, že přiložením nestacionárního elektrického pole $\mathbf{E}(t)$ způsobíme tok elektrického proudu o hustotě $\mathbf{j} + \mathbf{j}_b$. Hustota vázaných nábojů je vyjádřena pomocí polarizace vztahem $\text{div} \mathbf{P} = \rho_b$ a pro vektor polarizace zapíšeme

$$\mathbf{P}(t) = \mathbf{D}(t) - \epsilon_0 \mathbf{E}(t) = \chi_e \epsilon_0 \mathbf{E}(t) = (\epsilon_r - 1) \epsilon_0 \mathbf{E}(t), \quad (\text{B.78})$$

kde ϵ_r je relativní permitivita, vztah 2.25. Reálně nedochází ke změně stavu dielektrika okamžitě po přiložení elektrického pole, zvláště pokud se pole rychle mění. Proces polarizace vyžaduje časový úsek, po který se jednotlivé stavební prvky materiálu přeskupí či natočí. Tento časový úsek označujeme jako relaxační dobu τ a podrobný výklad je uveden

v kapitole 2.4.1. Protože tedy procesy v pevných látkách probíhají vždy konečnou rychlostí, budeme předpokládat zpoždění vektoru polarizace \mathbf{P} za vektorem intenzity vnějšího (testovacího) elektrického pole \mathbf{E} . Elektrický stav tělesa, který respektuje v tělese vázané náboje, popíšeme pomocí vektoru elektrické indukce \mathbf{D} . Předpokládejme, že se i vliv elektrického pole projeví s jistým zpožděním o nějaký časový interval τ . Tento přirozený proces vystihující posloupnost *účinku* a jeho *následku* nazýváme *příčinností*. Jsou-li účinky malé a jim odpovídající následky rovněž malé (jinými slovy, jde o lineární systém, ve kterém můžeme uplatnit princip *superpozice* a následky jednotlivých účinků se sčítají), pak lze konečný výsledek předcházejících účinků zapsat formou konvolučního integrálu

$$\mathbf{D}(t) = \epsilon_0 \left[\mathbf{E}(t) + \int_0^{\infty} \mathbf{E}(t - \tau) f(\tau) d\tau \right], \quad (\text{B.79})$$

kde je uvažován příspěvek elektrického pole k elektrické indukci v čase t jako funkce $f(\tau)$, přičemž v čase $t - \tau$ mělo pole hodnotu $\mathbf{E}(t - \tau)$. Pro funkci $f(\tau)$ platí, že $f(\infty) \rightarrow 0$, nebo je konstantní. Ze zkušenosti víme, že všechny reálné materiály na vnější elektrické pole reagují. V některých materiálech vyvolá vnější pole elektrický proud $\mathbf{j}_e = \sigma \mathbf{E}$, jak popisuje vztah 1.150, kde σ je koeficient elektrické vodivosti, a u některých je odezva velmi slabá, pak jejich relativní permitivita $\epsilon_r \rightarrow 1$. Pro praktické účely charakterizujeme harmonickou změnu elektrického pole o frekvenci ω jako

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \exp(i\omega t). \quad (\text{B.80})$$

Stejně vyjádříme i vektor elektrické indukce (B.79), tedy

$$\mathbf{D}_0 \exp i(\omega t - \delta) = \epsilon_0 \mathbf{E}_0 \left[\exp(i\omega t) + \exp(i\omega t) \int_0^{\infty} \exp(-i\omega\tau) f(\tau) d\tau \right], \quad (\text{B.81})$$

kde δ označuje zpoždění vektoru \mathbf{D} za vektorem \mathbf{E} . Po vydělení rovnice $\exp(i\omega t)$ můžeme psát

$$\mathbf{D}_0 \exp(-i\delta) = \epsilon_0 \mathbf{E}_0 \left[1 + \int_0^{\infty} \exp(-i\omega\tau) f(\tau) d\tau \right]. \quad (\text{B.82})$$

Oddělíme reálnou a imaginární část (užitím $\exp(\pm i\alpha) = \cos \alpha \pm i \sin \alpha$) takže se rovnice B.82 změní do tvaru

$$\mathbf{D}_0 (\cos \delta - i \sin \delta) = \epsilon_0 \mathbf{E}_0 \left[1 + \int_0^{\infty} (\cos \omega\tau - i \sin \omega\tau) f(\tau) d\tau \right]. \quad (\text{B.83})$$

Dostáváme explicitní vztahy pro zpoždění odezvy δ materiálu (následku) na vnější impuls (příčinu). Elektrická indukce obsahuje příslušné zpoždění ve tvaru

$$\mathbf{D}_0 \cos \delta = \epsilon_0 \mathbf{E}_0 \left[1 + \int_0^{\infty} \cos(\omega\tau) f(\tau) d\tau \right], \quad (\text{B.84})$$

$$\mathbf{D}_0 \sin \delta = \epsilon_0 \mathbf{E}_0 \int_0^{\infty} \sin(\omega\tau) f(\tau) d\tau. \quad (\text{B.85})$$

S ohledem na definici permitivity B.5 je zřejmé, že lze příčinnost procesů vyvolaných elektromagnetickou interakcí spojit s komplexní permitivitou. Časově nezávislou složku konvolučního integrálu B.79 lze tedy zapsat ve tvaru

$$\cos \delta \mathbf{D}_0 + i \sin \delta \mathbf{D}_0 = \epsilon_r \epsilon_0 \mathbf{E}_0 = (\epsilon'_r + i\epsilon''_r) \epsilon_0 \mathbf{E}_0 \quad (\text{B.86})$$

a v nestacionárním poli platí

$$\mathbf{D}(t) = \epsilon_r \epsilon_0 \mathbf{E}_0 \exp(i\omega t), \quad (\text{B.87})$$

kde je relativní permitivita komplexní veličinou (souvislost se vztahy 14.32 a B.75 je zřejmá). Tedy píšeme

$$\epsilon_r = \epsilon'_r + i\epsilon''_r \quad (\text{B.88})$$

a jednotlivé složky permitivity jsou

$$\epsilon'_r = 1 + \int_0^{\infty} \cos(\omega\tau) f(\tau) d\tau, \quad (\text{B.89})$$

$$\epsilon''_r = \int_0^{\infty} \sin(\omega\tau) f(\tau) d\tau. \quad (\text{B.90})$$

K interpretaci fyzikálního významu imaginární složky permitivity vypočteme teplo, které se do dielektrika dodá vlivem vnějšího střídavého elektrického pole. Příkladem může být kondenzátor. Teplo generované elektrickým polem za jednotku času je rovno součinu toku vázaných nábojů \mathbf{j}_b a intenzitě elektrického pole (analogie Jouleova tepla). Předpokládejme, že harmonické elektrické pole vyvolá v dielektriku elektrický tok, který je úměrný časové změně polarizace B.9. Jestliže neuvažujeme magnetické vlastnosti materiálu, pak výkon tohoto proudu bude

$$\Delta Q = \text{Re} \left[\frac{1}{T} \int_0^T \mathbf{j}_b^* \mathbf{E} dt \right] = \text{Re} \left[\frac{1}{T} \int_0^T \frac{\partial \mathbf{P}^*}{\partial t} \mathbf{E} dt \right] = \text{Re} \left[-\frac{1}{T} \int_0^T i\omega (\epsilon'_r - 1 + i\epsilon''_r) \epsilon_0 \mathbf{E}_0^2 dt \right]. \quad (\text{B.91})$$

O vektoru polarizace předpokládáme, že má rovněž harmonickou složku $\mathbf{P}^*(t) = (\epsilon_r - 1)\epsilon_0 \mathbf{E}_0 \exp(-i\omega t)$ a pro eliminaci časové složky použijeme veličinu komplexně sdruženou. Reálná část výkonu vázaných nábojů v dielektriku je rovna

$$\Delta Q = \frac{1}{T} \int_0^T \omega \epsilon''_r \epsilon_0 \mathbf{E}_0^2 dt = \omega \epsilon''_r \epsilon_0 \mathbf{E}_0^2. \quad (\text{B.92})$$

Přiložením nestacionárního pole tak dochází k uvolnění tepla v dielektriku díky zpoždění vektoru polarizace za vektorem intenzity elektrického pole. Uvolněné teplo plně závisí na imaginární složce permitivity ϵ_r'' , kterou pak označujeme jako absorpční složku. Reálná část ϵ_r' se nazývá disperzní složka relativní permitivity.

Reálná a imaginární složka permitivity B.89 a B.90 jsou odpovídající části Fourierovy transformace⁶ funkce $f(t)$. Zavedením této transformace můžeme přenést studium časově proměnných procesů do komplexní roviny frekvencí $\omega = \omega_r + i\omega_{im}$, kde pro harmonické funkce (někdy se nazývají analytické či holomorfní a splňují podmínku, že v každém bodě

⁶Fourierova transformace převádí časově proměnnou funkci (signál) $f(t)$, která je integrovatelná s kvadrátem, $\int_{-\infty}^{\infty} f(t)^2 dt < \infty$, na funkci frekvencí ω , kterou značíme $F[f](\omega)$ a nazýváme Fourierovým obrazem funkce $f(t)$. Obecný tvar Fourierovy transformace funkce $f(t)$ v 1D přibližně je

$$F[f](\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} f(t)e^{i\omega t} dt. \quad (\text{B.93})$$

Zpětná transformace má tvar

$$F^{-1}[F[f]](t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} F[f](\omega)e^{-i\omega t} d\omega = f(t) \quad \text{platí rovněž} = \frac{1}{2\pi} F[f(-\omega)](t) \quad (\text{B.94})$$

a je inverzní operací k operaci B.93. Operace jsou komutativní. Mimořádnou důležitost mají obrazy delta funkce $\delta(t - t_0)$, která modeluje krátký impuls v čase t_0 (například zlomení tuhy), a obraz theta funkce $\theta(t)$, která modeluje jednotkový impuls začínající v čase $t \geq 0$, tedy $\theta(t) = 0$ pro $t < 0$ a $\theta(t) = 1$ pro $t \geq 0$. Pro tyto funkce platí následující vztahy

$$F[\delta(t - t_0)](\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \delta(t - t_0)e^{i\omega t} dt = e^{i\omega t_0} \quad \text{pro } \delta(t) \text{ platí } F[\delta(t)](\omega) = 1. \quad (\text{B.95})$$

takže impuls tvaru delta funkce v čase $t = 0$ obsahuje všechny frekvence stejnou měrou. Dále platí, že inverzní transformace konstantní funkce je delta funkce, tedy $F^{-1}[1](t) = \delta(t)$. S ohledem na vlastnost B.94 platí

$$F^{-1}[1](t) = \frac{1}{2\pi} F[1](t) = \delta(t) \quad \text{tedy} \quad F[1] = 2\pi\delta(\omega). \quad (\text{B.96})$$

Tedy Fourierův obraz funkce konstantní v čase, například $f(t) = 1$, je $\delta(\omega)$. Užitečný je i Fourierův obraz theta funkce

$$F[\theta(t)](\omega) = \frac{i}{\omega + i_0} = \pi\delta(\omega) + i\mathcal{P}\frac{1}{\omega}, \quad (\text{B.97})$$

kde $\mathcal{P}\frac{1}{\omega}$ značí, že funkce je rovna funkci $1/\omega$ kromě bodu $\omega = 0$ (jde o takzvanou zobecněnou funkci). Formální označení informuje, že podstatná je jen konečná (hlavní) část funkce. Fourierovy obrazy B.93 fyzikálně významných funkcí jsou

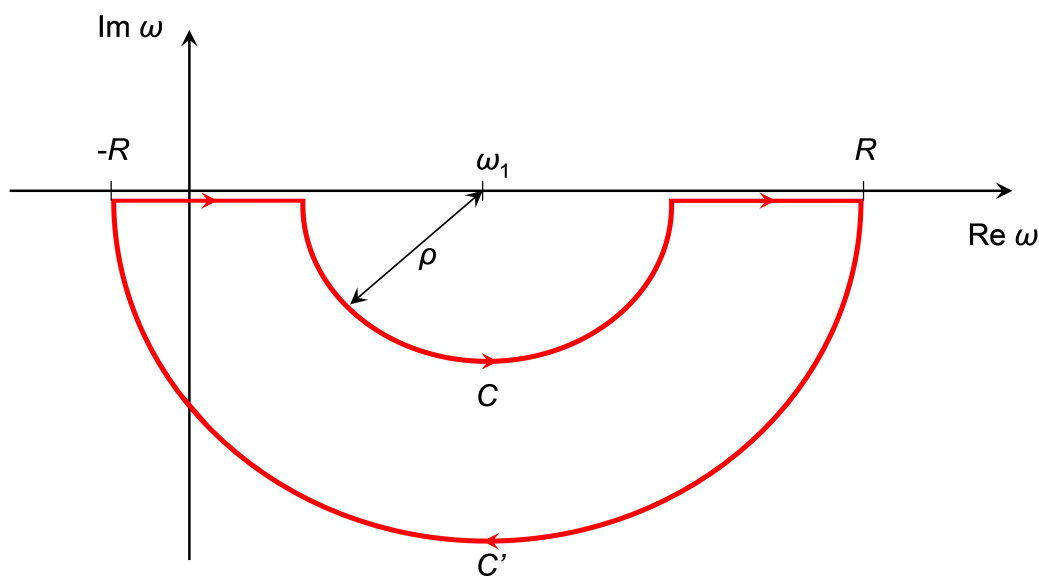
$$\begin{aligned} F[\text{sign}(t)] &= F[\theta(t)] - F[\theta(-t)] = 2i\mathcal{P}\frac{1}{\omega}, \\ F\left[\mathcal{P}\frac{1}{t}\right] &= -2\pi F^{-1}\left[\mathcal{P}\frac{1}{t}\right] = \pi\text{sign } \omega. \end{aligned} \quad (\text{B.98})$$

Vidíme, že jednotkový skok signálu obsahuje hyperbolické rozložení frekvencí. Díky těmto vztahům můžeme analyzovat odezvu systému na náhlá skoková zatížení (ovšem jen v lineárním přiblížení.)

existují derivace všech řádů) platí důležitá Cauchyho věta⁷. Vzhledem k tomu, že je permitivita obecně komplexní veličina, lze pomocí této věty odvodit důležité vztahy mezi její reálnou a imaginární částí. Budeme pomocí této věty analyzovat takový tvar funkce, který je typický pro permitivitu 14.31. Budeme vyšetřovat funkci tvaru 14.31

$$\frac{\epsilon(\omega) - 1}{\omega - \omega_1}, \quad (\text{B.101})$$

kde ω_1 je zvolená libovolná reálná hodnota frekvence a platí $\omega_1 > 0$. Pokud analyzujeme funkci B.101, zjišťujeme, že je analytická ve všech bodech kromě ω_1 , takže vidíme zřejmou souvislost se vztahem B.100.



Obrázek 81: Integrační cesta pro odvození Kramersových – Kronigových disperzních relací, ω je komplexní frekvence.

⁷Křivkový integrál podél uzavřené rozvinutelné křivky C v komplexní rovině $z = x + iy$ ohraničující oblast, ve které je funkce $f(z) = u(x, y) + iv(x, y)$ všude analytická, je roven nule, tedy

$$\oint_C f(z) dz = \oint_C (u(x, y) + iv(x, y))(dx + idy) = \oint_C (udx - vdy) + i \oint_C (vdx + udy) = 0. \quad (\text{B.99})$$

Smysl integrace podél křivky musí být takový, aby vnitřek křivky obsahoval body, ve kterých je funkce $f(z)$ analytická. Například mějme funkci $f(z) = 1/z$ a křivku $C = e^{i\varphi}$, pro $\varphi \in \langle 0; 2\pi \rangle$, která obepíná oblast obsahující bod $z = 0$. Potom integrál B.99

$$\oint_C \frac{dz}{z} = \int_0^{2\pi} \frac{ie^{i\varphi} d\varphi}{e^{i\varphi}} = 2i\pi \quad (\text{B.100})$$

není roven nule, protože uvnitř křivky nebyla funkce $f(z) = 1/z$ analytická; funkce má v bodě $z = 0$ pól (residuum). Právě této vlastnosti se při praktických výpočtech využívá.

