

Wstęp do Optyki i Fizyki Materii Skondensowanej

1100-3003



Ciało stałe 1+2

Wydział Fizyki UW

Jacek.Szczytko@fuw.edu.pl

Potr.Fita@fuw.edu.pl

inżynieria
nanostruktur

Wiązania chemiczne i molekuly

Przybliżenie Borna Oppenheimera



Max Born
(1882-1970)



Jacob R. Oppenheimer
(1904-1967)

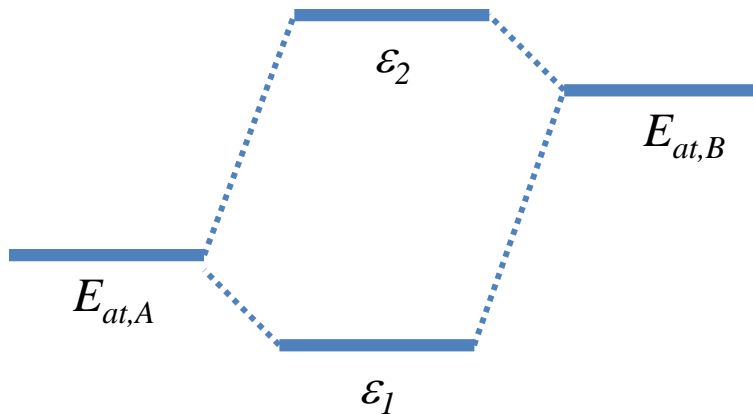
Molecules

Dwuatomowe cząsteczki heterojądrowe e.g. CO, NO, HCl, HF

Wiązanie jest silne gdy:

- Duża wartość całki nakrywania S i proporcjonalnej do niej całki H_{AB} .
- Niewielka różnica energii orbitali atomowych $E_{at,A}$, $E_{at,B}$

Orbitale molekularne nie muszą być zbudowane z orbitali atomowych tego samego typu ($s-s$ lub $p-p$).



$$\epsilon_1 = E_{at,A} - \frac{(H_{AB} - E_{at,A}S)^2}{E_{at,B} - E_{at,A}}$$
$$\epsilon_2 = E_{at,B} + \frac{(H_{AB} - E_{at,B}S)^2}{E_{at,B} - E_{at,A}}$$

