

# Solid State Physics

Introductory information



This presentation and other informations: <http://fyzika.feld.cvut.cz/~zacek/>

**Code:** XPE02FPL, 2+2 .

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

**Official page of the subject:**

<https://www.fel.cvut.cz/cz/education/bk/predmety/46/25/p4625006.html>

**Content** (will be modified according on the basis of the presented topics):

1. The general nature of solids, condensed state
2. The geometry of perfect crystals and their determination
3. Observed crystal structures
4. Imperfections in crystals
5. Electronic states in solids, energy bands
6. Thermal vibrations and heat capacity, phonons
7. Metals, Fermi gas of free electrons in a metal, Fermi surface
8. Dielectric behavior, polarization and related effects
9. Optical properties of solids, quasiparticles
10. The physical properties of semiconductors
11. Magnetic properties of solids, domain structure
12. (A seminar: students discuss their own theses)
13. Methods of solid state physics, low temperatures etc.

# Solid State Physics

Literature



## Basic of studying material on-line:

Will be deposited here <http://fyzika.feld.cvut.cz/~zacek/>

## Additional literature:

Charles Kittel: *Introduction to Solid State Physics*. 8th ed. New York, NY: John Wiley & Sons, 2004. ISBN: 9780471415268

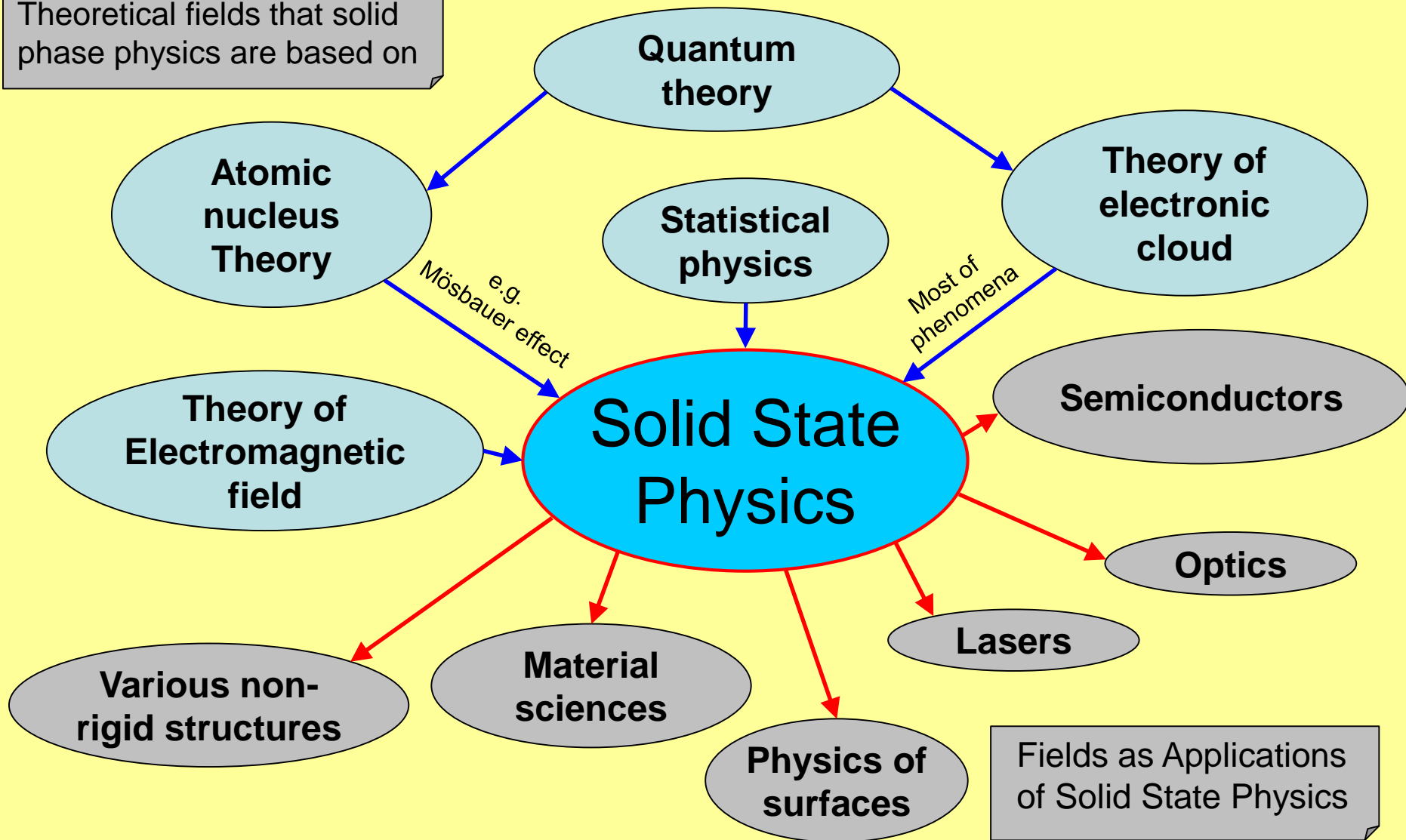
Charles A. Wert, Robb M. Thompson: *Physics of Solids*, McGraw-Hill Book Company, 1964

# Solid State Physics

Relations to the other fields

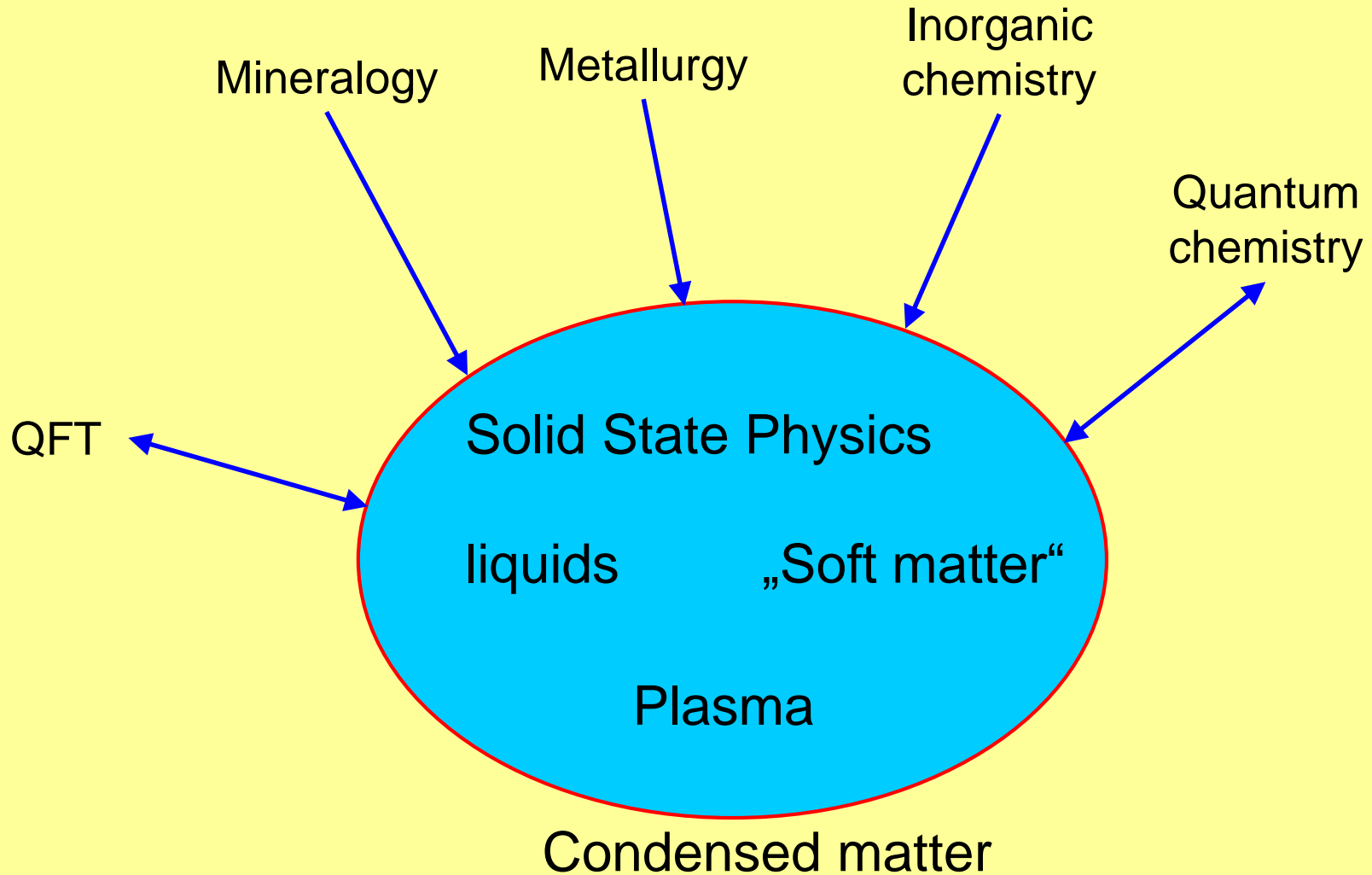


Theoretical fields that solid phase physics are based on



# Solid State Physics

Related fields



# Solid State Physics



## Historical view

- Atomic hypothesis
- Electron discovery
- Maxwell-Boltzmann-Gibbs ... statistical approach
- The 20s ... quantization, golden age of Solid State Physics, allowed to move from Boltzmann to F-D statistics, managed to explain almost everything from solid phase
- The 30s:
  - Debye's specific heat
  - Explanation of electron conductivity of metals (Sommerfeld applied Drude)
  - Heisenberg's model, has allowed to describe ferromagnetism
- After war:
  - Columbic systems
  - Superconductivity theory (macroscopic disruption of calibration invariance)
  - Anderson's localization, 1958 (a disorder caused by the extinction of electron diffusion in metals) - the quantum Hall effect (electron, fractional, that can no longer be solved by a fault number, ...)
  - High temperature superconductivity
  - ...
- Today the Solid State Physics is no more macroscopic theory (STM, ion traps, simple-electron turnstiles, simple-electron transistors, quantum dots, fundamentals can be verified in solids)

# The concept of solid, crystalline structure

## What is a solid?

Wider concept: **condensed matter**, also includes many "soft" structures that do not remind solid material, e.g. electrostatic dust in plasma, foam, etc.

Physics of solid does not work with **finite** systems (even if they are relatively small structures).

Structures resembling finite systems and solids (quantum dots, very thin layers) fall into quantum theory of finite systems or surface physics (endless quantum objects with a boundary).

Structure of infinite systems in geometrical terms:

**Crystal** - a periodic 3-d structure, a structural unit is sometimes a single atom, sometimes a complex molecule of perhaps 1000 atoms. There are also non-periodic crystalline structures, **quasicrystals**. Both are the final set of elementary cells, that is, elementary vectors, and therefore have a discrete diffractogram. There is no one of the **amorphous** substances (periodicity, the final number of grid vectors), their diffractogram is a diffusion pattern.

# Crystal lattice

The crystal structure has a transformation property:

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

(the arrangement at points  $\mathbf{r}$  and  $\mathbf{r}'$  looks exactly the same,  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$  are called **elementary translation vectors**).

Vectors  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$  are called **primitive**, if each 2 points in which the structure looks the same corresponds to the relation (1) (there are no longer vectors that fulfill the relation (1), vectors that are not primitive, the relation (1) ).

Vector grid translation, also grid vector:

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

Possible lattices exist indefinitely, but if the grid has some symmetry with respect to rotation or mirroring, we obtain restrictive conditions for the possible lengths of the translational vectors and the angles between them.

**Point group:** It is the final subset of the Euclidean group. Its elements are  $C_n$  rotation with an angle of  $2\pi/n$  and mirroring  $\sigma$  (according to three definitely defined planes).

[https://en.wikipedia.org/wiki/Crystal\\_structure](https://en.wikipedia.org/wiki/Crystal_structure)

[https://en.wikipedia.org/wiki/Lattice\\_constant](https://en.wikipedia.org/wiki/Lattice_constant)

# Cell, base and crystalline structure

**Unit cell:** parallelepiped defined by translational vectors.

**Primitive unit cell:** generated by primitive elementary translation vectors, also the elemental cell with the smallest surface.

Primary cell volume:  $V = |(\mathbf{a} \times \mathbf{b}) \cdot \mathbf{c}|$

(see [https://en.wikipedia.org/wiki/Triple\\_product#Scalar\\_triple\\_product](https://en.wikipedia.org/wiki/Triple_product#Scalar_triple_product))

**Base:** the group of atoms associated with each lattice point.

Position of atom  $j$  in base:  $\mathbf{r}_j = r_j^a \mathbf{a} + r_j^b \mathbf{b} + r_j^c \mathbf{c}$  .