Nyní integrujeme podle křivky naznačené na Obr. 81. Uvnitř této křivky je funkce B.101 analytická, takže integrál podél ní bude nulový. Integrál můžeme rozepsat do čtyř částí, které odpovídají jednotlivým úsekům integrační cesty. Píšeme tedy

$$\int_{C'} \frac{\epsilon(\omega) - 1}{\omega - \omega_1} d\omega + \int_{-R}^{\omega_1 - \rho} \frac{\epsilon(\omega) - 1}{\omega - \omega_1} d\omega + \int_C \frac{\epsilon(\omega) - 1}{\omega - \omega_1} d\omega + \int_{\omega_1 + \rho}^R \frac{\epsilon(\omega) - 1}{\omega - \omega_1} d\omega = 0. \quad (\text{B.102})$$

Blíží-li se R k nekonečnu a ρ naopak klesá k nule, první integrál ve vztahu B.102 vymizí, protože funkce B.101 s rostoucím R klesá jako $1/\omega^3$. Druhý a čtvrtý integrál ve vztahu B.102 představují hlavní hodnotu integrálu (podrobněji například v [358]), což zapíšeme

$$\mathcal{P} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\epsilon(\omega) - 1}{\omega - \omega_1} d\omega. \quad (\text{B.103})$$

Nyní se soustředíme na třetí integrál ve vztahu B.102, přičemž použijeme vztahy

$$\omega - \omega_1 = \rho \exp(i\varphi), \quad (\text{B.104})$$

$$d\omega = i\rho \exp(i\varphi) d\varphi. \quad (\text{B.105})$$

Pokud se ρ blíží k nule, můžeme zapsat

$$\int_{\pi}^{2\pi} [\epsilon(\omega_1) - 1] i d\varphi = i\pi [\epsilon(\omega_1) - 1]. \quad (\text{B.106})$$

Vztah B.106 dosadíme do B.102 a získáváme

$$\mathcal{P} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{(\epsilon'_r - i\epsilon''_r)}{\omega - \omega_1} d\omega + i\pi [\epsilon'_r(\omega_1) - i\epsilon''_r(\omega_1) - 1] = 0. \quad (\text{B.107})$$

Při rozlišení reálné a imaginární složky získáváme finální vztahy

$$\epsilon'_r(\omega_1) = 1 + \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\epsilon''_r(\omega)}{\omega - \omega_1} d\omega, \quad (\text{B.108})$$

$$\epsilon''_r(\omega_1) = -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\epsilon'_r(\omega)}{\omega - \omega_1} d\omega. \quad (\text{B.109})$$

Tyto vztahy označujeme jako Kramersovy – Kronigovy disperzní relace. Ukazují spojitost mezi jednotlivými složkami komplexní permitivity a mají hlubší fyzikální význam. Vzhledem k tomu, že byly odvozeny za předpokladu přičinnosti ve tvaru konvolučního integrálu B.79, jsou dobře použitelné pro lineární systémy. Vycházejí ze stejných předpokladů jako flukтуаčně-disipační teorém, který dává do relace spontánní fluktuace s relaxačními procesy. Důsledkem jsou materiálové relace podobné Onsagerovým relacím symetrie 1.157, které ukazují na vznik časové nevratnosti [11], [30]. Původně mikroskopicky vratné procesy se pro systémy skládající se z velkého množství atomů a molekul stávají v důsledku relaxací (ztráty korelací v průběhu interakcí) časově nevratné. Tento fenomén se projevuje pozitivní produkcí entropie a tedy i disipací všech forem energie na teplo.

C. Magnetické vlastnosti materiálů

Při působení magnetického pole na látku dochází k interakci materiálu a magnetického pole. Tuto interakci způsobuje magnetické pole vytvářené pohybem elektrických nábojů. Jedná se o pohyb elektronů okolo atomového jádra a vlastní rotaci elektronů (spin). Látka může na magnetické pole reagovat jeho zesílením (paramagnetika, feromagnetika), nebo naopak jeho oslabením (diamagnetika). Základní veličinou pro popis magnetického pole v nějakém materiálu o objemu \mathcal{V} s povrchem $\partial\mathcal{V}$ je magnetická indukce \mathbf{B} , vztah 2.18. Tok magnetické indukce z tělesa je nulový

$$\int_{\partial\mathcal{V}} \mathbf{B} d\mathbf{a} = \int_{\mathcal{V}} \operatorname{div}\mathbf{B} dv = \int_{\mathcal{V}} \rho_m dv = 0. \quad (\text{C.1})$$

Srovnáním s analogickým vztahem pro elektrickou indukci 2.4 dospějeme k předpokladu neexistence magnetických monopolů. Magnetické vlastnosti konkrétního materiálu se vyjadřují, podobně jako vlastnosti elektrické, závislostí indukce na intenzitě odpovídajícího pole, vztah B.5.

Magnetické vlastnosti celého tělesa charakterizujeme vektorem magnetizace 2.26, takže píšeme

$$\begin{aligned} \mathbf{M} &= \frac{\mathbf{B}}{\mu_0} - \mathbf{H} = (\boldsymbol{\mu}_r - \mathbf{I})\mathbf{H} = \\ &= \boldsymbol{\chi}_m \mathbf{H}, \quad \text{kde } \mathbf{B} = \mu_0 \boldsymbol{\mu}_r \mathbf{H}, \end{aligned} \quad (\text{C.2})$$

kde $\boldsymbol{\chi}_m = \boldsymbol{\mu}_r - \mathbf{I}$ je tenzor magnetické susceptibility a \mathbf{I} je jednotkový tenzor. Vztah mezi magnetickou indukcí \mathbf{B} a intenzitou magnetického pole \mathbf{H} je v anizotropním prostředí zprostředkován tenzorem permeability $\mu_0 \boldsymbol{\mu}_r$, vztah B.5. V izotropním prostředí je permeabilita skalár, takže platí $\mu = \mu_0 \mu_r$, kde $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{Hm}^{-1}$ je permeabilita vakua, která je univerzální konstantou, a relativní permeabilita μ_r je bezrozměrný materiálový parametr, který souvisí se susceptibilitou jako

$$\mu_r = 1 + \chi_m. \quad (\text{C.3})$$

Poznamenejme, že jednotkou magnetické indukce je tesla ($1\text{T} = \text{kg s}^{-2}\text{A}^{-1}$), přičemž se jedná o umělou jednotku, která nahrazuje dříve užívanou jednotku gauss (G), a platí $1\text{T} = 10^4\text{G}$. Zemské magnetické pole dosahuje hodnot okolo $5 \cdot 10^{-5}\text{T}$, výkonné magnety dosahují

hodnot jednotek tesla. Některé experimentální cívky mohou krátkodobě vytvořit pole o indukci stovek tesla.

Relativní permeabilita diamagnetik je menší než 1. Příkladem může být voda s relativní permabilitou $\mu_r = 0,999\,991$. Podobných hodnot blízkých jedné dosahují i jiná diamagnetika. Tyto materiály se snaží vypudit magnetické pole ze svého objemu. Paramagnetika toto pole naopak slabě zesilují a jejich relativní permeabilita je vyšší než 1. Relativní permeabilita hliníku je $\mu_r = 1,000\,021$ a ostatní běžná paramagnetika dosahují podobných hodnot mírně vyšších než 1.

V této souvislosti je důležité si povšimnout, že z Maxwellových rovnic pro obecné materiálové prostředí 2.31 plyne jasná souvislost mezi magnetizací a tokem vázaných nábojů \mathbf{j}_b . Ve stacionárním případě pak platí

$$\operatorname{rot}\mathbf{M} = \mathbf{j}_b. \quad (\text{C.4})$$

Vektorový potenciál magnetického pole generovaného tokem vázaných nábojů je určen vztahem B.45. Podobně jako vektor polarizace vyjadřuje vliv vázaných elektrických nábojů v dielektriku, vektor magnetizace \mathbf{M} vyjadřuje vliv celkového momentu hybnosti (orbitálního a spinu, vztah 3.79) rotujícího náboje (obvykle elektronu). Magnetizace je tedy definována jako magnetický moment jednotky objemu. Fyzikální rozměr magnetizace je stejný jako fyzikální rozměr intenzity magnetického pole, tedy $[\text{A m}^{-1}]$.

Magnetický moment vytváří elektron rotující v určité rovině a generuje tak elektrický proud, jehož důsledkem je magnetické pole, podobně jako u jediného závitu cívky. Hodnota tohoto orbitálního momentu včetně spinu je $(m_l \pm 1/2)\hbar$, kde m_l je magnetické kvantové číslo (číslo orbitalu). Omezíme-li se jen na oběh jediného elektronu kolem těžšího jádra, jehož orbitální moment je \mathbf{m}_e , pak je jeho magnetický moment roven

$$\mathbf{m}_{mg} = I\mathbf{a} = \frac{e}{2m_e}\mathbf{m}_e \quad [\text{A m}^2], \quad (\text{C.5})$$

kde I je proud vyvolaný kroužícím elektronem o hmotnosti m_e a \mathbf{a} je vektor plochy, kolem které obíhá¹. Je třeba si uvědomit, že tento magnetický moment je vztažen k ploše – někdy označované jako magnetická dvojvrstva, analogicky k elektrické dvojvrstvě tvořené elektrickými dipóly.

¹Magnetický moment rotujícího elektronu je zaveden analogicky momentu hybnosti rotujícího tělesa \mathbf{m}_e o hmotnosti elektronu m_e , vztah 1.83, takže zapíšeme

$$\begin{aligned} \mathbf{m}_e &= \mathbf{r} \times m_e \mathbf{v} = m_e(\mathbf{r} \times \mathbf{v}) = \\ &= m_e \mathbf{r} \times (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}) = m_e(r^2\boldsymbol{\omega} - \mathbf{r}[\boldsymbol{\omega}\mathbf{r}]) = \\ &= \frac{2m_e}{e} I\mathbf{a} = \frac{2m_e}{e}\mathbf{m}_{mg}, \quad \text{kde } I = \frac{e}{\tau}, \quad |\mathbf{a}| = \pi r^2. \end{aligned} \quad (\text{C.6})$$

Elektron tedy rotuje úhlovou rychlostí $\boldsymbol{\omega} = 2\pi/\tau$ a místo hmotnosti jsme dosadili elektrický náboj. Úhlová rychlost je vektor kolmý k poloměru, takže skalární součin $\boldsymbol{\omega}\mathbf{r}$ je nulový. Vektor plochy má směr vektoru $\boldsymbol{\omega}$ a elektrický proud je generován rotujícím nábojem.

Při kvantovém popisu je velikost mechanického momentu $m_{e,z}$ ve směru magnetického pole osy z rovna $m_l \hbar$ a s ohledem na relaci C.5 dostáváme vztah mezi průmětem orbitálního magnetického momentu a orbitálního (mechanického) momentu ve tvaru

$$m_{mg,z} = -\frac{e}{2m_e} m_l \hbar = -\mu_B m_l, \quad \text{kde} \quad \mu_B = \frac{e}{2m_e} \hbar \quad \text{je Bohrov magneton.} \quad (\text{C.7})$$

Záporné znaménko je důsledkem záporného náboje elektronu. Tato veličina je analogická elektrickému dipólovému momentu, vztah B.66, a označujeme ji jako magnetický dipól. Bohrov magneton, $\mu_B = 9,27402 \cdot 10^{-24} \text{ J T}^{-1}$, je významnou fyzikální konstantou a má stejný fyzikální rozměr jako magnetický moment, vztah C.5.

Vektor magnetizace \mathbf{M} v homogenním izotropním tělese o objemu V budeme definovat jako součet N magnetických dipólových momentů \mathbf{m}_{mg} popsáných vztahem C.5, neboli

$$\mathbf{M} = \mathbf{m}_{mg} \frac{N}{V} = \chi_m \mathbf{H} \quad [\text{A m}^{-1}]. \quad (\text{C.8})$$

Po porovnání se vztahem C.5 vidíme, že fyzikální rozměr magnetizace je $[\text{A m}^{-1}]$ a susceptibilita je v soustavě jednotek SI bezrozměrný parametr. V praxi se užívá molární susceptibilita $\chi_{mol} = \chi_m V_{mol}$, kde $V_{mol} [\text{mol cm}^{-3}]$ je objem jednoho molu látky, takže fyzikální rozměr molární susceptibility je $[\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}]$ a konkrétní hodnoty udává Tab. 10. Kladná susceptibilita přísluší paramagnetickým materiálům, zápornou susceptibilitu mají diamagnetika. Jejich rozdílné vlastnosti jsou důsledkem rozdílné energetické interakce rotujících elektronů (magnetických dipólů) s vnějším magnetickým polem.

Látka	$\chi_{mol} / \cdot 10^{-6} \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	Látka	$\chi_{mol} / \cdot 10^{-6} \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$
voda	-12,6	grafit	-6
led	-12,63	oxid uhličitý	-21
cín	-37,4	kyslík	+3449
stříbro	-19,5	plutonium	+525
zlato	-28	uran	+409
měď	-5,46	rtuť	-33,5
diamant	-5,9	vodík	-3,99

Tabulka 10: Molární magnetická susceptibilita vybraných látek [359].

C.1 Energie bodových nábojů ve vnějším magnetickém poli

Pro stanovení vzájemné interakce materiálu s vnějším magnetickým polem je třeba určit velikost energie, kterou tento magnetický dipól ve vnějším poli získá. Situace je podobná jako při popisu elektrické permitivity, kde byla rozhodující veličinou energie elektrického dipólu 14.5. Energii elektrického dipólu jsme stanovili z celkové energie dvojice částic ve vnějším elektrickém poli, vztah 11.9. Pro nalezení energie magnetického dipólu musíme nalézt celkovou energii pohybujícího se elektronu v magnetickém poli. Tuto energii lze určit jen s využitím invariantní formulace zákonů elektrodynamiky, která vychází z principu nejmenší akce, obdobně jako byla formulována mechanika hmotného bodu, vztah 3.3. Cílem je tedy nalezení Lagrangeovy funkce pohybujících se elektrických nábojů v elektromagnetickém poli.

Fyzikální význam Lagrangeovy funkce je kompetitivní vztah různých forem energie. Například pro mechaniku hmotných bodů v gravitačním poli jde o rozdíl mezi energií kinetickou a energií potenciální, vztah 3.4. Vlastnosti elektromagnetického pole ve vakuu, kde existují jen volné náboje o hustotě ρ_e a toky volných nábojů \mathbf{j}_e , jsou popsány Maxwellovými rovnicemi 2.29 a 2.30. Hustoty elektrické a magnetické energie vystupují v produkci celkové energie 2.58 a jsou postupně rovny $\mathbf{E}\mathbf{D}/2$ a $\mathbf{H}\mathbf{B}/2$. Odpovídající potenciální energie volných nábojů jsou pak $\rho_e\phi$ a $\mathbf{j}_e\mathbf{A}$. Zavedením elektromagnetických potenciálů $\phi(\mathbf{x}, t)$ a $\mathbf{A}(\mathbf{x}, t)$, Příloha B, splníme identicky druhou soustavu Maxwellových rovnic 2.30. Tyto potenciály můžeme považovat za zobecněné souřadnice, q_i , elektromagnetického pole a Lagrangeovu funkci elektromagnetického pole ve vakuu o pevném objemu V lze pak formulovat ve tvaru

$$\begin{aligned} L(\mathbf{A}, \phi) &= \int_V \left(\frac{\mathbf{E}\mathbf{D}}{2} - \frac{\mathbf{H}\mathbf{B}}{2} + \mathbf{j}_e\mathbf{A} - \rho_e\phi \right) dv = \\ &= \int_V \left(\frac{\epsilon_0}{2} \left[\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} + \text{grad}\phi \right]^2 - \frac{1}{2\mu_0} (\text{rot}\mathbf{A})^2 + \mathbf{j}_e\mathbf{A} - \rho_e\phi \right) dv. \end{aligned} \quad (\text{C.9})$$

Účinková funkce elektromagnetického pole je integrál přes nějaký konečný časový interval (t_0, t) , vztah 3.3. Pro lagranián C.9 má variace účinkové funkce (funkcionálu) tvar

$$\delta S(\mathbf{A}, \phi, t) = \int_{t_0}^t \left[L_\phi(\mathbf{A}, \phi)\delta\phi + L_A(\mathbf{A}, \phi)\delta\mathbf{A} \right] dt = 0. \quad (\text{C.10})$$

Variací tohoto funkcionálu vzhledem k potenciálu ϕ dostáváme

$$\begin{aligned} \delta S_\phi &= \int_{t_0}^t L_\phi \delta\phi dt = \int_{t_0}^t \int_V \left(\epsilon_0 \left[\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} + \text{grad}\phi \right] \delta(\text{grad}\phi) - \rho_e \delta\phi \right) dv dt = \\ &= - \int_{t_0}^t \int_V \left[\epsilon_0 \mathbf{E} \text{grad}(\delta\phi) + \rho_e \delta\phi \right] dv dt = \\ &= - \int_{t_0}^t \int_{\partial V} \epsilon_0 \mathbf{E} \delta\phi d\mathbf{a} dt - \int_{t_0}^t \int_V (\epsilon_0 \text{div}\mathbf{E} - \rho_e) dv dt = 0. \end{aligned} \quad (\text{C.11})$$

Při úpravě jsme použili identitu $\operatorname{div}(\mathbf{E}\delta\phi) = \mathbf{E}\operatorname{grad}\delta\phi + \delta\phi\operatorname{div}\mathbf{E}$ a přirozeného předpokladu, že na hranici objemu ∂V je variace (změna) potenciálu nulová. Extrém funkcionálu C.9 vzhledem k variaci elektrického potenciálu nastává při splnění první z rovnic B.3, tedy Gaussova zákona.

Extrém funkcionálu C.10 (minimum) vzhledem k vektorovému potenciálu nastává při splnění Maxwellova-Ampérova zákona, což je druhá rovnice B.3. Podmínka extrému je

$$\begin{aligned}\delta S_A &= \int_{t_0}^t L_A \delta \mathbf{A} dt = \int_{t_0}^1 \int_V \left(-\epsilon_0 \mathbf{E} \frac{\partial(\delta \mathbf{A})}{\partial t} - \mathbf{H} \operatorname{rot}(\delta \mathbf{A}) + \mathbf{j}_e \delta \mathbf{A} \right) dv dt = & (C.12) \\ &= - \int_V \epsilon_0 \mathbf{E} \delta \mathbf{A} \Big|_{t_0}^t dv + \int_{t_0}^t \int_V \left(\epsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} - \mathbf{H} \operatorname{rot}(\delta \mathbf{A}) + \mathbf{j}_e \delta \mathbf{A} \right) dv dt = \\ &= - \int_V \epsilon_0 \mathbf{E} \delta \mathbf{A} \Big|_{t_0}^t dv + \int_{t_0}^t \int_{\partial V} \mathbf{H} \delta \mathbf{A} da dt + \int_{t_0}^t \int_V \left(\epsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} - \operatorname{rot} \mathbf{H} + \mathbf{j}_e \right) \delta \mathbf{A} dv dt = 0.\end{aligned}$$

Při úpravě jsme použili integraci *per partes* v případě časové integrace a diferenciální identitu $\operatorname{div}(\mathbf{H}\delta\mathbf{A}) = \operatorname{rot}\mathbf{H}\delta\mathbf{A} - \mathbf{H}\operatorname{rot}\delta\mathbf{A}$. Dále předpokládáme, že variace potenciálu jsou na počátku a konci procesu nulové a konstantní jsou i změny potenciálu na hranici oblasti ∂V . Konvektivní tok jsme zanedbali².