$$H_{AA} \approx E_{at,A} \quad H_{BB} \approx E_{at,B}$$

$$\text{dla } E_{at,A} < E_{at,B}$$

Teoria pasmowa ciał stałych

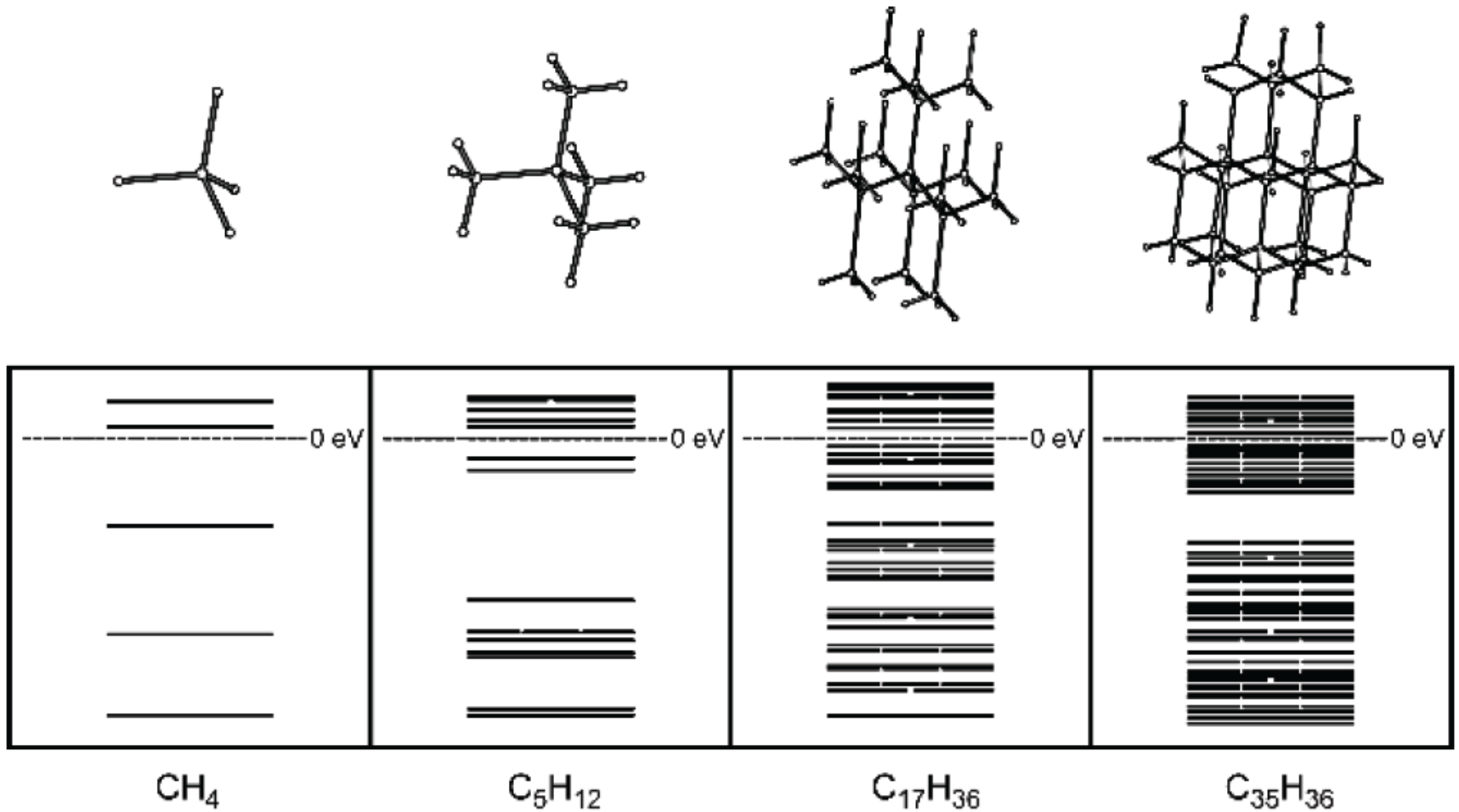
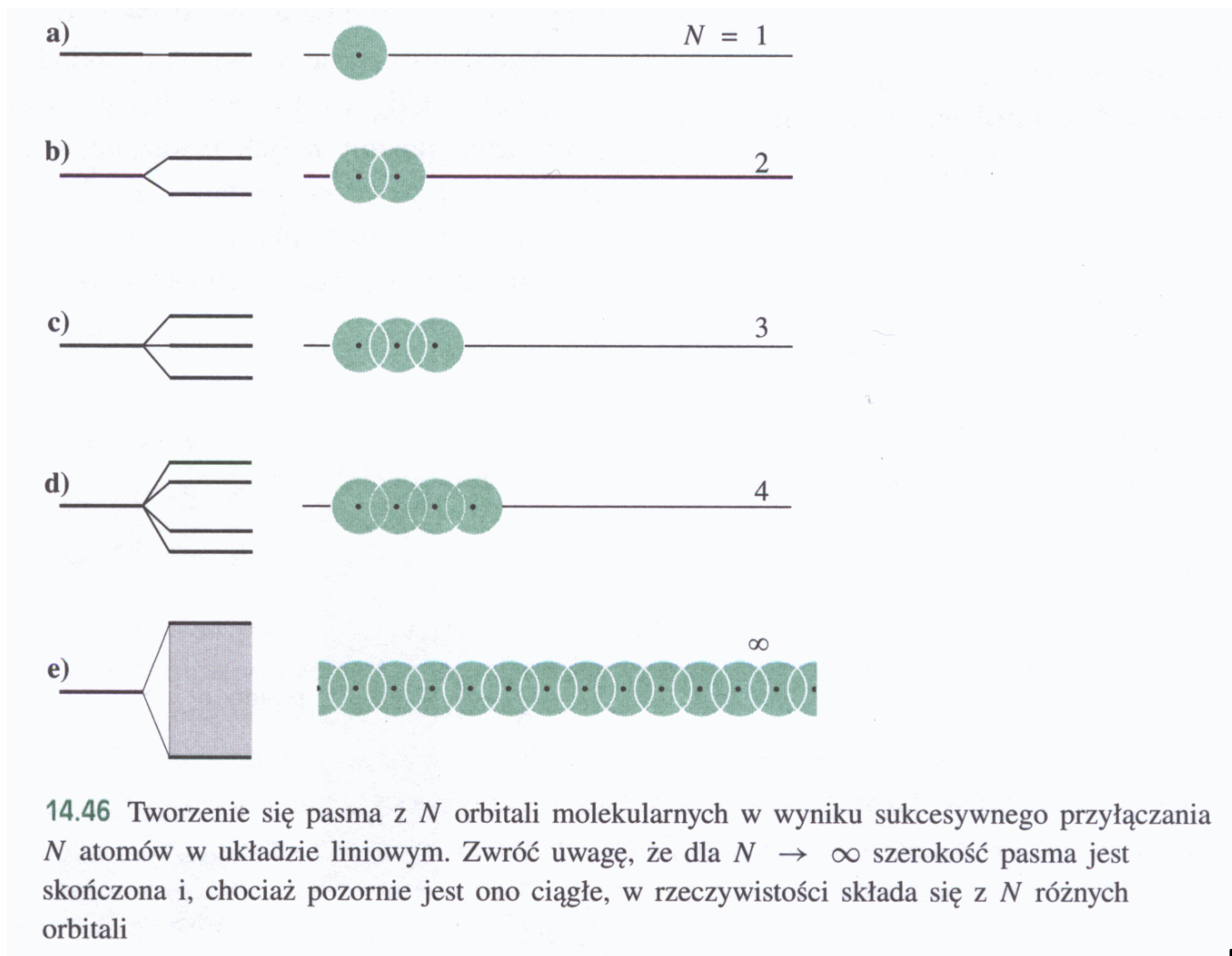
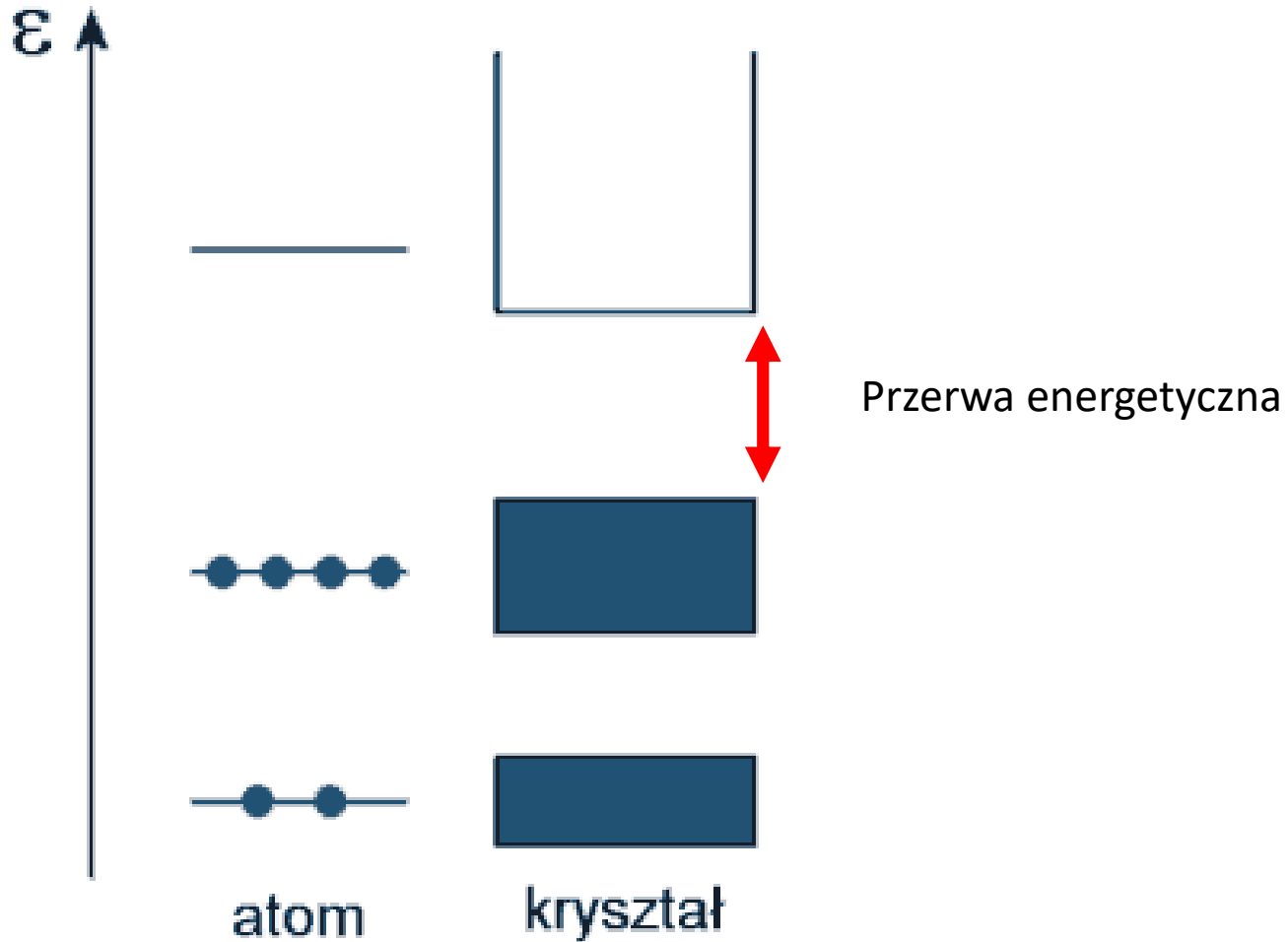