It being possible to achieve that  $0 \leq r_j^a, r_j^b, r_j^c \leq 1$  .

**Primitive base:** contains at least some of the atoms of each of the bases.

However, we can construct the primitive base in different ways, such as

**Wigner-Seitz primitive cell.**

Lattice + base = **crystalline structure.**



# Crystal structure of substances

## 1. Triclinic

$$a \neq b \neq c, \alpha \neq 90^\circ, \beta \neq 90^\circ, \gamma \neq 90^\circ$$

## 2. Monoclinic

$$a \neq b \neq c, \alpha = 90^\circ, \beta = 90^\circ, \gamma \neq 90^\circ$$

## 3. Orthorhombic

$$a \neq b \neq c, \alpha = 90^\circ, \beta = 90^\circ, \gamma = 90^\circ$$

## 4. Tetragonal

$$a = b \neq c, \alpha = 90^\circ, \beta = 90^\circ, \gamma = 90^\circ$$

## 5. Hexagonal

$$a = b \neq c, \alpha = 90^\circ, \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$$

## 6. Rhomboedral

$$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$$

## 7. Cubic

$$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

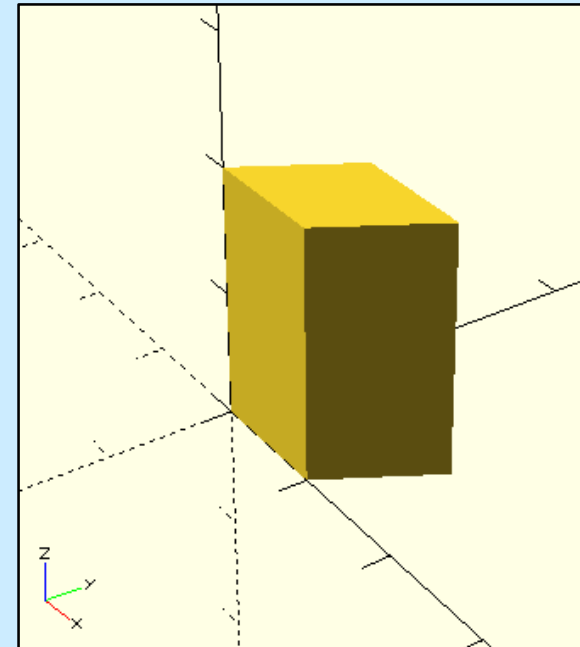
# Crystal structure of substances

## 3-d primitive cells of basic crystallographic systems:

Download them (format STL, in Windows 10 viewable in 3d Builder):

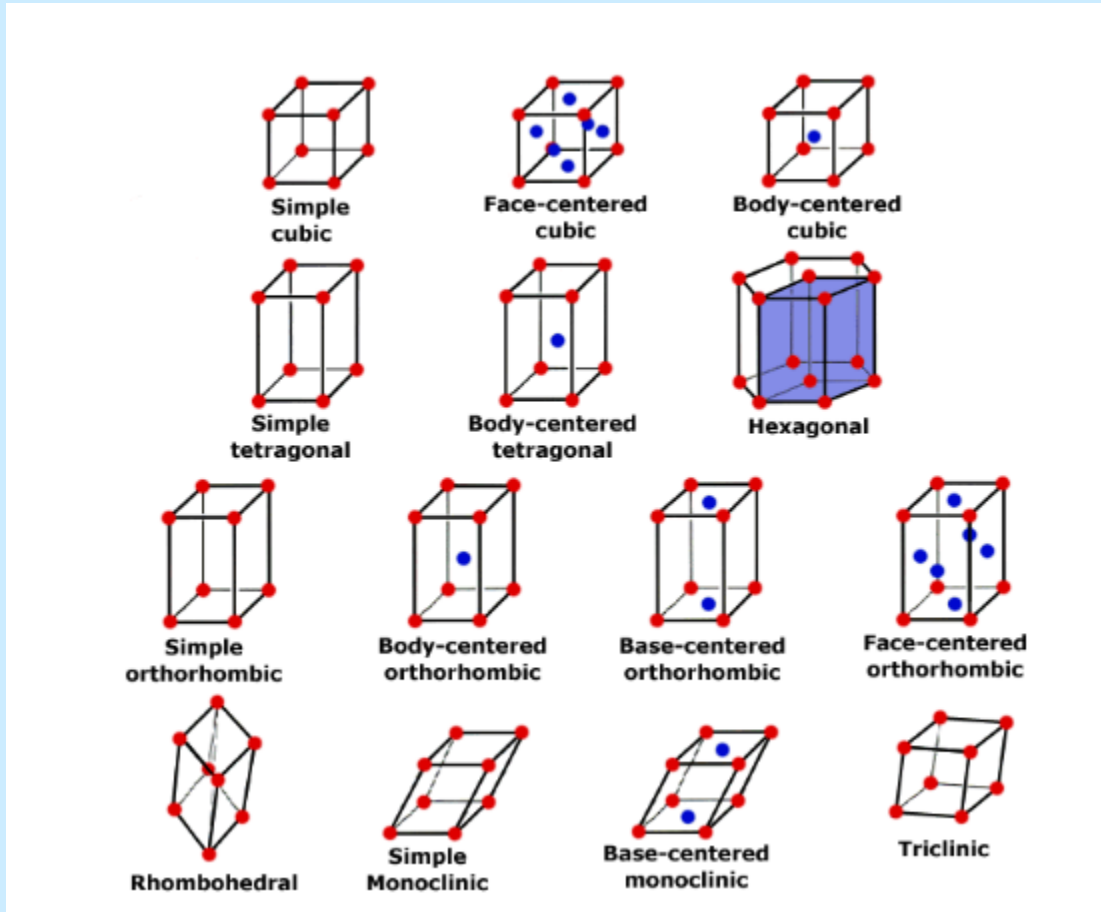
- Triclinic: <http://fyzika.feld.cvut.cz/~zacek/download/triclinic.stl>,
- Monoclinic : <http://fyzika.feld.cvut.cz/~zacek/download/monoclinic.stl>,
- Orthorhombic: <http://fyzika.feld.cvut.cz/~zacek/download/orthorhombic.stl>,
- Tetragonal: <http://fyzika.feld.cvut.cz/~zacek/download/tetragonal.stl>,
- Hexagonal : <http://fyzika.feld.cvut.cz/~zacek/download/hexagonal.stl>,
- Rhombohedral: <http://fyzika.feld.cvut.cz/~zacek/download/rhombohedral.stl>,
- Cubic: <http://fyzika.feld.cvut.cz/~zacek/download/cubic.stl>.

If you would like to create your own cell, download OpenSCAD from the web <http://www.openscad.org> and the cell generation code, where you first select the translation vector's lengths  $a$ ,  $b$  and  $c$  and angles  $\alpha$ ,  $\beta$ , and  $\gamma$  between them, download here [http://fyzika.feld.cvut.cz/~zacek/download/elementarni\\_bu\\_nky.scad](http://fyzika.feld.cvut.cz/~zacek/download/elementarni_bu_nky.scad).



# Crystal structure of substances

## Bravais elementary cells



By convention selected of 14 cellular cells with atoms outside the grid nodes, in the center of the walls (face-centered) or in the center of the body diagonal (body-centered) cells.

Note that the positions of atoms outside the grid nodes do not violate the original rotational or mirror symmetry.

From some Bravais cells, it is easier to determine the symmetry of a crystal, so they are preferred if they exist for a given crystal, in front of primitive cells.

A frequent task is to find elementary and vice versa or grid constants for the respective Bravais cells to determine the inter-atomic distances or the number of atoms in the cell.

# Crystal structure of substances

## Types of elemental cells and their designation:

(possible larger, these are selected by convention)

**P Simple** the atoms are only in the nodes of the cell

### **Composed (centered)**

**Basically centered** atoms are also in the center of the walls

**A** the atoms are located in the centers of the front and back walls

**B** the atoms are located in the centers of the side walls

**C** the atoms are located in the centers of the upper and lower walls

**F Face centered** the atoms are in the middle of all the walls

**I Body centered** an atom at the intersection of the body diagonal

# Types of lattices in three dimensions

System	N. of lattices	Symbols of lattices
Triclinic	1	P
Monoclinic	2	P, C
Orthorhombic	4	P, C, I, F
Tetragonal	2	P, I
Hexagonal	1	P (hcp)
Rhombohedral	1	R
Cubic	3	P (sc), I (bcc), F (fcc)

A total of 14 types.

P ... simple

C ... base centered

I ... body centered

F ... face centered

R ... rhombohedral

sc ... simple cubic

bcc ... body centered cubic

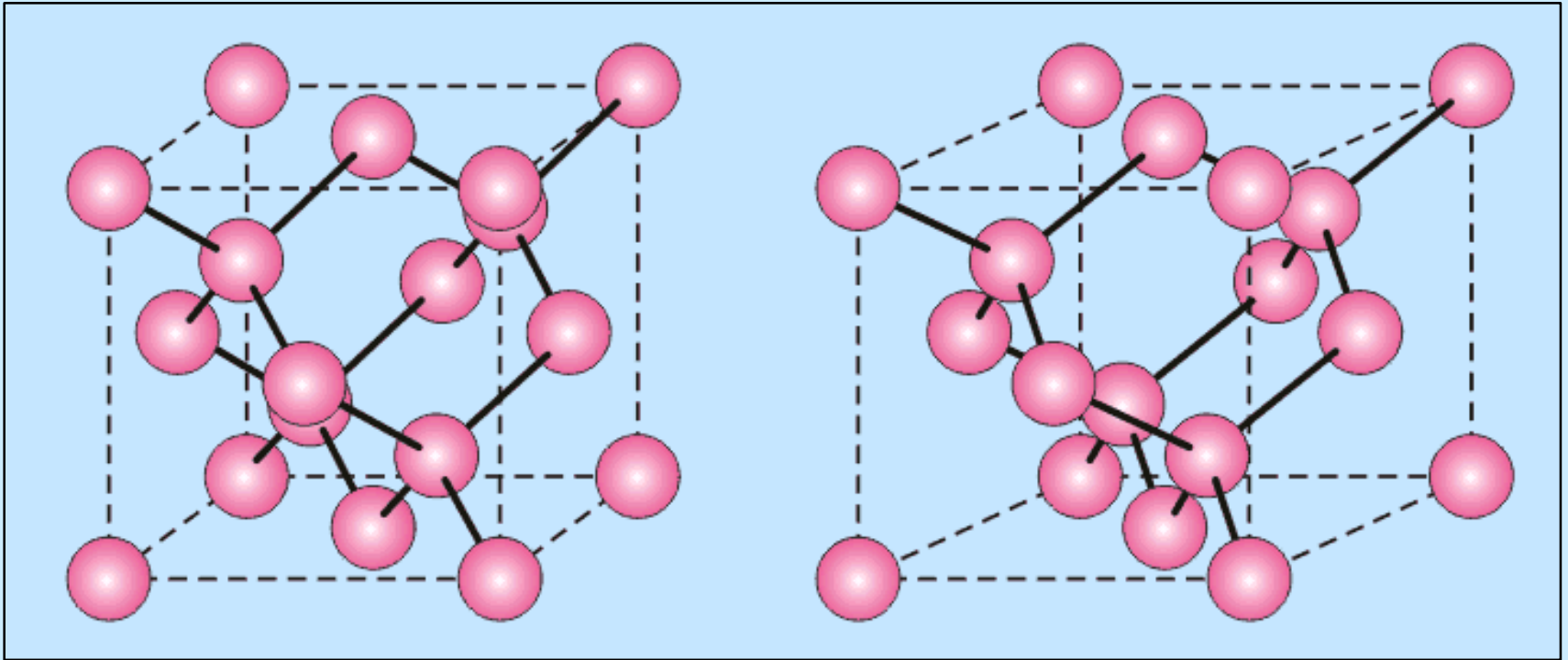
fcc ... face centered cubic

hcp ... hexagonal close packed

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

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

# Diamond lattice



A lattice in which the elements of the IV group (carbon, silicon, germanium, ...) are crystallized. This is a face-centered cubic lattice with another four atoms in the base.

Look at the picture with both eyes so that you look at the thought image behind the drawing plane but focus on the drawing. If you manage to merge the images for the left and right eye in the one picture only, you could see a 3D image of the diamond lattice.