Ke stanovení celkové energie pohybujících se elektrických nábojů $z_i e$ ve vnějším magnetickém poli vyjdeme z účinkové funkce. Za předpokladu, že je vnější pole slabé a rychlosti částic, $\dot{\mathbf{x}}_i = \mathbf{v}_i$, jsou mnohem nižší než je rychlost světla, má účinková funkce s ohledem na lagrangiány 3.4 a C.9 tvar

$$\begin{aligned}S &= \int_{t_0}^t \sum_i \left[L_i(\mathbf{x}_i, \mathbf{v}_i, \mathbf{A}_i, \phi_i) \right] dt = & (C.14) \\ &= \int_{t_0}^t \sum_i \left(\frac{m_i \mathbf{v}_i^2}{2} + z_i e \mathbf{v}_i \mathbf{A}_i - z_i e \phi_i \right) dt.\end{aligned}$$

Zobecněné souřadnice souboru částic $i = 1, 2, \dots$ označíme $(q_i, \dot{q}_i) \equiv (\mathbf{x}_i, \mathbf{v}_i, \mathbf{A}_i, \phi_i)$. Zobecněný impuls je definován jako derivace Lagrangeovy funkce 3.7, tedy píšeme

$$\mathbf{p}_i = \frac{\partial L_i}{\partial \mathbf{v}_i} = m_i \mathbf{v}_i + z_i e \mathbf{A}_i. \quad (C.15)$$

Rychlost částice je pak rovna

$$\mathbf{v}_i = \frac{1}{m_i} (\mathbf{p}_i - z_i e \mathbf{A}_i). \quad (C.16)$$

²Pro materiálové prostředí v nerelativistickém přiblížení má lagrangián C.9 tvar

$$L(\mathbf{A}, \phi) = \int_V \left(\frac{\mathbf{E}\mathbf{D}}{2} - \frac{\mathbf{H}\mathbf{B}}{2} + \mathbf{j}_e \mathbf{A} - \rho_e \phi + \mathbf{E}\mathbf{P} + \mathbf{B}\mathbf{M} \right) dv, \quad (C.13)$$

kde \mathbf{P} , \mathbf{M} jsou vektory polarizace a magnetizace.

Hamiltonián soustavy (celkovou energii) určíme podle vztahu 3.9 a můžeme jej vyjádřit pomocí rychlosti C.16, nebo pomocí zobecněného impulzu C.15, tedy

$$H = \sum_i (\mathbf{p}_i \mathbf{v}_i - L_i) = \sum_i \left(\frac{m_i \mathbf{v}_i^2}{2} + z_i e \phi_i \right), \quad (\text{C.17})$$

$$H = \sum_i \left[\frac{1}{2m_i} (\mathbf{p}_i - z_i e \mathbf{A}_i)^2 + z_i e \phi_i \right] \doteq \sum_i \left(\frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} - \frac{z_i e}{m_i} \mathbf{p}_i \mathbf{A}_i + z_i e \phi_i \right). \quad (\text{C.18})$$

V rovnici C.18 jsme zanedbali kvadratický člen \mathbf{A}_i^2 , protože předpokládáme slabé vnější magnetické pole. Po porovnání obou výrazů vidíme, že při vyjádření pomocí rychlosti neobsahuje hamiltonián vliv magnetického pole. Jinými slovy, zobecněná hybnost částice je rovna klasické hybnosti $m_i \mathbf{v}_i$ jen v případě, že je magnetické pole extrémně slabé. V případě nenulového magnetického pole je třeba uvažovat opravný člen k hamiltoniánu C.17, který – jak bude uvedeno dále – je způsoben magnetickým momentem C.5 elektrických nábojů rotující v magnetickém poli. Pro velikost tohoto členu a tím i velikost interakční energie zapíšeme

$$H' = - \sum_i \frac{z_i e}{m_i} \mathbf{p}_i \mathbf{A}_i = - \sum_i \frac{z_i e}{2m_i} \mathbf{p}_i (\mathbf{r}_i \times \mathbf{B}_0) = - \mathbf{B}_0 \sum_i \mathbf{m}_{mag,i}. \quad (\text{C.19})$$

Uvažovali jsme, že na látku působí nějaké magnetické pole \mathbf{B}_0 působící pouze ve směru osy z , takže můžeme psát $\mathbf{B}_0 = (0, 0, B_0)$. Vektorový potenciál je definován vektorem magnetické indukce B.10 a obecně vztahem $\mathbf{B} = \text{rot} \mathbf{A}$. V našem konkrétním případě platí³

$$\mathbf{A}_i = -\frac{1}{2} \mathbf{r}_i \times \mathbf{B}_0. \quad (\text{C.21})$$

Pro každou i -tou částici platí $\text{rot} \mathbf{A}_i = \mathbf{B}_0 = (0, 0, B_0)$. Tuto skutečnost ověříme pro $\mathbf{r}_i = (x \mathbf{i}_1 + y \mathbf{i}_2 + z \mathbf{i}_3)$ dosazením do identity C.20. Pak dostáváme

$$\text{rot} \mathbf{A}_i = -\frac{1}{2} \left[B_0 \frac{\partial z}{\partial z} - B_0 \left(\frac{\partial x}{\partial x} + \frac{\partial y}{\partial y} + \frac{\partial z}{\partial z} \right) \right] = B_0 \mathbf{i}_3, \quad (\text{C.22})$$

přičemž jsme využili vztahu o neexistenci magnetických nábojů C.1 a předpokladu, že magnetická indukce ve směru z je konstantní.

³Platnost této identity je možné dokázat pomocí vlastností diferenciálních operátorů, vztah 2.13, tedy

$$\begin{aligned} \text{rot}_i(\mathbf{F} \times \mathbf{G}) &= e_{ikl} e^{lmn} \frac{\partial(F_m G_n)}{\partial x^k} = e_{lik} e^{lmn} \left(G_n \frac{\partial F_m}{\partial x^k} + F_m \frac{\partial G_n}{\partial x^k} \right) = \\ &= (\delta_i^m \delta_k^n - \delta_k^m \delta_i^n) \left(G_n \frac{\partial F_m}{\partial x^k} + F_m \frac{\partial G_n}{\partial x^k} \right) = \\ &= G_k \frac{\partial F_i}{\partial x^k} - G_i \frac{\partial F_k}{\partial x^k} + F_i \frac{\partial G_k}{\partial x^k} - F_k \frac{\partial G_i}{\partial x^k} = (\mathbf{G} \nabla) F_i - G_i \text{div} \mathbf{F} + F_i \text{div} \mathbf{G} - (\mathbf{F} \nabla) G_i. \end{aligned} \quad (\text{C.20})$$

S ohledem na tvar interakčního hamiltoniánu C.19 má pohybující se elektron – vztah C.5 je totiž možné rozšířit na elektrický náboj o velikosti $z_e e$ – v magnetickém poli energii danou relací

$$E_{mag} = -\mathbf{B}_0 \mathbf{m}_{mag}, \quad \text{pro jeden elektron pak} \quad E_{mag} = \mu_B B_0 m_l. \quad (\text{C.23})$$

Tento vztah je zajímavý vzhledem k vlastnosti Lorentzovy síly 2.24, která vždy působí kolmo na pohyb částice (vznik proudové smyčky), a tudíž nekoná žádnou práci. Takový rozpor lze vysvětlit vznikem magnetického momentu, který se chová podobně jako dipólový moment dvojice nábojů, vztah 11.9. Například pro vodivostní elektron v magnetickém poli dojde k nárůstu jeho energie, vztah C.23, vlivem rovnoměrné rotace. Jeho hybnost je pak podle vztahů C.15 a C.21 rovna

$$\begin{aligned} \mathbf{p} &= m_e \mathbf{v}_i + e\mathbf{A} = m_e \mathbf{v} + \frac{e}{2} \mathbf{B}_0 \times \mathbf{r}, \\ \mathbf{p} &= m_e \mathbf{v}_i + m\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}. \end{aligned} \quad (\text{C.24})$$

Porovnáním vektorových součinů můžeme pro případ, že vektor rotace $\boldsymbol{\omega}$ je kolineární a má směr magnetického pole, obdržet důležitý vztah pro velikost úhlové frekvence elektronu rotujícího v magnetickém poli, tedy

$$\boldsymbol{\omega} = \frac{eB_0}{2m_e}. \quad (\text{C.25})$$

Frekvence ω hraje zásadní úlohu při popisu magnetických vlastností látek. Označuje se jako *Larmorova frekvence* a považujeme ji vždy za kladnou veličinu, která charakterizuje intenzitu interakce rotujícího elektronu s magnetickým polem. Vzájemnou orientaci vektoru \mathbf{B}_0 a vektoru rotace $\boldsymbol{\omega}$ určujeme podle dvou následujících konfigurací. V případě, že rotující náboj vytvoří magnetické pole, které působí proti vnějšímu poli (důsledek Lenzova zákona indukce – indukovaný proud vytváří magnetické pole opačného směru, vztah 2.22), tak se výsledné magnetické pole zeslabí a taková látka se označuje jako *diamagnetikum*. Susceptibilita materiálu je pak záporná. Naopak, je-li směr indukovaného magnetického pole souhlasný s vnějším polem, pak dochází k jeho zesílení a magnetická susceptibilita je kladná. Tyto materiály se označují jako *paramagnetika*. Hustota jejich celkové energie pak klesá, což souvisí se vztahem 2.60.

Obsahuje-li těleso magnetické dipóly \mathbf{m}_{mag} , změní se jeho energie vložení do magnetického pole \mathbf{B}_0 podle vztahu C.19. Magnetizace \mathbf{M} tedy ovlivňuje celkovou energii tělesa. Mění-li se vnější magnetické pole, pak se mění i hustota energie tělesa a s ohledem na definici magnetizace C.8 platí

$$dE_{mag} = -\frac{N}{V} \mathbf{m}_{mag} d\mathbf{B}_0 = -\mathbf{M} d\mathbf{B}_0 = -\frac{\chi_m}{\mu_0} \mathbf{B}_0 d\mathbf{B}_0 = -\frac{\chi_m}{2\mu_0} d\mathbf{B}_0^2 \quad [\text{A m}^{-1} \text{ Wb} = \text{J m}^{-3}]. \quad (\text{C.26})$$

Pokud na těleso o objemu V , které bylo na počátku mimo magnetické pole, začne působit vnější magnetické pole \mathbf{B}_0 , pak nárůst jeho celkové energie způsobené magnetizací je [360]

$$E_{mag,c} = -V \int_0^{\mathbf{B}_0} \mathbf{M} d\mathbf{B}_0 = -V \int_0^{\mathbf{B}_0} \frac{\chi_m}{\mu_0} \mathbf{B}_0 d\mathbf{B}_0 = -V \frac{\chi_m}{2\mu_0} \mathbf{B}_0^2. \quad (\text{C.27})$$

U diamagnetik, které mají zápornou magnetickou susceptibilitu, dojde k nárůstu energie a fyzikálním důsledkem je vytlačení diamagnetika z přiloženého magnetického pole. Kladná magnetická susceptibilita způsobuje pokles celkové energie a paramagnetikum je tak magnetickým polem přitahováno. Rozeznáváme také materiály feromagnetické, které jsou schopny magnetizaci zachovat i při vyjmutí z magnetického pole. Feromagnetika zůstávají zmagnetována až do teploty, která způsobí narušení tohoto stavu a která se označuje jako *Curieova teplota*.

C.2 Diamagnetismus a paramagnetismus látek

K nalezení konkrétního tvaru magnetické susceptibility celého systému (tělesa) použijeme definici C.8. Určíme velikost magnetického momentu rotujícího elektronu podle C.5, tedy

$$\mathbf{m}_{mag} = \frac{e}{2m_e} \mathbf{m}_e = \frac{er^2}{2} \boldsymbol{\omega} = -\frac{e^2 r^2}{4m_e} \mathbf{B}, \quad (\text{C.28})$$

kde jsme využili vztah pro rychlost rotace elektronu podle Larmorova vztahu C.25, přičemž jsme předpokládali, že vektor rotace má opačný smysl než vektor magnetického pole (diamagnetický materiál). Vztah C.28 je odvozen z představ klasické mechaniky a nesouhlasí s výsledky fyzikálních experimentů. Hlavní potíží je velikost poloměru rotace náboje, který vytváří magnetický dipól. Přesný popis magnetických vlastností není možný bez použití kvantové mechaniky. Z tohoto důvodu musíme zobecněnou hybnost C.24 nahradit operátorem zobecněné hybnosti. Jde o součet operátoru obvyklé hybnosti 3.26 a operátoru aplikovaného magnetického pole C.21, tedy zapíšeme

$$\begin{aligned} \mathbf{p} &= -i\hbar\nabla \quad \text{pro hybnost,} \\ \mathfrak{A} &= -1/2(\boldsymbol{\tau} \times \mathbf{B}_0) \quad \text{pro magnetické pole.} \end{aligned} \quad (\text{C.29})$$

Opět uvažujeme, že na materiál působí nějaké konstantní magnetické pole \mathbf{B}_0 pouze ve směru osy z , tedy $\mathbf{B}_0 = (0, 0, B_0)$. Kinetickou energii vyjádříme pomocí zobecněné hybnosti C.18 a její operátor pak bude roven

$$\mathfrak{H}_{kin} = \frac{m_e \mathbf{v}^2}{2} = \frac{1}{2m_e} \left[\mathbf{p} - \frac{e}{2} (\boldsymbol{\tau} \times \mathbf{B}_0) \right]^2, \quad (\text{C.30})$$

kde jsme zanedbali vliv nepohyblivých nábojů $e\phi$. Další úpravou a s využitím vlastnosti smíšeného součinu $\mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c}) = -\mathbf{c} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{a})$ dostáváme vztah

$$\mathfrak{H}_{kin} = \frac{1}{2m_e} \left[\mathbf{p}^2 + e\mathbf{B}_0 \cdot (\mathbf{r} \times \mathbf{p}) + \frac{e^2}{4} (\mathbf{r} \times \mathbf{B}_0)^2 \right]. \quad (\text{C.31})$$

Vnější magnetické pole působí pouze ve směru osy z a uvedený výraz lze tedy přepsat do tvaru

$$\mathfrak{H}_{kin} = \frac{\mathbf{p}^2}{2m_e} + \mathfrak{H}' = \frac{\mathbf{p}^2}{2m_e} + \frac{e}{2m_e} \mathbf{B}_0 (\mathbf{r} \times \mathbf{p})_z + \frac{e^2}{8m_e} \mathbf{B}_0^2 (x^2 + y^2). \quad (\text{C.32})$$

Z tohoto vztahu je zřejmý vliv vnějšího magnetického pole na pohybující se náboj. Vedle kinetické energie se vyskytují ještě další dva členy, které představují poruchy způsobené magnetickým polem. Dodatečná energie souvisí se vznikem magnetických smyček (dipólů), které mají svoji dílčí energii. Tato energie souvisí s rotací náboje C.25. Změna energie vlivem magnetických dipólů má pak velikost

$$E' = \langle \psi | \mathfrak{H}' | \psi \rangle, \quad (\text{C.33})$$

kde je v zápisu využít *Diracův sandwich*. Změna energie pak s ohledem na C.32 nabývá tvaru

$$E' = \frac{e}{2m_e} \mathbf{B}_0 \langle \psi | (\mathbf{r} \times \mathbf{p})_z | \psi \rangle + \frac{e^2}{8m_e} \mathbf{B}_0^2 \langle \psi | x^2 + y^2 | \psi \rangle. \quad (\text{C.34})$$

První člen na pravé straně rovnice C.34 představuje *paramagnetický* příspěvek, zatímco druhý člen reprezentuje *diamagnetický* příspěvek. Do rovnice C.34 je pro úplný popis paramagnetických vlastností nutné vložit člen zahrnující vliv orbitálního momentu elektronu $\hbar\mathbf{L}$ a spinového momentu $\hbar\mathbf{S}$. Jejich vektorový součet představuje celkový moment hybnosti elektronu $\hbar\mathbf{J} = \hbar\mathbf{L} + \hbar\mathbf{S}$. Velikost magnetického momentu generovaného celkovým momentem hybnosti je $\mathbf{m}_{mag,J} = -g_e \mu_B \mathbf{J}$, kde $g_e = 2,0023$ značí takzvaný gyromagnetický faktor. Tento vztah je kvantově-mechanickou variantou klasického výrazu C.5. Uvedená vzájemná interakce elektronů přidává dodatečnou energii o velikosti

$$E'_J = -\mathbf{m}_{mag,J} \mathbf{B}_0 = m_J g_e \mu_B B_0, \quad \mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}, \quad (\text{C.35})$$

kde azimutální kvantové číslo m_J představují hodnoty $J, J-1, \dots, -J$, jak bylo popsáno v kapitole 3. Pro jeden elektron platí $m_J = \pm \frac{1}{2}$ a dostáváme tedy vztah C.7. Odpovídající velikost molární magnetické susceptibility je

$$\chi_{mol} = \frac{N_A J(J-1) g_e^2 \mu_0 \mu_B^2}{3k_B T} = \frac{C}{T}, \quad (\text{C.36})$$

kde N_A je Avogadrovo číslo. Zde jsme poměrem C/T naznačili závislost susceptibility paramagnetických a především pak feromagnetických látek na teplotě. Tato vlastnost je analyzována v následující kapitole C.3.

