

# Fyzika pevných látek

Úvodní informace



Informace: <http://fyzika.feld.cvut.cz/~zacek/>

**Varianty předmětu:** BO2FPL + XP02FPL, 2+2 zk.

**Vyučující:** Martin Žáček, [zacekm@fel.cvut.cz](mailto:zacekm@fel.cvut.cz)

**Oficiální stránka předmětu:**

<https://www.fel.cvut.cz/cz/education/bk/predmety/15/18/p1518706.html> B02FPL

<https://www.fel.cvut.cz/cz/education/bk/predmety/11/50/p11507504.html> XP02FPL

**Náplň** (předběžně, bude během semestru modifikováno některými moderními partiemi):

1. Úvod do předmětu, souvislost s ostatními obory, vymezení FPL jako vědního oboru
2. *Struktura krystalů a jejich klasifikace, základy krystalografie*
3. *Metody zkoumání struktury látek (RTG, elektronová difrakce)*
4. *Defekty kryst. mřížky; bodové poruchy, dislokace, povrchy*
5. *Pásový model pevné látky, efektivní hmotnost, energetické stavy*
6. *Kmity krystalové mříže; fonony, tepelné vlastnosti*
7. *Kovy, Fermiho plyn volných elektronů, Fermiho plochy*
8. *Elektrické vlastnosti dielektrik, uspořádání, feroelektrika*
9. *Optické vlastnosti iontových krystalů, kvazičástice*
10. *Polovodiče, jejich vlastnosti, klasifikace, užití*
11. *Magnetické vlastnosti látek, uspořádání, kvantový model*
12. *(Posluchačský seminář - referáty o vlastní práci)*
13. *Nízké teploty, experimentální metody ve fyzice pevných látek*

# Fyzika pevných látek

Literatura



## Základní studijní materiály:

Budu dávat sem <http://fyzika.feld.cvut.cz/~zacek/>

## Doplňková literatura:

Charles Kittel: Úvod do fyziky pevných látek, Praha, Academia 1985 (5. vydání)

Adrianus J. Dekker: Fyzika pevných látek, Praha, Academia 1966

Hrivnák Ľ., Bezák V., Foltin J., Ožvold M.: Teória tuhých látok, SAV, Bratislava 1978

Charles A. Wert, Robb M. Thompson: Physics of Solids, McGraw-Hill Book Company, 1964

Piers Coleman: Introduction to Many-Body Physics, Cambridge University Press, 2015,  
[www.cambridge.org/9780521864886](http://www.cambridge.org/9780521864886)

Literaturu a studijní materiály budu průběžně doplňovat, také včetně různých on-line zdrojů.

# Fyzika pevných látek

Souvislost s ostatními obory



Teoretické obory, které fyziku tuhé fáze zakládají

Kvantová  
teorie

Teorie  
atomového  
jádra

Teorie  
elektronového  
obalu

Statistická  
fyzika

např.  
Mössbauerův jev

naprostá  
většina jevů

Teorie  
Elektromagnetického  
pole

Fyzika  
tuhé fáze

Fyzika  
polovodičů

Optika

Různé  
nepevnolátkové  
struktury

Materiálové  
vědy

Fyzika  
laserů

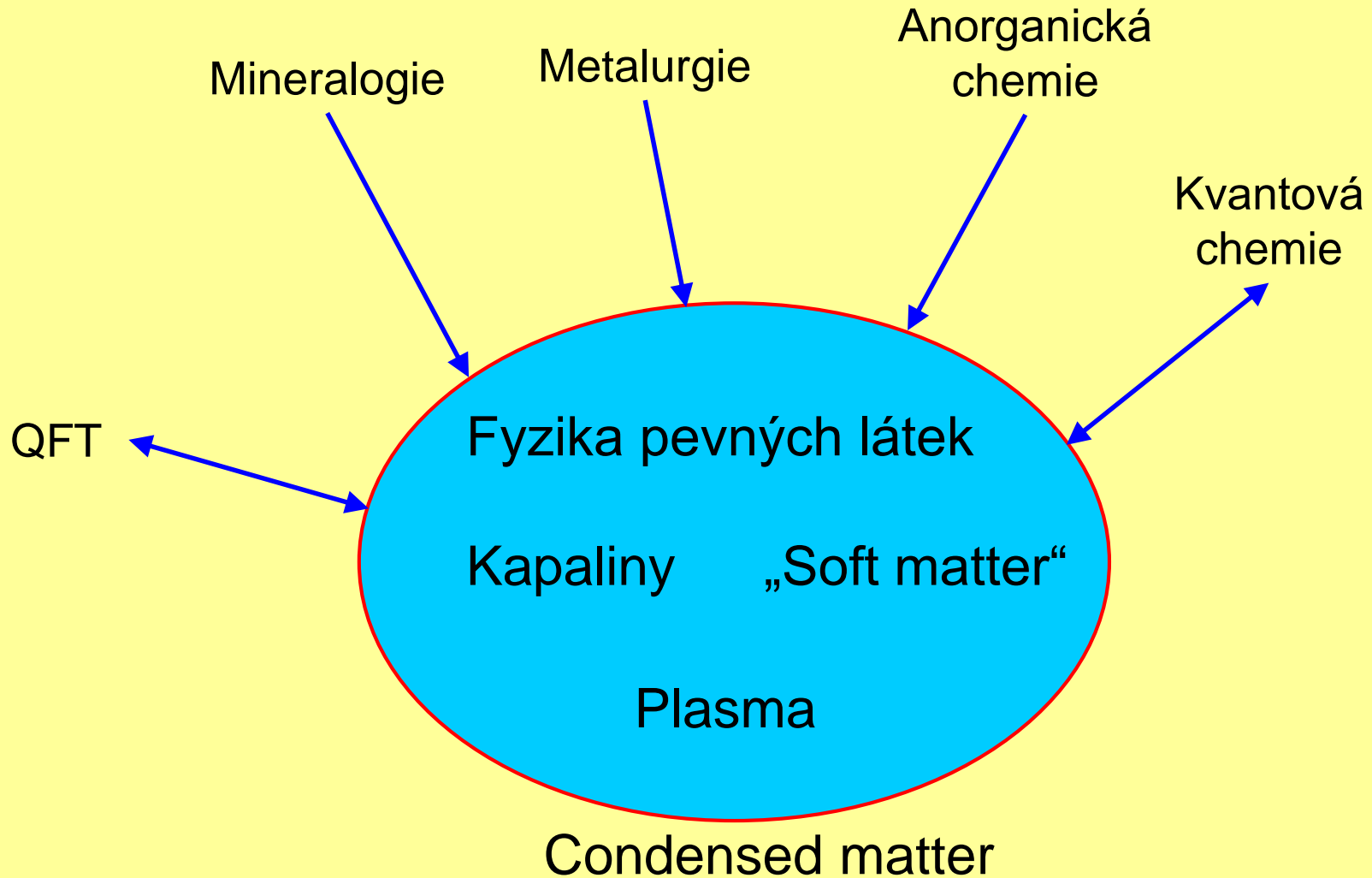
Fyzika  
povrchů

Obory jako aplikace  
fyziky tuhé fáze



# Fyzika pevných látek

Historicky



# Fyzika pevných látek

## Historický exkurz



- atomová hypotéza
- objev elektronu
- Maxwell-Boltzmann-Gibbs ... statistický přístup
- 20. léta ... kvantování, zlatý věk FPL
  - umožnilo přejít od Boltzmanovy k F-D statistice, podařilo se vysvětlit téměř vše z PL:*
- 30. léta:
  - Debyeovo měrné teplo
  - vysvětlení elektronové vodivosti kovů (Sommerfeld aplikoval Drudeho)
  - Heisengbergův model, umožnil popsat feromagnetismus
- po válce:
  - columbické systémy
  - teorie supravodivosti (makroskopicky se projevující narušení kalibrační invariance)
  - Andersonova lokalizace, 1958 (neuspořádaností vyvolaný zánik difúze elektronů v kovech)
  - kvantový Hallův jev (elektronový, zlomkový, ten již nelze řešit poruchovým počtem, ...)
  - vysokoteplotní supravodivost
  - ...

Dnes již není FPL makroskopická teorie (STM, iontové pasti,  $1 e^-$  turnikety,  $1 e^-$  tranzistory, kvantové tečky, fundamenty QT lze ověřovat v pevné látce)

Zobrazení chemické vazby pomocí AFM:

[http://technet.idnes.cz/zobrazeni-vazeb-mezi-atomy-v-molekule-mikroskop-ibm-afm-pj8-/veda.aspx?c=A120926\\_172743\\_veda\\_pka](http://technet.idnes.cz/zobrazeni-vazeb-mezi-atomy-v-molekule-mikroskop-ibm-afm-pj8-/veda.aspx?c=A120926_172743_veda_pka)

Kvantové tečky a jednofotonové součástky:

[http://www.aldebaran.cz/bulletin/2005\\_18\\_qua.php](http://www.aldebaran.cz/bulletin/2005_18_qua.php)

# 1. Pojem tuhé látky, krystalická struktura

## Co je tuhá látka?

Širší pojetí: **kondenzovaná fáze** (condensed matter), zahrnuje rovněž mnoho „soft“ struktur, které tuhou látku zdaleka nepřipomínají, typu nabitý prach v plazmatu, pěna apod.

FPL nepracuje s **konečnými** systémy (i jde-li o relativně malé struktury). Struktury podobající se konečným systémům i pevné látce (kvantové tečky, velmi tenké vrstvy) spadají spíše do kvantové teorie konečných systémů nebo do fyziky povrchů (nekonečné kvantové objekty s hranicí).

Struktura nekonečných systémů z hlediska geometrického:

**Krystal** – periodické 3-d struktury, strukturní jednotka je někdy jediný atom, jindy složitá molekula třeba z 1000 atomů. Existují i neperiodické krystalové struktury, **kvazikrystaly**. U obou je konečná množina elementárních buněk, tedy i elementárních vektorů a vykazují tudíž diskrétní difraktogram. U **amorfních** látek neexistuje ani jedna zmíněná vlastnost (periodicita, konečný počet mřížkových vektorů), jejich difraktogram je difúzní obrazec.

# Krystalová mříž

Krystalová struktura má transformační vlastnost:

$$\mathbf{r}' = \mathbf{r} + u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c}; u, v, w \in \mathbb{Z} \quad (1)$$

(uspořádání v bodě  $\mathbf{r}$  a  $\mathbf{r}'$  vypadá zcela stejně,  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$  se nazývají **elementární translační vektory**).

Vektory  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$  nazýváme **primitivní**, pokud každé 2 body, v nichž vypadá struktura stejně, splňují vztah (1) (neexistují již menší vektory, splňující vztah (1), vektory, které nejsou primitivní, nemusí vztah (1) splňovat).

Vektor mřížkové translace, také mřížkový vektor:

$$\mathbf{T} = u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c}; u, v, w \in \mathbb{Z}$$

Možných mřížek existuje nekonečně mnoho, vykazuje-li však mřížka nějakou symetrii vzhledem k rotacím nebo zrcadlením, dostaneme omezující podmínky na možné délky translačních vektorů a na úhly mezi nimi.

**Bodová grupa:** Je konečná podmnožina Euklidovské grupy. Její prvky jsou otáčení  $C_n$  o úhel  $2\pi/n$  a zrcadlení  $\sigma$  (podle tří jistým způsobem definovaných rovin).

# Buňka a báze

**Elementární buňka:** rovnoběžnostěn definovaný translačními vektory.

**Primitivní buňka:** generovaná primitivními elementárními translačními vektory, také elementární buňka s nejmenším povrchem.

Objem primitivní buňky:  $V = |(\mathbf{a} \times \mathbf{b}) \cdot \mathbf{c}|$ .

**Báze:** skupina atomů spojená s každým mřížkovým bodem.

Poloha atomu  $j$  v bázi:  $\mathbf{r}_j = r_j^a \mathbf{a} + r_j^b \mathbf{b} + r_j^c \mathbf{c}$

přičemž lze dosáhnout toho, že  $0 \leq r_j^a, r_j^b, r_j^c \leq 1$ .

**Primitivní báze:** obsahuje ze všech bází nejméně atomů.

Primitivní bázi však můžeme zkonstruovat různými způsoby, například jako **Wignerova-Seitzova primitivní buňka**.

mřížka + báze = **krystalová struktura**.



# Krystalová struktura látek

## Soustavy mřížek a příklady minerálů (plyne z možných symetrií):

- 1. Trojklonná (triklinická):** modrá skalice, plagioklasy  
 $a \neq b \neq c, \alpha \neq 90^\circ, \beta \neq 90^\circ, \gamma \neq 90^\circ$
- 2. Jednoklonná (monoklinická):** sádrovec, augit, muskovit, biotit  
 $a \neq b \neq c, \alpha = 90^\circ, \beta = 90^\circ, \gamma \neq 90^\circ$
- 3. Kosočtverečná (orthorombická):** síra, aragonit, olivín  
 $a \neq b \neq c, \alpha = 90^\circ, \beta = 90^\circ, \gamma = 90^\circ$
- 4. Čtverečná (tetragonální):** chalkopyrit, kasiterit  
 $a = b \neq c, \alpha = 90^\circ, \beta = 90^\circ, \gamma = 90^\circ$
- 5. Šesterečná (hexagonální):** grafit, apatit, kalcit  
 $a = b \neq c, \alpha = 90^\circ, \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
- 6. Klencová (trigonální, romboedrická):** kalcit, korund, křemen, magnezit  
 $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
- 7. Krychlová (kubická):** měď, stříbro, zlato, diamant, granát  
 $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

# Krystalová struktura látek

## Poznámky ke krystalografickým soustavám:

- Lze odhadnout, že názvy většinou odpovídají tvaru buňkám ale nenechte se mýlit intuicí, jsou výjimky, například ortorombická soustava je česky kosočtverečná, názvy jsou odvozovány z tvarů a symetrií minerálů krystalizujících v dané soustavě, blíže viz například <https://web.natur.cuni.cz/ugmnoz/mineral/tvary.html>
- V mnoha případech volíme místo primitivní buňky elementární buňku větší, pokud je symetričtější. Lépe se s ní pracuje a lépe lze z ní určit osy symetrie.