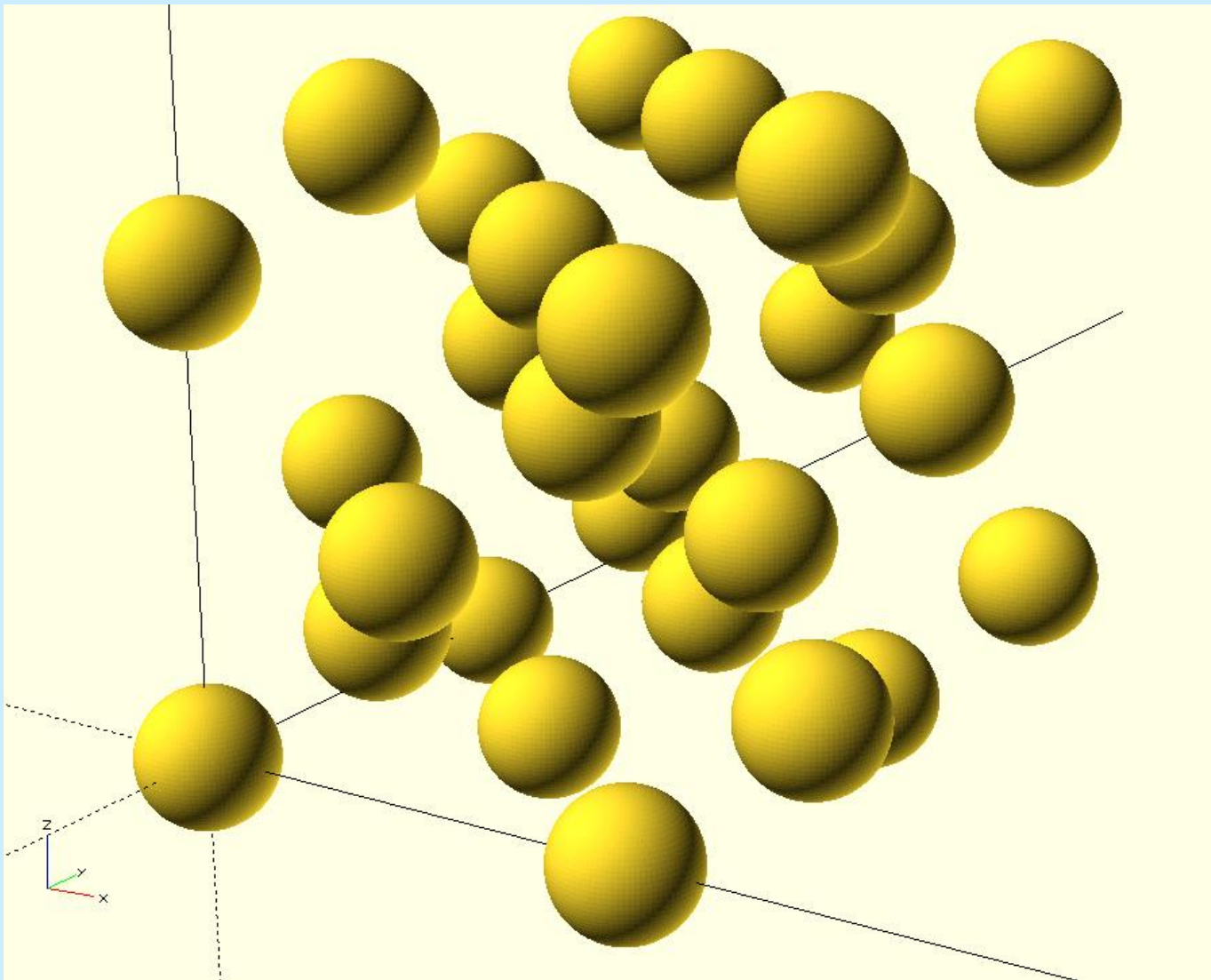
Demonstration of diamond lattice in Mathematica:

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

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

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

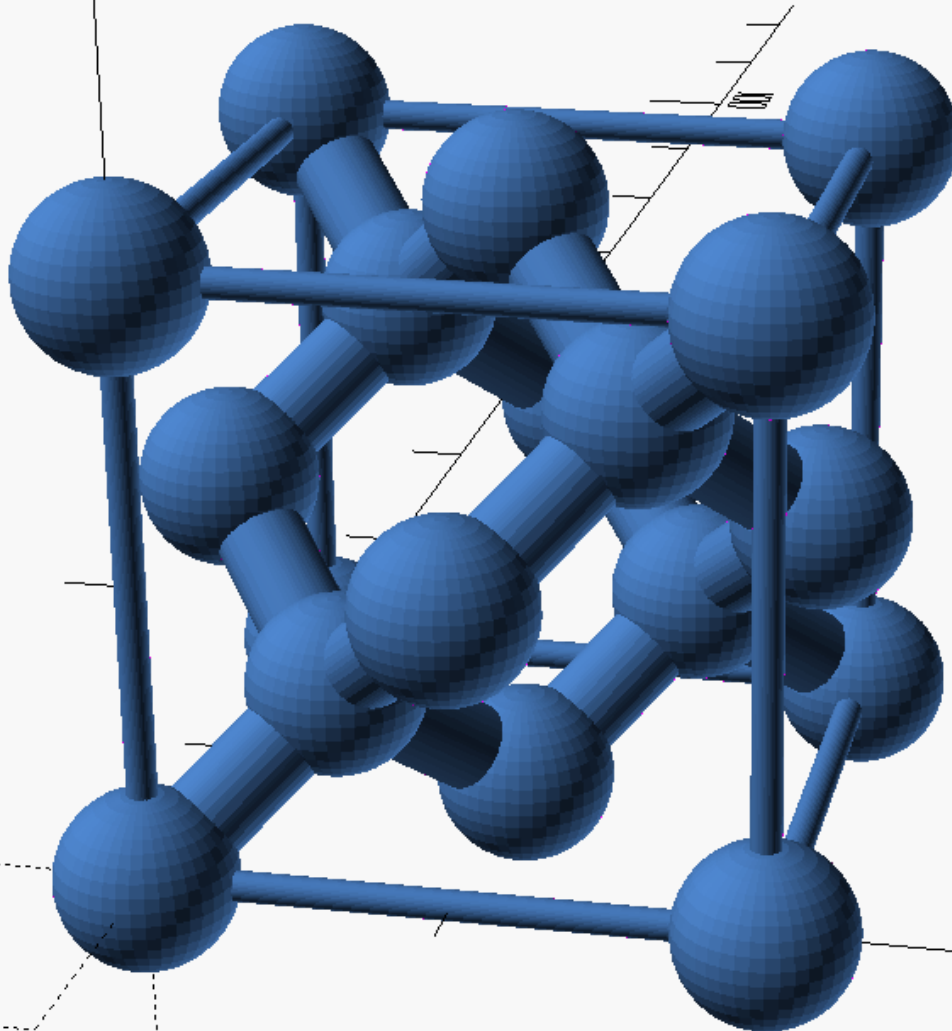
# Diamond lattice



Download the source file for OpenSCAD, which generates two cubic, face-centered lattices, shifted by  $1/4$  body diagonal, creating a configuration of atoms like a diamond lattice

[http://fyzika.feld.cvut.cz/~zacek/download/diamond\\_cell.scad](http://fyzika.feld.cvut.cz/~zacek/download/diamond_cell.scad) .

# Diamond lattice



Diamond cell  
(e.g. For 3d printed  
model)

[http://fyzika.feld.cvut.cz/~zacek/download/diamond\\_model.scad](http://fyzika.feld.cvut.cz/~zacek/download/diamond_model.scad) .



# Crystal Plane Indices

**Ekvivalentní roviny** zapisujeme ve složených závorkách, např.  $\{100\}$ . Ekvivalentní rovina  $\{100\}$  je například u kubické mříže souhrnné označení pro kteroukoliv ze stěn, tj.  $(100)$ ,  $(010)$ ,  $(001)$ ,  $(\bar{1}00)$ ,  $(0\bar{1}0)$ ,  $(00\bar{1})$ .

**Směry**:  $[uvw]$ , indexy jsou podobně celočíselné jako u rovin. Směr  $[122]$  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**:  $\langle uvw \rangle$ .

Například elementární vektory  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$  mají směry  $[100]$ ,  $[010]$  a  $[001]$ .

**Úloha:** Nakreslete polohy rovin vzhledem k elementární buňce, dané indexy  $(100)$ ,  $(110)$ ,  $(111)$ ,  $(101)$ ,  $(\bar{1}00)$ ,  $(1\bar{1}1)$ ,  $(22\bar{1})$ .

# Tasks:

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]

# Crystal Plane Indices

The so-called **Miller indexes**.

Potřebujeme jednoznačně popsat směr **roviny** v krystalu. Udává se pomocí trojice čísel, tzv. indexů,  $(k \mid m)$ , 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.  $(1 \ 1 \ \bar{2})$

# Crystal Plane Indices

**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:**  $\langle u\ v\ w \rangle$ .

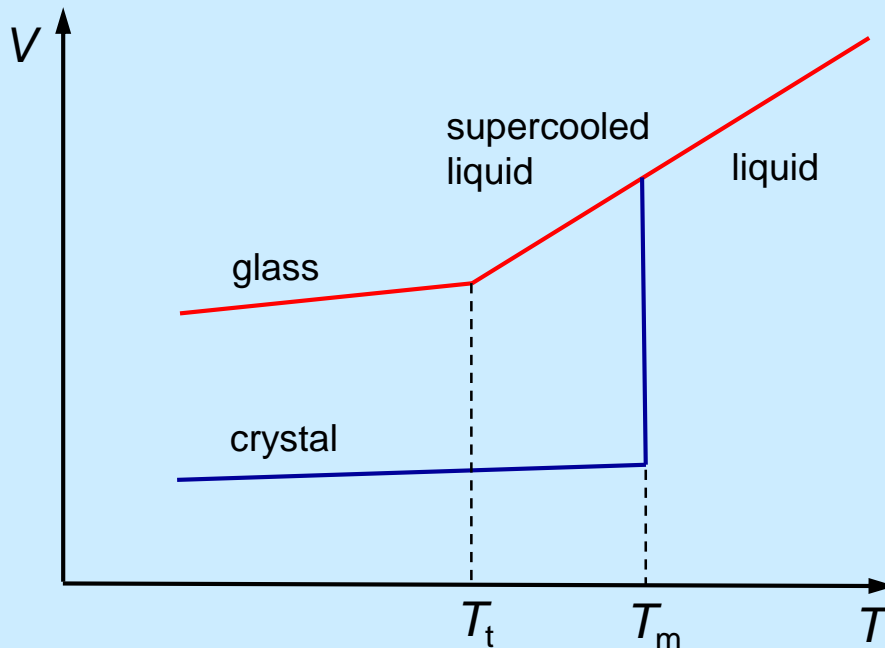
Například elementární vektory  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$  mají směry  $[1\ 0\ 0]$ ,  $[0\ 1\ 0]$  a  $[0\ 0\ 1]$ .

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

# Neideal crystals, glass

The solids are divided into monocrystalline, polycrystalline and amorphous. Some of the structures can be switched to one another continuously.