Diamagnetické vlastnosti charakterizuje druhý člen v rovnici C.34. Vzhledem k tomu, že vlastní funkce ψ jsou pro elektrony rotující kolem jádra obecně dosti komplikované, budeme předpokládat, že platí $\langle \psi | x^2 + y^2 | \psi \rangle = g_e \langle r^2 \rangle$. Rozložení elektronů kolem jader je tedy sférické s průměrným kvadrátem poloměru $\langle r^2 \rangle = \langle x^2 \rangle + \langle y^2 \rangle$. Elektron rotuje v rovině a střední hodnota čtverce vzdálenosti od osy procházející jádrem a rovnoběžné s polem (v našem případě směr souřadnice z) je odlišná – je rovna hodnotě $\langle \rho^2 \rangle = \langle x^2 \rangle + \langle y^2 \rangle$. Z těchto důvodů musíme místo kvadrátu poloměru, r^2 , uvažovat jistou střední hodnotu $\langle \rho^2 \rangle$. Takže zapíšeme

$$\mathbf{m}_{mag} = -\frac{e^2 \langle \rho^2 \rangle}{4m_e} \mathbf{B}_0 \rightarrow -\frac{e^2 \langle r^2 \rangle}{6m_e} \mathbf{B}_0. \quad (\text{C.37})$$

Hodnotu $\langle \rho^2 \rangle$ odhadneme s použitím předpokladu, že jsou náboje kolem jádra sféricky symetricky rozloženy. Potom platí $\langle x^2 \rangle = \langle y^2 \rangle = \langle z^2 \rangle$ a zároveň jistě platí $\langle r^2 \rangle = \langle x^2 \rangle + \langle y^2 \rangle + \langle z^2 \rangle = 3 \langle x^2 \rangle$, stejně jako $\langle \rho^2 \rangle = 2 \langle x^2 \rangle$. S využitím těchto vztahů dostáváme relaci $\langle r^2 \rangle \rightarrow 3/2 \langle \rho^2 \rangle$, kterou jsme použili ve vztahu C.37. Dosazením do C.8 dostáváme základní vztah pro popis diamagnetických vlastností, tedy

$$\mathbf{M} = -\frac{N}{V} \frac{e^2}{6m_e} \langle r^2 \rangle \mathbf{B}, \quad \chi_m = -\frac{N}{V} \frac{e^2 \mu_0}{6m_e} \langle r^2 \rangle. \quad (\text{C.38})$$

Vzhledem k výše uvedenému odvození, které jsme prováděli za předpokladu, že se elektrický náboj pohybuje ve vakuu, musíme magnetickou indukci vyjádřit vztahem $\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H}$. Obdrželi jsme tak klasický *Langevinův vztah* pro magnetickou susceptibilitu diamagnetických materiálů [74].

Předpokládáme-li kubickou mřížku s mřížkovým parametrem $b_0 \approx 10^{-9}$ m, pak je objem jediné buňky roven $\Omega = b_0^3$. Dále předpokládejme jediný atom v buňce, jehož protonové číslo je z_a , a klasický poloměr rotace elektronů bude r_b . Vztah C.38 se pak změní na [361]

$$\chi_m = -\frac{1}{\Omega} \frac{z_a e^2 \mu_0}{6m_e} \langle r_b^2 \rangle = -\frac{4\pi z_a}{b_0^3} \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 m_e c^2} \langle r_b^2 \rangle \approx -\frac{r_e}{b_0} \approx -10^{-6}, \quad (\text{C.39})$$

kde $r_e = e^2 / (4\pi \epsilon_0 m_e c^2) = 2,818 \cdot 10^{-15}$ m je klasický poloměr elektronu a s jistou přesností platí $\langle r_b^2 \rangle \approx b_0^2$. Tímto zjednodušeným výpočtem můžeme odhadnout řádovou velikost magnetické susceptibility.

C.3 Feromagnetika

Uvažujme paramagnetickou látku s určitou koncentrací spinů, které mezi sebou interagují, avšak jen do určité vzdálenosti. V takovém případě vytvářejí takzvané magnetické domény. Experimenty ukázaly, že existuje možnost v těchto doménách trvale uspořádat všechny elektronové spiny rovnoběžně. Takto uspořádané elektronové spiny vytváří trvalé magnetické pole (někdy nazývané *výměnné* nebo *Weissovo pole*). Paramagnetická látka se tak stává látkou *feromagnetickou*, tedy permanentním magnetem. Výměnné pole, které

označíme \mathbf{B}_{ex} , dosahuje hodnot až 10^3 T. Můžeme předpokládat, že je úměrné magnetizaci podle vztahu

$$\mathbf{B}_{ex} = \lambda \mathbf{M}, \quad (\text{C.40})$$

kde λ je nějaká teplotně nezávislá konstanta. Uvedená vlastnost trvalé magnetizace \mathbf{M} je však platná pouze do jisté teploty T_c . Při vyšší teplotě magnetizace generovaná výměnným polem vymizí. Teplotu T_c označujeme jako Curieovu teplotu. Tato teplota odděluje neuspořádanou paramagnetickou fázi pro $T > T_c$ od fáze uspořádané pro $T < T_c$. U feromagnetických materiálů tak pozorujeme situaci, kdy lze nějakým vnějším magnetickým polem \mathbf{B}_0 indukovat v materiálu nenulové výměnné pole \mathbf{B}_{ex} , tedy generovat trvalou magnetizaci.

Feromagnetický materiál, ve kterém existuje výměnné pole C.40, vložíme do vnějšího magnetického pole \mathbf{B}_0 a budeme předpokládat, že směr magnetizace je stejný jako směr vnějšího pole. Vektory nahradíme jejich velikostmi a s ohledem na definici magnetizace, vztah 2.26, můžeme celkovou magnetizaci vyjádřit jako součet

$$\mu_0 M = \chi_p (B_{ex} + B_0), \quad \text{popř.} \quad \frac{M}{B_0} = \frac{\chi_p}{\mu_0 - \chi_p \lambda}. \quad (\text{C.41})$$

Veličinu χ_p nazýváme paramagnetickou susceptibilitou a budeme předpokládat, že závisí na teplotě, stejně jako jsme předpokládali u paramagnetických materiálů C.36, tedy $\chi_p = C\mu_0/T$. Dosazením do vztahu C.41 dostáváme vztah pro magnetickou susceptibilitu ve tvaru

$$\chi_m = \frac{C}{T - C\lambda}. \quad (\text{C.42})$$

Vidíme, že susceptibilita má singularitu při teplotě $T_c = C\lambda$. Tento vztah se označuje jako *Curieův-Weissův* zákon a konstanta C se nazývá Curieova konstanta. Curieova konstanta souvisí s parametrem středního pole λ ve vztahu C.40. Použijeme-li pro magnetickou susceptibilitu vztah C.36, platný pro feromagnetické materiály, můžeme tuto konstantu vyčíslit

$$\lambda = \frac{3k_B T}{N_A J(J-1)g_e^2 \mu_B^2}. \quad (\text{C.43})$$

Například pro železo je Curieova teplota $T_c \doteq 1000$ K, $g_e \doteq 2$, $J = 1$ a $\lambda \doteq 120$ [T mA⁻¹]. Magnetizace, kterou vytváří jeden magnetický iont (svými spiny v mřížce o rozměru $b_0 = 10^{-9}$ m), je podle vztahů C.8 a C.7 rovna $\mu_B/b_0^3 = \lambda B_{ex}$. Výměnné magnetické pole je pak $B_{ex} = \mu_B/(\lambda b_0^3) = 8 \cdot 10^2$ T. Z tohoto příkladu je zřejmé, že výměnné pole dosahuje vysokých hodnot [74].

Teplota má zásadní vliv na vnitřní strukturu materiálu a tím i na uspořádání elementárních magnetických momentů. V blízkosti Curieovy teploty dochází k fázovému přechodu 2. druhu, který v tomto případě odpovídá vymizení spontánní magnetizace. Fázové přechody lze velmi komplexně popsat pomocí termodynamických potenciálů. Právě termodynamické

potenciály nabývají ve stavu termodynamické rovnováhy svých extrémů, což může být interpretováno i lokálně. Entropie nabývá svého maxima, Obr. 7, a ostatní potenciály, jako například volná energie, dosahují svého minima.

Charakteristikou fázového přechodu je spojitost derivací odpovídajícího termodynamického potenciálu. Pro naše účely je vhodná volná energie, vztah 2.85. Pokud je nespojitá první derivace volné energie, mluvíme o fázovém přechodu 1. druhu. Například první derivace volné energie podle teploty odpovídá fyzikálně entropii, vztah 2.79, a tento přechod je doprovázen uvolněním či přijmutím tepla fázového přechodu (výparné či kondenzační teplo). Skok v entropii definuje fázové přechody 1. druhu, například vypařování vody. U fázových přechodů 2. druhu je entropie spojitá, ale její derivace podle teploty, tedy 2. derivace volné energie podle teploty, je nespojitá.

Omezíme se na případ, kdy je magnetické pole kolineární s magnetizací a vektory nahradíme jejich velikostmi. Pro celý systém o objemu V je volná energie dána $F = TS - U$, vztah 2.74. Je to termodynamický potenciál, který ve zjednodušeném případě – kdy je systém nestlačitelný, nedochází k jeho deformaci (tečení) a polarizace je nulová – závisí jen na teplotě a magnetizaci, vztah 2.85. Obecný tvar takového potenciálu je

$$\dot{F}(T, M) = -S\dot{T} + B\dot{M}. \quad (\text{C.44})$$

Tečkou označujeme časovou (obecně materiálovou) derivaci dle vztahu 1.36). Stejně jako v ostatních kapitolách – pokud není výslovně uvedeno – relativistické efekty jsou zanedbány a uvažována je pouze výměnná interakce. Celkový potenciál F je funkčně závislý na magnetizaci \mathbf{M} , jak je zřejmé ze vztahu B.7, nezávisí však na směru magnetizace. Magnetizace je buď trvalá, a nebo je vyvolána vnějším polem B_0 . Hlavní myšlenka zde uvedeného odvození bylo publikována v slavné Landauově knize [362]. Soustředíme se na případ kdy susceptibilita závisí pouze na teplotě, pak zapíšeme

$$M = \frac{B}{\mu_0} - H = \chi_m(T)H. \quad (\text{C.45})$$

Ze vztahu C.44 plyne

$$\frac{\partial F}{\partial M} = B = \mu_0(M + H). \quad (\text{C.46})$$

Integrací při nějaké konstantní teplotě z nulové magnetizace dostáváme

$$F(T, M, H) = F_0(T) + \mu_0 \int_0^M (M + H) dM = F_0(T) + \frac{\mu_0}{2} M^2 + \mu_0 \bar{H} M, \quad (\text{C.47})$$

kde \bar{H} je nějaká střední hodnota magnetického pole. Za předpokladu, že neexistuje vnější magnetické pole, tedy $H = 0$, je hodnota potenciálu rovna

$$\tilde{F}(T, M) = F_0(T) + \frac{\mu_0}{2} M^2 \quad (\text{C.48})$$

a vidíme, že již obsahuje nějakou neznámou zbytkovou magnetizaci. Budeme však předpokládat, že tato funkce má obecnější tvar. Pro nízké hodnoty M můžeme potenciál $\tilde{F}((T, M))$ nahradit mocninnou řadou. Vzhledem k tomu, že volná energie dosahuje v termodynamické rovnováze svého minima (druhý diferenciál funkce je pozitivní funkce), budeme volit jen sudé mocniny, neboli

$$\tilde{F}(T, M) = F_{00}(T) + \frac{1}{2}a(T)M^2 + \frac{1}{4}b(T)M^4 \quad (\text{C.49})$$

a konečný tvar volné energie C.47 bude

$$F(T, M, H) = F_{00}(T) + \frac{1}{2}a(T)M^2 + \frac{1}{4}b(T)M^4 + \mu_0\bar{H}M. \quad (\text{C.50})$$

Tuto funkci budeme analyzovat v okolí Curieovy teploty $T = T_c$. Vzhledem k tomu, že Curieova teplota odděluje fázi feromagnetickou pro $T < T_c$ a paramagnetickou pro $T > T_c$, bude znaménko parametru $a(T)$ hrát rozhodující roli. Z těchto důvodů aproximujeme $a(T)$ jako

$$a = \alpha(T - T_c), \quad (\text{C.51})$$

kde α je kladný parametr nezávislý na teplotě. V termodynamicky rovnovážném stavu má funkce minimum vzhledem k nezávisle proměnným T, M . Podmínkou minima je

$$\frac{\partial F(T, M, H)}{\partial M} = [\alpha(T - T_c) + bM^2]M + \mu_0\bar{H} = 0. \quad (\text{C.52})$$

Za nepřítomnosti vnějšího pole, $\bar{H} = 0$, je minimum termodynamického potenciálu dáno dvěma podmínkami.

- Pokud uvažujeme $M = 0$, tedy pro případ, kdy v materiálu neexistuje spontánní magnetizace (nezávisle na teplotě).
- Pokud uvažujeme teploty nižší, než je Curieova teplota, pak existuje trvalá magnetizace určená vztahem

$$M = \sqrt{\frac{\alpha(T_c - T)}{b}}. \quad (\text{C.53})$$

Pokud tedy teplota stoupá a blíží se ke Curieově teplotě, magnetizace klesá úměrně $\sqrt{T_c - T}$. Pro fázový přechod druhého druhu je nespojitost druhé derivace volné energie podmínkou. Měrné teplo je obecně definováno vztahem

$$C = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{(\dots)} = - \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_{(\dots)}, \quad (\text{C.54})$$

kde (...) může být buď objem V , jak je zřejmé ze vztahu 7.25, a nebo tlak p . Vzhledem k tomu, že jsme při definici volné energie 2.85 předpokládali nestlačitelnou látku $\rho = \text{konstanta}$, budeme používat měrné teplo při konstantním objemu.

S ohledem na definici volné energie C.44 a C.50 je entropie rovna

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = S_{00} - \frac{1}{2} M^2 \frac{\partial a}{\partial T} - \frac{1}{4} \frac{\partial b}{\partial T} M^4 = S_{00} - \frac{1}{2} \alpha M^2 - \frac{1}{4} \frac{\partial b}{\partial T} M^4. \quad (\text{C.55})$$

Člen se čtvrtou mocninou magnetizace zanedbáme a zbytkovou entropii položíme rovnou konstantě $S_{00} = \text{konstanta}$. Ve feromagnetickém stavu, který považujeme za stav termodynamické rovnováhy, je magnetizace dána vztahem C.53. Pro entropii pak píšeme

$$S = S_{00} + \frac{\alpha^2 (T - T_c)}{2b} \quad (\text{C.56})$$

a měrné teplo je rovno

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{\alpha^2 T_c}{2b}. \quad (\text{C.57})$$

Vzhledem k tomu, že je nad Curieovou teplotou magnetizace nulová, je v tomto přiblížení nulové i měrné teplo. Následkem je skok (nespojitosť) v průběhu měrných tepel o velikosti

$$\Delta C_V = \frac{\alpha^2 T_c}{2b}. \quad (\text{C.58})$$

Magnetická susceptibilita je definována jako parametr úměrnosti mezi magnetizací M a intenzitou magnetického pole H , jak je dáno vztahy C.2 a C.44, takže

$$\chi_m = \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_T, \quad \text{nebo} \quad \left(\frac{\partial \mathbf{M}}{\partial \mathbf{H}} \right)_T \equiv \left(\frac{\partial M_i}{\partial H_j} \right)_T = \chi_{m,ij} \quad (\text{C.59})$$

a susceptibilita je tedy obecně tenzorem 2. řádu. Podmínku termodynamické rovnováhy C.52 upravíme do tvaru

$$\alpha(T - T_c)M + bM^3 = -\mu_0 H \quad (\text{C.60})$$

a její derivací s ohledem na C.59 získáváme

$$\frac{\partial M}{\partial H} \left[\alpha(T - T_c) + 3bM^2 \right] + \mu_0 = 0, \quad \text{nebo} \quad \chi_m \left[\alpha(T - T_c) + 3bM^2 \right] = -\mu_0. \quad (\text{C.61})$$

Obdrželi jsme obecný nelineární vztah pro magnetickou susceptibilitu

$$\chi_m = \frac{\mu_0}{\alpha(T_c - T) - 3bM^2} \Big|_{H \rightarrow 0} = \frac{\mu_0}{\alpha(T_c - T)}, \quad (\text{C.62})$$

který pro slabá magnetická pole přechází ve Curieův-Weissův zákon, vztah C.42.

Uvedený postup analýzy feromagnetických materiálů ukazuje na velké možnosti extrémálních principů fenomenologické termodynamiky. Všechny tyto principy jsou důsledkem II. zákona termodynamiky a z něj plynoucích podmínek stability stavu tak, jak byly formulovány v kapitole 6.

C.4 Energie magnetické anizotropie

Ve feromagnetických materiálech se setkáváme s anizotropií (magnetická susceptibilita je obecně tenzor 2. řádu, vztah C.2) a existují v nich jisté preferované směry magnetizace. Pokud je takový směr pouze jeden, mluvíme o uniaxiálním krystalu a příkladem může být hexagonální kobalt. Samotná existence magnetické anizotropie je způsobena relativistickými interakcemi atomů feromagnetika a pro její přesný popis je nutné využít perturbačních teorií. Detailní odvození je možné nalézt v publikaci [363]. Energii magnetické anizotropie budeme popisovat jako příspěvek k termodynamickému potenciálu. Z perturbační teorie plyne, že energie magnetické anizotropie musí být sudá funkce směrových kosinů složek vektoru magnetizace vyjádřených složkami tenzoru β_{ik} . Složky tohoto bezrozměrného tenzoru 2. řádu jsou obecně závislé na teplotě. Platí tedy

$$U_{anizo} = \frac{1}{2} \beta_{ik} M_i M_k. \quad (\text{C.63})$$

V případě hexagonálního kobaltu můžeme psát

$$U_{anizo} = \frac{1}{2} \beta (M_x^2 M_y^2) = \frac{1}{2} \beta M^2 \sin^2 \theta, \quad (\text{C.64})$$

kde θ je úhel mezi magnetizací \mathbf{M} a osou z . Kladná hodnota β způsobí, že energie magnetické anizotropie je nejnižší, pokud vektor \mathbf{M} míří ve směru osy z . Pak osu z označujeme jako *osu snadné magnetizace*. Magnetizace materiálu působením vnějšího magnetického pole je výhodnější podél osy snadné magnetizace. U kubických krystalů je osou snadné magnetizace hrana krychle krystalové mřížky. Naopak, podél tělesové uhlopříčky kubických krystalů je magnetizace problematická a takovou osu pak označujeme jako *osu obtížné magnetizace*.