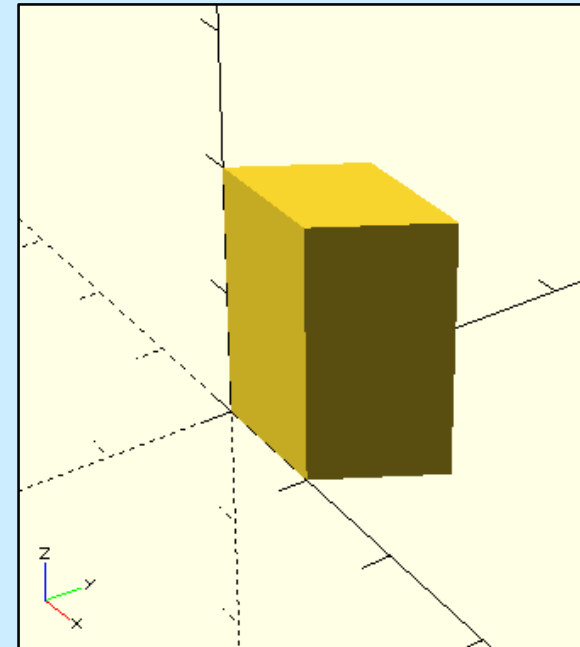
# Krystalová struktura látek

## 3-d modely primitivních buněk základních krystalografických soustav:

Stáhněte si je (formát STL, ve Windows 10 je lze prohlížet v 3-d Builderu):

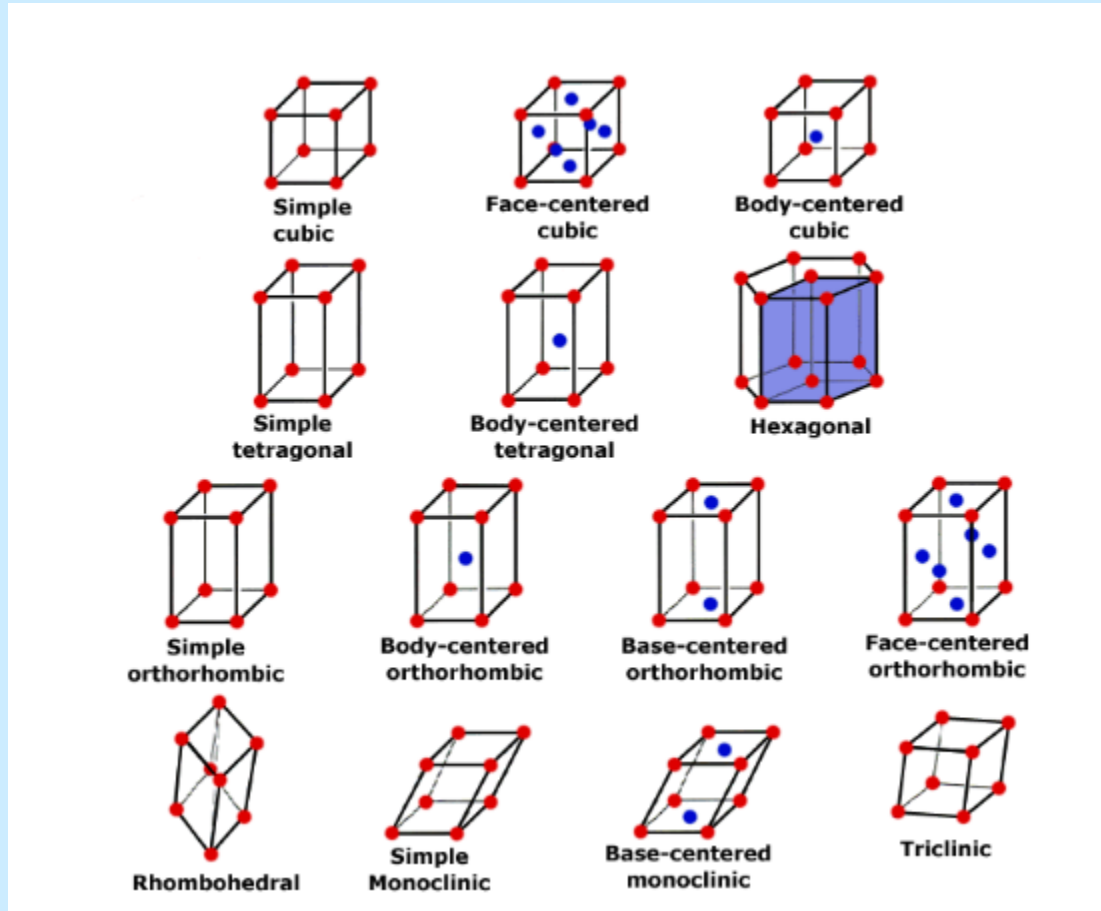
- trojklonná : <http://fyzika.feld.cvut.cz/~zacek/download/triclinic.stl>,
- jednoklonná: <http://fyzika.feld.cvut.cz/~zacek/download/monoclinic.stl>,
- kosočtverečná: <http://fyzika.feld.cvut.cz/~zacek/download/orthorhombic.stl>,
- čtverečná: <http://fyzika.feld.cvut.cz/~zacek/download/tetragonal.stl>,
- šesterečná: <http://fyzika.feld.cvut.cz/~zacek/download/hexagonal.stl>,
- klencová: <http://fyzika.feld.cvut.cz/~zacek/download/rhombohedral.stl>,
- krychlová: <http://fyzika.feld.cvut.cz/~zacek/download/cubic.stl>.

Pokud byste si chtěli vytvořit vlastní buňku, stáhněte si program OpenSCAD z webu <http://www.openscad.org> a kód pro generování buněk, kde na začátku zvolíte délky stran  $a$ ,  $b$  a  $c$  a úhly  $\alpha$ ,  $\beta$ , a  $\gamma$  stáhnete zde [http://fyzika.feld.cvut.cz/~zacek/download/elementarni\\_buncky.scad](http://fyzika.feld.cvut.cz/~zacek/download/elementarni_buncky.scad).



# Krystalová struktura látek

## Bravaisovy elementární buňky



**Konvencí** vybraných 14 elementárních buněk s atomy mimo uzly mřížky, ve středech stěn (plošně centrované) nebo ve středech tělesové úhlopříčky (prostorově centrované) buňky.

Všimněte si, že polohy atomů mimo uzly mřížky neporušují původní rotační nebo zrcadlovou symetrii.

Z některých Bravaisových buněk se snáz určí symetrie krystalu, proto se jim dává přednost, pokud takové pro daný krystal existují, před buňkami primitivními.

Častá úloha je najít pro příslušnou Bravaisovu buňku elementární a naopak, nebo z mřížkových konstant určit meziatomové vzdálenosti, popřípadě počet atomů v buňce.

Obrázek jsem našel zde <http://docplayer.cz/39655-1-prednaska-konstrukcni-materialy.html>, sám bych ho lépe nenakreslil, proto mi přijde lepší ho převzít přesně tak, jak je, podle anglického popisu ho autor pravděpodobně také odněkud převzal.

# Krystalová struktura látek

## Druhy elementárních buněk a jejich označení:

(jsou možné i větší, tyto jsou vybrány konvencí)

**P Prostá** atomy jsou jen ve vrcholech buňky

## Složená (centrovaná)

**Bazálně centrovaná** atomy jsou navíc ve středech stěn

**A** atomy jsou umístěny ve středech přední a zadní stěny

**B** atomy jsou umístěny ve středech bočních stěn

**C** atomy jsou umístěny ve středech horní a dolní stěny

**F Plošně centrovaná** atomy jsou ve středech všech stěn

**I Prostorově centrovaná** atom navíc v průsečíku tělesových úhlopříček

# Typy mřížek ve třech dimenzích

Soustava	Počet mřížek	Symbyoly mřížek
Trojklonná (triklinická)	1	P
Jednoklonná (monoklinická)	2	P, C
Kosočtverečná (ortorombická)	4	P, C, I, F
Čtverečná (tetragonální)	2	P, I
Šesterečná (hexagonální)	1	P (hcp)
Klencová (trigonální, romboedrická)	1	R
Krychlová (kubická)	3	P (sc), I (bcc), F (fcc)

Celkem 14 typů mřížek, klencová mřížka se někdy řadí mezi šesterečnou.

P ... prostá

C ... bazálně centrovaná

I ... prostorově centrovaná

F ... plošně centrovaná

R ... romboedrická mřížka

sc ... simple cubic

bcc ... body centered cubic

fcc ... face centered cubic

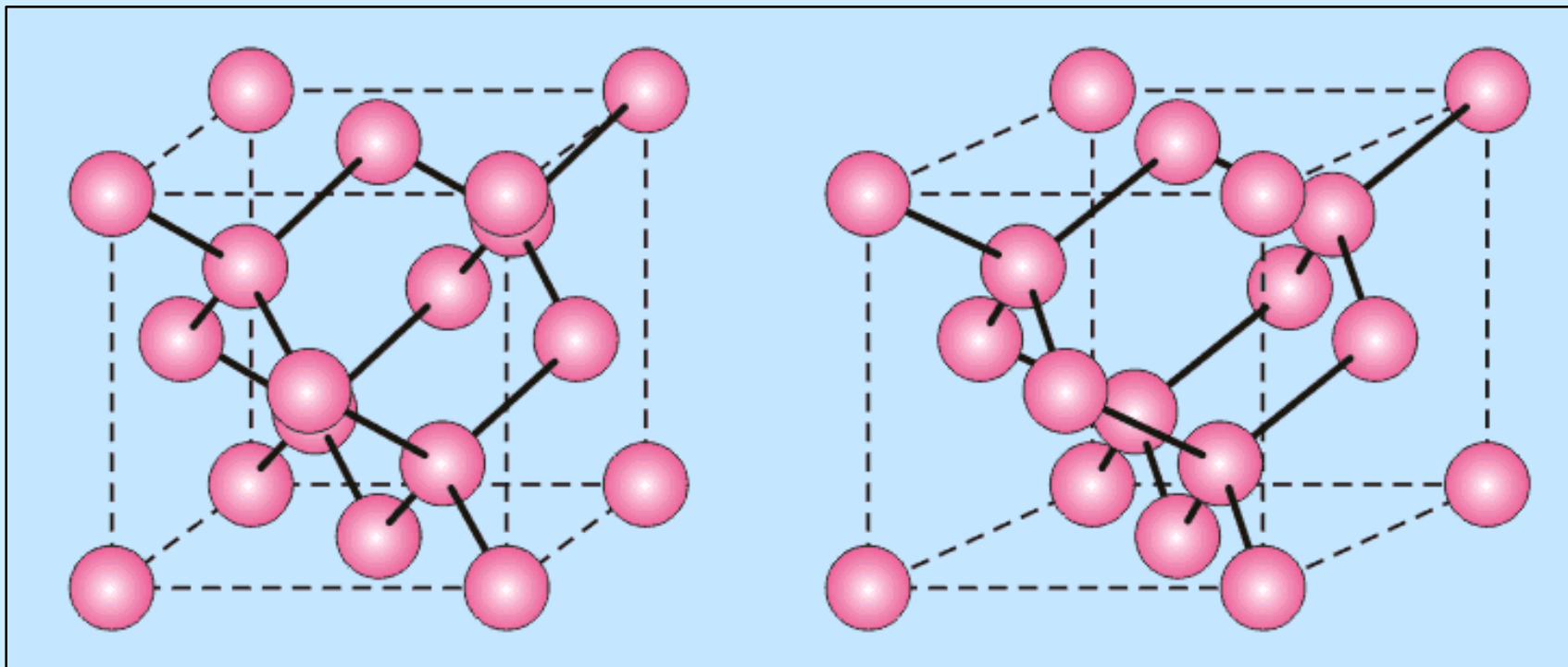
hcp ... hexagonal close packed

<http://demonstrations.wolfram.com/CubicCrystalLattices/>

<http://demonstrations.wolfram.com/TheSevenCrystalClasses/>

[http://cs.wikipedia.org/wiki/Krystalografick%C3%A1\\_soustava](http://cs.wikipedia.org/wiki/Krystalografick%C3%A1_soustava)

# Diamantová mříž



Mříž, ve které krystalizují prvky IV skupiny (uhlík, křemík, germanium, ...). Jedná se o plošně centrovanou kubickou mříž z dalšími čtyřmi atomy v bázi.

Na obrázek se dívejte oběma očima tak, abyste se dívali na myšlený obrázek za nákresnou ale zaostřili na nákresnu. Pokud se Vám to podaří tak, že Vám splynou obrázky pro levé a pravé oko v obrázek jediný, uvidíte prostorový obrázek diamantové mříže.

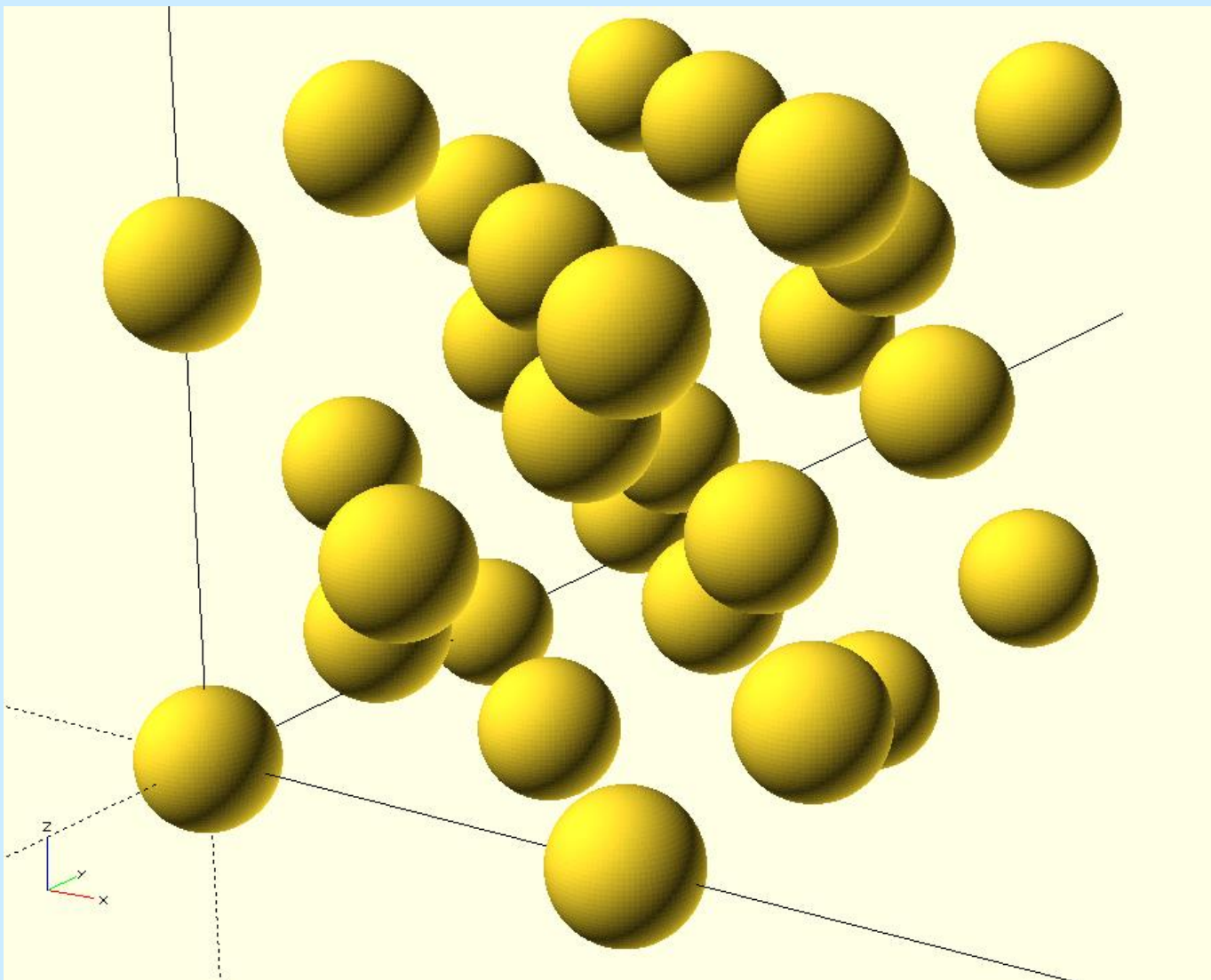
Demonstrace diamantové mříže v programu Mathematica:

<http://demonstrations.wolfram.com/TheStructureOfDiamond/>

<http://demonstrations.wolfram.com/DiamondLattice/>

<http://demonstrations.wolfram.com/AnExpandingStructureBasedOnTheDiamondLattice/>

# Diamantová mříž



Stáhněte si zdrojový soubor pro OpenSCAD, ve kterém jsou vygenerovány dvě kubické, plošně centrované mříže, posunuté o  $1/4$  tělesové úhlopříčky, vytvářející konfiguraci atomů jako v diamantové mříži,

<http://fyzika.feld.cvut.cz/~zacek/download/diamond.sca>

d  
popřípadě jako 3d objekt ve formátu STL

<http://fyzika.feld.cvut.cz/~zacek/download/diamond.sca>

d



# Indexy krystalových rovin

Tzv. **Millerovy indexy**.