- Random layering ... random alternating layers, ABCABABC...
- Polytype ... alternating layers with a long period
- Glass ... viscosity  $>10^{12}$  N s m<sup>-2</sup> (conventional value)

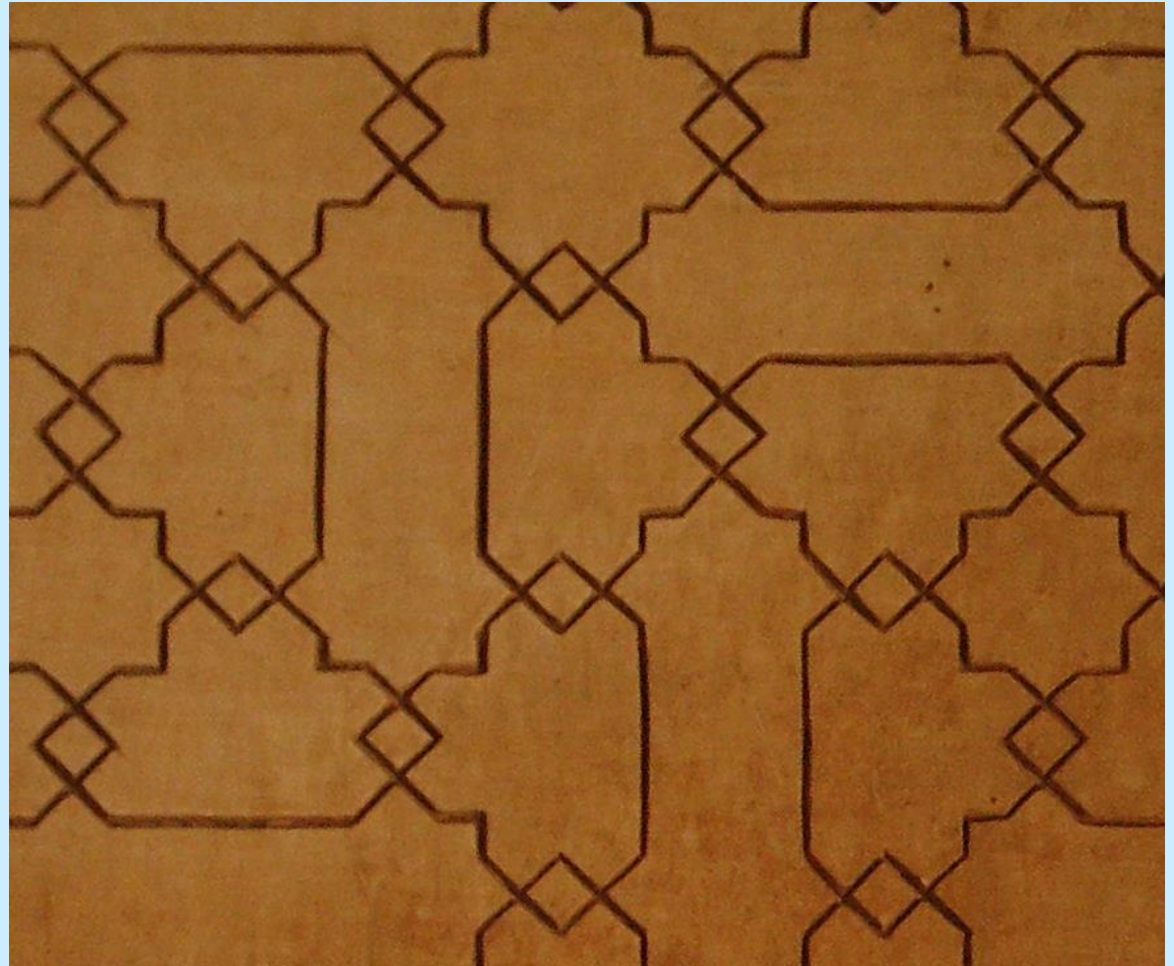
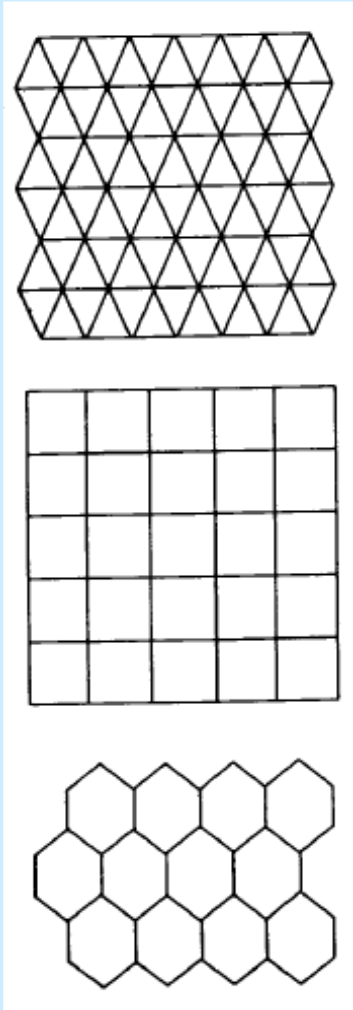


$T_s$  ... glass transition temperature  
 $T_t$  ... melting point

# Golden ratio, pavement, quasi crystals

## Dláždění v rovině

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



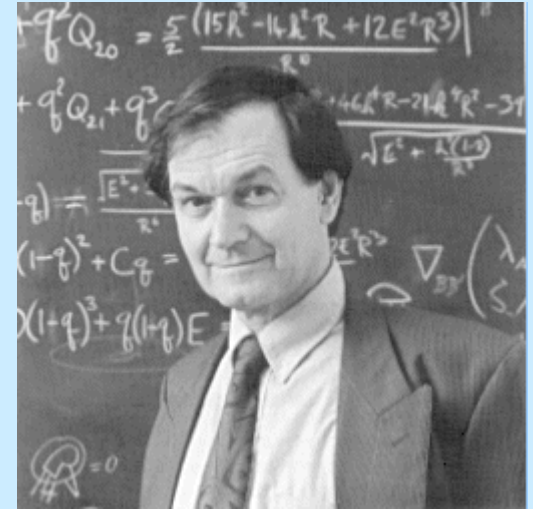
Alhambra, Granada

# Golden ratio, pavement, quasi crystals

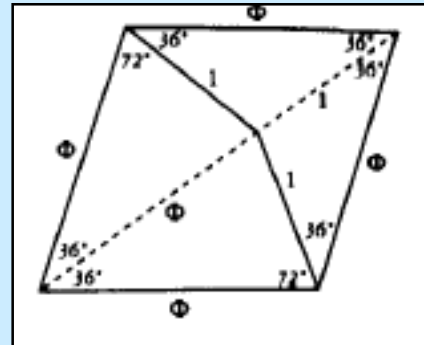
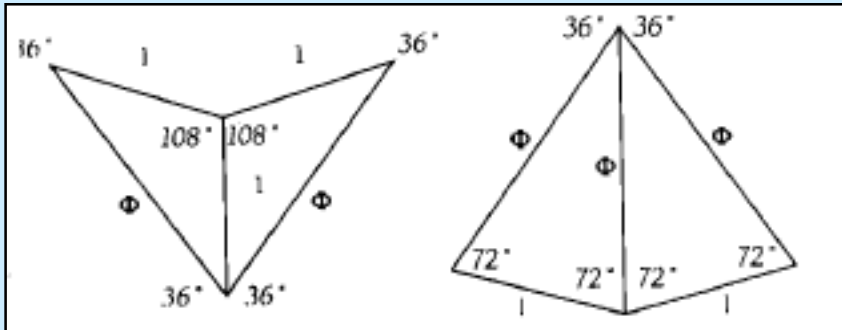
## Dláždění v rovině

Pětiúhelník 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.

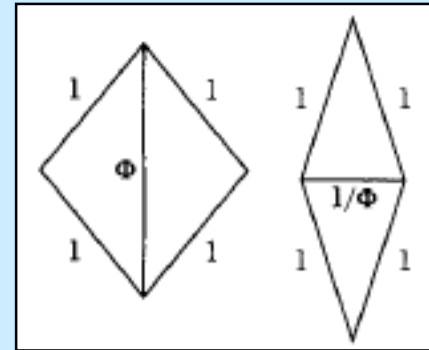
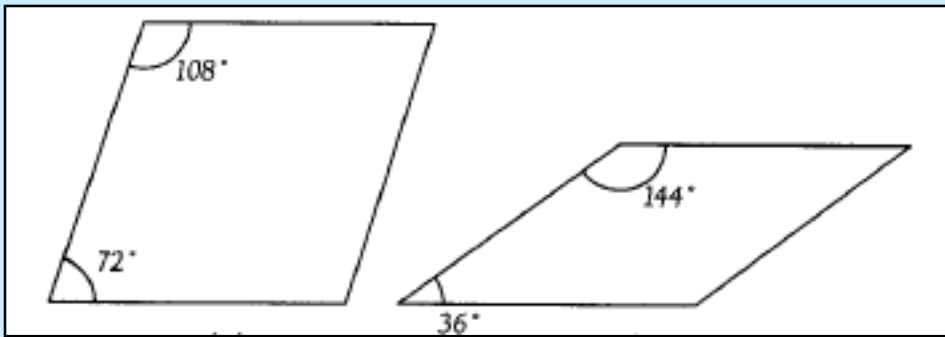


Penrose a Conway ukázali, že dlaždice pokryjí rovinu neperiodicky a to nekonečně mnoha způsoby. Přitom počet draků je  $1,618\times$  větší než počet šipek.

# Golden ratio, pavement, quasi crystals

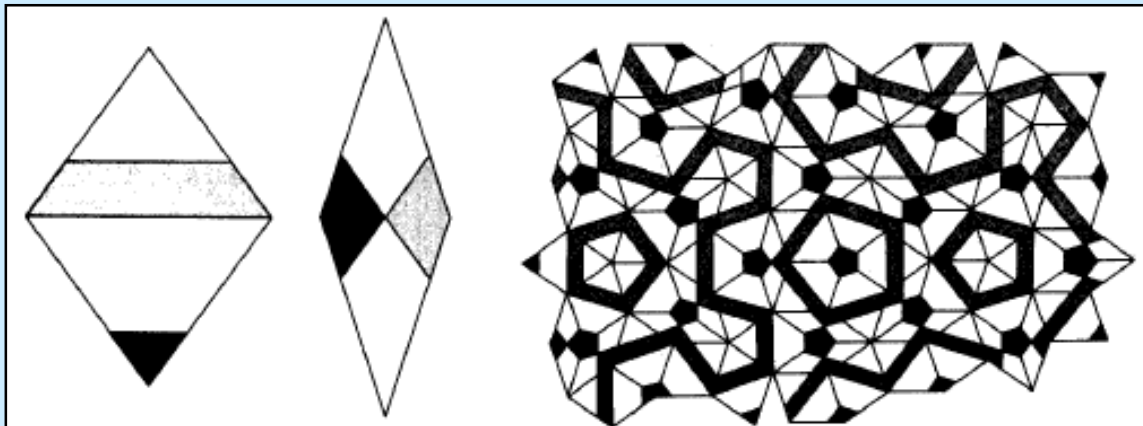
Pavement in plane:

Another pair of Penrose tiles:



Thick and thin rhombus.

Their ratio for big areas is going to the number 1,618 (golden number).

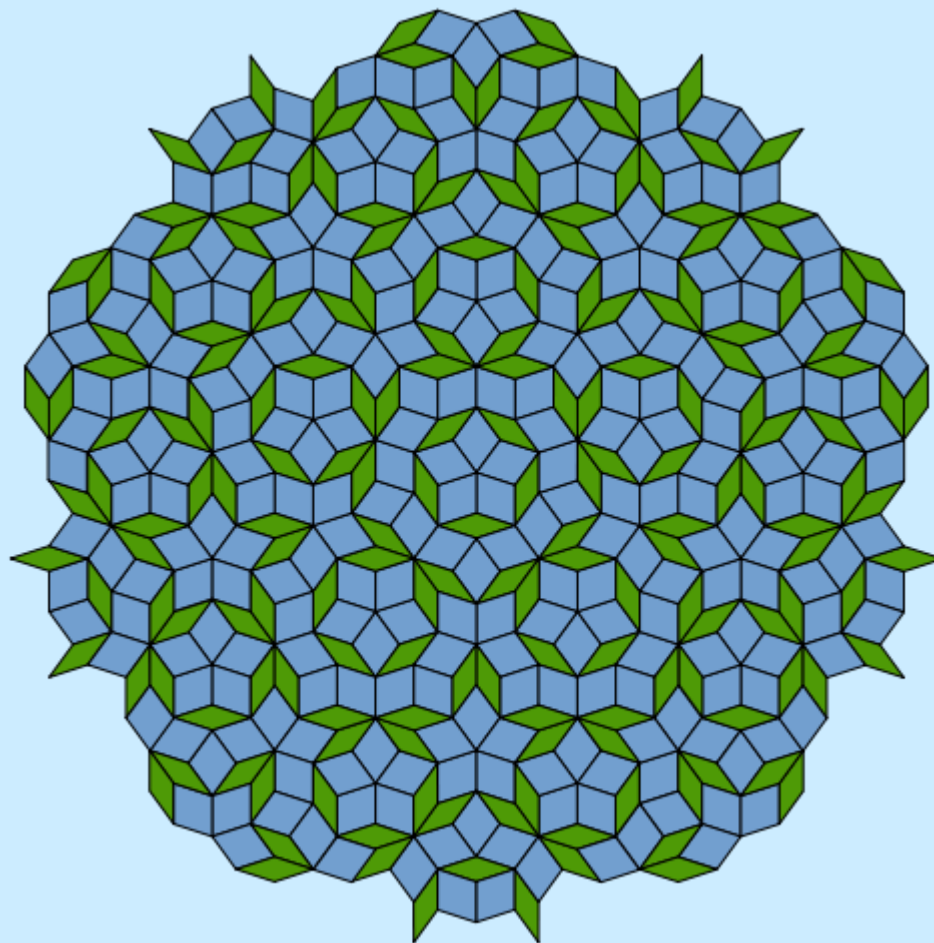




# Golden ratio, pavement, quasi crystals

Dláždění v rovině

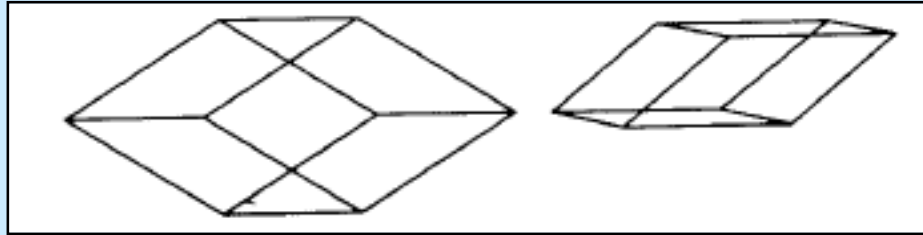
Penroseovo dláždění lze provést se symetrií vůči otočení:



# Golden ratio, pavement, quasi crystals

## Kvazikrystaly

Trojrozměrná analogie: Robert Ammann našel tzv. Ammannovy romboedry.