Literatura

- [1] Barbir, J.: *PEM Fuel Cells: Theory and Practise*. Waltham: Academic Press, 2005 ISBN 9780123877109
- [2] Kulikovskiy, A.A.: *Analytical Modelling of Fuel Cells*. Amsterdam: Elsevier, 2010 ISBN 978-0-444-53560-3
- [3] Larminie, J., Dicks, A.: *Fuel Cell System Explained*. Chichester: Wiley, 2003 ISBN 9780470848579
- [4] Bardella, F., Montes Rodrigues, A., Leal Neto, R. M.: *CrystalWalk: crystal structures, step by step*. Journal of Applied Crystallography, **50** (3), 2017, 949-950
- [5] Sarangapani, P. Akkala, A.G., Steiger, S., Park, H.-H., Borga, Y., Kubis, T.C., Povolotskyi, M., Klimeck, G.: *Brillouin Zone Viewer*. <https://nanohub.org/resources/brillouin> (DOI: 10.4231/D3DB7VQ35), 2014
- [6] <https://broukej.cz/tabulka/cs/>
- [7] Carroll, S.: *Spacetime and Geometry – An Introduction to General Relativity*. Londýn: Pearson Education Limited, 2014 ISBN 978-1-292-02663-3
- [8] Date, G.: *General Relativity – Basics and Beyond*. Boca Raton: CRC Press, 2015 ISBN 978-1-4665-5272-2
- [9] Griffiths, D.J.: *Introduction to Quantum Mechanics*. 2. vyd., Londýn: Pearson Education Limited, 2005 ISBN 0-13-191175-9
- [10] Commins, E.D.: *Quantum Mechanics – An Experimentalist’s Approach*. 2. vyd., Londýn: Pearson Education Limited, 2005 ISBN 0-13-191175-9
- [11] de Groot, S.R., Mazur, P.: *Non-Equilibrium Thermodynamics*. Dover Publications, 2011 ISBN 978-0486647418
- [12] Maršík F.: *Termodynamika kontinua*. Praha: Academia, 1999 ISBN 978-80-200-0758-2
- [13] *University of Cambridge* [online]. Cambridge: DoITPoMS (Dissemination of IT for the promotion of Materials Science) ©2020 [cit. 11.2.2020]. Dostupné z: https://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/bones/derivation_mixture_rules.php
- [14] Itskov, M.: *Tensor Algebra and Tensor Analysis for Engineers – With Applications to Continuum Mechanics*. 4. vyd, Heidelberg: Springer, 2015 ISBN 978-3-319-16342-0

- [15] Müller, I., Müller, W.H.: *Fundamentals of Thermodynamics and Applications*. Berlín: Springer, 2009 ISBN 978-3-540-74648-5
- [16] Tomáš, M., Novotný, P.: *The Thermodielectric Effect in Paraffin Wax*. Brazilian Journal of Physics. **45** (1), 2015, 28-35
- [17] Atkins, P.: *Physical Chemistry*. Oxford: Oxford University Press, 2006
- [18] Reddy, J.N.: *An Introduction to Continuum Mechanics*. 2. vyd, Cambridge: Cambridge University Press, 2013 ISBN 978-1-107-02543-1
- [19] Grad, H.: *Principles of the Kinetic Theory of Gases*. Encyklopedia of Physics, svazek XII., Berlín: Springer, 1958
- [20] Glansdorff P., Prigogine I.: *Thermodynamic Theory of Structure, Stability and Fluctuations*. New York: Wiley-Interscience, 1971 ISBN 978-0471302803
- [21] Khraishi, T.A., Shen, Y.-L.: *Continuum Mechanics – Basic Principles of Vectors, Tensors, and Deformation*. San Diego: Cognella Academic Publishing, 2015 ISBN 978-1-60650-713-1
- [22] Bechtel, S.E., Lowe, R.L.: *Fundamentals of Continuum Mechanics – With Applications to Mechanical, Thermomechanical, and Smart Materials*. Amsterdam: Elsevier, 2015 ISBN 978-0-12-394600-3
- [23] Brechet, S.D., Reuse, F.A., Ansermet, J.-P.: *Thermodynamics of continuous media with electromagnetic fields*. The European Physical Journal B, **85**, 2012, 412
- [24] Valasek, J.: *Piezo-Electric Activity of Rochelle Salt under Various Conditions*. Physical Reviews, **19** (5), 1922, 478-491
- [25] Fousek, J.: *A tribute to professor Joseph Valasek*. Ferroelectrics, **173**, 1995, 3-5
- [26] Šesták, J.: *Měření termofyzikálních vlastností pevných látek*. Praha: Academia, 1982
- [27] Kompanějec, A.S.: *Teoretická fyzika*. Praha: SNTL, 1960
- [28] Landau L.D., Lifšic J.M.: *Mechanics*, 3. vydání, Oxford: Butterworth-Heinenann, 1976 ISBN 0-7506-2896-0
- [29] Landau L.D., Lifšic J.M.: *Quantum mechanics, Non-relativistic theory*. Oxford: Pergamon Press, 1977
- [30] Balescu R.: *Equilibrium and Nonequilibrium Statistical Mechanics*, New York: New York, 1975
- [31] Dirac, P.A.M.: *The Principles of Quantum Mechanics*. 4. vyd., Oxford: Clarendon Press, 1967
- [32] Kaplan, I.G.: *Pauli exclusion principle – origin, verifications, and applications*. Chichester: Wiley, 2017, ISBN 9781118795293

- [33] Allen, Leland C.: *Electronegativity is the average one-electron energy of the valence-shell electrons in ground-state free atoms*. Journal of the American Chemical Society, **111** (25), 1989, 9003–9014
- [34] Bernardini, C., Bonolis, L.: *Enrico Fermi: His Work and Legacy*. Springer, 2001, ISBN 978-3-662-01160-7
- [35] Bruzzaniti, G.: *Enrico Fermi – The Obedient Genius*. Springer, 2016, ISBN 978-1-4939-3533-8
- [36] Fermi, L.: *Atomy v rodině*. Praha: Práce, 1975, ISBN 24-005-75
- [37] Wali, K.C.: *Satyendra Nath Bose – His Life and Times*. World Scientific, 2009, ISBN 978-981-279-070-5
- [38] Tanimura, S, Matsuoka, T.: *Proton Transfer in Nafion Membrane by Quantum Chemistry Calculation*. Journal of Polymer Science, part B Polymer Physics, **42** (10), 2004, 1905-1914
- [39] Okamoto, Y.: *An ab initio study of the side chain of Nafion*. Chemical Physics Letters, **389** (1), 2004, 64-67
- [40] Lage, L.G., Delgado, P.G., Kawano, Y.: *Thermal Stability and Decomposition of Nafion Membranes with Different Cations – Using High-Resolution Thermogravimetry*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, **75** (2), 2004, 521-530
- [41] Samms, S.R., Wasmus, S., Savinell, R.F.: *Thermal Stability of Nafion in Simulated Fuel Cell Environments*. Journal of the Electrochemical Society, **143** (5), 1996, 1498-1504
- [42] Formánek, J.: *Úvod do kvantové teorie*. Praha: Academia 1983
- [43] Zahradník, R., Polák, R.: *Základy kvantové chemie*. Praha: SNTL 1976
- [44] Čársky, P., Urban, M.: *Ab initio výpočty v chemii*. Praha: SNTL 1985
- [45] Susskind, L., Friedman, A.: *Quantum Mechanics – The Theoretical Minimum*. New York: Basic Books, 2014 ISBN 978-0-465-08061-8
- [46] Weinberg, S.: *Lectures on Quantum Mechanics*. Cambridge: Cambridge University Press, 2013 ISBN 978-1-107-02872-2
- [47] Sherrill, C.D.: *The Born – Oppenheimer Approximation*. School of Chemistry and Biochemistry of the Georgia Institute of Technology, 2000
- [48] Born, M.: *Physics in my generation – A selection of papers*. London: Pergamon Press 1956
- [49] Pais, A.: *Robert J. Oppenheimer – A life*. Oxford: Oxford University Press 2006
- [50] Bird, K., Sherwin, M.J.: *American Prometheus – The Triumph and Tragedy of J. Robert Oppenheimer* New York: Vintage Books 2006
- [51] Born, M., Oppenheimer, R.: *Zur Quantentheorie der Molekeln*. Annalen der Physik, **84** (20), 1927, 457-484

- [52] Sherrill, C.D.: *An Introduction to Hartree – Fock Molecular Orbital Theory*. School of Chemistry and Biochemistry of the Georgia Institute of Technology, 2005
- [53] Szabo, A., Ostlund, N.S.: *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. New York: Dover Publications, 1996 ISBN 978-0486691862
- [54] Koch, W., Holthausen, M.C.: *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*. Weinheim: Wiley, 2001 ISBN 3-527-30422-3
- [55] Pyykko, P., Deslaux, J.P.: *Relativity and the Periodic System of Elements*. Accounts of Chemical Research, **12** (8), 1979, 276-281
- [56] Reiher, M., Wolf, A.: *Relativistic quantum chemistry – The fundamental theory of molecular science*. Wiley, 1996 ISBN 9783527627486
- [57] Thaller, B.: *The Dirac equation*. Berlín: Springer, 1992 ISBN 978-3-662-02753-0
- [58] Wenjian, L.: *Handbook of relativistic quantum chemistry*. Berlín: Springer, 2017 ISBN 978-3-642-40767-3
- [59] McKelvey, J.P.: *Solid state and semiconductor physics*. Malabar: Robert E. Krieger Publishing, 1984 ISBN 0-89874-396-6
- [60] Obdržálek J.: *Úvod do termodynamiky, molekulové a statistické fyziky*. Praha: MatfyzPress, 2014 ISBN 978-80-7378-287-0
- [61] Snow, C.P.: *The Two Cultures*. London: Cambridge University Press, 1959
- [62] Šesták, J.: *Thermal Analysis and Society*. Hradec Králové: Nucleus HK, 2004 ISBN 80-86225-54-2
- [63] Landau, L.D., Lifshitz, E.M.: *Statistical Physics*. Oxford: Pergamon Press, 1980
- [64] Evans, D.J., Morriss, G.: *Statistical Mechanics of Nonequilibrium Liquids*. Cambridge: Cambridge University Press 2008
- [65] Maršík, F.: *Biotermodynamika*. Praha: Academia, 1998 ISBN 80-200-0664-8
- [66] Maršík, F.: *Šíření vln a nelineární jevy v disipativních systémech*. Vysoká škola báňská, Technická univerzita Ostrava, 2014, ISBN 978-80-248-3668-3
- [67] Kvasnica, J.: *Termodynamika*. Praha: SNTL, 1965
- [68] Einstein, A.: *Zum gegenwärtigen Stand des Strahlungsproblems*, Physikalische Zeitschrift. 10, 1909, 185-193
- [69] Maršík, F., Novotný, P., Tomáš, M.: What Is Entropy – A Generalized Outlook and Application to Living Systems. In: Šesták, J., Hubík, P., Mareš, J. (eds) *Thermal Physics and Thermal Analysis: From Macro to Micro, Highlighting Thermodynamics, Kinetics and Nanomaterials (Hot Topics in Thermal Analysis and Calorimetry)* Cham: Springer, 2017 ISBN 978-3-319-45897-7

- [70] De Vos, A.: *Endoreversible Thermodynamics of Solar Energy Conversion*. Oxford: Oxford University Press, 1992 ISBN 9780198513926
- [71] Bejan, A.: *Entropy generation minimization: The new thermodynamics of finite-size devices and finite-time processes*. Journal of Applied Physics, **79** (3), 1996, 1191-1218
- [72] Barranco – Jimenez, M.A. et al: *Local Stability Analysis of a Thermo-Economic Model of a Chambadal-Novikov-Curzon-Ahlborn Heat Engine*. Entropy, **2011** (13), 2011, 1584-1594
- [73] Pavelka, M., Klika, V., Grmela M.: *Multiscale Thermodynamics, Introduction to GENERIC*. Berlín: Walter de Gruyter, 2018 ISBN 978-3-11-035095-1
- [74] Kittel, C.: *Úvod do fyziky pevných látek*. Praha: Academia, 1985
- [75] Kittel, C.: *Introduction to Solid State Physics*. 8. vyd., Chichester: Wiley, 2005 ISBN 0-471-41526-X
- [76] Bube, R.H.: *Electrons in Solids – An Introductory Survey*. Londýn: Academic Press, 1988 ISBN 0-12-138552-3
- [77] Galperin, Y.M.: *Introduction to Modern Solid State Physics*. CreateSpace Independent Publishing Platform, 2014 ISBN 978-1502322029
- [78] Crawford, F.S.: *Waves - Berkeley physics course*. 3. vyd., McGraw – Hill, 1968 ISBN 978-0070048607
- [79] Einstein, A.: *Die Plancksche Theorie der Strahlung und die Theorie der spezifischen Wärme*. Annalen der Physik, **22**, 1907, 180-190
- [80] Debye, P.: *Zur Theorie der spezifischen Wärmen*. Annalen der Physik, **39**, 1912, 789–839
- [81] Born, M., von Kármán, T.: *Über Schwingungen in Raumgittern*. Physicalische Zeitschrift, **13**, 1912, 297-309
- [82] Born, M., von Kármán, T.: *Über die Verteilung der Eigenschwingungen von Punktgittern*. Physicalische Zeitschrift, **14**, 1913, 65-71
- [83] Brdička, M., Samek, L., Sopko, B.: *Mechanika kontinua*. Praha: Academia, 2005 ISBN 80-200-1344-X
- [84] Abramowitz, M., Stegun, I.A.: *Handbook of Mathematical Functions With Formulas, Graphs and Mathematical Tables*. United States Department of Commerce, National Bureau of Standards, Applied Mathematics Series **55**, 1972
- [85] Pässler, R.: *Unprecedented Integral-Free Debye Temperature Formulas: Sample Applications to Heat Capacities of ZnSe and ZnTe*. Advances in Condensed Matter Physics, **2017** č. článku 9321439, 2017, 1–37
- [86] Dubinov, A.E., Dubinova, A.A.: *Exact Integral-Free Expressions for the Integral Debye Functions*. Technical Physics Letters, **34**, 2008, 999–1001

- [87] Wiedemann, G. Franz, R.: *Ueber die Wärme Leitungsfähigkeit der Metalle*. Annalen der Physik, **165**, 1853, 497-531
- [88] Chester, G.V., Thellung, A.: *The Law of Wiedemann and Franz*. Proceedings of the Physical Society, **77** (5), 1961, 1005-1013
- [89] Drude, P.: *Zur Elektronentheorie der Metalle*. Annalen der Physik, **306**, 1900, 566-613
- [90] Angrist, S.W., Hepler, L.G.: *Order and Chaos – Laws of Energy and Entropy*. New York: Basics Books, 1967, strana 215
- [91] Sommerfeld, A.: *Zur Elektronentheorie der Metalle auf Grund der Fermischen Statistik*. Zeitschrift für Physik, **47** (1-2), 1928, 1-32
- [92] Simon, S.H.: *The Oxford Solid State Basics*. Oxford: Oxford University Press, 2013 ISBN 978-0-19-968076-4
- [93] Blum, L., Marzari, N., Car, R.: *Mechanism of the Hydrogen/Platinum(111) Fuel Cell*. The Journal of Physical Chemistry B, **108** (51), 2004, 19670-19680
- [94] Sun, H. et al: *Oxygen reduction on a Pt(111) catalyst in HT-PEM fuel cells by density functional theory*. AIP Advances, **7** (8), 2017, 085020
- [95] Borchardt-Ott, W.: *Crystallography – An Introduction*. Springer, 3. vyd., 2011 ISBN 978-3-642-16452-1
- [96] Glaser, R.: *Symmetry, Spectroscopy and Crystallography*. Wiley, 2015 ISBN 978-3-527-68420-5
- [97] Di Bartolo, B., Powell, R.C.: *Crystal Symmetry, Lattice Vibrations, and Optical Spectroscopy of Solids – A Group Theoretical Approach*. World Scientific, 2014 ISBN 978-9814579209
- [98] Müller, U.: *Symmetry Relationships between Crystal Structures – Applications of Crystallographic Group Theory in Crystal Chemistry*. Oxford University Press, 2013 ISBN 978-0-19-966995-0
- [99] Omar, M.A.: *Elementary solid state physics – principles and applications*. Addison-Wesley, 1993 ISBN 0-201-60733-6
- [100] Komarov, P.V., Khalatur, P.G., Khokhlov, A.R.: *Large-scale atomistic and quantum-mechanical simulations of a Nafion membrane: Morphology, proton solvation and charge transport*. Beilstein Journal of Nanotechnology, **4**, 2013, 567-587
- [101] Muck, A.: *Symetrie krystalů a vibrační spektra*. Praha: SNTL, 1987
- [102] Powell, R.C.: *Symmetry, Group Theory, and the Physical Properties of Crystals*. Springer, 2010 ISBN 978-1-4419-7598-0
- [103] Malgrange, C., Ricolleau, C., Schlenker, M.: *Symmetry and Physical Properties of Crystals*. Springer, 2014 ISBN 978-94-017-8993-6