Potřebujeme jednoznačně popsat směr **roviny** v krystalu. Udává se pomocí trojice čísel, tzv. indexů,  $(klm)$ , které získáme následujícím postupem:

1. Zjistíme průsečíky roviny s osami určenými mřížkovými vektory **a**, **b**, **c**, vyjádříme je v jednotkách mřížkových konstant (například získáme čísla  $(1\ 2\ 3)$ ).
2. Vytvoříme převrácené hodnoty, tj. v tomto případě  $(1\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{3})$ .
3. Tyto převrácené hodnoty vynásobíme stejným číslem a to nejmenším možným, kterým se podaří odstranit všechny zlomky, tj. nejmenším společným násobkem jmenovatelů, v tomto případě číslem 6, dostaneme  $(6\ 3\ 2)$ . Pokud je průsečík v nekonečnu, je příslušná převrácená hodnota rovna nule.

Výsledek zapisujeme v kulatých závorkách.

Záporné hodnoty průsečíky vyznačujeme čarou nad číslem, tj. např.  $(1\ 1\ \bar{2})$

# Indexy krystalových rovin

**Ekvivalentní roviny** zapisujeme ve složených závorkách, např.  $\{100\}$ . Ekvivalentní rovina  $\{100\}$  je například u kubické mříže souhrnné označení pro kteroukoliv ze stěn, tj.  $(1\ 0\ 0)$ ,  $(0\ 1\ 0)$ ,  $(0\ 0\ 1)$ ,  $(\bar{1}\ 0\ 0)$ ,  $(0\ \bar{1}\ 0)$ ,  $(0\ 0\ \bar{1})$ .

**Směry**:  $[u\ v\ w]$ , indexy jsou podobně celočíselné jako u rovin. Směr  $[1\ 2\ 2]$  je tedy směr totožný se směrem  $\mathbf{a} + 2\mathbf{b} + 3\mathbf{c}$ , kde  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$  jsou elementární mřížkové vektory.

Souhrn **ekvivalentních směrů**:  $\langle u\ v\ w \rangle$ .

Například elementární vektory  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$  mají směry  $[1\ 0\ 0]$ ,  $[0\ 1\ 0]$  a  $[0\ 0\ 1]$ .

**Úloha:** Nakreslete polohy rovin vzhledem k elementární buňce, dané indexy  $(1\ 0\ 0)$ ,  $(1\ 1\ 0)$ ,  $(1\ 1\ 1)$ ,  $(1\ 0\ 1)$ ,  $(\bar{1}\ 0\ 0)$ ,  $(1\ \bar{1}\ 1)$ ,  $(2\ 2\ \bar{1})$ .

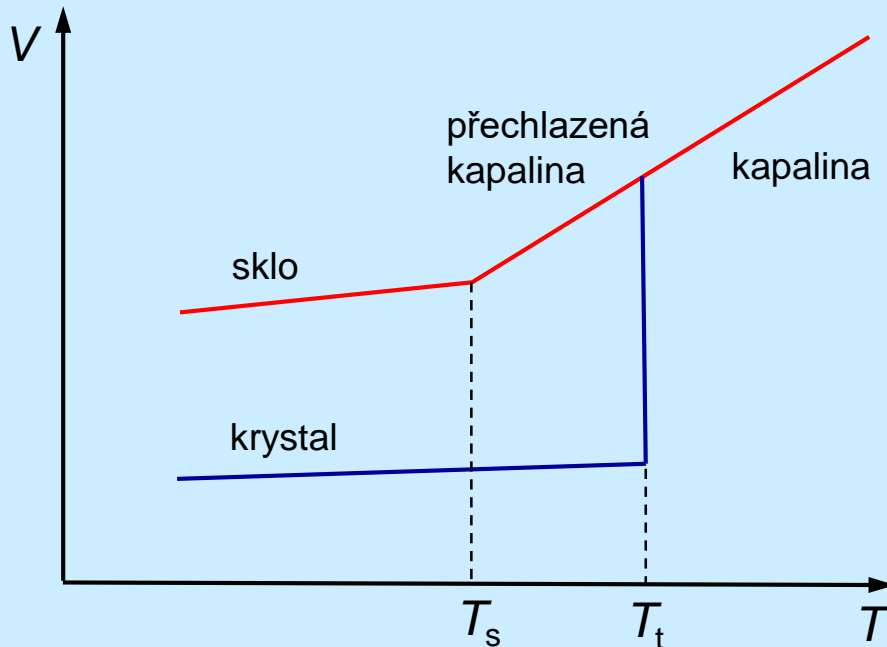
# Úlohy:

1. Zjistěte, kolik je Bravaisových mřížek v rovině a najděte je.  
[5, čtvercová, hexagonální, pravoúhlá, centrovaná pravoúhlá se 2 typy buněk]
2. Najděte primitivní buňku k plošně centrované kubické mříži, určete tvar, stranu a úhel mezi stranami, nakreslete obrázek.  
[romboedr o hraně  $\sqrt{2}/2 a$ , úhel  $60^\circ$ ]
3. Najděte primitivní buňku k prostorově centrované kubické mříži, určete tvar, stranu a úhel mezi stranami, nakreslete obrázek.  
[romboedr o hraně  $\sqrt{3}/2 a$ , úhel  $109^\circ 28'$ ]
4. Nejvíc symetrií vykazuje čtvercová mřížka. U ní lze nalézt osy s dvoučetnou, tříčetnou a šestičetnou symetrií. Najděte je a zjistěte, kolik jich je. Nakreslete obrázek.  
[šest dvojčetných, čtyři trojčetné a tři čtyřčetné]
5. Najděte primitivní buňku a bázi chloridu sodného (iont  $\text{Na}^+$  je obklopen 6 ionty  $\text{Cl}^-$ ) a chloridu cesného (iont  $\text{Cs}^+$  je obklopen 8 ionty  $\text{Cl}^-$ ). Kolik nalezené báze obsahují atomů?  
[vždy po jednom atomu od každého druhu]

# Neideální krystaly, skla

Pevné látky dělíme na monokrystalické, polykrystalické a amorfní. Některé struktury mohou přecházet jedna ve druhou spojitě.

- Náhodné vrstvení ... náhodné střídání vrstev, ABCABABC...
- Polytypie ... střídání vrstev s dlouhou periodou
- Skla ... viskozita  $>10^{12}$  N s m<sup>-2</sup> (konvenční hodnota)

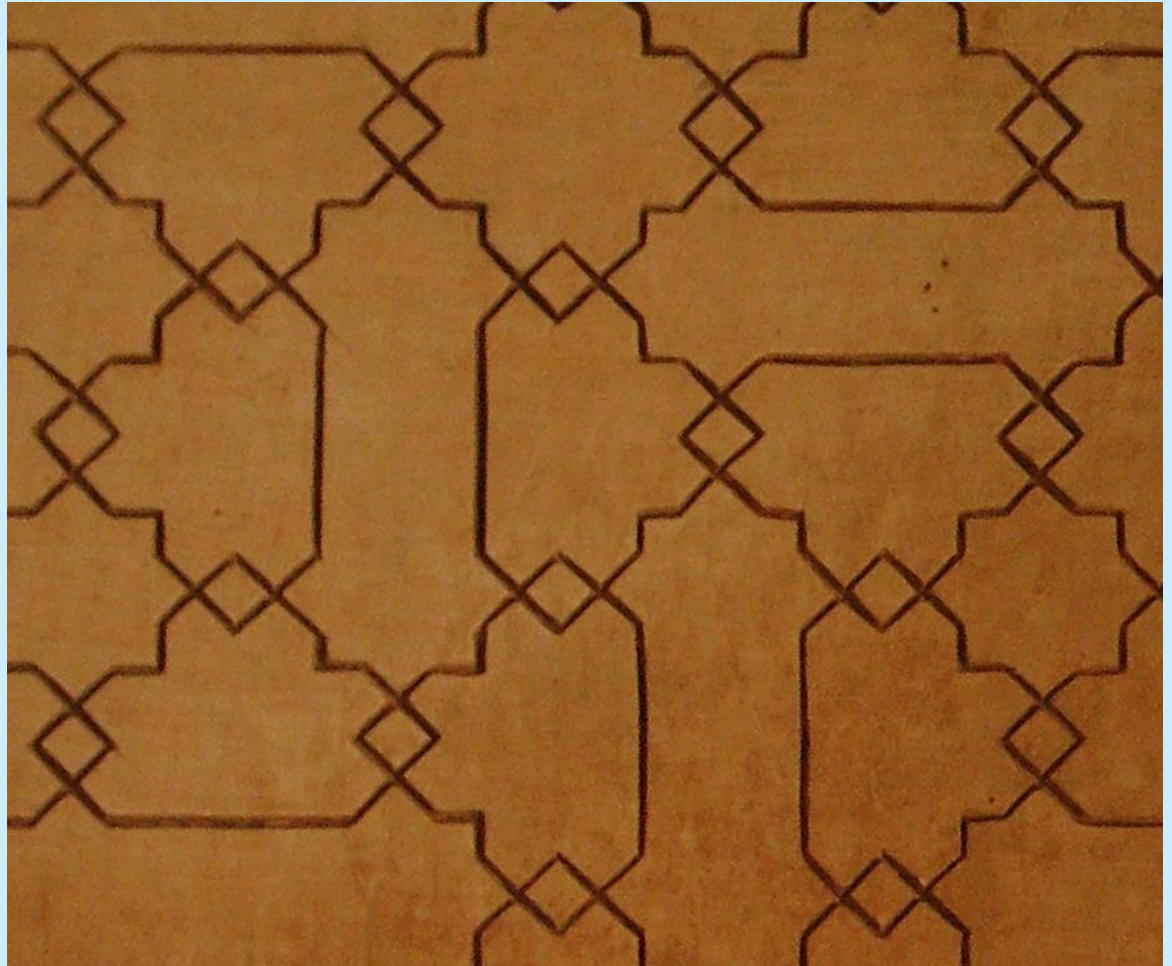
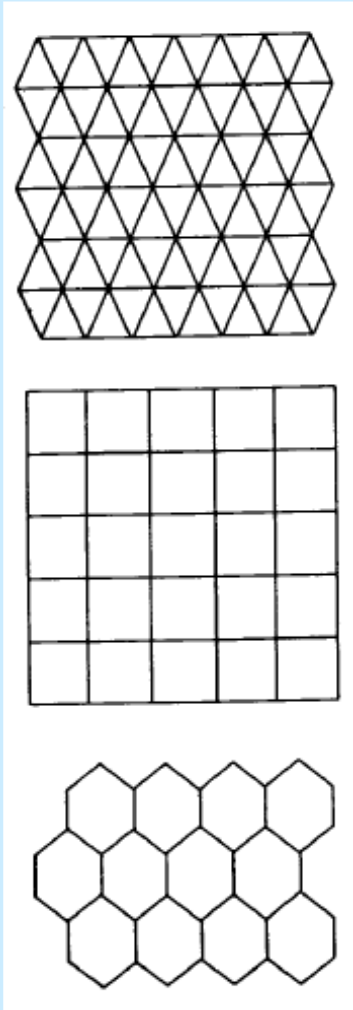


$T_s$  ... teplota skelného přechodu  
 $T_t$  ... teplota tání

# Zlatý řez, dláždění, kvazikrystaly

## Dláždění v rovině

Rovinu lze periodicky pokrýt pouze dlaždicemi s tříčetnou, čtyřčetnou a šestičetnou symetrií.



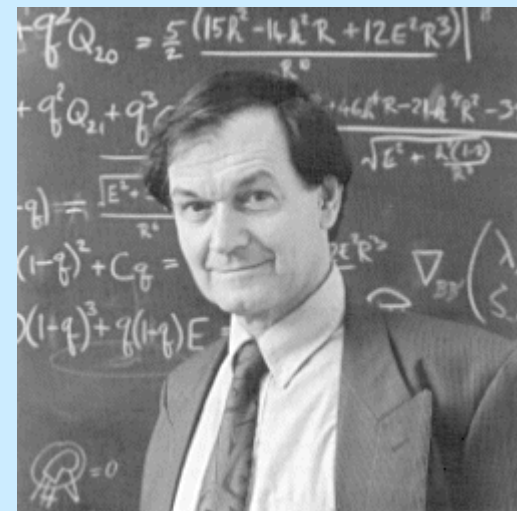
Alhambra, Granada

# Zlatý řez, dláždění, kvazikrystaly

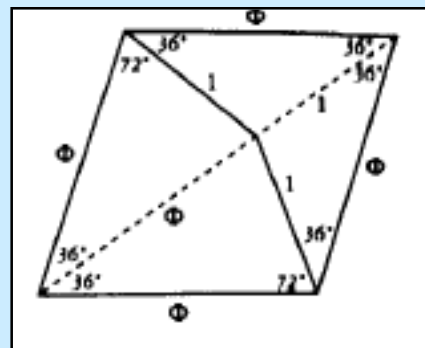
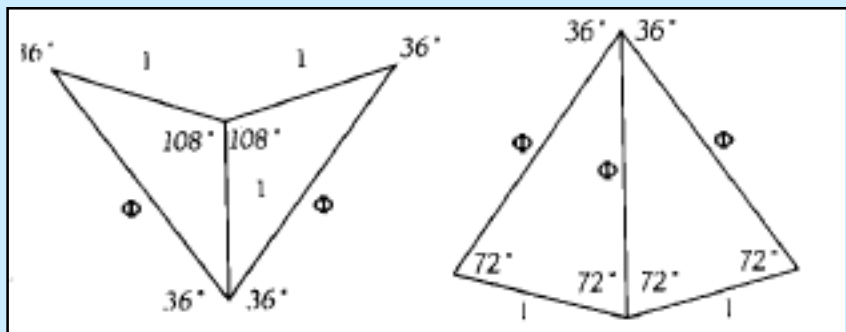
## Dláždění v rovině

Pětúhelník se na periodické dláždění nehodí.

Avšak: 1974 Roger Penrose objevil dvě základní sady dlaždic, které pokryjí rovinu a zároveň budou vykazovat pětičetnou symetrii. Jak je to možné?



Penroseovy dlaždice: šipka a drak.

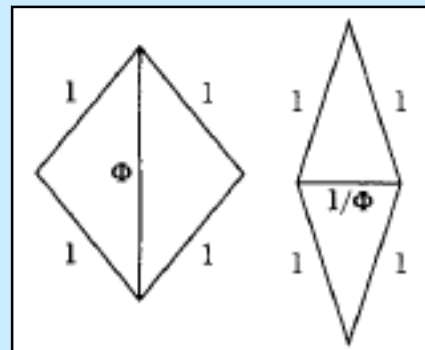
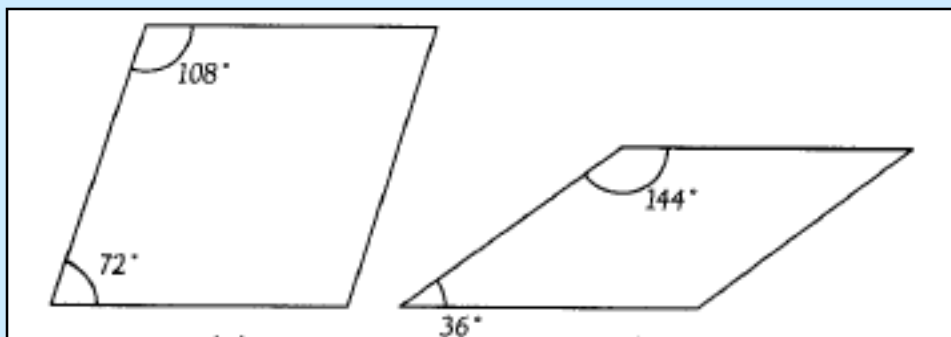


Penrose a Conway ukázali, že dlaždice pokryjí rovinu neperiodicky a to nekonečně mnoha způsoby. Přitom počet draků je 1,618× větší než počet šipek.