Jejich stěny jsou přitom shodné s Penroseovými dlaždicemi.

1984 – překvapivý objev: Dany Schectman 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:**

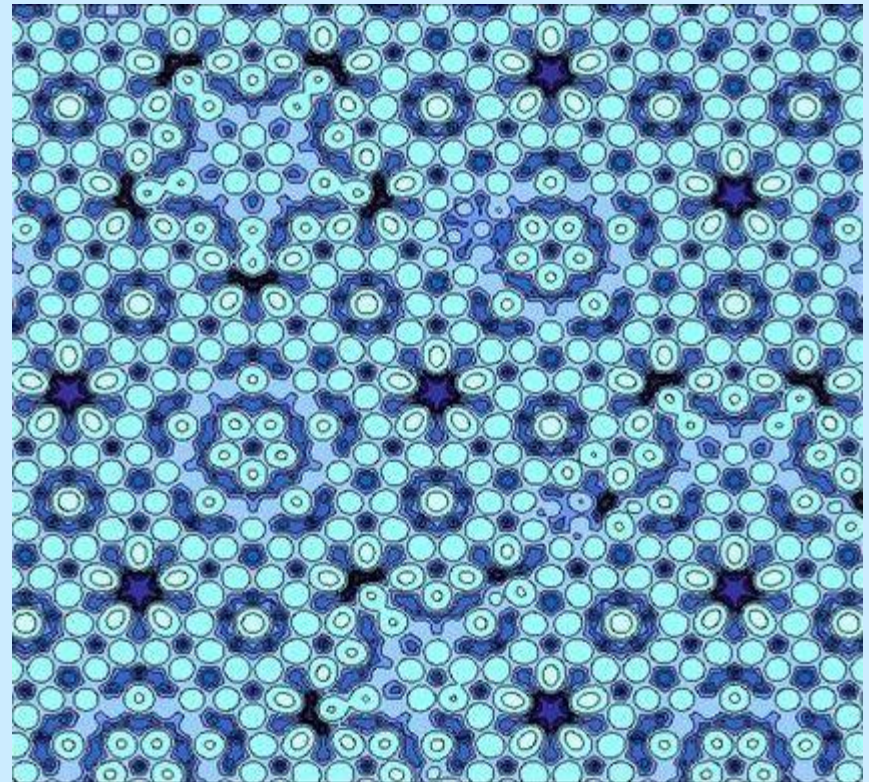
**krystal je jakákoli pevná látka, jejíž difrakční diagram je bodový.**

# Golden ratio, pavement, quasi crystals

## 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.

# Experimental analysis of crystals

## **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.

# The relationship between wavelength and energy

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

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.

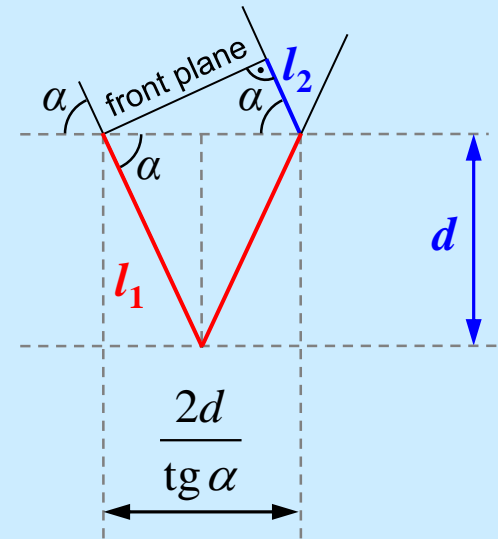
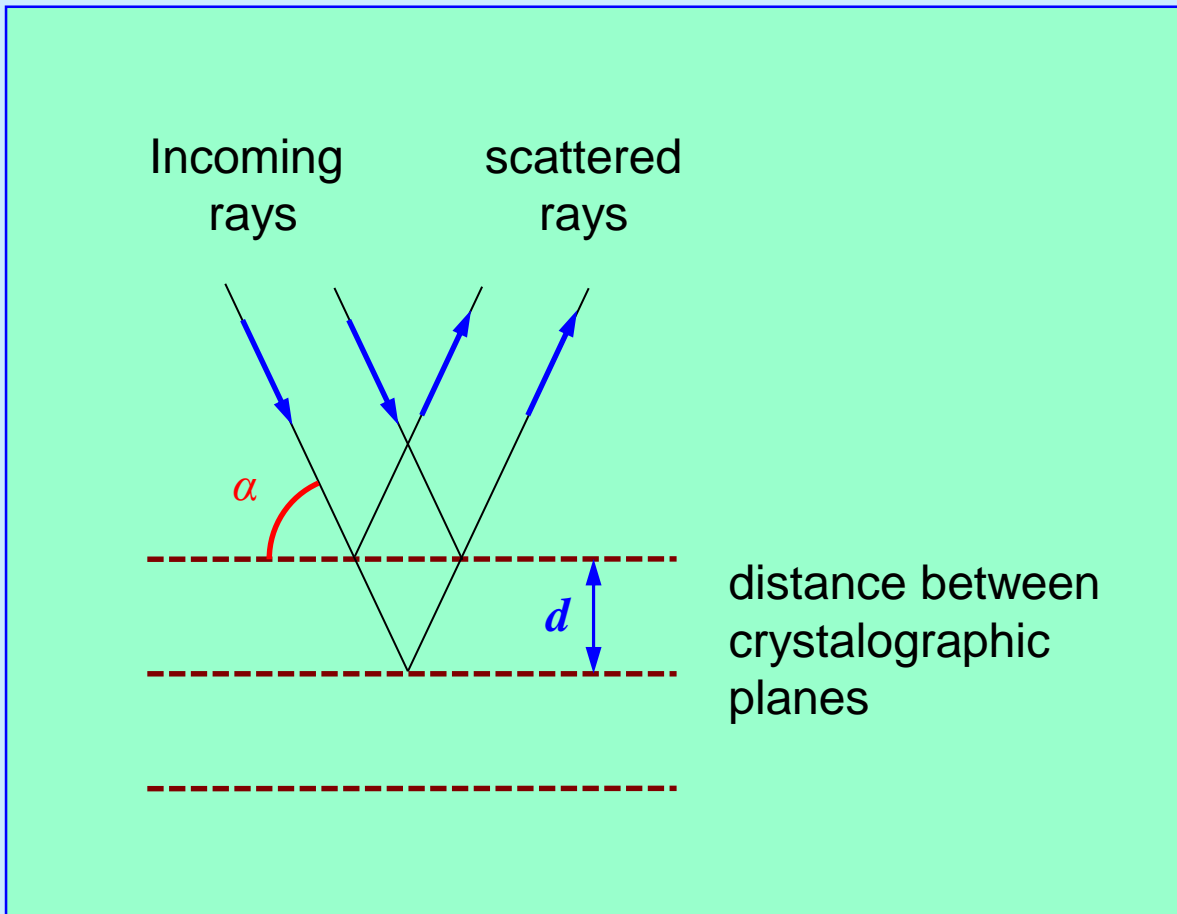
# Diffraction on lattice

**Bragg condition:**

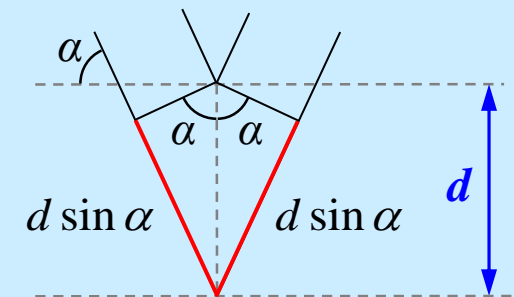
$$2d \sin \alpha = n\lambda$$

derivation:

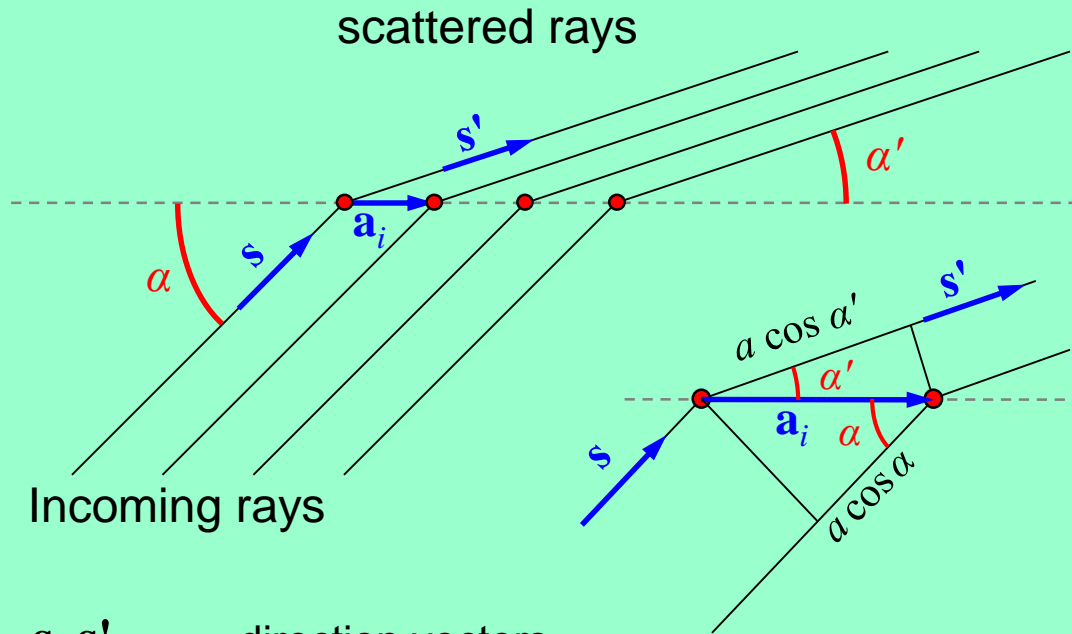
$$\Delta l = l_1 - l_2 = \frac{2d}{\sin \alpha} - \frac{2d}{\operatorname{tg} \alpha} \cos \alpha = 2d \frac{1 - \cos^2 \alpha}{\sin \alpha} = 2d \sin \alpha$$



alternative derivation:



# Diffraction on lattice



$\mathbf{s}, \mathbf{s}'$  ... direction vectors  
 $\mathbf{a}_i, i = 1, 2, 3$  ... elementary translation vectors

Condition for diffraction maximum:

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

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{s}' - \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{s} = n_i \lambda, \quad \text{with wave vectors we get}$$

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

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

**Laue conditions for diffraction:**

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

Each equation represents a condition for the occurrence of diffraction on lines with periods and directions determined by the vectors  $\mathbf{a}_i$ .