- [104] Patterson, J., Bailey, B.: *Solid – state Physics: Introduction to the Theory*. 2. vydání, Berlín: Springer 2010 ISBN 978-3-642-02588-4
- [105] Schoenflies, A.: *Krystallsysteme und Krystallstruktur*. Leipzig 1891
- [106] Burzlaff, H., Zimmermann, H.: Point-group symbols. In (Ed. Hahn, T.) *International Tables for Crystallography Volume A: Space-group symmetry*. Springer 2006 ISBN 978-1-4020-5406-8
- [107] Kelly, A., Knowles, K.M.: *Crystallography and Crystal Defects*. 2. vyd., Chichester: Wiley, 2012 ISBN 978-0-470-75015-5
- [108] Teodosiu, C.: *Elastic Models of Crystal Defects*. Berlín: Springer, 1982 ISBN 978-3-662-11634-0
- [109] Phillips, R.B.: *Crystals, Defects and Microstructures – Modeling Across Scales*. Cambridge: Cambridge University Press, 2004 ISBN 0-511-04108-X
- [110] Als-Nielsen, J., McMorrow, D.: *Elements of Modern X-ray Physics*. 2. vyd., New Jersey: Wiley, 2011 ISBN 978-0-470-97394-3
- [111] Waseda, Y., Matsubara, E., Shinoda, K.: *X-Ray Diffraction Crystallography – Introduction, Examples and Solved Problems*. Berlín: Springer, 2011 ISBN 978-3-642-16635-8
- [112] Komarov, P.V., Khalatur, P.G., Khokhlov, A.R.: *Advanced Quantum Mechanics – Materials and Photons*. New York: Springer, 2016, ISBN 978-3-319-25675-7
- [113] Bragg, L.W.: *The Diffraction of Short Electromagnetic Waves by a Crystal*. Cambridge: University Press, **17**, 1913, 43-57
- [114] Ewald, P.P.: *Zur Theorie der Röntgen-strahlen in Kristallen*. Physikalische Zeitschrift, **14** (11), 1913, 465-472
- [115] Ewald, P.P.: *Introduction to the dynamical theory of X-ray diffraction*. Acta Crystallographica Section A, **A25**, 1969, 103-108
- [116] Stuart, B.H.: *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. Chichester: Wiley, 2004, ISBN 0-470-85427-8
- [117] Schrader, B.: *Infrared and Raman Spectroscopy – Methods and Applications*. Weinheim: VCH, 1995, ISBN 3-527-26446-9
- [118] Koenig, J.L.: *Infrared and Raman Spectroscopy of Polymers*. Report 134, Shawbury: Rapra Review Reports **12** (2), 2001, ISBN 1-85957-284-7
- [119] Smith, B.C.: *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy*. 2. vyd., Boca Raton: CRC Press, 2011, ISBN 978-1-4200-6930-3
- [120] Ochiai, S.: Attenuated Total Reflection Measurements. In (Ed. Tasumi, M., Sakamoto, A.) *Introduction to Experimental Infrared Spectroscopy*. Chichester: Wiley, 2015, ISBN 9780470665671

- [121] Larkin, P.: *Infrared and Raman Spectroscopy – Principles and Spectra Interpretation*. Amsterdam: Elsevier, 2011, ISBN 978-0-12-386984-5
- [122] Vandenabeele, P.: *Practical Raman Spectroscopy – An Introduction*. Chichester: Wiley, 2013, ISBN 978-0-470-68318-7
- [123] Ferraro, J.R., Nakamoto, K., Brown, C.W.: *Introductory Raman Spectroscopy*. 2. vyd., Amsterdam: Elsevier, 2003, ISBN 978-0-12-254105-6
- [124] Hertz, H.: *Ueber einen Einfluss des ultravioletten Lichtes auf die elektrische Entladung*. Annalen der Physik, **267** (8), 1887, 983-1000
- [125] Einstein, A.: *Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt*. Annalen der Physik, **322** (6), 1905, 132-148
- [126] Kragh, H.: *The names of physics: plasma, fission, photon*. The European Physical Journal H, **39**, 2014, 263-281
- [127] Fermi, E.: *Nuclear Physics: A Course Given by Enrico Fermi at the University of Chicago*. University of Chicago Press, 1950 ISBN 978-0226243658
- [128] Suga, S., Sekiyama, A.: *Photoelectron Spectroscopy – Bulk and Surface Electronic Structures*. Heidelberg: Springer, 2014 ISBN 978-3-642-37530-9
- [129] Hüfner, S.: *Photoelectron Spectroscopy – Principles and Applications*. 3. vyd., Berlín: Springer, 2003 ISBN 978-3-642-07520-9
- [130] Ellis, A.M., Feher, M., Wright, T.G.: *Electronic and Photoelectron Spectroscopy – Fundamentals and Case Studies*. Cambridge: Cambridge University Press, 2005 ISBN 978-0-511-07977-1
- [131] De Broglie, L.: *An Introduction to the Study of Wave Mechanics*. (překlad z francouzštiny, Flint, H.T.) Methuen, 1930
- [132] Mehta, R.: Interactions, Imaging, and Spectra in SEM. In (Ed. Kazmiruk, V.) *Scanning Electron Microscopy*. Rijeka: Intech, 2012, ISBN 978-953-51-0092-8
- [133] Fultz, B., Howe, J.: *Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials*. 4. vyd., Heidelberg: Springer, 2013, ISBN 978-3-642-29761-8
- [134] Egerton, R.F.: *Physical Principles of Electron Microscopy – An Introduction to TEM, SEM, and AEM*. 2. vyd., Heidelberg: Springer, 2016, ISBN 978-3-319-39877-8
- [135] Williams, D.B., Carter, C.B.: *Transmission Electron Microscopy – A Textbook for Material Science*. Heidelberg: Springer, 2009, ISBN 978-0-387-76501-3
- [136] Dehm, G., Howe, J.M., Zweck, J.: *In-situ Electron Microscopy – Application in Physics, Chemistry and Materials Science*. Weinheim: Wiley, 2012, ISBN 978-3-527-65219-8
- [137] Bowker, M., Davies, P.R.: *Scanning Tunneling Microscopy in Surface Science, Nanoscience and Catalysis*. Weinheim: Wiley, 2010, ISBN 978-3-527-31982-4

- [138] Chen, C.J.: *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy*. Oxford: Oxford University Press, 2008, ISBN 978-0-19-921150-0
- [139] Gamow, G.: *Zur Quantentheorie des Atomkernes.*, Zeitschrift für Physik, **51** (3-4), 1928, 204-212
- [140] Nimtz, G., Clegg, B.: Tunneling. In (Ed. Greenberger D., Hentschel K., Weinert F.) *Compendium of Quantum Physics*, 2009, ISBN 978-3-540-70626-7
- [141] Zhou, J., Zhou, X.: *Scanning tunneling microscopy of hundred-nanometer thick Nafion polymer covered Pt and highly ordered pyrolytic graphite*. Journal of Applied Physics, **113**, 2013, 234901
- [142] Holstein, B.R.: *The van der Waals interaction*. American Journal of Physics, **69** (4), 2001, 441-449
- [143] Soubusta, J.: *Fyzika pevných látek SLO/FPL*. (elektronický učební text) Univerzita Palackého v Olomouci, 2012 e-ISBN 978-80-244-3096-6
- [144] Pauling, L.: *The Nature of the Chemical Bond. Application of Results Obtained from the Quantum Mechanics and from a Theory of Paramagnetic Susceptibility to the Structure of Molecules*. Journal of American Chemical Society, **53** (4), 1931, 1367–1400
- [145] Pauling, L.: *The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals: An Introduction to Modern Structural Chemistry*. 3. vydání, Cornell University Press, 1960 ISBN 978-0801403330
- [146] Lewis, L.N.: *The Atom and the Molecule*. Journal of American Chemical Society, **38** (4), 1916, 762–785
- [147] Gillespie, R.J., Robinson E.A.: *Gilbert N. Lewis and the chemical bond: the electron pair and the octet rule from 1916 to the present day*. Journal of computational chemistry, **28** (1), 2007, 87-97
- [148] Langmuir, I.: *The Arrangement of Electrons in Atoms and Molecules*. Journal of American Chemical Society, **41** (6), 1919, 868–934
- [149] Borwein, D., Borwein, J.M., Tazlor, K.F.: *Convergence of lattice sums and Madelung's constant*. Journal of Mathematical Physics, **26** (11), 1985, 2999–3009
- [150] Latimer, W. M., Rodebush, W.H.: *Polarity and Ionization from the Standpoint of the Lewis Theory of Valence*. Journal of American Chemical Society, **42**, 1920, 1419-1433
- [151] Quane, D.: *The reception of hydrogen bonding by the chemical community 1920 – 1937*. Bulletin for the History of Chemistry, **7**, 1990, 3-13
- [152] Pauling, L.: *The Shared – Electron Chemical Bond*. Proceedings of the National Academy of Science, **14**, 1928, 359-362
- [153] Andújar, J.M., Segura, F.: *Fuel cells: History and updating. A walk along two centuries*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, **13**, 2009, 2309–2322

- [154] Grubb, W.T.: *High-performance Propane Fuel Cells*. Nature, **201**, 1964, 699-700
- [155] Bacon, F.T., Fry, T.M.: *Review Lecture: The Development and Practical Application of Fuel Cells*. Proceedings of the Royal Society A, **334**, 1973, 427-452
- [156] Sone, Y., Ueno, M., Kuwajima, S.: *Fuel cell development for space applications: fuel cell system in a closed environment*. Journal of Power Sources, **137**, 2004, 269-276
- [157] Joghee, P. et al: *A review on direct methanol fuel cells – In the perspective of energy and sustainability*. MRS Energy & Sustainability, **2**, 2015, E3
- [158] Chen, L., Yuh, C.-Y.: *Hardware Materials in Molten Carbonate Fuel Cell: A Review*. Acta Metallurgica Sinica (English Letters), **30** (4), 2017, 289-295
- [159] Sammes, N., Bove, R., Stahl, K.: *Phosphoric acid fuel cells: Fundamentals and applications*. Current Opinion in Solid State and Materials Science, **8** (5), 2004, 372-378
- [160] McLean, G.F. et al: *An assessment of alkaline fuel cell technology*. International Journal of Hydrogen Energy, **27** (5), 2002, 507-526
- [161] Merle, G., Wessling, M., Nijmeijer, K.: *Anion exchange membranes for alkaline fuel cells: A review*. Journal of Membrane Science, **377** (1-2), 2011, 1-35
- [162] Mahato, N. et al: *Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology: A review*. Progress in Materials Science, **72**, 2015, 141-337
- [163] Kjelstrup, S., Bedeaux, D.: *Non-Equilibrium Thermodynamics of Heterogeneous Systems*. Singapur: World Scientific Publishing, 2008
- [164] Prigogine, I.: *Thermodynamics of Irreversible Processes*. Interscience Publishers, 1967
- [165] Němec, T., Maršík, F., Mičan, O.: *The Characteristic Thickness of Polymer Electrolyte Membrane and the Efficiency of Fuel Cell*. Heat Transfer Engineering, **30** (7), 2009, 574-581
- [166] Vielstich, W.: *Ideal and Effective Efficiencies of Cell Reactions and Comparison to Carnot Cycles*. Handbook of Fuel Cells: Fundamental Technology and Applications, 3. vyd., Chichester: Wiley, 2003
- [167] Manso, A.P. et al: *Influence of geometric parameters of the flow fields on the performance of a PEM fuel cell. A review*. International Journal of Hydrogen Energy, **37**, 2012, 15256-15287
- [168] Arbabi, F., Roshandel, R., Karimi Moghaddam, G.: *Numerical Modeling of an Innovative Bipolar Plate Design Based on the Leaf Venation Patterns for PEM Fuel Cells*. International Journal of Engineering – Transactions C (Aspects), **25** (3), 2012, 177-186
- [169] Wind, J. et al: *Metal Bipolar Plates and Coatings*. Handbook of Fuel Cells: Fundamental Technology and Applications, 3. vyd., Chichester: Wiley, 2003
- [170] Wilkinson, P.D. et al: *Proton Exchange Membrane Fuel Cells: Materials Properties and Performance*. Boca Raton: CRC Press, 2009 ISBN 9781439806647

- [171] Li, H. et al: *Proton Exchange Membrane Fuel Cells - Contamination and Mitigation Strategies*. Boca Raton: CRC Press, 2010 ISBN 9781439806784
- [172] Mepsted, G.O., Moore, J.M.: *Performance and Durability of Bipolar Plate Materials*. Handbook of Fuel Cells: Fundamental Technology and Applications, 3. vyd., Chichester: Wiley, 2003
- [173] Landsman, D.A., Luczak, F.J.: *Catalyst studies and coatings technologies*. Handbook of Fuel Cells: Fundamental Technology and Applications, 3. vyd., Chichester: Wiley, 2003
- [174] *HyPM Fuel Cell Power Modules* [online]. Hydrogenics. (03-2010). [vid. 26.9.2018]. Dostupné z: <http://www.h2fc-fair.com/hm10/images/pdf/hydrogenics02.pdf>
- [175] Lemus, R.G., Duart, J.M.: *Updated hydrogen production costs and parities for conventional and renewable technologies*. International Journal of Hydrogen Energy, **35**, 2007, 3929-3936
- [176] *Hydrogen Production Tech Team Roadmap* [online]. U.S. Department of Energy. (Listopad 2017). [vid. 26.9.2018]. Dostupné z: https://www.energy.gov/sites/prod/files/2017/11/f46/HPTT%20Roadmap%20FY17%20Final_Nov%202017.pdf
- [177] Rubin, M.H.: *Optimal configuration of a class of irreversible heat engines I*. Physical Review A, **19** (3), 1979, 1272-1276
- [178] Rubin, M.H.: *Optimal configuration of a class of irreversible heat engines II*. Physical Review A, **19** (3), 1979, 1277-1289
- [179] Muschik, W., Hoffmann, K.H.: *Endoreversible Thermodynamics: A Tool for Simulating and Comparing Processes of Discrete Systems*. Journal of Non-equilibrium Thermodynamics, **31** (3), 2006, 293-317
- [180] De Vos, A.: *Endoreversible thermodynamics and chemical reactions*. Journal of Physical Chemistry, **95** (11), 1991, 4534-4540
- [181] Lavenda, B.H.: *The thermodynamics of endoreversible engines*. American Journal of Physics, **75** (2), 2007, 169-175
- [182] Carnot, S.: *Reflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres a developper cette puissance*. Bachelier, Paříž, 1824. In Fox, R. (ed.) Librairie Philosophique J. Vrin, Paříž, 1978
- [183] Hoffmann, K.H.: *Recent Developments in Finite Time Thermodynamics*. Technische Mechanik, **22** (1), 2002, 14-25
- [184] Wagner, K., Hoffmann, K.H.: *Chemical reactions in endoreversible thermodynamics*. European Journal of Physics, **37** (1), 2016, 015101
- [185] Wagner, K., Hoffmann, K.H.: *Endoreversible modeling of a PEM fuel cell*. Journal of Non-Equilibrium Thermodynamics, **40** (4), 2015, 283-294

- [186] Maršík, F. et al: *On the efficiency of electrochemical devices by perspectives of endoreversible thermodynamics*. Journal of Non-equilibrium Thermodynamics, **44** (4), 2019, 425-437
- [187] Moran, M.J.: *On second-law analysis and the failed promise of finite-time thermodynamics*. Energy, **23** (6), 1998, 517-519
- [188] Pavelka, M. et al: *Generalization of Exergy Analysis*. Applied Energy, **137**, 2015, 158-172
- [189] Schmidt, A.: *Technical Thermodynamics for Engineers – Basics and Applications*. Berlin: Springer, 2019, ISBN 978-3-030-20397-9
- [190] Havránek, A.: *Polymery a fyzika*. PMFA, **42** (6), 1997, 270-280
- [191] Jäckle, J.: *Models of the glass transition*. Reports on Progress in Physics, **49** (2), 1986, 171-231
- [192] Ambrosi, A., Cardozo, N.S.M., Tessaro, I.C.: *Membrane Separation Processes for the Beer Industry: a Review and State of the Art*. Food and Bioprocess Technology, **7** (4), 2014, 921–936
- [193] Carraher, C.E.: *Carraher's Polymer Chemistry*. CRC Press, 2013 ISBN 978-1466552036
- [194] Titow, M.V.: *PVC Technology*. Springer, 1984
- [195] Prokeš, J., Stejskal, J., Omastová, M.: *Polyanilin a polypyrrol – dva představitelé vodivých polymerů*. Chemické listy, **95**, 2001, 484-492
- [196] Macdonald, J.R.: *Theory of ac Space-Charge Polarization Effects in Photoconductors, Semiconductors and Electrolytes*. Physical Review, **92** (1), 1953, 4–17
- [197] Alexe-Ionescu, A.L., Barbero, G., Lelidis, I.: *Models for ionic contribution to the complex dielectric constant of nematic liquid crystals*. Physical Review E, **80**, 2009, 061203
- [198] Barbero, G., Scalerandi, M.: *Similarities and differences among the models proposed for real electrodes in the Poisson–Nernst–Planck theory*. The Journal of Chemical Physics, **136**, 2012, 084705
- [199] Coelho, R.: *On the static permittivity of dipole and conductive media – an educational approach*. Journal of Non – Crystalline Solids, **131-133** Part 2, 1991, 1136-1139
- [200] Coelho, R.: *Sur la relaxation d'une charge d'espace*. Revue de Physique Appliquee, **18**, 1983, 137-146
- [201] Joshi, J.H. et al: *Dielectric relaxation, complex impedance and modulus spectroscopic studies of mix phase rod like cobalt sulfide nanoparticles*. Materials Research Bulletin, **93**, 2017, 63-73
- [202] Wang, Y. et al: *Examination of methods to determine free-ion diffusivity and number density from analysis of electrode polarization*. Physical Review E, **87**, 2013, 042308
- [203] Sanders, D.F. et al: *Energy-efficient polymeric gas separation membranes for a sustainable future: A review*. Polymer, **54** (18), 2013, 4729-4761