# Zlatý řez, dláždění, kvazikrystaly

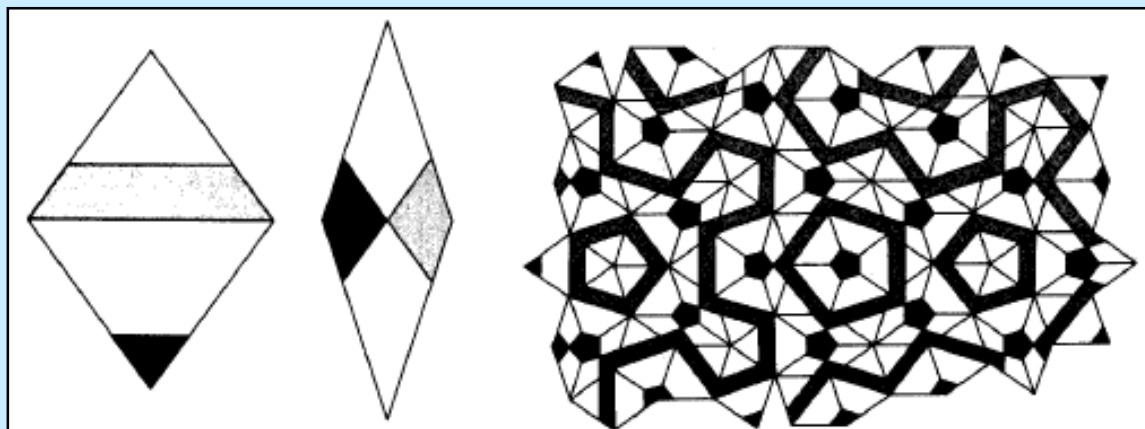
## Dláždění v rovině

Další pár penroseových dlaždic:



Tlustý a tenký kosočtverec.

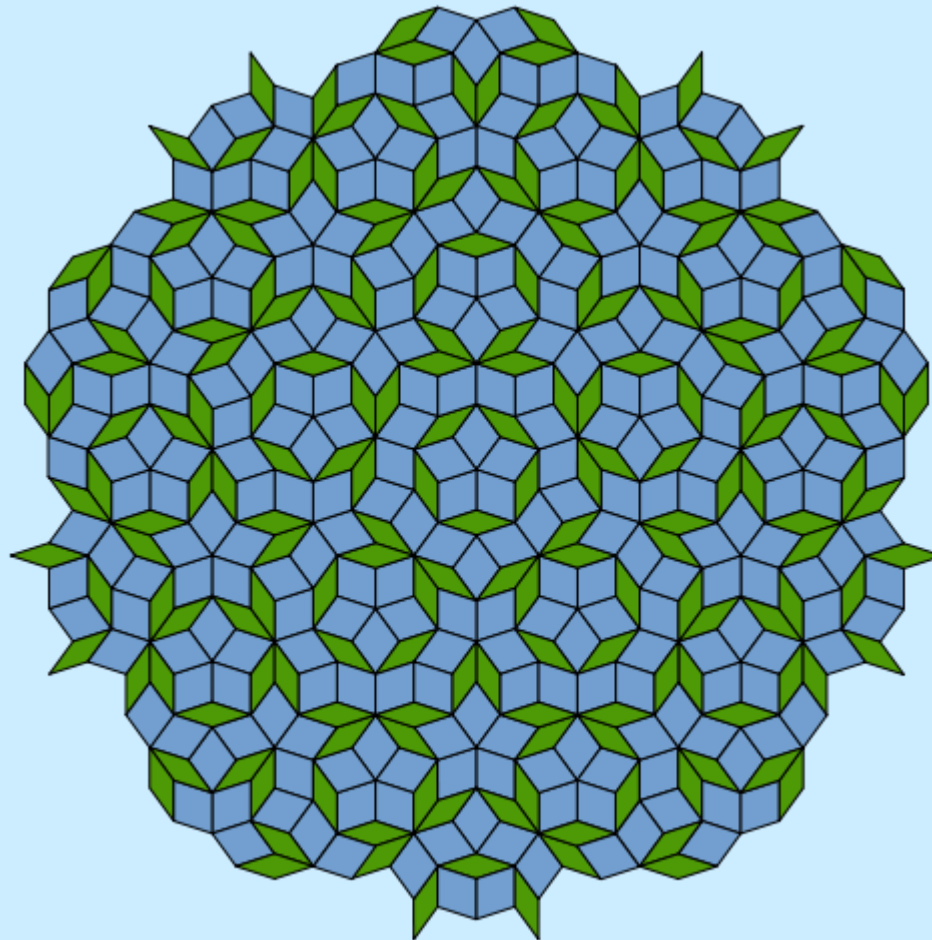
Na velkých plochách se podobně blíží poměr tlustých a tenkých kosočtverců číslu 1,618.



# Zlatý řez, dláždění, kvazikrystaly

## Dláždění v rovině

Penroseovo dláždění lze provést se symetrií vůči otočení:

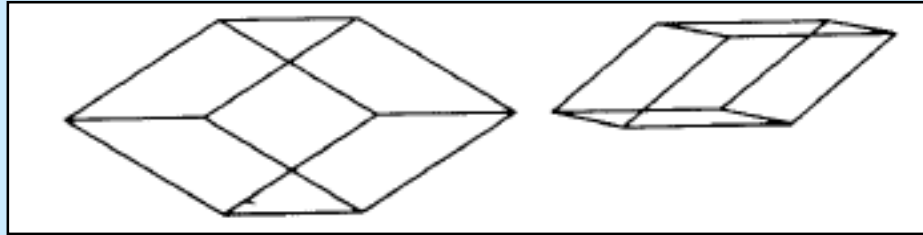




# Zlatý řez, dláždění, kvazikrystaly

## Kvazikrystaly

Trojrozměrná analogie: Robert Ammann našel tzv. Ammannovy romboedry.



Jejich stěny jsou přitom shodné s Penroseovými dlaždicemi.

1984 – překvapivý objev: Dany Schechtman se spolupracovníky zjistil, že krystaly hliníko-manganové slitiny vykazují pětičetnou symetrii. Pro krystalografy to byl šok!

Bourá se tím tradiční rozdělení krystalické a amorfní látky.

**Kvazikrystaly:** nejsou ani amorfní ani periodické, mají však těsné uspořádání jako dosavadní známé krystaly.

**Předefinování krystalu:**

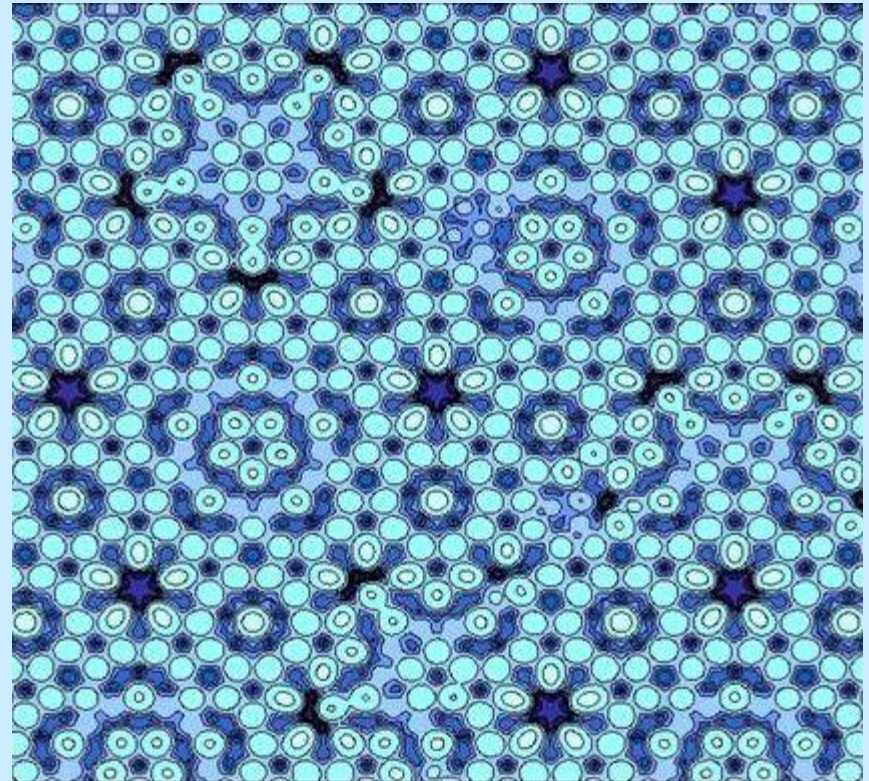
**krystal je jakákoli pevná látka, jejíž difrakční diagram je bodový.**

# Zlatý řez, dláždění, kvazikrystaly

## Kvazikrystaly

Další práce (Sergej E. Burkov z Landauova institutu teoretické fyziky, Petra Gummeltová z Greifswaldu) vedly na teorii překrývajících se desetiúhelníků.

Steinhardt a Čong: experimentální výzkum a koncept kvazielementární buňky. Kvazielementární buňka: shluk atomů, vytvářející kvaziperiodickou strukturu.



Model kvazikrystalu Ag-Al.

# Experimentální analýza krystalů

## **Analýza struktury:**

1. přímo (mikroskop)
2. nepřímo (difrakční metody)

## **Difrakční metody:**

Využívají se tyto druhy záření:

1. fotony
2. neutrony
3. elektrony

**Fotony:** Pro srovnatelnou vlnovou délku s mřížkovou konstantou vychází elektromagnetické záření v oboru rentgenových paprsků. Ty vznikají buď bržděním elektronů na kovových terčících (spojité spektrum) nebo excitací a vyzářením atomů v terčíku (čarové spektrum).

**Neutrony:** Mají nenulový magnetický moment, hodí se k analýze magnetických materiálů.

**Elektrony:** Jsou elektricky nabitě, proto silně interagují.

# Vztah mezi vlnovou délkou a energií

$$E = \hbar\omega, \quad \mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$$

Vztah mezi celkovou energií částice a úhlovou frekvencí resp. mezi hybností a vlnovým vektorem pro de Broglieovu vlnu:

$$\begin{pmatrix} E/c \\ \mathbf{p} \end{pmatrix} = \hbar \begin{pmatrix} \omega/c \\ \mathbf{k} \end{pmatrix}$$

Totéž zapsáno pomocí čtyřvektorů, vlevo čtyřvektor energie a hybnosti, vpravo vlnový čtyřvektor.

Při jiné volbě jednotek bychom mohli oba vektory ztotožnit.

$\omega$  a  $k$  nejsou nezávislá, splňují disperzní relaci. Ta je určena relativistickým vztahem mezi energií a hybností  $E^2 = p^2c^2 + m^2c^4$ , který můžeme přepsat pro frekvenci a vlnový vektor jako  $\omega^2 = k^2c^2 + m^2c^4 / \hbar^2$ . Vyjádřením vlnové délky z vlnového čísla  $k = 2\pi/\lambda$  a přepočítáním na kinetickou energii z relativistického vztahu  $E = E_k + mc^2$  dostáváme

$$\lambda = \frac{2\pi\hbar c}{\sqrt{E^2 - m^2c^4}} = \frac{2\pi\hbar c}{\sqrt{(E_k + mc^2)^2 - m^2c^4}} = \frac{2\pi\hbar c}{\sqrt{E_k^2 + 2mc^2E_k}},$$

což je obecný vztah pro de Broglieovu vlnovou délku  $\lambda(E_k)$ .

Pro malé energie, kdy je  $E_k \ll 2mc^2$ , lze první člen pod odmocninou zanedbat a dostáváme

$$\lambda = \frac{\sqrt{2\pi\hbar}}{\sqrt{mE_k}}$$

Vzorec pro nerelativistickou částici, v případě difrakčních metod pro elektron a neutron.

Pro relativistické energie, je-li  $E_k \gg 2mc^2$ , dominuje první člen pod odmocninou a dostáváme

$$\lambda = \frac{2\pi\hbar c}{E_k}$$

Vzorec pro silně relativistickou částici a foton, který má nulovou klidovou energii  $mc^2$  a je tedy relativistický vždy.

# Difrakce na mřížce

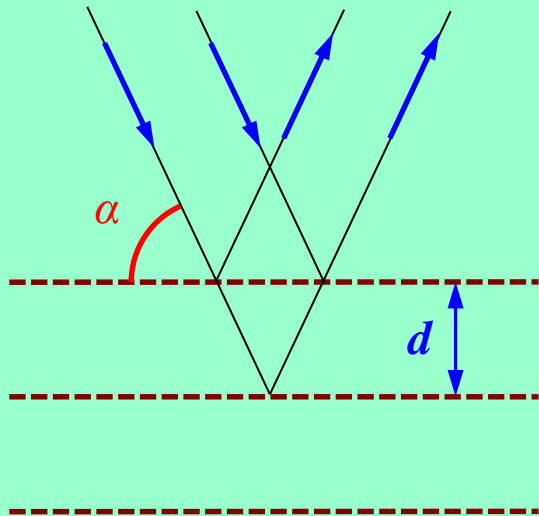
**Braggova podmínka:**

$$2d \sin \alpha = n\lambda$$

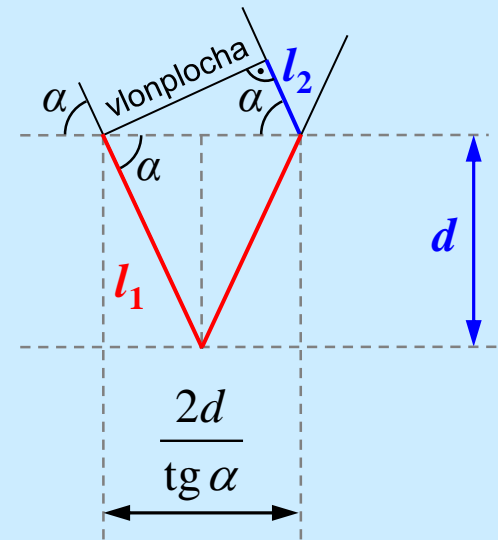
Odvození:

$$\Delta l = l_1 - l_2 = \frac{2d}{\sin \alpha} - \frac{2d}{\operatorname{tg} \alpha} \cos \alpha = 2d \frac{1 - \cos^2 \alpha}{\sin \alpha} = 2d \sin \alpha$$

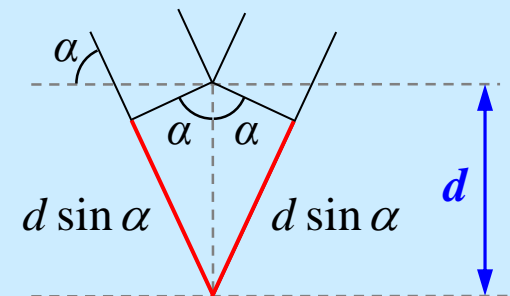
dopadající paprsky      rozptýlené paprsky