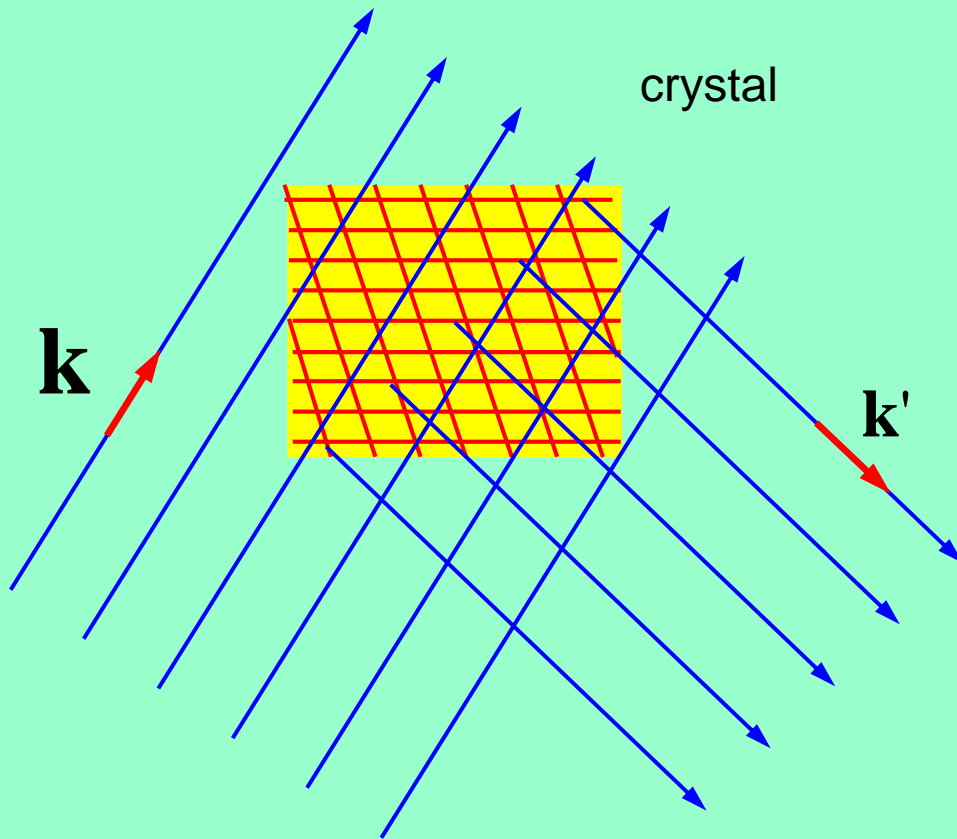
A whole number linear combination of diffraction conditions obtains a diffraction condition for any periodic line in the direction of the translational vector  $\mathbf{T}$

$$\mathbf{T} \cdot \Delta \mathbf{k} = 2\pi n, \quad \text{where } n \text{ is}$$

also the whole number.

It could be shown that for  $\mathbf{T}$  perpendicular to the surface with  $T = d$ , it is equivalent to the Bragg diffraction condition.

# Diffraction on lattice – general derivation



Incoming ray

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

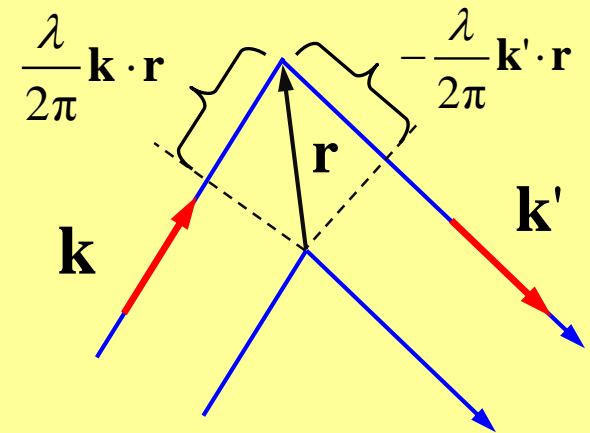
Scattered ray

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

Concentration of electrons

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

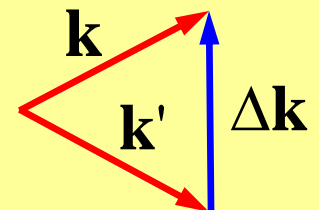
$$n(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} n_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} \quad (\text{Fourier series})$$



Phase difference:

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

Vectors  $\mathbf{k}$  and  $\mathbf{k}'$  differs only by the length.





# Reciprocal space

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

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

# General diffraction condition

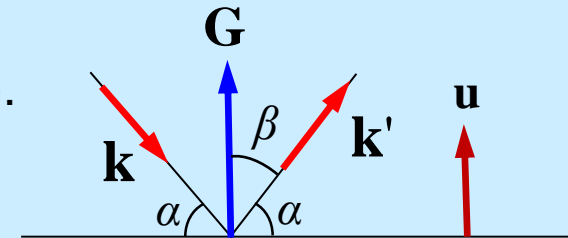
Deriving the diffraction conditions as a phase sum of the scattered rays:

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

in order to achieve the diffraction maxima, the integral must not be dependent on  $\mathbf{r}$ . The exponential term could be equal of all the possible values from the unit circle in the complex plane and is rapidly changed for every position change corresponding with the measure of  $\lambda$ , and the wavefront is not formed. Therefore, the member in brackets must be equal to zero, i.e.

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

(general condition for diffraction).



**a) The direction** (scalar product with lattice vectors  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$  and  $\mathbf{c}$ ):

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

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

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

**b) Velikost:**

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

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

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

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

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

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

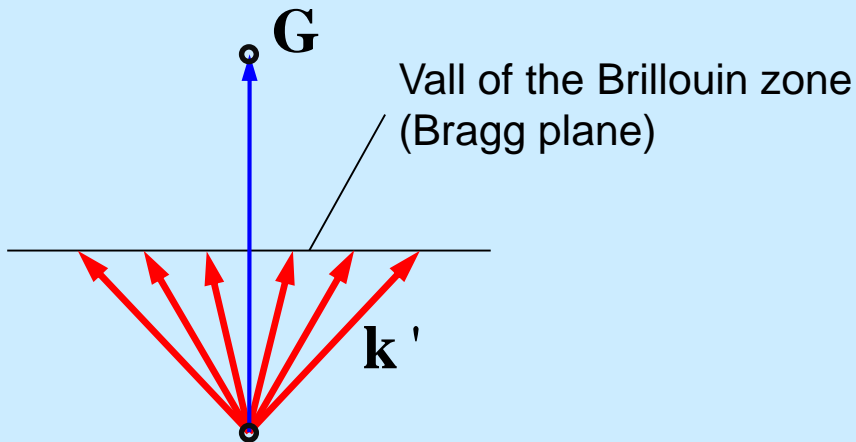
We get Laue conditions.

If we choice  $\mathbf{G}$  as perpendicular to the surface, we get the Bragg condition.

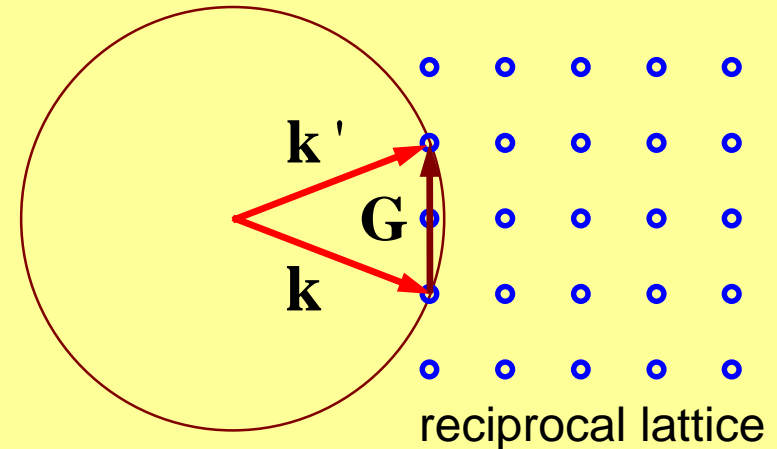
# Ewald's sphere, 1. Brillouin zone

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

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



Ewald sphere:



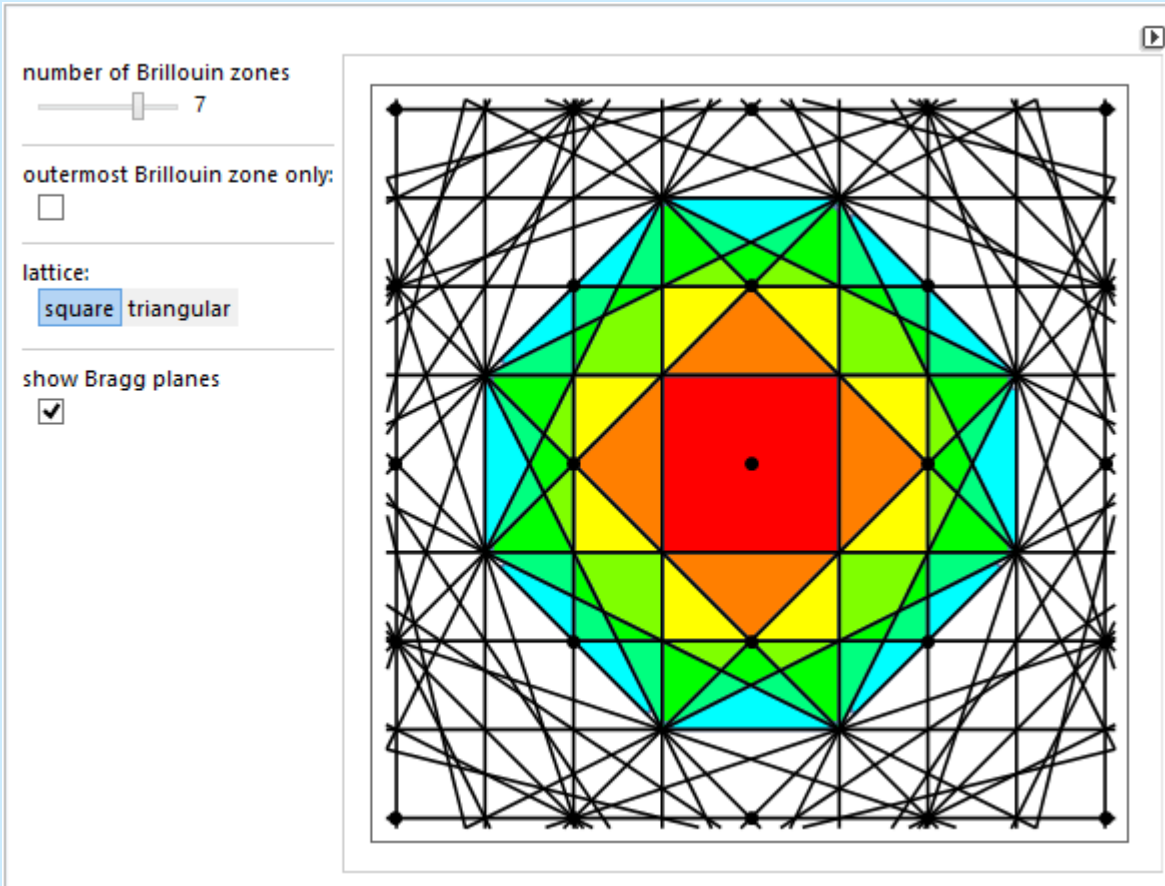
It represents the geometric interpretation of the solution  $\mathbf{k}'$  to the given type of grid and its orientation with respect to the vector  $\mathbf{k}$ .

Definition: **The first Brillouin zone** is the Wigner-Seitz cell constructed in a reciprocal lattice.

[http://reference.iucr.org/dictionary/Brillouin\\_zones](http://reference.iucr.org/dictionary/Brillouin_zones) Brillouine zone in crystallographic dictionary

<http://dao.mit.edu/8.231/BZandRL.pdf> presentation from MIT about reciprocal lattices and Brillouine zones

# Brillouin zones



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.

# Types of crystal bonds

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

- **Molecular** (van der Waals) crystals - Molekulární krystaly tvoří molekuly organických sloučenin a atomy vzácných plynů vázané Van der Waalsovými silami. Mají nízké teploty varu a tání.
- **Ionic** (**heteropolar**) crystals - 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.
- **Covalent** (**homopolar**) crystals - Vazbu tvoří atomy s velmi podobnou elektronegativitou, které sdílejí pár valenčních elektronů. U organických látek nebo v čistoprvkových molekulách.
- **Metallic** crystals - Kovové krystaly tvoří kovy. Kationty atomů jsou uspořádány do krystalové mřížky, elektrony jsou pro celou mřížku společné - tzv. elektronový plyn.