- [204] Jeong, Y. et al: *Comparison of filtration and treatment performance between polymeric and ceramic membranes in anaerobic membrane bioreactor treatment of domestic wastewater*. Separation and Purification Technology, **199**, 2018, 182-188
- [205] Le, N.L., Nunes, S.P.: *Materials and membrane technologies for water and energy sustainability*. Sustainable Materials and Technologies, **7**, 2016, 1-28
- [206] Albarbar, A., Alrweq, M.: Proton Exchange Membrane Fuel Cells: Review. In (Ed. Albarbar, A., Alrweq, M.) *Proton Exchange Membrane Fuel Cells – Design, Modelling and Performance Assessment Techniques* Cham: Springer, 2018 ISBN 978-3-319-70727-3
- [207] Zhang, J. et al: *High temperature PEM fuel cells*. Journal of Power Sources, **160** (2), 2006, 872-891
- [208] Chandan, A. et al: *High temperature (HT) polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFC) - A review*. Journal of Power Sources, **231**, 2013, 264-278
- [209] Collier, A., et al: *Degradation of polymer electrolyte membranes*. International Journal of Hydrogen Energy, **31** (13), 2006, 1838-1854
- [210] Grigoriev, S.A., Porembsky, V.I., Fateev, V.N.: *Pure hydrogen production by PEM electrolysis for hydrogen energy*. International Journal of Hydrogen Energy, **31** (2), 2006, 171-175
- [211] Barbir, F.: *PEM electrolysis for production of hydrogen from renewable energy sources*. Solar Energy, **78** (5), 2005, 661-669
- [212] Tomáš, M., Remiš, T.: *Role polymerních membrán v obnovitelných zdrojích energie*. Pokroky matematiky, fyziky a astronomie, **62** (2), 2017, 121-128
- [213] Barbera, O., et al: *Energy and provision management study: A research activity on fuel cell design and breadboarding for lunar surface application supported by European Space Agency*. International Journal of Hydrogen Energy, **39** (26), 2014, 14079-14096
- [214] Yifei, W., et al: *A review on unitized regenerative fuel cell technologies, part-A: Unitized regenerative proton exchange membrane fuel cells*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, **65**, 2016, 961-977
- [215] Ipsakis, D. et al: *Power management strategies for a stand-alone power system using renewable energy sources and hydrogen storage*. International Journal of Hydrogen Energy, **34** (16), 2009, 7081-7095
- [216] Wee, J.H.: *Applications of proton exchange membrane fuel cell systems*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, **11**, 2007, 1720-1738
- [217] National Research Council of Canada: *Electrochemical hydrogen compressor*. Wong, T.Y.H., Girard, F., Vanderhoek, T.P.K., č. patentu WO 03/075379, 12.9. 2003
- [218] Perry, M.L., Weber, A.Z.: *Advanced Redox-Flow Batteries: A Perspective*. Journal of the Electrochemical Society **163** (1), 2016, A5064-A5067

- [219] Bard, A.J., Inzelt, G., Scholz, F.: *Electrochemical Dictionary*. Berlín: Springer, 2008 ISBN 978-3-642-29551-5
- [220] Weber, A.Z. et al: *Redox flow batteries: a review*. Journal of Applied Electrochemistry, **41**, 2011, 1137-1164
- [221] Han, S.-D. et al: *Electrochemical generation of ozone using solid polymer electrolyte*. Indian Journal of Chemistry – A **43A**, 2004, 1599-1614
- [222] da Silva, A.M., Santana, M.H.P., Boodts, J.F.C.: *Electrochemistry and Green Chemical Processes: Electrochemical Ozone Production*. Química Nova, textbf26 (6), 2003, 880-888
- [223] Wang, Y.-H., Chen, Q.-Y.: *Anodic Materials for Electrocatalytic Ozone Generation*. International Journal of Electrochemistry, **2013**, 2013
- [224] Park, S.G., et al: *Use of Boron-Doped Diamond Electrode in Ozone Generation*. Journal of New Materials for Electrochemical Systems, **8** (1), 2005, 65-68
- [225] Gasik, M.: *Materials for fuel cells*. Boca Raton: CRC Press, 2008 ISBN 978-1-84569-483-8
- [226] Liu, W., Janik, M.J., Colby, R.H.: First Principles Design of Ionomers for Facile Ion Transport In (Ed. Page, K.A., Soles, C.L., Runt, J.) *Polymers for Energy Storage and Delivery: Polyelectrolytes for Batteries and Fuel Cells*. (ACS Symposium Series 1096) Oxford: Oxford University Press, 2012 ISBN 978-0-8412-2631-9
- [227] Perry, M.L., Fuller, T.F.: *A Historical Perspective of Fuel Cell Technology in the 20th Century*. Journal of the Electrochemical Society, **149** (7), 2002, S59-S67
- [228] Eikerling, M., Kulikovskiy, A.: *Polymer Electrolyte Fuel Cells – Physical Principles of Materials and Operation*. Boca Raton: CRC Press, 2015 ISBN 978-1-4398-5406-8
- [229] Grot, W.: *Fluorinated Ionomers*. 2. vyd. Oxford: Elsevier, 2011 ISBN 978-1-4377-4457-6
- [230] Remis, T. et al: *Influence of polyfurfuryl alcohol (PFA) loading on the properties of Nafion composite membranes*. Journal of Macromolecular Science Part A - Pure and Applied Chemistry, **53** (12), 2016, 757-767
- [231] Kristensen, M.B. et al: *Tuning the ion channel network of perfluorosulfonated membranes via a facile sacrificial porogen approach*. Journal of Membrane Science, **545**, 2018, 275-283
- [232] Gürsel, L. et al: *Radiation-Grafted Membranes Using a Trifluorostyrene Derivative*. Journal of The Electrochemical Society, **153** (10), 2006, A1964-A1970
- [233] Othman, M.H.D. et al: *Recent Development of Polymer Electrolyte Membranes for Direct Methanol Fuel Cell Application – A Review*. Malaysian Polymer Journal, **5** (2), 2010, 1-36
- [234] Kallio, T. et al: *Effects of a fuel cell test on the structure of irradiation grafted ion exchange membranes based on different fluoropolymers*. Journal of Applied Electrochemistry, **33**, 2003, 505-514

- [235] Mulijani, S., Dahlan, K., Wulanawati, A.: *Sulfonated Polystyrene Copolymer: Synthesis, Characterization and Its Application of Membrane for Direct Methanol Fuel Cell (DMFC)*. International Journal of Materials, Mechanics and Manufacturing, **2** (1), 2014, 36-40
- [236] Yu, J. et al: *Degradation mechanism of polystyrene sulfonic acid membrane and application of its composite membranes in fuel cells*. Physical Chemistry Chemical Physics, **5**, 2013, 611–615
- [237] Xu, J. et al: *A New Crosslinked Sulfonated Polystyrene for Proton Exchange Fuel Cell Membrane*. High Performance Polymers, **22**, 2010, 395–411
- [238] Emery, M. et al: *The Development of New Membranes for Proton Exchange Membrane Fuel Cells*. ECS Transactions, **11** (1), 2007, 3–14
- [239] Handayani, S. et al: *Influence of Composite Electrolyte Membrane for Proton Exchange Membrane Fuel Cells*. Procedia Chemistry, **4**, 2012, 123-130
- [240] Gubler, L. et al: *Prospects for Durable Hydrocarbon-Based Fuel Cell Membranes*. Journal of The Electrochemical Society, **165** (6), 2018, F3100-F3103
- [241] Shimizu, R. et al: *Durability and degradation analysis of hydrocarbon ionomer membranes in polymer electrolyte fuel cells accelerated stress evaluation*. Journal of Power Sources, **367**, 2017, 63-71
- [242] Kraysberg, A., Ein-Eli, Y.: *Review of Advanced Materials for Proton Exchange Membrane Fuel Cells*. Energy Fuels, **28** (12), 2014, 7303-7330
- [243] Trogadas, P., Fuller, T.F.: *Membrane Degradation Mechanisms in a Polymer Electrolyte Fuel Cell*, In (Ed. Franco, A.A.) *Polymer Electrolyte Fuel Cells – Science, Applications, and Challenges*. Boca Raton: CRC Press, 2013 ISBN 978-981-4364-40-9
- [244] Weber, A.Z., Balasubramanian, S., Das, P.K.: *Proton Exchange Membrane Fuel Cells*, In (Ed. Marin, G.B. et al) *Advances in Chemical Engineering*. Amsterdam: Elsevier, 2012 ISBN 978-0-12-386874-9
- [245] Fimrite, J. et al: *Coupled Proton and Water Transport in Polymer Electrolyte Membranes*, In (Ed. Paddison, S.J., Promislow, K.S.) *Device and Materials Modeling in PEM Fuel Cells*. New York: Springer, 2009 ISBN 978-0-387-78690-2
- [246] Schuster, P., Zundel, G., Sandorfy, C.: *The Hydrogen bond: recent developments in theory and experiments*. Amsterdam: North-Holland, 1976 ISBN 0720403154
- [247] Eigen, M.: *Proton Transfer, Acid-Base Catalysis, and Enzymatic Hydrolysis – Part I: Elementary Processes*. Angewandte Chemie International Edition, **3** (1), 1964, 1-19
- [248] Stoyanov, E.S., Stoyanova, I.V., Reed, C.A.: *The Structure of the Hydrogen Ion (H_{aq}^+) in Water*. Journal of the Electrochemical Society, **132** (5), 2010, 1484-1485
- [249] Tomas, M., Remis, T., Gholami, F.: *The determination of effective diffusion coefficient from the electrochemical impedance spectra of composite poly (vinyl alcohol) membranes*. Environmental Progress & Sustainable Energy, **38** (5), 2019, 1–6

- [250] Holton, O.T., Stevenson, J.W.: *The Role of Platinum in Proton Exchange Membrane Fuel Cells*. Platinum Metals Review, **57** (4), 2013, 259–271
- [251] Janik, M.J. et al: First-Principles Simulation of the Active Sites and Reaction Environment in Electrocatalysis. In: Koper M.T.M. (ed.) *Fuel Cell Catalysis – A Surface Science Approach*. New Jersey: Wiley, 2009
- [252] Bagotsky, V.S., Skundin, A.S., Volfkovich, Y.M.: *Electrochemical Power Sources – Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors*. New Jersey: Wiley, 2015 ISBN 978-1-118-94251-2
- [253] Ladewig, B., Jiang, S.P., Yan, Y.: *Materials for Low-Temperature Fuel Cells*. Weinheim: Wiley, 2015 ISBN 978-3-527-64432-2
- [254] Bagotsky, V.S.: *Fuel Cells – Problems and Solutions*. New Jersey: Wiley, 2009 ISBN 978-0-470-23289-7
- [255] Zhang, S. et al: *A review of platinum-based catalyst layer degradation in proton exchange membrane fuel cells*. Journal of Power Sources, **194** (2), 2009, 588-600
- [256] Mori, T. et al: *Present status and future prospect of design of Pt–cerium oxide electrodes for fuel cell applications*. Progress in Natural Science: Materials International, **22** (6), 2012, 561–571
- [257] Saha, M.S. et al: *Nanomaterials-supported Pt catalysts for proton exchange membrane fuel cells*. WIREs Energy and Environment, **2**, 2013, 31–51
- [258] Chandran, P., Ghosh, A., Ramaprabhu, S.: *High-performance Platinum-free oxygen reduction reaction and hydrogen oxidation reaction catalyst in polymer electrolyte membrane fuel cell*. Scientific Reports, **8**, 2018, číslo článku: 3591
- [259] Song, C., Hui, S., Zhang, J.: *High-temperature PEM Fuel Cell Catalysts and Catalyst Layers*. In: Zhang J. (ed.) *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers*. Londýn: Springer, 2008
- [260] Revankar, S., Majumdar, P.: *Fuel Cells – Principles, Design, and Analysis*. Boca Raton: CRC Press, 2014 ISBN 978-1-4822-3541-8
- [261] O’Hayre, R. et al: *Fuel Cells Fundamentals*. 3.vyd., New Jersey: Wiley, 2016 ISBN 9781119114208
- [262] Wang, W. et al: *Fabrication of catalyst coated membrane with screen printing method in a proton exchange membrane fuel cell*. International Journal of Hydrogen Energy, **40**, 2015, 4649-4658
- [263] Srikanth, S. et al: *Gas Diffusion Electrodes Manufactured by Casting Evaluation as Air Cathodes for Microbial Fuel Cells (MFC)*. Materials, **9** (7), 2016, E601
- [264] Albers, P.W. et al: *Characterisation of carbon supported platinum-ruthenium fuel cell catalysts of different degree of alloying*. Surface Science, **602**, 2008, 3611–3616

- [265] Moura, A.S. et al: *Ruthenium–Platinum Catalysts and Direct Methanol Fuel Cells (DMFC): A Review of Theoretical and Experimental Breakthroughs*. *Catalyst*, **7** (2), 2017, 47
- [266] Kucernak, A.R., Zalitis, C.: *General Models for the Electrochemical Hydrogen Oxidation and Hydrogen Evolution Reactions: Theoretical Derivation and Experimental Results under Near Mass-Transport Free Conditions*. *The Journal of Physical Chemistry C*, **120**, 2016, 10721-10745
- [267] Sheng, W., Gasteiger, H.A., Shao-Horn, Y.: *Hydrogen Oxidation and Evolution Reaction Kinetics on Platinum: Acid vs Alkaline Electrolytes*. *Journal of The Electrochemical Society*, **157** (11), 2010, B1529-B1536
- [268] Gottesfeld, S.: *Electrocatalysis of Oxygen Reduction in Polymer Electrolyte Fuel Cells: A Brief History and a Critical Examination of Present Theory and Diagnostics*. In (Ed. Koper, M.T.M.) *Fuel Cell Catalysis – A Surface Science Approach*. New Jersey: Wiley, 2009
- [269] Baturina, O.A., Smirnova, A.E.: *Catalytic Processes Using Fuel Cells, Catalytic Batteries, and Hydrogen Storage Materials*. In (Ed. Suib, S.L.) *New and Future Developments in Catalysis*. Amsterdam: Elsevier, 2013
- [270] Matolín, V. et al: *Pt and Sn Doped Sputtered CeO₂ Electrodes for Fuel Cell Applications*. *Fuel Cells*, **10** (1), 2010, 139–144
- [271] Sonkar, P.K. et al: *Co(II)-porphyrin-decorated carbon nanotubes as catalysts for oxygen reduction reactions: an approach for fuel cell improvement*. *Journal of Material Chemistry A*, **5** (2), 2017, 6263-6276
- [272] Cheng, N. et al: *Reduction Reaction by Porphyrin-Based Catalysts for Fuel Cells*. *Electrocatalyst*, **3** (3-4), 2012, 238–251
- [273] Zheng, W. et al: *Durable and self-hydrating tungsten carbide-based composite polymer electrolyte membrane fuel cells*. *Nature Communications*, **8**, 2017, číslo článku: 418
- [274] Nikolic, V.M. et al: *On the tungsten carbide synthesis for PEM fuel cell application – Problems, challenges and advantages*. *International Journal of Hydrogen Energy*, **39**, 2014, 11175–11185
- [275] Linnekoski, J.A. et al: *Processing of Raney-Nickel Catalysts for Alkaline Fuel Cell Applications*. *Journal of Fuel Cell Science and Technology*, **4**, 2007, 45–48
- [276] Al-Saleh, M.A. et al: *Steady state performance of copper impregnated Ni/PTFE gas diffusion electrode in alkaline fuel cell*. *International Journal of Hydrogen Energy*, **21** (8), 1996, 657-661
- [277] Li, H. et al: *Catalyst Contamination in PEM Fuel Cells*. In: Zhang J. (ed.) *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers*. Londýn: Springer, 2011 ISBN 978-0-85729-136-3
- [278] Baschuk, J.J., Li, X.: *Carbon monoxide poisoning of proton exchange membrane fuel cells*. *International Journal of Energy Research*, **25**, 2001, 695–713
- [279] Corbo, P., Migliardini, F., Veneri, O.: *Hydrogen Fuel Cells for Road Vehicles*. Londýn: Springer, 2008