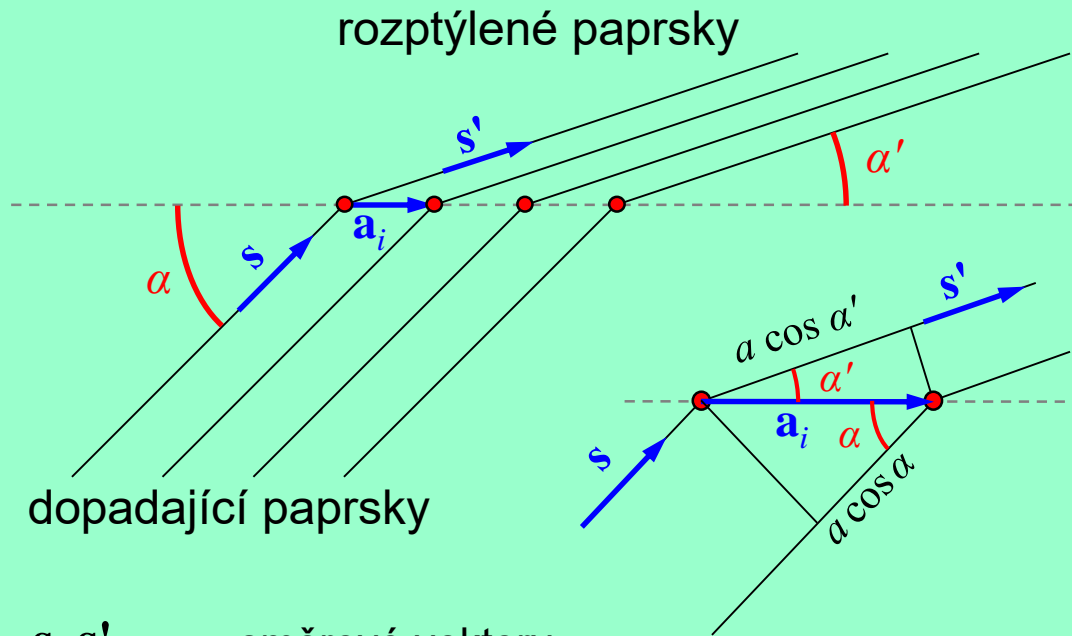
vzdálenost  
krystalografických  
rovin



Jiné odvození:



# Difrakce na mřížce



$\mathbf{s}, \mathbf{s}'$  ... směrové vektory

$\mathbf{a}_i, i = 1, 2, 3$  ... elementární translační vektory

Podmínka pro difrakční maximum:

$$a_i \cos \alpha' - a_i \cos \alpha = n_i \lambda, \quad n_i \in \mathbb{Z}, \quad i \in \{1, 2, 3\},$$

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{s}' - \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{s} = n_i \lambda, \quad \text{zavedeme vlnové vektory}$$

$$\mathbf{k} = k\mathbf{s}, \quad \mathbf{k}' = k\mathbf{s}', \quad k = k' = 2\pi/\lambda,$$

$$\mathbf{a}_i \cdot (\mathbf{k}' - \mathbf{k}) = 2\pi n_i \quad \rightarrow \quad \mathbf{a}_i \cdot \Delta \mathbf{k} = 2\pi n_i$$

**Laueho difrakční podmínky:**

$$\mathbf{a}_i \cdot \Delta \mathbf{k} = 2\pi n_i, \quad i \in \{1, 2, 3\}$$

Každá rovnice představuje podmínku pro vznik difrakce na liniích s periodami a směry určenými vektory  $\mathbf{a}_i$ .

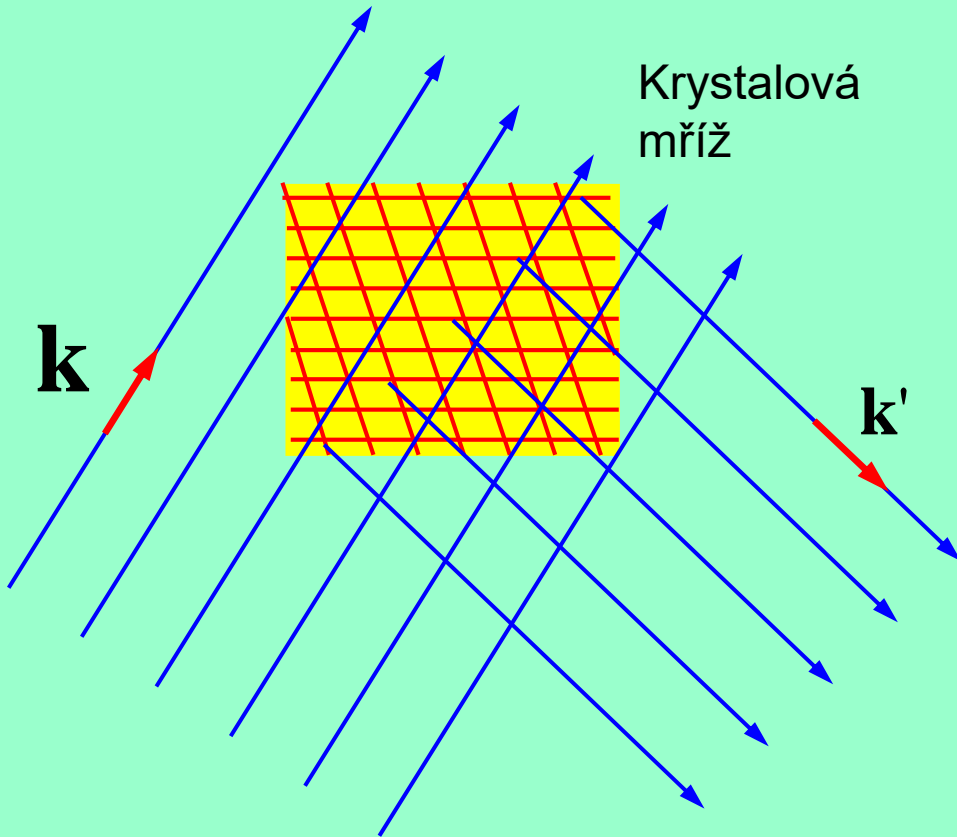
Celočíselnou lineární kombinací difrakčních podmínek dostaneme difrakční podmínku pro libovolnou periodickou linii ve směru translačního vektoru  $\mathbf{T}$

$$\mathbf{T} \cdot \Delta \mathbf{k} = 2\pi n,$$

kde  $n$  vyjde také jako celé číslo.

Lze ukázat, že volíme-li směr  $\mathbf{T}$  kolmý k povrchu a jeho velikost rovnu vzdálenosti rovin  $d$ , je poslední vztah ekvivalentní Braggově difrakční podmínce.

# Difrakce na mřížce – obecné odvození



Dopadající záření

$$E_d(t, \mathbf{r}) = E_{d0}(t) e^{j\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$$

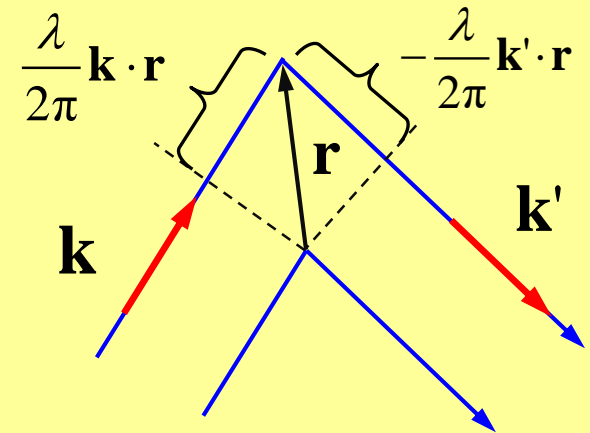
Rozptýlené záření

$$E_r(t, \mathbf{r}) = E_{r0}(t) e^{j\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}}$$

Koncentrace elektronů

$$n(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r} + \mathbf{T}) \quad (\text{periodicita})$$

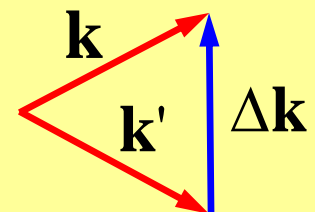
$$n(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} n_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} \quad (\text{Fourierův rozvoj})$$



Fázový rozdíl dvou paprsků:

$$\Delta\Phi = \mathbf{k}' \cdot \mathbf{r} - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r} = (\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{r} = -\Delta\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}$$

Vektory  $\mathbf{k}$  a  $\mathbf{k}'$   
se liší jen směrem.



# Reciprokový prostor

Pro každou (periodickou) krystalickou mříž reprezentovanou translačním vektorem

$$\mathbf{T} = u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c}; u, v, w \in \mathbb{Z}$$

je definována **reciproká mříž** jako translačně invariantní soubor mřížkových bodů, jejichž translační vektory  $\mathbf{G}$  splňují vztah

$$e^{j\mathbf{G} \cdot \mathbf{T}} = 1 \quad (1)$$

Vektory  $\mathbf{G}$  mohou být vyjádřeny podobně jako  $\mathbf{T}$  vztahem

$$\mathbf{G} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*; h, k, l \in \mathbb{Z} \quad (2)$$

kde vektory  $\mathbf{a}^*$ ,  $\mathbf{b}^*$  a  $\mathbf{c}^*$  jsou **vektory reciproké mřížky** definované vztahy

$$\mathbf{a} \cdot \mathbf{a}^* = \mathbf{b} \cdot \mathbf{b}^* = \mathbf{c} \cdot \mathbf{c}^* = 2\pi, \quad \mathbf{a} \cdot \mathbf{b}^* = \mathbf{a} \cdot \mathbf{c}^* = \mathbf{b} \cdot \mathbf{a}^* = \dots = 0. \quad (3)$$

Nacházejí se v **reciprokém** neboli **Fourierově** prostoru, oba prostory jsou sdruženy prostřednictvím Fourierovy transformace.

Reciproké vektory lze vyjádřit pomocí elementárních translačních vektorů vztahy

$$\mathbf{a}^* = 2\pi \frac{\mathbf{b} \times \mathbf{c}}{\mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c})} \text{ a cyklicky. Tyto vztahy jsou ekvivalentní definičním vztahům.}$$



# Obecná difrakční podmínka

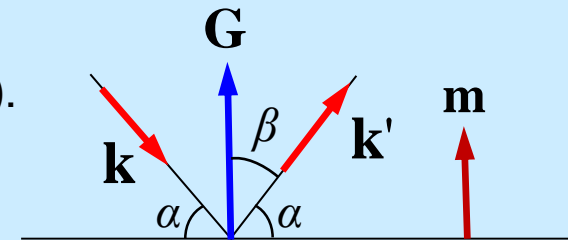
Odvození difrakční podmínky jako fázový součet rozptýlených paprsků:

$$I_r \propto \int_V dV n(\mathbf{r}) e^{-j\Delta\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = \int_V dV \sum_{\mathbf{G}} n_{\mathbf{G}} e^{j\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} e^{-j\Delta\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = \sum_{\mathbf{G}} n_{\mathbf{G}} \int_V dV e^{j(\mathbf{G}-\Delta\mathbf{k})\cdot\mathbf{r}},$$

aby došlo k difrakčnímu maximu, nesmí integrand záviset na  $\mathbf{r}$ . Exponenciální člen v integrandu jinak totiž bude nabývat všech hodnot na jednotkové kružnici v komplexní rovině při každé změně polohy lišící se o  $\lambda$ , což jsou zde zlomky nanometrů a nevytvoří se vlnoplocha. Člen v závorce tedy musí být nulový, tj.

$$\mathbf{G} - \Delta\mathbf{k} = \mathbf{0}$$

(obecná difrakční podmínka).



**a) Směr** (vynásobíme skalárně mřížkovými vektory):

$$\mathbf{a} \cdot \Delta\mathbf{k} = \mathbf{a} \cdot \mathbf{G} = 2\pi h$$

$$\mathbf{b} \cdot \Delta\mathbf{k} = \mathbf{b} \cdot \mathbf{G} = 2\pi k$$

$$\mathbf{c} \cdot \Delta\mathbf{k} = \mathbf{c} \cdot \mathbf{G} = 2\pi l$$

Dostali jsme Laueovy podmínky.

**b) Velikost:**

$$\mathbf{G} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$$

$$(\mathbf{G} - \mathbf{k}')^2 = (-\mathbf{k})^2$$

$$G^2 - 2\mathbf{k}' \cdot \mathbf{G} + k'^2 = k^2$$

$$G^2 = 2\mathbf{k}' \cdot \mathbf{G}$$

$$1 = \frac{2\mathbf{k}'}{|\mathbf{G}|} \cdot \frac{\frac{1}{n} \frac{\mathbf{m}}{m}}{|\mathbf{G}|}; \text{ kde } \mathbf{G} = \frac{1}{n} \frac{\mathbf{m}}{m}$$

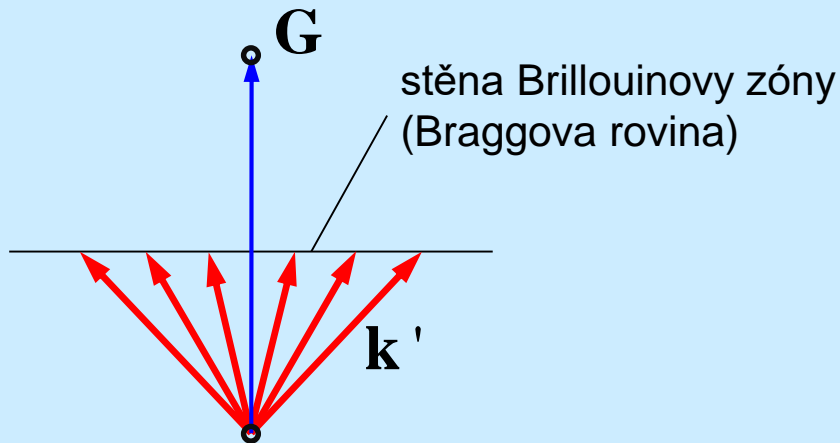
$$1 = 2 \frac{2\pi}{\lambda} \frac{1}{n} \frac{1}{|\mathbf{G}|} \cos \beta; \quad n\lambda = 2d \sin \alpha$$

Volíme-li  $\mathbf{G}$  kolmé na povrch krystalu, dostáváme Braggovu difrakční podmínku.