# Crystal bonds

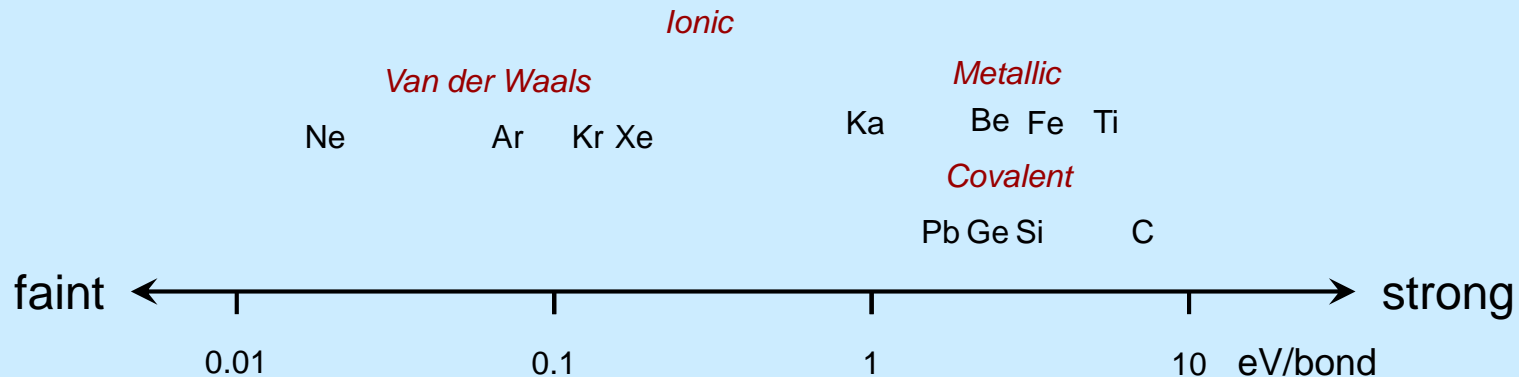
## Notes:

It is an empirical categorisation, a more detailed character of the bond gives us quantum theory.

There are also many intermediary cases, so you need some caution.

**Cohesive energy** = (energy of individual atoms) – (crystal energy).

The higher the cohesive energy, the higher the melting and evaporation temperatures.



More details about chemical bonds see here [https://en.wikipedia.org/wiki/Chemical\\_bond](https://en.wikipedia.org/wiki/Chemical_bond)

# Molecular binding, Lennard-Jones potential

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

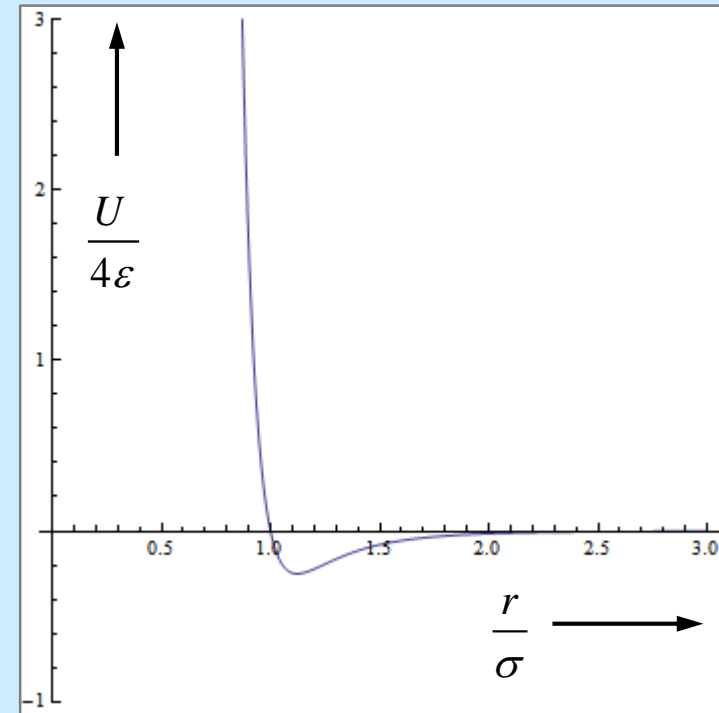
Kohezní energie připadající na jeden atom v mřížce:

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

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 sčítat 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

# Ion Crystals - Cohesive Energy

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

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

Se nazývá **Madelungova konstanta**. Součástí její definice ovšem musí být i způsob, jakým se má třídimenzionální 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>



# Exact differential

Define Pfaffian form as differential form of degree 1  $d\Omega = \sum_{i=1}^n \alpha_i dx_i$ ,  
 $\alpha_i$  are coefficients,  $x_i$  variables.

**Temptation:** Let's all coefficients  $\alpha_i$  be defined on simply connected areas of variables  $x_1, \dots, x_n$ . The following statements are equivalent:

1. The curve integral  $\int_{\varphi} \sum_{i=1}^n \alpha_i dx_i$  does not depend on the shape of the curve  $\varphi$ .
2. A function  $\Phi(x_1, \dots, x_n)$  exists so that the curve integral is  $\int_{\varphi} \sum_{i=1}^n \alpha_i dx_i = \Phi_2 - \Phi_1$ ,  
where  $\Phi_1$  and  $\Phi_2$  are the values of  $\Phi$  at the start and end points of the curve  $\varphi$ .
3. Relationships between coefficients and function  $\Phi$  from 2. are  $\alpha_i = \frac{\partial \Phi}{\partial x_i} \quad \forall i = 1, \dots, n$ .
4. Following identities are fulfilled:  $\frac{\partial \alpha_i}{\partial x_j} = \frac{\partial \alpha_j}{\partial x_i} \quad \forall i, j = 1, \dots, n$  (The Euler reciprocity relations).

## Notes:

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

- From claim 1 it follows that the curve integral on the closed curve is always zero.
- Claim 2 can be understood as a generalization of the Newton formula for definite integral.
- Function  $\Phi$  is called the **potential**, and  $d\Omega$  is called a complete differential  $\Phi$ .
- If the coeff.  $\alpha_i$  are the components of the vector, then it is called **the conservative field** and from 4. follows that rotation of the field  $\text{rot}(\alpha_x, \alpha_y, \alpha_z)$  is zero).
- In an area that is not simply connected, all equivalences of the sentence may not apply.
- From 3. follows the known potential energy – force relationship  $\mathbf{F} = -\text{grad } E_p$  ( $\Phi = -E_p$ ).

# Thermodynamic potentials

This is an introduction to the thermodynamic, in order to show Einstein and Debye's theory of thermal capacities of the solid (not only, we will use the thermodynamics also in next).

• **First thermodynamic law :**

$$dQ = dU + dA$$

$Q$  ... supplied heat

$U$  ... the internal energy

$A$  ... work (made by the system)

$Q$  ... depends on the thermodynamic action, i.e. on the curve connecting the initial and the final state,

$U$  ... does not depend on the thermodynamic process, so its value can be determined from state variables,

$A$  ... the work done by the thermodynamic system depends, like by  $Q$ , on the shape of the curve.

Work can be expressed as  $dA = \sum_{i=1}^n x_i dX_i$ ,  $x_i$  are **generalized forces** and  $X_i$  are **generalized coordinates**.

Examples for various systems:  $Fdx, pdV, \mathbf{E} \cdot d\mathbf{D}, \mathbf{H} \cdot d\mathbf{B}, \mu dN$

(rod/string, gas, dielectricum, magneticum, opened system,  $\mu$  is **chemical potential** and  $N$  is the number of particles).

Define the **entropy** as

$$dS = \frac{1}{T} dQ$$

( $dS$  is an exact differential).

Let's assume the work done by the volume changes, i.e.  $pdV$  and thus the 1. thermodynamic law is  $dU = TdS - pdV$ .

# Thermodynamic potentials

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 ji tudíž nutno zvlášť značit.

# Thermodynamic potentials

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 **Enthalpy** 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 **Helmholtz energy** a

$dG = -SdT + Vdp$  kde  $G = U + pV - TS$  je **Gibbs energy** (also Gibbs free energy).

## Úloha:

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

# Heat capacities

Define the heat capacity at constant volume and pressure as

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

For calculations, these relationships are inappropriate because  $Q$  is not a state variable, and there is no general formula for  $Q$  as a function of state variables. However, we have  $dQ = dU$  from previous relations, and similarly under constant pressure we have  $dQ = dH$  and we can write

$$C_v = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_v, \quad C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p, \text{ where for quantities } U \text{ and } H \text{ general formulas as expressions of state variables can exist.}$$

# Tasks

1. Let's  $x, y, z$  are variables joined with relationship  $f(x, y, z) = 0$ . Prove the validity of the tripple product rule

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

2. Prove the validity of the increment of heat as the combination of  $dT$  and  $dV$

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

*Hint: Assume  $U$  as a function of  $T$  and  $V$  a express  $dU$  as an exact differential according the temptation 3 on the slide no 41 about exact differential.*

*Hint for 1: [https://en.wikipedia.org/wiki/Triple\\_product\\_rule](https://en.wikipedia.org/wiki/Triple_product_rule) (but more straightforward method is using of Jacobians).*

# Thermodynamics - links

## Useful Links:

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>

# Heat capacity of solids

1. Classical solution (Dulong-Petit law)
2. Einstein's heat capacity
3. Debye's heat capacity

The classical calculation takes the solid as a set of  $3N$  independent oscillators, Einstein assumes the same, but the oscillators take it as quantum, and Debye considers the whole crystal to be the oscillator (set of continuous bounded oscillators).

1. Classical calculation:

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

The classic heat capacity model is consistent with the high temperature readings, but can not explain their low values at low temperatures.

$\varepsilon$  ... energy of the oscillator

$\bar{\varepsilon}$  ... mean energy of the oscillator

$s$  ... amount of substance

$k_B$  ... Boltzmann constant

$R = k_B N_A = 8.314 \text{ J/K.mol}$  ... universal gas constant

[https://en.wikipedia.org/wiki/Dulong%E2%80%93Petit\\_law](https://en.wikipedia.org/wiki/Dulong%E2%80%93Petit_law)



# Einstein's heat capacity - derivation

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 čítec 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

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

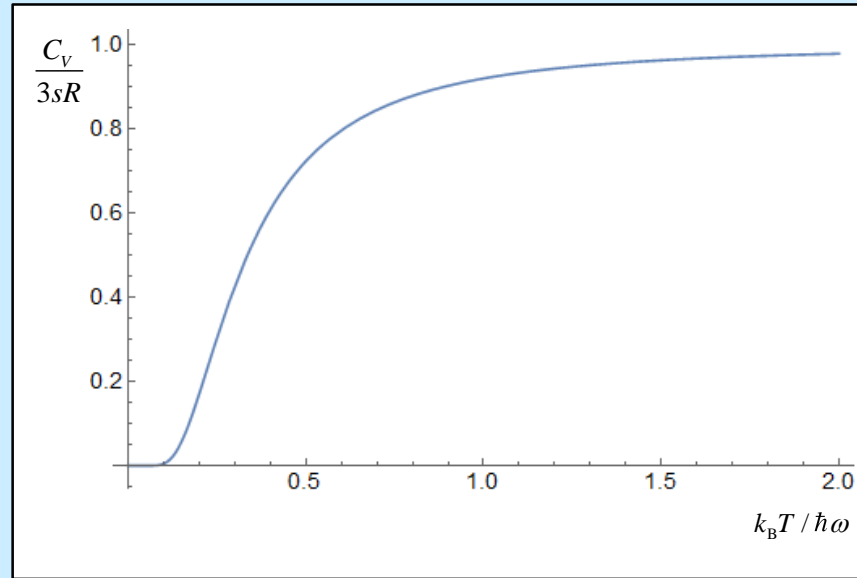
# Einstein's heat capacity

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)

# Debye's heat capacity

**Assumptions:** Atoms form bound oscillators. Discrete solutions would be difficult, so Debye assumed a continuous environment in which, in the limited region of a crystal with zero boundary conditions, standing waves are created, but their possible modes are limited so that their number does not exceed the number of all degrees of freedom  $3N$  in the crystal ( $N$  ... the no. of atoms).

## 1. 1d case:

A wave propagates according the wave eq.  $\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = \frac{1}{c_s^2} \frac{\partial^2 u}{\partial t^2}$  (we will shorten from now  $\frac{\partial}{\partial x} = \partial_x$ ).