- [280] Halseid, R., Vie, P.J.S., Tunold, R.: *Effect of ammonia on the performance of polymer electrolyte membrane fuel cells*. Journal of Power Sources, **154** (2), 2006, 343-350
- [281] Chen, G. et al: *Systematic study on the functions and mechanisms of microporous layer on water transport in proton exchange membrane fuel cell*. International Journal of Hydrogen Energy, **41**, 2016, 5063-5073
- [282] Kandlikar, S.G., Garofalo, M.G., Lu, Z.: *Water management in a PEMFC: water transport mechanism and material degradation in gas diffusion layers*. Fuel Cells, **11**, 2011, 814-823
- [283] Ismail, M.S. et al: *Effective diffusivity of polymer electrolyte fuel cell gas diffusion layers: an overview and numerical study*. International Journal of Hydrogen Energy, **40**, 2015, 10994-11010
- [284] Gu-gon, P. et al: *Effect of PTFE contents in the gas diffusion media on the performance of PEMFC*. Journal of Power Sources, **131**, 2004, 182-187
- [285] Qi, Z., Kaufman, A.: *Improvement of water management by a microporous sublayer for PEM fuel cells*. Journal of Power Sources, **109**, 2002, 38-46
- [286] Ismail, M.S. et al: *Effects of anisotropic permeability and electrical conductivity of gas diffusion layers on the performance of proton exchange membrane fuel cells*. Applied Energy, **95**, 2012, 50-63
- [287] Hamour, M. et al: *Thermal-Conductivity Characterization of Gas Diffusion Layer in Proton Exchange Membrane Fuel Cells and Electrolyzers Under Mechanical Loading*. International Journal of Thermophysics, **32** (5), 2011, 1025-1037
- [288] Gigos, P.A., Faydi, Y., Meyer, Y.: *Mechanical characterization and analytical modeling of gas diffusion layers under cyclic compression*. International Journal of Hydrogen Energy, **40**, 2015, 5958-5965
- [289] Schulze, M. et al: *Combined electrochemical and surface analysis investigation of degradation processes in polymer electrolyte membrane fuel cells* Electrochimica Acta, **52**, 2007, 2328-2336
- [290] Park, S.B., Park, Y.: *Fabrication of Gas Diffusion Layer (GDL) Containing Microporous Layer Using Fluorinated Ethylene Propylene (FEP) for Proton Exchange Membrane Fuel Cells*. International Journal of Precision Engineering and Manufacturing, **13** (7), 2012, 1145-1151
- [291] Pai, Y.-H. et al: *CF₄ plasma treatment for preapring gas diffusion layers in membrane electrode assemblies*. Journal of Power Sources, **161**, 2006, 275-281
- [292] Thomas, Y.R.J. et al: *New Method for Super Hydrophobic Treatment of Gas Diffusion Layer for Proton Exchange Membrane Fuel Cells Using Electrochemical Reduction of Diazonium Salts*. ACS Applied Materials & Interfaces, **7** (27), 2015, 15068-15077
- [293] Morgan, J.S., Datta, R.: *Understanding the gas diffusion layer in proton exchange membrane fuel cells. I. How its structural characteristics affect diffusion and performance*. Journal of Power Sources, **251**, 2014, 269-278

- [294] Khandewal, M., Mench, M.M.: *Direct measurement of through-plane thermal conductivity and contact resistance in fuel cell materials*. Journal of Power Sources, **161** (2), 2006, 1106-1115
- [295] Zamel, N., Li, X.: *Effective transport properties for polymer electrolyte membrane fuel cells – With a focus on the gas diffusion layer*. Progress in Energy and Combustion Science, **39**, 2013, 111-146
- [296] Celep, G.K., Dincer, K.: *An Overview of the Gas Diffusion Layer in Proton Exchange Membrane Fuel Cells: How Its Nano-structural Characteristic Affects Performance*. In *4th International Symposium on Innovative Technologies in Engineering and Science*, Listopad 2016, Alanya/Antalya, Turecko
- [297] El-kharouf, A. et al: *Ex-situ characterisation of gas diffusion layers for proton exchange membrane fuel cells*. Journal of Power Sources, **218**, 2012, 393-404
- [298] Zhang, J. et al: *Effects of hot pressing conditions on the performances of MEAs for direct methanol fuel cells*. Journal of Power Sources, **165**, 2007, 73–81
- [299] Ishikawa, H. et al: *Use of a sub-gasket and soft gas diffusion layer to mitigate mechanical degradation of a hydrocarbon membrane for polymer electrolyte fuel cells in wet-dry cycling*. Journal of Power Sources, **325**, 2016, 35-41
- [300] Park, S., Lee, J.-W., Popov, B.: *A review of gas diffusion layer in PEM fuel cells: Materials and designs*. International Journal of Hydrogen Energy, **37**, 2012, 5850-5865
- [301] Escribano, S. et al: *Characterization of PEMFC gas diffusion layers properties*. Journal of Power Sources, **156**, 2006, 8–13
- [302] Chen, G. et al: *Electrochemical durability of gas diffusion layer under simulated proton exchange membrane fuel cell condition*. International Journal of Hydrogen Energy, **34**, 2009, 8185–8192
- [303] Shuchun, Y. et al: *Study on hydrophobicity degradation of gas diffusion layer in proton exchange membrane fuel cells*. Energy Conversion and Management, **76**, 2013, 301–306
- [304] Shuchun, Y. et al: *Study on hydrophobicity loss of the gas diffusion layer in PEMFCs by electrochemical oxidation*. RSC Advances, **4**, 2014, 3852–3856
- [305] Tomas, M. et al: *Modification of gas diffusion layers properties to improve water management*. Materials for Renewable and Sustainable Energy, **6** (4), 2017, 6-20
- [306] Jing, M. et al: *Application of FTIR in direct methanol fuel cells – quantitative analysis of PTFE in gas diffusion layers*. International Journal of Hydrogen Energy, **38**, 2013, 7957–7963
- [307] Lee, C., Merida, W.: *Gas diffusion layer durability under steady-state and freezing conditions*. Journal of Power Sources, **164**, 2007, 141–153
- [308] Park, J. et al: *A review of the gas diffusion layer in proton exchange membrane fuel cells: Durability and degradation*. Applied Energy, **155**, 2015, 866-880

- [309] Park, S., Popov, B.N.: *Effect of a GDL based on carbon paper or carbon cloth on PEM fuel cell performance*. Fuel, **90**, 2011, 436-440
- [310] Fadzillah, D.M. et al: *Review on microstructure modelling of a gas diffusion layer for proton exchange membrane fuel cells*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, **77**, 2017, 1001-1009
- [311] Phillips, R.K. et al: *Ex-situ Measurement of Properties of Gas Diffusion Layers of PEM Fuel Cells*. Energy Procedia, **29**, 2012, 486-495
- [312] Friess, B.R., Hoorfar, M.: *Measurement of internal wettability of gas diffusion porous media of proton exchange membrane fuel cells*. Journal of Power Sources, **195**, 2010, 4736-4742
- [313] Fu, Y. et al: *Multicomponent Gas Diffusion in Porous Electrodes*. Journal of The Electrochemical Society, **162** (6), 2015, F613-F621
- [314] Espinoza, M. et al: *Compress effects on porosity, gas-phase tortuosity, and gas permeability in a simulated PEM gas diffusion layer*. International Journal of Energy Research, **39**, 2015, 1528-1536
- [315] Cindrella, L. et al: *Gas diffusion layer for proton exchange membrane fuel cells – A review*. Journal of Power Sources, **194**, 2009, 146-160
- [316] Borup, R. et al: *Scientific Aspects of Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability and Degradation*. Chemical Reviews, **107** (10), 2007, 3904–3951
- [317] Tomáš, M., Novotný, P.: *Faktory určující životnost vodíkových palivových článků*. Československý časopis pro fyziku, **65** (4), 2015, 213-217
- [318] Ismail, M.S. et al: *Effect of polytetrafluoroethylene-treatment and microporous layer-coating on the electrical conductivity of gas diffusion layers used in proton exchange membrane fuel cells*. Journal of Power Sources, **195** (9), 2010, 2700-2708
- [319] Tawfik, H., Hung, Y., Mahajan, D.: *Metal bipolar plates for PEM fuel cell – A review*. Journal of Power Sources, **163** (2), 2007, 755-767
- [320] Antunes, R.A. et al: *Corrosion of metal bipolar plates for PEM fuel cells: A review*. International Journal of Hydrogen Energy, **35** (8), 2010, 3632-3647
- [321] Frangini, Z., Zaza, F.: *Anti-Corrosion Methods for Fuel Cell Metal Bipolar Plates: A Review of Recent Patent Literature*. Recent Patents on Corrosion Science, **1** (2), 2011, 93-107
- [322] Mauritz, K.A., Moore, R.B.: *State of Understanding of Nafion*. Chemical Reviews, **104** (10), 2004, 4535–4586
- [323] Yuan, X.Z. et al: *Bipolar Plates for PEM Fuel Cells – From Materials to Processing*. Journal of New Materials for Electrochemical Systems **8**, 2005, 257-267
- [324] S. Kreitmeier: *Local Degradation of the Membrane and Catalyst Support in Polymer Electrolyte Fuel Cells*. (disertační práce) Curych: ETH Zurich 2013

- [325] Gubler, L., Dockheer, S.M., Koppenol, W.H.: *Radical (HO•, H• and HOO•) Formation and Ionomer Degradation in Polymer Electrolyte Fuel Cells*. Journal of the Electrochemical Society, **158** (7), 2011, B755-B769
- [326] Yu T.H. et al: *Mechanism for Degradation of Nafion in PEM Fuel Cells from Quantum Mechanics Calculations*. Journal of the American Chemical Society, **133** (49), 2011, 19857–19863
- [327] Jung, H.Y., Kim, J.W.: *Role of the glass transition temperature of Nafion 117 membrane in the preparation of the membrane electrode assembly in a direct methanol fuel cell (DMFC)*. International Journal of Hydrogen Energy, **37** (17), 2012, 12580-12585
- [328] Yazdanpour, M., Esmailifar, A., Rowshanzamir, A.: *Effects of hot pressing conditions on the performance of Nafion membranes coated by ink-jet printing of Pt/MWCNTs electrocatalyst for PEMFCs*. International Journal of Hydrogen Energy, **37** (15), 2012, 11290-11298
- [329] Bouzek, K. et al: *Utilization of Nafion/conducting polymer composite in the PEM type fuel cells*. Journal of Applied Electrochemistry, **37** (1), 2007, 137–145
- [330] Trens, P. et al: *Poisoning of Pt/C catalysts by CO and its consequences over the kinetics of hydrogen chemisorption*. Applied Catalysis B: Environmental, **92** (3-4), 2009, 280-284
- [331] Schulze, M. et al: *Combined electrochemical and surface analysis investigation of degradation processes in polymer electrolyte membrane fuel cells*. Electrochimica Acta, **52** (6), 2007, 2328-2336
- [332] Sugawara, Y. et al: *Dissolution Mechanism of Platinum in Sulfuric Acid Solution*. Journal of the Electrochemical Society, **159** (11), 2012, F779-F786
- [333] Shao-Horn, Y. et al: *Instability of Supported Platinum Nanoparticles in Low-Temperature Fuel Cells*. Topics in Catalysis, **46** (3-4), 2007, 285–305
- [334] Watanabe, M. et al: *Activity and Stability of Ordered and Disordered Co-Pt Alloys for Phosphoric Acid Fuel Cells*. Journal of the Electrochemical Society, **141** (10), 1994, 2659-2668
- [335] Colón-Mercado, H.R., Popov, B.N.: *Stability of platinum based alloy cathode catalysts in PEM fuel cells*. Journal of Power Sources, **155** (2), 2006, 253-263
- [336] Bett, J.A.S., Kinoshita, K., Stonehart, P.: *Crystallite growth of platinum dispersed on graphitized carbon black: II. Effect of liquid environment*. Journal of Catalysis, **41** (1), 1976, 124-133
- [337] Stevens, D.A. et al: *Ex Situ and In Situ Stability Studies of PEMFC Catalysts, Effect of Carbon Type and Humidification on Degradation of the Carbon*. Journal of the Electrochemical Society, **152** (12), 2005, A2309-A2315
- [338] Yasuda, K. et al: *Characteristics of a Platinum Black Catalyst Layer with Regard to Platinum Dissolution Phenomena in a Membrane Electrode Assembly*. Journal of the Electrochemical Society, **153** (8), 2008, A1599-A1603

- [339] Wu, J. et al: *A review of PEM fuel cell durability: Degradation mechanisms and mitigation strategies*. Journal of Power Sources, **184** (1), 2008, 104-119
- [340] Tang, H. et al: *A degradation study of Nafion proton exchange membrane of PEM fuel cells*. Journal of Power Sources, **170** (1), 2007, 85-92
- [341] Ishimoto, T., Koyama, M.: *A review of molecular-level mechanism of membrane degradation in the polymer electrolyte fuel cell*. Membranes, **2** (3), 2012, 395-414
- [342] Pasaogullari, U., Wang, C.-Y.: *Modeling and Diagnostics of Polymer Electrolyte Fuel Cells*. New York: Springer, 2010, ISBN 978-0-387-98068-3
- [343] Sanchez, D.G., Ortiz, A., Friedrich, K.A.: *Oscillation of PEFC under Low Cathode Humidification: Effect of Gravitation and Bipolar Plate Design*. ECS Transactions, **58** (1), 2013, 209-221
- [344] Zhang, J. et al: *High temperature PEM fuel cells*. Journal of Power Sources, **160** (2), 2006, 872-891
- [345] Stolten, D., Emonts, B.: *Fuel Cell Science and Engineering*. Weinheim: Wiley, 2012 ISBN 978-3-527-65027-9
- [346] Zhang, S. et al: *A review of accelerated stress tests of MEA durability in PEM fuel cells*. International Journal of Hydrogen Energy, **34** (1), 2009, 388-404
- [347] Novotny, P. et al: *On/off cycling test of low temperature PEM fuel cell at fully humidified conditions*. International Journal of Green Energy, **16** (14), 2019, 1189-1195
- [348] Lin, R. et al: *Investigation of locally resolved current density distribution of segmented PEM fuel cells to detect malfunctions*. ACS Transactions, **26**, 2010, 229-236
- [349] Schulze, M. et al: *Segmented cells as tool for development of fuel cells and error prevention/predagnostic in fuel cell stacks*. Journal of Power Sources, **173**, 2007, 19-27
- [350] FCTestNet/FC^{QA}. Test module PEFC SC 5-2. *Testing the voltage and the power as a function of the current density. Polarisation curve for a PEFC single cell*. European Commission Joint Research Centre, Institute for Energy; 2010. (Technická zpráva)
- [351] Mentlík, V.: *Dielektrické prvky a systémy*. 1. vyd., Praha: BEN – technická literatura, 2006 ISBN 80-7300-189-6
- [352] van Vleck, J.H.: *The Theory Of Electric And Magnetic Susceptibilities*. Oxford: Clarendon Press, 1932
- [353] Landolt, H.H., Börnstein, R.: *Physikalisch – chemische Tabellen*. 2. dodatkový svazek, 2. část, 5. vydání, Berlín: Springer, 1931
- [354] Landolt, H.H., Börnstein, R.: *Physikalisch – chemische Tabellen*. 2. svazek, 5. vydání, Berlín: Springer, 1923
- [355] Stratton, J. A.: *Teorie Elektromagnetického Pole*. Praha: SNTL, 1961 (překlad z anglického originálu *Electromagnetic Theory*. New York: McGraw-Hill Book Co., 1941)

- [356] Mareš, J.J. et al: *Shadows over the speed of light*. Physica Scripta, **T151**, 2012, 014080 (7 stran)
- [357] Born, M., Wolf, E.: *Principles of optics*. (4. vydání) Oxford: Pergamon Press, 1970
- [358] Škrášek, J., Tichý, Z.: *Základy aplikované matematiky II*. Praha: SNTL – nakladatelství technické literatury, 1986
- [359] Pardasan, R.T., Pardasan, P., Gupta, A.: *Magnetic properties of paramagnetic compounds, Landolt – Börnstein: Numerical data and functional relationships in science and technology – new series*. Springer, 2017 ISBN 978-3662492000
- [360] Hofmann, P.: *Solid State Physics: An Introduction*. 2. vyd., Wiley, 2015 ISBN 978-3527412822
- [361] Grosso, G., Parravicini, G.: *Solid State Physics*. Academic Press, 2013 ISBN 9780123850300
- [362] Landau, L.D., Lifshitz, E.M.: *Electrodynamics of Continuous Media*. Oxford: Pergamon Press, 1960
- [363] Bruno, P.: Physical Origins and Theoretical Models of Magnetic Anisotropy. In *Ferienkurse des Forschungszentrums*, Jülich, 1960

Resumé

The book deals with solid state physics and physical chemistry related to the research and development of the fuel cells. The theoretical (Part 1) and experimental (Part 2) fundamentals are explained and the perspectives of hydrogen fuel cell technology are indicated. The book can be used as a basic information source for young researchers working in the field of renewable and sustainable energy or material and chemical engineering.

The chapters 1 and 2 provide an overview of an advanced thermodynamics and continuum mechanics used in material research. The chapter 3 is dedicated to overview of basic quantum mechanics. In chapter 4, the density functional theory is described. Then, the microstructure of materials is discussed and the main techniques and methods of material analysis, such as FTIR, Raman, XPS and microscopy, are outlined. The following chapters are focused on the statistical mechanics (chapter 5), the criteria of thermodynamical stability (chapter 6), the phonons and heat capacity (chapter 7) and the Fermi electron gas (chapter 8). The symmetries in solid state bodies are described in chapter 9. Moreover, the main goal of the chapter 10 is the scattering of the test particles in materials. The last chapter of the theoretical part (chapter 11) aims to describe the chemical bonds in materials.

The hydrogen fuel cells with polymer membrane are described in chapter 12 and this chapter is followed by a theoretical approach based on non-equilibrium thermodynamics (endoreversible thermodynamics). The novel theoretical model of fuel cell is explained in chapter 13. The general description of polymers is provided in chapter 14. In chapter 15, the polymer membranes are discussed. Several membranes are compared with respect to the performance generated in the fuel cell. Furthermore, the fabrication of membranes is described including the most common material – Nafion[®] membrane (DuPont). Other components of the fuel cell are addressed in chapters 16 and 17. The materials used for catalysts and diffusion layers are investigated and the chemical and structural modification is suggested. The description of degradation processes is outlined and the mitigation strategies are proposed in chapter 18.

The chapter 19 aims to diagnostics and testing of fuel cells. An instrumental equipment is described and the basic methodology is explained. Furthermore, the conditioning and test preparation are depicted. Then, the protocol of accelerated stress test is discussed and the results of single cell performance measurement are shown. In appendix, the crystal lattices are depicted and the basics of electrical and magnetic properties of solids are presented.

The book provides a connection between theoretical investigation and experimental research. The novel theoretical approach is introduced. Original results of the fuel cell testing are evaluated and interpreted.