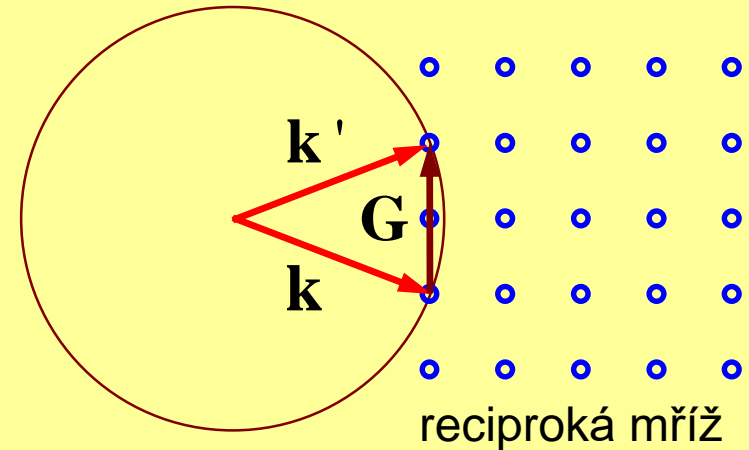
# Ewaldova konstrukce, 1. Brillouinova zóna

$$G^2 = 2\mathbf{k}' \cdot \mathbf{G}$$

$$\left(\frac{G}{2}\right)^2 = \mathbf{k}' \cdot \frac{\mathbf{G}}{2}$$



Ewaldova konstrukce:



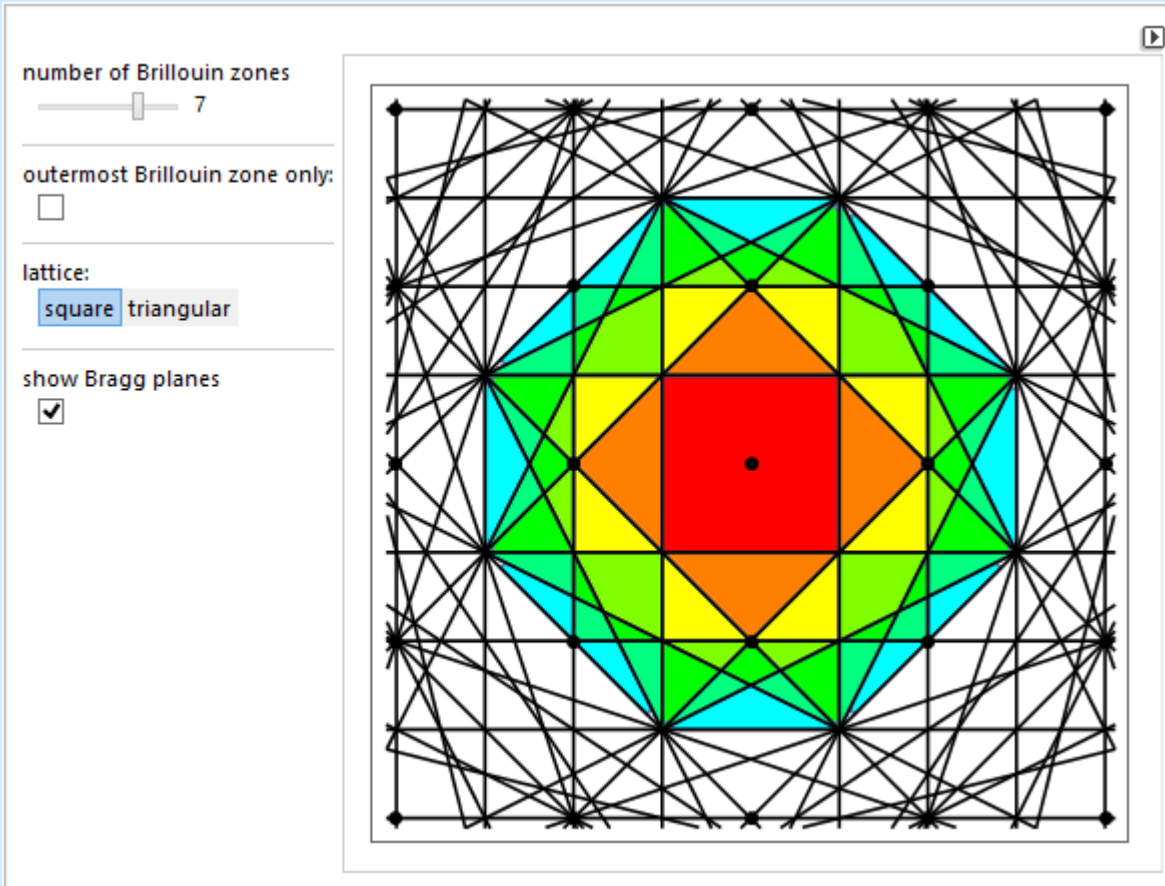
Představuje geometrickou interpretaci řešení  $\mathbf{k}'$  k danému typu mříže a její orientaci vzhledem k vektoru  $\mathbf{k}$ .

Definice: **Brillouinova zóna** je Wignerova-Seitzova elementární buňka zkonstruovaná v reciproké mříži.

[http://reference.iucr.org/dictionary/Brillouin\\_zones](http://reference.iucr.org/dictionary/Brillouin_zones) Brillouinova zóna ve slovníku krystalografie

<http://dao.mit.edu/8.231/BZandRL.pdf> prezentace z MIT o reciprokých mřížích a Brillouinových zónách

# Brillouinovy zóny



Příklad prvních 7 Brillouinových zón čtvercové mříže ve dvou dimenzích.

O kterou zónu v pořadí se jedná určuje počet překročení Braggových rovin. Nula překročení je první zóna atd.

Braggovy roviny půlí kolmo spojnice atomu ve středu s některým atomem sousedním.

# Úlohy:

1. Dokažte z Fourierovy transformace mezi translačními vektory v normálním a v reciprokém prostoru platnost vztahů pro reciproké vektory.

2. Dokažte platnost vztahu  $V_r = \frac{(2\pi)^3}{V}$ , kde  $V_r = |(\mathbf{a}^* \times \mathbf{b}^*) \cdot \mathbf{c}^*|$  je objem reciproké elementární buňky.

3. Elementární mřížkové vektory hexagonální mřížky s nejtěsnějším uspořádáním jsou zadány jako

$$\mathbf{a} = \sqrt{3} \frac{a}{2} \mathbf{x}_0 + \frac{a}{2} \mathbf{y}_0; \mathbf{b} = -\sqrt{3} \frac{a}{2} \mathbf{x}_0 + \frac{a}{2} \mathbf{y}_0; \mathbf{z} = c \mathbf{z}_0 .$$

Ukažte, že

a) se skutečně jedná o elementární vektory hexagonální mříže,

b) objem elementární buňky je  $V = \sqrt{3} a^2 c / 2$ ,

c) najděte elementární vektory reciproké mříže  $\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*$  a  $\mathbf{c}^*$ ,

d) ověřte platnost vztahu mezi objemy elementárního rovnoběžnostěnu v původním a v reciprokém prostoru  $V_r = (2\pi)^3 / V$ .

# Typy krystalových vazeb

Podle způsobu, jakým jsou v krystalu vázány jednotlivé atomy (hovoří se o krystalové vazbě), se rozlišují následující typy krystalů:

- **molekulární** (van der Waalsovy) krystaly - Molekulární krystaly tvoří molekuly organických sloučenin a atomy vzácných plynů vázané Van der Waalsovými silami. Mají nízké teploty varu a tání.
- **iontové** (**heteropolární**) krystaly - Jedná se např. o sloučeniny elektropozitivních prvků (kovů) s elektronegativními prvky. Součet valenčních elektronů atomů, mezi nimiž se iontová vazba tvoří, je 8 - tedy ideální naplněný stav. Nejčastěji spolu tedy reagují prvky z 1. a 7. skupiny periodické tabulky prvků.
- **kovalentní** (**homopolární**) krystaly - Vazbu tvoří atomy s velmi podobnou elektronegativitou, které sdílejí pár valenčních elektronů. U organických látek nebo v čistoprvkových molekulách.
- **kovové** krystaly - Kovové krystaly tvoří kovy. Kationty atomů jsou uspořádány do krystalové mřížky, elektrony jsou pro celou mřížku společné - tzv. elektronový plyn.

# Krystalové vazby

## Poznámky:

Jde o empirické dělení, podrobnější obrázek o vazbě nám poskytuje kvantová teorie.

Existuje také mnoho intermediálních případů, takže při vyhraněném zařazování je třeba jisté opatrnosti.

**Kohezní energie** = energie jednotlivých atomů – energie krystalu.

Čím vyšší je kohezní energie, tím vyšší jsou teploty tání a vypařování.

# Molekulární vazba, Lennard-Jonesův potenciál

Charakterizuje slabé elektrické vazby, způsobené indukovanými dipóly sousedními atomy, potenciál dvojice interagujících atomů:

$$U(r) = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

$\varepsilon$  a  $\sigma$  jsou empiricky získané parametry.

Minimum:  $\frac{dU}{dr} = 4\varepsilon \left[ -\frac{12}{\sigma} \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{13} + \frac{6}{\sigma} \left( \frac{\sigma}{r} \right)^7 \right] = 0 \rightarrow r_0 = \sqrt[6]{2} \sigma \doteq 1.22\sigma.$

Hodnota v minimu:  $U(r_0) = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{\sqrt[6]{2}\sigma} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{\sqrt[6]{2}\sigma} \right)^6 \right] = -\varepsilon.$

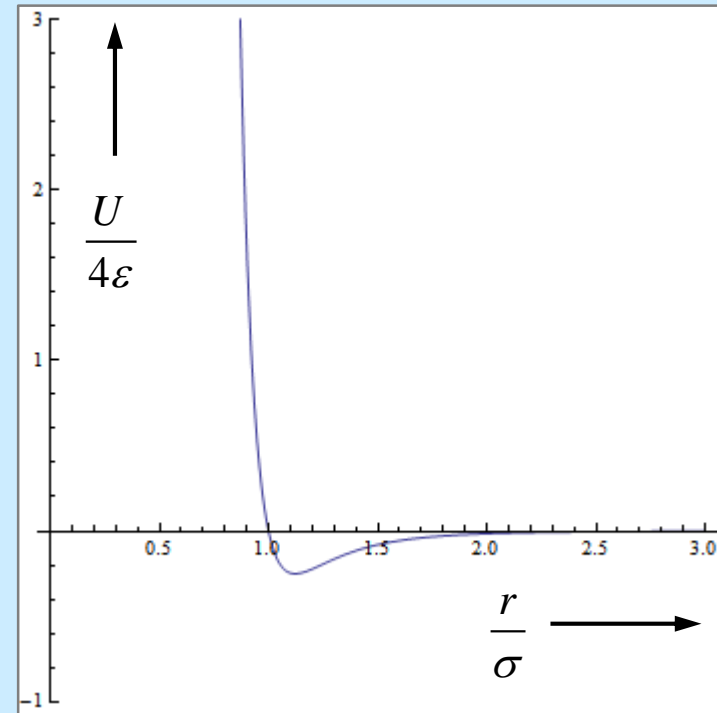
Kohezní energie připadající na jeden atom v mřížce:

$$W_{\text{koh}} = \sum_{i=1}^{n_k} 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r_{1i}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r_{1i}} \right)^6 \right] \underset{r_{ij}=p_{ij}r_0}{=} 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r_0} \right)^{12} \sum_{i=1}^{n_k} p_{1i}^{-12} - \left( \frac{\sigma}{r_0} \right)^6 \sum_{i=1}^{n_k} p_{1i}^{-6} \right] = 4\varepsilon \left( \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n_k} p_{1i}^{-12} - \sum_{i=1}^{n_k} p_{1i}^{-6} \right),$$

kde obě sumy závisí pouze na typu mřížce, nikoliv na druhu atomů.

Pro kubické plošně centrované a hexagonální Bravaisovy mřížky jsou numerické hodnoty obou sum uvedeny vpravo. Naměřené hodnoty se však od spočítaných mírně liší a také je jiné  $r_0$  pro atomy v mřížce v porovnání s volnými atomy interagujícími párově.

Protože van der Waalova síla je krátkodosahová, stačí počítat jen příspěvky od nejbližších sousedů.



	$\sum_{i=1}^{n_k} p_{1i}^{-12}$	$\sum_{i=1}^{n_k} p_{1i}^{-6}$
fcc	12.1319	14.4539
hcp	12.1323	14.4549

# Iontové krystaly – kohezní energie

Nejznámějším reprezentantem iontového krystalu je chlorid sodný NaCl. Jeho mříž tvoří pravidelně se střídající kationty  $\text{Na}^+$  a anionty  $\text{Cl}^-$  ve třech kolmých směrech. Každý iont je tedy obklopen 6 ionty opačného znaménka, tvořícími nejbližší sousedy.

Největší příspěvek ke kohezní energii bude od elektromagnetického potenciálu. Potenciální energie dvou nabitých částic s elementárním nábojem nacházejících se ve vzdálenosti  $r$  je

$$U = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} + K, \text{ kde } K \text{ volíme } 0 \text{ pro případ nulové potenciální energie v nekonečnu.}$$

V mříži sečteme všechny příspěvky do celkové potenciální energie od atomu nacházejícím se v uzlu mříže  $(k, l, m)$  v poloze  $\mathbf{r}_{klm} = a(k, l, m)$ , kde  $a$  je mřížkový parametr, pro atom nacházející se v poloze  $\mathbf{r}_{000} = (0, 0, 0)$ . Nesmíme ovšem pominout, že náboje budou střídát znaménko. Na rozdíl od molekulárních krystalů zde jde o dalekodosahovou sílu, jmenovatel klesá s rostoucí vzdáleností pouze lineárně a sumu proto musíme provést přes všechny ionty v mříži. Dostaneme

$$W_{\text{koh}} = \sum_{k,l,m=-\infty}^{+\infty} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2 (-1)^{k+l+m+1}}{a\sqrt{k^2 + l^2 + m^2}} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a} M, \text{ kde veličina } M = \sum_{k,l,m=-\infty}^{+\infty} \frac{(-1)^{k+l+m+1}}{\sqrt{k^2 + l^2 + m^2}}$$

Se nazývá **Madelungova konstanta**. Součástí její definice ovšem musí být i způsob, jakým se má třídímní řada členů v sumě sčítat. Je nutno volit takový postup, při kterém se vzájemně co nejvíc ruší vlivy kladných a záporných nábojů. V roce 1951 bylo matematicky dokázáno, že součet  $M$  prováděný po sférách (a uváděný do té doby hojně v literatuře) diverguje. Konverguje součet prováděný po krychlích a jeho hodnota je  $M = 1.74756\dots$ . V roce 2003 byl pro  $M$  odvozen analytický výraz, tzv. Bensonův vzorec.

[https://en.wikipedia.org/wiki/Madelung\\_constant](https://en.wikipedia.org/wiki/Madelung_constant)

<http://mathworld.wolfram.com/MadelungConstants.html>



# Úplný diferenciál

Definujme Pfaffovu diferenciální formu  $\sum_{i=1}^n \alpha_i dx_i$ , kde  $\alpha_i$  jsou koeficienty a  $x_i$  jsou proměnné.

**Věta:** Necht' všechny koeficienty  $\alpha_i$  jsou definovány na jednoduše souvislé oblasti proměnných  $x_1, \dots, x_n$ . Následující tvrzení, pokud jsou splněny, jsou ekvivalentní:

1. Křivkový integrál  $\int_{\varphi} \sum_{i=1}^n \alpha_i dx_i$  nezávisí na tvaru křivky  $\varphi$ .
2. Existuje funkce  $\Phi(x_1, \dots, x_n)$  taková, že  $\int_{\varphi} \sum_{i=1}^n \alpha_i dx_i = \Phi_2 - \Phi_1$ ,  
kde  $\Phi_1$  a  $\Phi_2$  jsou hodnoty funkce  $\Phi$  v počátečním a koncovém bodě křivky  $\varphi$ .
3. Platí vztahy  $\alpha_i = \frac{\partial \Phi}{\partial x_i} \quad \forall i = 1, \dots, n$  (vztahy pro koeficienty Pfaffovy diferenciální formy).
4. Platí vztahy mezi koeficienty  $\frac{\partial \alpha_i}{\partial x_j} = \frac{\partial \alpha_j}{\partial x_i} \quad \forall i, j = 1, \dots, n$  (tzv. Eulerovy reciproční vztahy).

## Poznámky:

- Z tvrzení 1 plyne, že křivkový integrál po uzavřené křivce téhož integrandu je vždy nulový.
- Tvrzení 2 lze chápat jako zobecnění Newtonova vzorce pro výpočet určitého integrálu.
- Funkce  $\Phi$  se nazývá **potenciál** a diferenciální forma se nazývá úplným diferenciálem  $\Phi$ .
- Jsou-li koeficienty  $\alpha_i$  složky vektoru, nazývá se tento vektor **potenciální pole** (v tomto případě také plyne z tvrzení 4. že rotace tohoto pole je nulová).
- V oblasti, která není jednoduše souvislá, nemusí všechny ekvivalence věty platit.
- Vztah 3. je známý vztah mezi potenciální energií a silou  $\mathbf{F} = -\text{grad } E_p$  (zde  $\Phi = -E_p$ ).