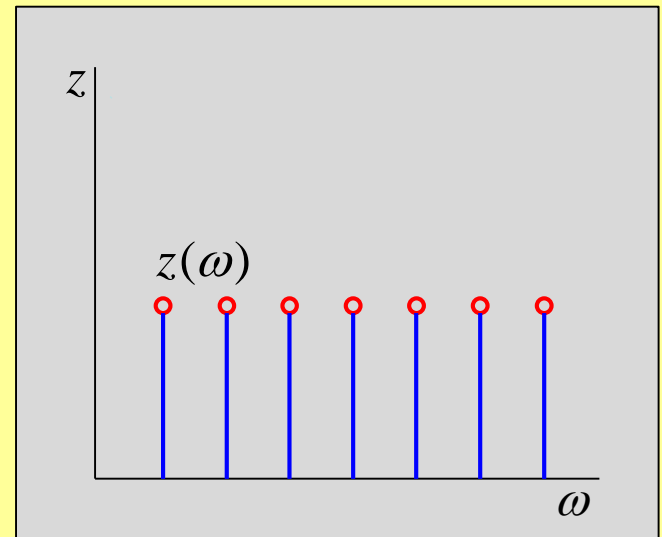
The solution is easily found by the separation method, the general solution will be the product  $u(x,t) = u_x(x) \cdot u_t(t)$ , for the spatial part of the solution applies boundary conditions  $u_x(0) = u_x(L) = 0$ . The solution is a one-dimensional standing wave

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

Substituting this into the wave equation above, we get the relationship between the coefficients  $\omega = \frac{\pi c_s}{L} n$  and as an incremental expression  $dn = \frac{L}{\pi c_s} d\omega = z(\omega) d\omega$ , where

**the density of states** were defined as  $z(\omega)$  and  $z(\omega) = \frac{L}{\pi c_s}$ .

We will not calculate the mean energy, and go to the more general 3d case (now it was only about the principle and definition of density  $z(\omega)$ ).



# Debye's heat capacity

## 2. 3d case

**Wave equation** in 3d is  $\Delta u = \frac{1}{c_s^2} \partial_t^2 u$  where  $\Delta = \partial_x^2 + \partial_y^2 + \partial_z^2$  is the Laplace's operator

in the Cartesian coordinate system. A straightforward calculation give the following solution in a cube with sides of lengths  $L$  and with zero boundary conditions on all sides at all times

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

where  $n_x$ ,  $n_y$ , a  $n_z$  are the natural numbers that determine the **standing wave mode** (the negative values represent the same set of modes, only with the phased shift of  $\pi$ , so we exclude them from the solution). Once we have reached the wave equation, we get the relationship between the coefficients that must be met at all points and at all times:

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

This relationship can be understood as the relationship between the allowed frequencies and the mode determined by the triple number  $n_x$ ,  $n_y$ , a  $n_z$ . However, the same frequencies can be achieved by various combinations thereof. For example, the modes  $(n_x, n_y, n_z) = (2, 1, 1)$  a  $(1, 2, 1)$  represent two different states with the same frequency. In total energy, we must count contributions from all modes, including those with the same frequencies. For their correct counting, **the state density** defined in the previous one-dimensional case is used as the coefficient of proportionality between the increment in the number of states and the increment of the frequency  $dn = z(\omega)d\omega$ . In the final centering over the energy of all modes, we will multiply the state density to include all of the possible states for each frequency.

# Debye's heat capacity

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.

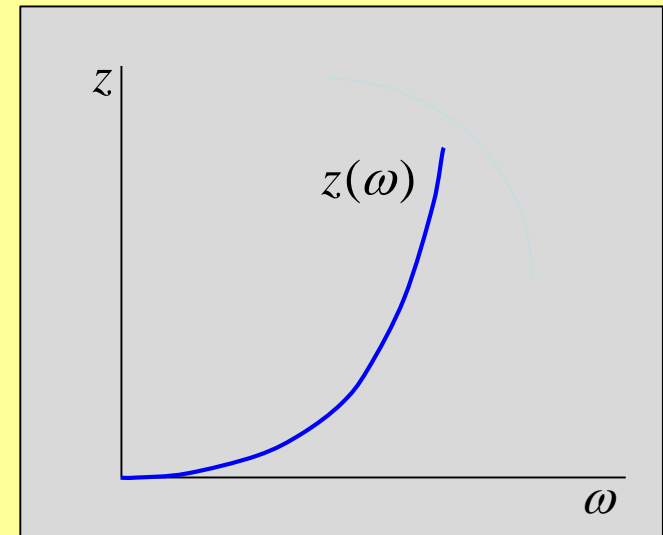
Porovnáním s definičním stavem  $d\omega = z(\omega)d\omega$  pro hustotu stavů tedy máme (viz graf vpravo)

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

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.



# Debye's heat capacity

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

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

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

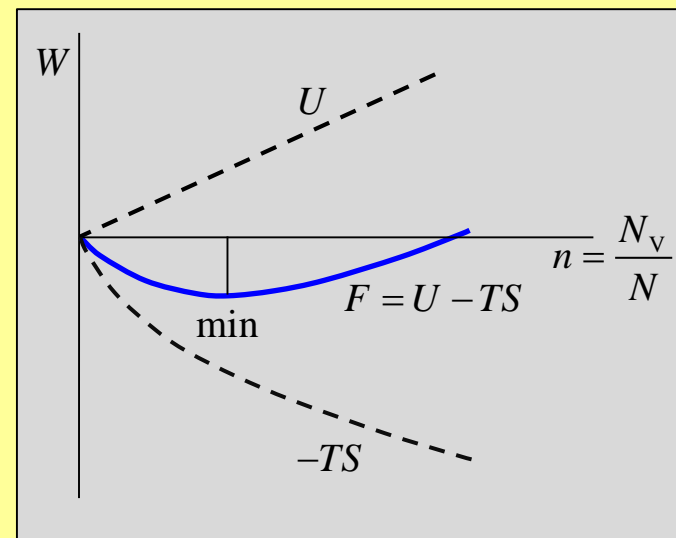
$$C_V = 3sR \cdot 3 \left( \frac{\Theta_D}{T} \right)^3 \int_0^{\frac{\Theta_D}{T}} \frac{e^\xi \xi^4}{(e^\xi - 1)^2} d\xi = 3sR F_D \left( \frac{\Theta_D}{T} \right)$$

# Concentration of the vacancies

Hledejme zákon, podle něhož bude narůstat počet vakancí s teplotou, v prvním přiblížení nám půjde o případ, kdy je počet vakancí relativně malý. Označme  $N$  jako počet atomů v ideálním krystalu bez vakancí a  $N_v$  počet vakancí při teplotě  $T$ . Předpokládejme, že s přibývajícimi vakancemi bude energie krystalu vzrůstat lineárně, což nastává, je-li  $N_v \ll N$ , neboli koncentrace vakancí je natolik malá, že vakance spolu téměř nikdy nesousedí a netřeba tudíž počítat s interakční energií mezi vakancemi. Kdyby byla vakance vytvořena tak, že atom vyjmeme z krystalu, přírůstek vnitřní energie spojený se změnou počtu vakancí by byl podle definice práce otevřeného systému  $dU = \mu_v dN_v$ , kde  $\mu_v$  je chemický potenciál jedné vakance ve významu práce potřebné na vyjmutí jednoho atomu z krystalu. Ale atomy při vzniku vakance krystal neopustí, pouze se v okolí přeskupí a energie tudíž bude menší, označme ji jako  $E_v$  a také ji zahrneme do jiné veličiny, neboť bude způsobena jiným mechanismem než dalekodosahovými silami, jak by to byla v případě práce. Ve skutečnosti jde o změnu vnitřní neuspořádanosti v důsledku tepelného pohybu a půjde tedy o změnu entropie.

Vnitřní energie se nám pro nalezení rovnovážného počtu vakancí nehodí, neboť jde o potenciál, který bude s počtem vakancí monotónně narůstat o  $E_v$  s každou novou vakancí. Použijeme některý z chemických potenciálů obsahující entropii, což je například Helmholtzova energie  $F = U - TS$ . Skutečně, vnitřní energie sice bude s rostoucím počtem vakancí narůstat ale při odečítání členu  $TS$  a s uvážením, že entropie je vždy konkávní veličina, bude mít Helmholtzova energie minimum, viz obrázek vpravo. Pokud bychom chtěli potenciál, který by měl minimum při rovnováze za konstantního tlaku, museli bychom použít Gibbsovu energii  $G = H + TS$ . Princip výpočtu ale bude stejný.

Připomeňme přírůstkové vztahy pro oba termodynamické potenciály,  $dF = -SdT - pdV$ ,  $dG = -SdT + Vdp$ .



# Concentration of the vacancies

Helmholtzova energie jako funkce počtu vakancí a teploty:

$$F(N_v, T) = F(0, T) + \Delta F = F(0, T) + \Delta U - T\Delta S_t - TS_k = F(0, T) + N_v E_{1v} - TN_v S_{1v} - TS_k,$$

kde konfigurační entropie je  $S_k = k_B \ln w = k_B \ln \frac{N!}{N_v!(N - N_v)!} = k_B [\ln N! - \ln N_v! - \ln(N - N_v)!]$ .

Použijeme Stirlingův vzorec  $\ln x! \approx x \ln x - x - 1$  a dostaneme ([https://en.wikipedia.org/wiki/Stirling's\\_approximation](https://en.wikipedia.org/wiki/Stirling's_approximation))

$$S_k = k_B [N \ln N - N + 1 - N_v \ln N_v + N_v - 1 - (N - N_v) \ln(N - N_v) + (N - N_v) - 1].$$

Po úpravě se vzorec zjednoduší na  $S_k = k_B [N \ln N - N_v \ln N_v - (N - N_v) \ln(N - N_v) - 1]$ .

Tedy  $\Delta F = N_v E_{1v} - TN_v S_{1v} - k_B T [N \ln N - N_v \ln N_v - (N - N_v) \ln(N - N_v) - 1]$  (stačí nám jen změna  $F$ ).

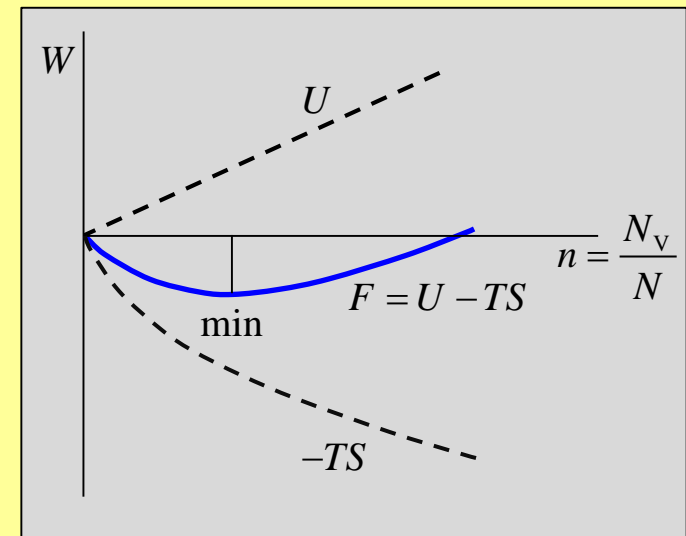
Z podmínky pro minimum  $F(N_v, T)$ :

$$\left( \frac{\partial F}{\partial N_v} \right)_T = 0 \rightarrow E_{1v} - TS_{1v} - k_B T \ln \frac{N - N_v}{N_v} = 0.$$

Zavedeme koncentraci vakantů  $n = N_v / N$ , přičemž

$$\frac{N_v}{N - N_v} \approx \frac{N_v}{N} = n \text{ vzhledem k podmínce } N_v \ll N$$

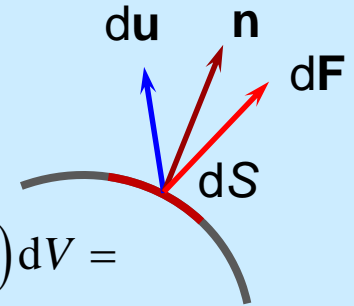
a dostáváme hledaný vztah  $n(T) = e^{\frac{S_{1v}}{k_B}} e^{-\frac{E_{1v}}{k_B T}} = n(0) e^{-\frac{E_{1v}}{k_B T}}$ .





# Thermodynamic work of the crystal

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



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

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

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.

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

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  $dA = - \int_V \tau_{ij} d\varepsilon_{ij} dV$ .

# Relative volume change

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

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

# Elasticity

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?

$$du_V = dq_V - \tau_{ij} d\varepsilon_{ij} =$$

$$= dq_V - \tau_{11} d\varepsilon_{11} - \tau_{12} d\varepsilon_{12} - \tau_{13} d\varepsilon_{13} - \tau_{21} d\varepsilon_{21} - \tau_{22} d\varepsilon_{22} - \tau_{23} d\varepsilon_{23} - \tau_{31} d\varepsilon_{31} - \tau_{32} d\varepsilon_{32} - \tau_{33} d\varepsilon_{33}.$$

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.

# Elektronic gas

- Schrödinger's equation and its solution for zero boundary conditions for cube  $L^3$ .
- Density of states (analogous as by Debye's heat capacity).
- Počet základních stavů – Fermiho energie  $E_F$ .
- Fermi-Diracovo rozdělení.
- Vnitřní energie elektronů.
- Příspěvek elektronů k celkové tepelné kapacitě.