# Termodynamické potenciály

Toto je úvod do termodynamiky a sjednocení pojmů, potřebovat budeme hlavně tepelnou kapacitu, abychom mohli ukázat Einsteinovu a Debyeovu teorii tepelných kapacit pevné látky.

• **První termodynamický zákon:**

$$dQ = dU + dA$$

$Q$  ... dodané teplo

$U$  ... změna vnitřní energie

$A$  ... vykonaná práce

$Q$  ... závisí na termodynamickém ději, matematicky řečeno na tvaru křivky spojující počáteční a konečný stav,

$U$  ... nezávisí na termodynamickém ději, lze tedy její hodnotu určit ze stavových proměnných,

$A$  ... práce vykonaná termodynamickým systémem, závisí podobně jako  $Q$  na tvaru křivky.

Práce je obecně tvaru  $dA = \sum_{i=1}^n x_i dX_i$ ,  $x_i$  jsou **zobecněné síly** a  $X_i$  jsou **zobecněné souřadnice**.

Příklady práce pro různé systémy:  $Fdx$ ,  $p dV$ ,  $\mathbf{E} \cdot d\mathbf{D}$ ,  $\mathbf{H} \cdot d\mathbf{B}$ ,  $\mu dN$

(lano, plyn, dielektrikum, magnetikum, otevřený systém,  $\mu$  je tzv. chemický potenciál a  $N$  je počet částic).

Definujme entropii jako  $dS = \frac{1}{T} dQ$  (lze dokázat, že  $dS$  je úplný diferenciál).

a předpokládejme práci způsobenou objemovými změnami, tj.  $p dV$  a 1. termodynamický zákon má tvaru  $dU = T dS - p dV$ .

# Termodynamické potenciály

Matematicky jsou infinitezimální přírůstky termodynamických potenciálů a entropie úplnými diferenciály a platí pro ně všechna tvrzení z věty uvedené v matematické části tohoto výkladu. Veličiny, které jsou úplnými diferenciály, nazýváme **stavovými veličinami**, lze je totiž zintegrovat (tj. najdeme integrací matematický potenciál  $\Phi$ ) a vyjádřit jako funkce stavových proměnných.

Vnitřní energie  $U$  je zřejmě z matematického hlediska potenciál proměnných  $S$  a  $V$ . Je jedním z tzv. **termodynamických potenciálů** (v dalším výkladu definujeme další).

$Q$  a  $A$  nejsou stavovými veličinami, neboť jejich hodnoty závisí na tvaru křivky termodynamického děje.

Tvrzení 3. a 4. věty aplikované na diferenciál vnitřní energie  $dU = TdS - pdV$  nám dá

$$T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V, \quad p = - \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S, \quad \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left( \frac{\partial p}{\partial S} \right)_V.$$

**Poznámka:** v termodynamice je zvykem vyznačovat proměnné, které držíme konstantní podle definice parciální derivace, jako index k parciální derivaci. Je to proto, že bychom jinak nevěděli, které proměnné volíme jako nezávislé. Všechny proměnné totiž nejsou nezávislé, protože jsou vzájemně svázány stavovou rovnicí. V matematice máme obvykle množinu nezávislých proměnných definovanu předem a není jí tudíž nutno zvlášť značit.

# Termodynamické potenciály

Termodynamických potenciálů existuje mnoho, najděme například termodynamický potenciál proměnných  $S$  a  $p$ :

$dU = TdS - pdV$ , nahradíme poslední člen ze vztahu  $d(pV) = pdV + Vdp$ ,

$dU = TdS - d(pV) + pdV$ , oba úplné diferenciály sjednotíme do jednoho na levou stranu,

$d(U + pV) = TdS + pdV$ . Vlevo v závorce je veličina, která je rovněž termodynamickým potenciálem, tentokrát jiných proměnných. Zde jde o **Entalpii** definovanou vztahem

$H = U + pV$  a máme pro ní základní diferenciální vztah

$$dH = TdS + Vdp$$

(všiměte si „technologie“ změny proměnných: zamění se proměnná s koeficientem u diferenciálu v daném členu, změní se znaménko a součin členů se odečte od původního potenciálu, čímž vznikne nový potenciál). Podobně

$dF = -SdT - pdV$  kde  $F = U - TS$  je **Helmholtzova energie** a

$dG = -SdT + Vdp$  kde  $G = U + pV - TS$  je **Gibbsova energie**.

## Úloha:

- Najděte vztahy pro koeficienty Pfaffových diferenciálních forem a Eulerovy reciproční derivace pro všechny uvedené termodynamické potenciály.

# Tepelné kapacity

Definujeme tepelnou kapacitu za konstantního objemu a tlaku jako

$$C_V = \left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V, \quad C_p = \left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_p.$$

Pro výpočty jsou tyto vztahy nevhodné, neboť  $Q$  není stavová veličina a neexistuje tudíž obecný vzorec pro  $Q$  jako funkce stavových proměnných. Ovšem za konstantního objemu máme z předchozích vztahů  $dQ = dU$  a podobně za konstantního tlaku máme  $dQ = dH$  a můžeme tudíž psát

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V, \quad C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p, \text{ kde pro veličiny } U \text{ a } H \text{ již můžeme najít obecné vzorce.}$$

# Příklady

1. Necht' tři proměnné  $x$ ,  $y$ ,  $z$  jsou spolu svázané nějakým obecným vztahem  $f(x, y, z) = 0$ . Dokažte platnost vztahu

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1.$$

2. Dokažte platnost vztahu  $dQ = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] dV$ .

(návod, uvažujte  $U$  jako funkci proměnných  $T$  a  $V$  a vyjádřete  $dU$  jako úplný diferenciál podle tvrzení 3 věty o úplném diferenciálu.

3. Dokažte vztah  $C_p - C_V = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p^2 \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T$ .

# Thermodynamics - links

## Useful Links (in english):

Simply connected space: [https://en.wikipedia.org/wiki/Simply\\_connected\\_space](https://en.wikipedia.org/wiki/Simply_connected_space)

Pfaffian forms on Wolfram Mathworld: <http://mathworld.wolfram.com/PfaffianForm.html>

Exaxt differential on Wolfram Mathworld: <http://mathworld.wolfram.com/ExactDifferential.html>

Exaxt differential on Wikipedia: [https://en.wikipedia.org/wiki/Exact\\_differential](https://en.wikipedia.org/wiki/Exact_differential)

hermodynamics on Wikipedia: <https://en.wikipedia.org/wiki/Thermodynamics>

Internal energy on Wikipedia: [https://en.wikipedia.org/wiki/Internal\\_energy](https://en.wikipedia.org/wiki/Internal_energy)

Enthalpy on Wikipedia: <https://en.wikipedia.org/wiki/Enthalpy>

Helmholtz free energy on Wikipedia: [https://en.wikipedia.org/wiki/Helmholtz\\_free\\_energy](https://en.wikipedia.org/wiki/Helmholtz_free_energy)

Gibbs free energy on Wikipedia: [https://en.wikipedia.org/wiki/Gibbs\\_free\\_energy](https://en.wikipedia.org/wiki/Gibbs_free_energy)

Thermodynamics on Wolfram Scienceworld: <http://scienceworld.wolfram.com/physics/topics/Thermodynamics.html>

# Tepelná kapacita pevné látky

1. Klasický výpočet (Dulong-Petitův zákon)
2. Einsteinova tepelná kapacita
3. Debyeova tepelná kapacita

Klasický výpočet bere pevnou látku jako množinu  $3N$  nezávislých oscilátorů, Einstein předpokládá totéž ale oscilátory bere jako kvantové a Debye považuje za oscilátor celý krystal.

1. Klasický výpočet:

$$E = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 u^2, \quad \bar{E} = \frac{\int_0^{\infty} E e^{-\frac{E}{k_B T}} dE}{\int_0^{\infty} e^{-\frac{E}{k_B T}} dE} = k_B T, U = 3N\bar{E} = 3Nk_B T = 3sRT, \quad C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = 3sR.$$

Klasický model tepelné kapacity je v souladu s naměřenými hodnotami pro vysoké teploty, nedokáže však vysvětlit jejich nízké hodnoty při nízkých teplotách.

$E$  ... energie oscilátoru

$\bar{E}$  ... střední energie oscilátoru

$s$  ... látkové množství

$k_B$  ... Boltzmannova konstanta

$R$  ... molární plynová konstanta



# Einsteinova tepelná kapacita - odvození

Einstein tuto teorii vytvořil roku 1906, předpokládal chování krystalu z hlediska energie jako  $3N$  nezávislých kvantových oscilátorů, přičemž pro jeho energii použil vzorec, který použil Max Planck v roce 1900 (chybný, lišící se konstantou, výsledek však vyjde správný).

Energie stavu  $n$ :  $E_n = n\hbar\omega$ , střední energie:  $\bar{E} = \left( \sum_{n=0}^{\infty} n\hbar\omega e^{-\frac{n\hbar\omega}{k_B T}} \right) / \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{n\hbar\omega}{k_B T}}$ , jmenovatel  $J$  je

geometrická řada s kvocientem  $q = e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}}$ , lze ji tedy sečíst a máme  $J = 1 / (1 - q) = 1 / \left( 1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}} \right)$ .

Zderivujme nyní  $J$  podle  $k_B T$ , jak v původním tvaru, tak také v sečteném tvaru a dostaneme

$$\frac{dJ}{d\frac{1}{k_B T}} = - \sum_{n=0}^{\infty} n\hbar\omega e^{-\frac{n\hbar\omega}{k_B T}} = \left( \hbar\omega e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}} \right) / \left( 1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}} \right)^2.$$

Ovšem první získaný výraz se sumou je až na znaménko čítel z předchozího výrazu pro střední energii a dostali jsme tedy vzorec pro její součet. Můžeme proto vyjádřit vnitřní energii jako celkovou energii všech oscilátorů (výraz ještě upravíme do hezčího tvaru vydělením exponenciálním členem v čitateli a máme

$$U = 3N\bar{E} = 3N \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} \rightarrow C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = 3sR \left( \frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}}}{\left( e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1 \right)^2}.$$

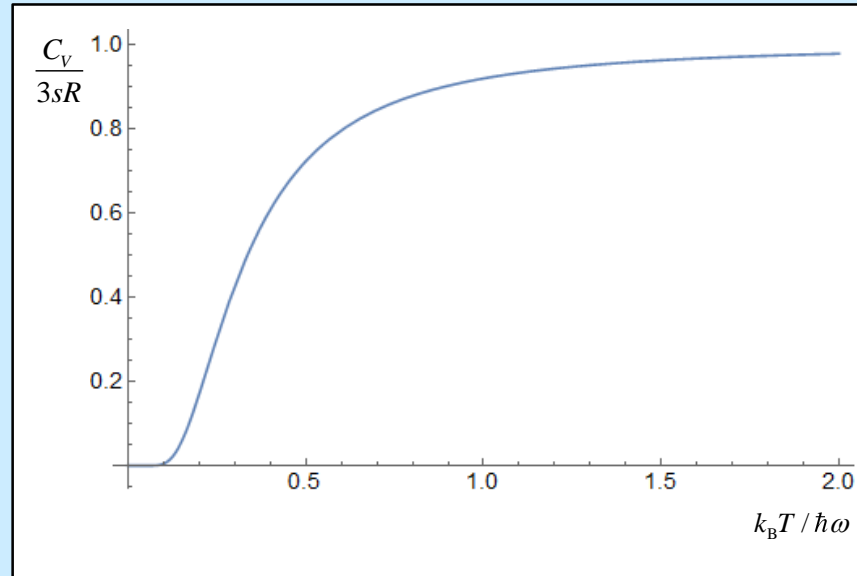
# Einsteinova tepelná kapacita

Předchozí získaný výsledek můžeme zapsat v kompaktním tvaru, zavedeme-li **Einsteinovu teplotu**  $\Theta_E$  ze vztahu  $\hbar\omega = k_B\Theta_E$  a dostaneme výslednou tepelnou kapacitu

$$C_V = 3sR \left( \frac{\Theta_E}{T} \right)^2 \frac{e^{\frac{\Theta_E}{T}}}{\left( e^{\frac{\Theta_E}{T}} - 1 \right)^2} = 3sR F_E \left( \frac{\Theta_E}{T} \right)$$

kde  $F_E(\xi) = \xi^2 \frac{e^\xi}{(e^\xi - 1)^2}$  je **Einsteinova funkce**.

**Poznámka:** Správný vzorec pro energii kvantového oscilátoru je ve skutečnosti  $(\frac{1}{2} + n)\hbar\omega$  ale tepelná kapacita by vyšla stejná, neboť koeficient  $\frac{1}{2}$  se projeví ve výsledné energii konstantou, která derivováním ve vzorci pro tepelnou kapacitu zanikne.



$\varepsilon$	energie oscilátoru
$\bar{\varepsilon}$	střední energie oscilátoru
$s$	látkové množství
$T$	absolutní teplota
$\Theta_E$	Einsteinova teplota
$k_B$	Boltzmannova konstanta
$N_A$	Avogadrova konstanta
$R = N_A k_B$	molární plynová konstanta

[https://en.wikipedia.org/wiki/Einstein\\_solid](https://en.wikipedia.org/wiki/Einstein_solid)

[http://www.wolframalpha.com/input/?i=f\(x\)%3D\(1%2F\(x\)%5E2exp\(1%2F\(x\)%2F\(exp\(1%2F\(x\)-1\)%5E2\)+plot+from+0+to+2](http://www.wolframalpha.com/input/?i=f(x)%3D(1%2F(x)%5E2exp(1%2F(x)%2F(exp(1%2F(x)-1)%5E2)+plot+from+0+to+2)

# Debyeova tepelná kapacita

**Předpoklad:** Atomy tvoří vázané oscilátory. Diskrétní řešení by bylo obtížné, Debye proto předpokládal spojité prostředí, v němž v omezené oblasti krystalu s nulovými okrajovými podmínkami vzniknou stojaté vlny, jejichž možné módy jsou ale omezeny tak, aby jejich počet nepřekročil počet všech stupňů volnosti  $3N$  v krystalu.

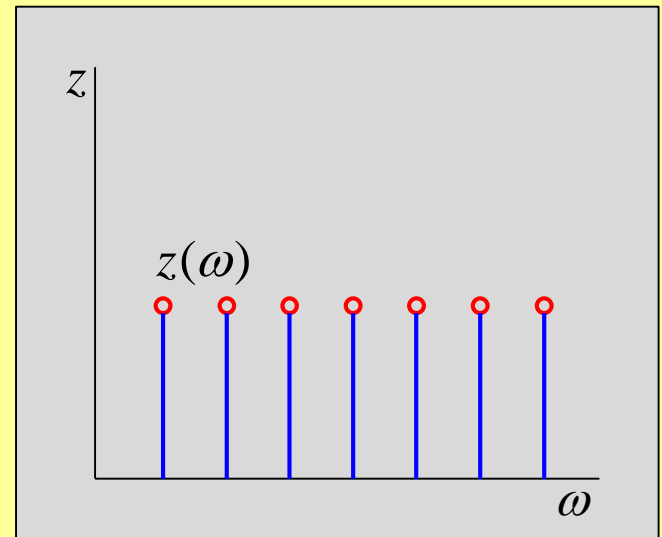
## 1. Jednodimenzionální případ:

Látkou se šíří vlna splňující vlnovou rovnici  $\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = \frac{1}{c_s^2} \frac{\partial^2 u}{\partial t^2}$  (budeme odteď zkracovat  $\frac{\partial}{\partial x} = \partial_x$ ).

Řešení snadno nalezneme metodou separace, kdy obecné řešení bude součin prostorové a časové části ve tvaru  $u(x, t) = u_x(x) \cdot u_t(t)$ , přičemž pro prostorovou část řešení platí okrajové podmínky  $u_x(0) = u_x(L) = 0$ . Řešením je jednodimenzionální stojatá vlna

$$u(x, t) = u_0 \sin\left(n\pi \frac{x}{L}\right) \cos(\omega t).$$

Dosazením do vlnové rovnice výše, dostaneme vztah mezi koeficienty  $\omega = \frac{\pi c_s}{L} n$  (frekvence je tedy úměrná  $n$ ). Přírůstek počtu stavů je  $dn = \frac{L}{\pi c_s} d\omega = z(\omega) d\omega$ , kde jsme zavedli hustotu stavů jako  $z(\omega)$ .



Střední energii nebudeme počítat a přejdeme k obecnějšímu případu třidimenzionálnímu (šlo nám nyní jen o princip výpočtu a o porovnání hustot stavů v různých dimenzích).

# Debyeova tepelná kapacita

## 2. Třídídimenzionální případ:

**Vlnová rovnice** ve třech dimenzích je tvaru  $\Delta u = \frac{1}{c_s^2} \partial_t^2 u$ , kde  $\Delta = \partial_x^2 + \partial_y^2 + \partial_z^2$  je Laplaceův operátor

v kartézské souřadnicové soustavě. Přímočarým výpočtem se lze přesvědčit, že její řešení v krychli o stranách délky  $L$  s nulovými okrajovými podmínkami na všech stěnách ve všech časech je

$$u(x, y, z, t) = u_0 \sin\left(n_x \pi \frac{x}{L}\right) \sin\left(n_y \pi \frac{y}{L}\right) \sin\left(n_z \pi \frac{z}{L}\right) \cos(\omega t),$$

kde  $n_x, n_y$ , a  $n_z$  jsou přirozená čísla, určující **mód stojaté vlny** (záporné hodnoty představují stejnou množinu módů, pouze s posunutou fází o  $\pi$ , proto je z řešení vyjímáme). Po dosazení do vlnové rovnice dostaneme vztah mezi koeficienty, který musí být splněn ve všech bodech a ve všech časech:

$$\left(\frac{\pi}{L}\right)^2 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) = \left(\frac{\omega}{c_s}\right)^2.$$

Tento vztah je disperzní relací stojatých vln ale je možné ho také chápat jako vztah mezi přípustnými frekvencemi  $\omega$  a módem určeným trojicí čísel  $n_x, n_y$ , a  $n_z$ . Stejně frekvence lze dosáhnout jejich různými kombinacemi. Například módy  $(n_x, n_y, n_z) = (2, 1, 1)$  a  $(1, 2, 1)$  představují dva různé stavy se stejnou frekvencí. Do celkové energie musíme započítat příspěvky od všech módů, včetně těch se stejnými frekvencemi. K jejich správnému započítání nám poslouží **hustota stavů**, definovaná v předchozím jednodídimenzionálním případě, jako koeficient úměrnosti mezi přírůstkem počtu stavů a přírůstkem frekvence  $dn = z(\omega)d\omega$ . Ve výsledném středování přes energie všech módů, budeme v integrálu přes frekvence  $\omega$  násobit hustotou stavů, aby se pro každou frekvenci započítaly všechny možné stavy.

# Debyeova tepelná kapacita

Vzorec pro přírůstek počtu stavů najdeme v prostoru proměnných  $n_x$ ,  $n_y$ , a  $n_z$ , v němž jednotka objemu představuje jeden stav. Označme  $R^2 = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$  jako poloměr koule v prostoru stavů, dosazením do odvozeného vztahu mezi koeficienty vlnové rovnice dostaneme

$$R = \frac{L}{\pi c_s} \omega, \quad dR = \frac{L}{\pi c_s} d\omega.$$

Počet stavů je roven objemu v prostoru stavů, do kterého dosadíme poslední dva odvozené vztahy pro  $R$ :

$$n = \frac{1}{8} \frac{4}{3} \pi R^3 = \frac{L^3 \omega^3}{6\pi^2 c_s^3}, \quad dn = \frac{1}{8} 4\pi R^2 dR = \frac{L^3 \omega^2}{2\pi^2 c_s^3} d\omega,$$

kde koeficient 1/8 jsme přidali proto, že započítáváme stavy jen v jednom oktantu stavového prostoru.

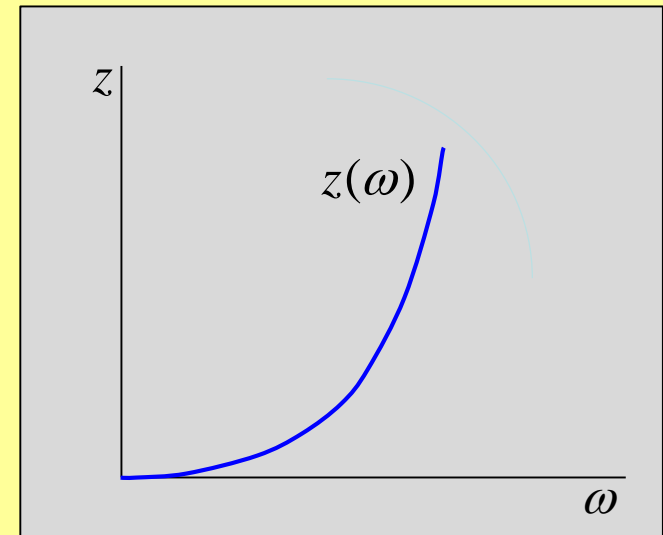
Porovnáním s definičním stavem  $d\omega = z(\omega)d\omega$  pro hustotu stavů tedy máme (viz graf vpravo)

$$z(\omega) = \frac{L^3 \omega^2}{2\pi^2 c_s^3} \omega^2.$$

Příspěvek energie každého módu bude týž jako u výpočtu Einsteinovy tepelné kapacity  $E_n = \hbar\omega(n)$ , kde ale na rozdíl od předchozího máme pro jednu frekvenci více možných stavů.

Pro další výpočty zavedme koncentraci atomů  $\mathcal{N} = \frac{N}{L^3}$ ,

kde  $N$  je počet atomů v krystalu a  $L^3$  je celkový objem krychle.



# Debyeova tepelná kapacita

Debye omezil počet stavů tak, aby celkový počet stavů nepřesáhl celkový počet stupňů volnosti  $3N$ , což dá podmínku

$$n = 3N = \int_0^{\omega_D} dn = \int_0^{\omega_D} z(\omega) d\omega = \int_0^{\omega_D} \frac{L^3 \omega^2}{2\pi^2 c_s^3} \omega^2 d\omega = \frac{V \omega_D^3}{6\pi^2 c_s^3} \rightarrow \omega_D = \sqrt[3]{18\pi^2 c_s^3 \mathcal{N}}.$$

Všimněte si, že nezávislým výpočtem dostáváme formálně stejný vztah mezi frekvencí a počtem vztahů, jako z disperzní relace na předchozím snímku.

Vnitřní energie je počet stupňů volnosti vynásobený střední energií jednoho stupně volnosti. Na rozdíl od Einsteinova modelu, zde může jedné frekvenci odpovídat více stavů. Tedy pro každou frekvenci  $\omega$  je nutno ještě středovat přes všechny stavy, což jsme označili jako  $\langle E \rangle$ :

$$U = 3N\bar{E} = 3N \int_0^{\omega_D} z(\omega) \langle E \rangle d\omega, \text{ kde } \langle E \rangle = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n\hbar\omega e^{-\frac{n\hbar\omega}{k_B T}}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{n\hbar\omega}{k_B T}}} \stackrel{\substack{= \\ \uparrow \\ \text{viz Einsteinova} \\ \text{tepelná kapacita}}}{=} \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1}.$$

V obou sumách by měla být energie shora omezena maximálním  $n$  odpovídajícím Debyeově frekvenci  $\omega_D$  podle vztahu  $n \leftrightarrow \omega$  nahoře ale pro naprostou většinu stavů, vzhledem k tomu, že hustota stavů  $z(\omega)$  roste kvadraticky, by toto nastávalo až u energií, při nichž jsou exponenciální členy v sumách zanedbatelné,

Zbytek výpočtu je nezáživný, uvedeme pouze výslednou tepelnou kapacitu.

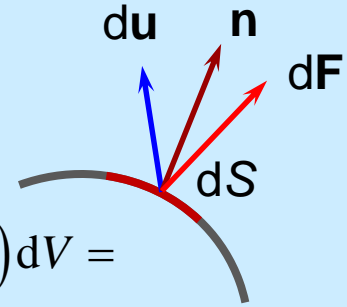
$\Theta_D$  ... Debyeova teplota ( $\hbar\omega = k_B \Theta_D$ ),

$F_D$  ... Debyeova funkce

$$C_V = 3sR \cdot 3 \left( \frac{\Theta_D}{T} \right)^3 \int_0^{\frac{\Theta_D}{T}} \frac{e^{\xi} \xi^4}{(e^{\xi} - 1)^2} d\xi = 3sR F_D \left( \frac{\Theta_D}{T} \right)$$

# Termodynamická práce krystalu

Uvažujme **vektor posunutí**  $\mathbf{u}$  části povrchu krystalu  $d\mathbf{S} = \mathbf{n} dS$ , kde  $\mathbf{n}$  je normálový vektor, na kterou působí síla  $d\mathbf{F} = \mathbf{T}dS$  kde  $\mathbf{T}$  je plošná hustota síly. Celková práce vykonaná při elementární změně posunutí  $d\mathbf{u}$  bude



$$dA = \int_S (\mathbf{T} \cdot d\mathbf{u}) dS \stackrel{\tau_{ij}n_j = -T_i}{=} - \int_S \tau_{ij} n_j du_i dS = - \int_S (\tau_{ij} du_i) (n_j dS) \stackrel{\substack{\text{Gaussova} \\ \text{věta}}}{=} - \int_V \frac{\partial}{\partial x_j} (\tau_{ij} du_i) dV =$$

$$= - \int_V \left( \frac{\partial}{\partial x_j} \tau_{ij} \cdot du_i + \tau_{ij} \cdot \frac{\partial}{\partial x_j} du_i \right) dV, \text{ kde jsme zavedli } \mathbf{tenzor napětí} \tau_{ij} \text{ vztahem } \tau_{ij}n_j = -T_i.$$

Záporné znaménko volíme proto, že za kladné napětí bereme případ, kdy krystal natahujeme, síla  $d\mathbf{F}$  na obrázku mířící ven ovšem odpovídá natahování krystalu, tedy napětí je záporné.

Předpokládejme nyní, že krystal nepodléhá dalekodosahovým silám objemového charakteru (například gravitační), tj. že na něj působí síly pouze přes povrch, divergence hustoty síly v objemu je tedy nulová, tj.

$$\frac{\partial \tau_{ij}}{\partial x_i} = 0. \text{ Máme } dA = - \int_V \frac{\partial}{\partial x_j} du_i \tau_{ij} dV \stackrel{\substack{\text{záměna} \\ \text{d a } \partial/\partial x_i}}{=} - \int_V d \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \tau_{ij} dV \stackrel{\substack{\text{symetrie } \tau_{ij} \\ \text{v záměně } i \leftrightarrow j}}{=} - \int_V \tau_{ij} d \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) dV.$$

Definujme **tenzor malých deformací**  $\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right)$ . Pak  $dA = - \int_V \tau_{ij} d\varepsilon_{ij} dV$ .

# Relativní změna objemu

Uvažujme malý objem krystalu a napišme pro něj první termodynamický zákon  $dU = TdS - dA$  v **objemových hustotách** jako  $du_V = Tds_V - da_V$ , kde veličiny označené indexem jsou objemové hustoty vnitřní energie, entropie a práce, přičemž mezi hustotami a celkovými veličinami platí

$$U = \int_V u_V dV, \quad S = \int_V s_V dV, \quad A = \int_V a_V dV.$$

Porovnáním výrazu pro práci s předchozím výsledkem máme  $da_V = -\tau_{ij}d\varepsilon_{ij}$  a lze napsat

$$du_V = Tds_V + \tau_{ij}d\varepsilon_{ij}.$$

Speciálně pro anizotropní případ má tenzor napětí diagonální tvar

$$\tau_{ij} = -p\delta_{ij}$$

a po dosazení do výrazu pro objemovou hustotu práce máme

$$da_V = p\delta_{ij}d\varepsilon_{ij} = pd\varepsilon_{ii} = pd(\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22} + \varepsilon_{33}) = pd\text{Tr}(\boldsymbol{\varepsilon}) = p\frac{dV}{V}$$

kde  $\text{Tr}(\boldsymbol{\varepsilon}) = \varepsilon_{11} + \varepsilon_{22} + \varepsilon_{33}$  je stopa tenzoru malých deformací, jehož diferenciál má význam relativní změny objemu

$$d\text{Tr}(\boldsymbol{\varepsilon}) = d\varepsilon_{ii} = \frac{dV}{V}$$



# Elasticita

Předpokládejme, že platí závislost  $\tau_{ij} = f(T, \varepsilon_{ij})$  a uvažujme lineární deformace, při kterých platí lineární vztah

$$\tau_{ij} = C_{ijkl} \varepsilon_{kl},$$

což je zobecnění Hookova zákona pro anizotropní látku, kde  $C_{ijkl}$  se nazývá **tenzor elasticity**.

Z mechaniky známe symetrie  $\tau_{ij} = \tau_{ji}$  a  $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji}$ . Co navíc nám poskytuje termodynamika?

$$\begin{aligned} du_V &= dq_V - \tau_{ij} d\varepsilon_{ij} = \\ &= dq_V - \tau_{11} d\varepsilon_{11} - \tau_{12} d\varepsilon_{12} - \tau_{13} d\varepsilon_{13} - \tau_{21} d\varepsilon_{21} - \tau_{22} d\varepsilon_{22} - \tau_{23} d\varepsilon_{23} - \tau_{31} d\varepsilon_{31} - \tau_{32} d\varepsilon_{32} - \tau_{33} d\varepsilon_{33}. \end{aligned}$$

Bude-li buď  $T = \text{konst}$  nebo  $dq_V = 0$ , bude poslední výraz Pfaffova diferenciální forma, která je úplným diferenciálem a tudíž platí Eulerovy reciproční vztahy pro jednotlivé členy vykonané práce, což lze zapsat jako

$$\frac{\partial \tau_{ij}}{\partial \varepsilon_{kl}} = \frac{\partial \tau_{kl}}{\partial \varepsilon_{ij}}; \quad i, j, k, l = 1, 2, 3; \quad (i, j) \neq (k, l). \quad (\text{podmínka s nerovností vybírá pouze netriviální identity})$$

Dokázali jsme, že tenzor elasticity je symetrický, kromě záměny indexů v první a ve druhé dvojici, také zaměníme-li první dvojici s druhou dvojicí v případě adiabatické nebo izotermické deformace.

**Úkol:** Na základě symetrií vůči záměnám indexů spočítejte, kolik má tenzor elasticity nezávislých koeficientů pro trojklonný krystal, který vykazuje nejméně symetrií.