Fig. 2.3 Development of the diamond band gap

Od molekuly do ciała stałego



Teoria pasmowa ciał stałych.

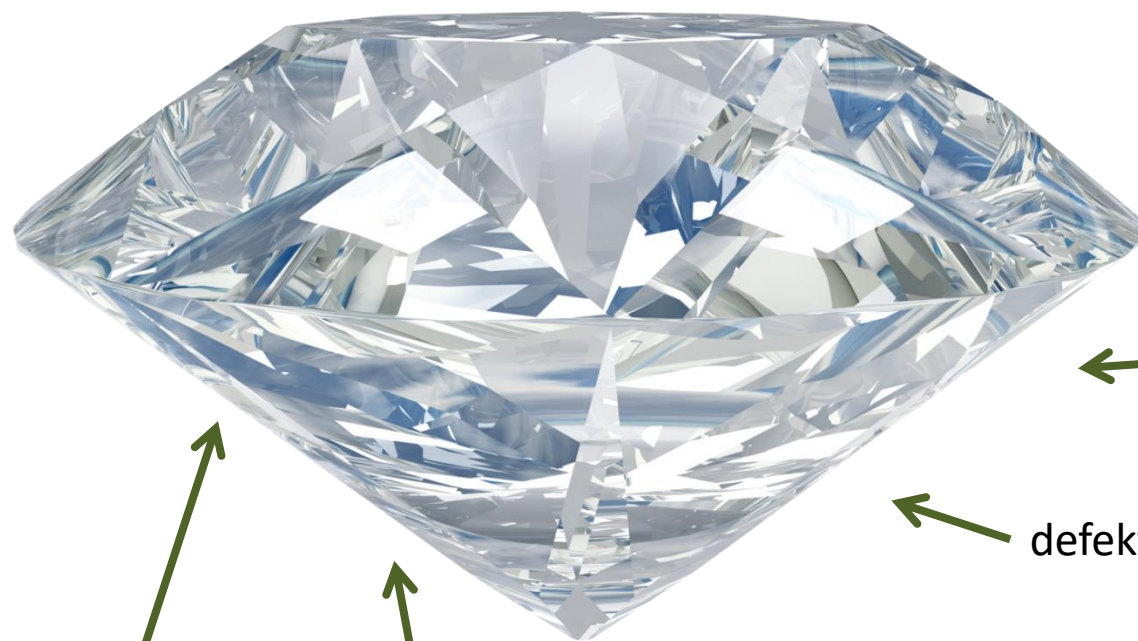


Oddziaływania wielociałowe

Many-body interactions



Oddziaływania wielociałowe



← atomy..

← wiązania chemiczne...

← symetria, struktura...

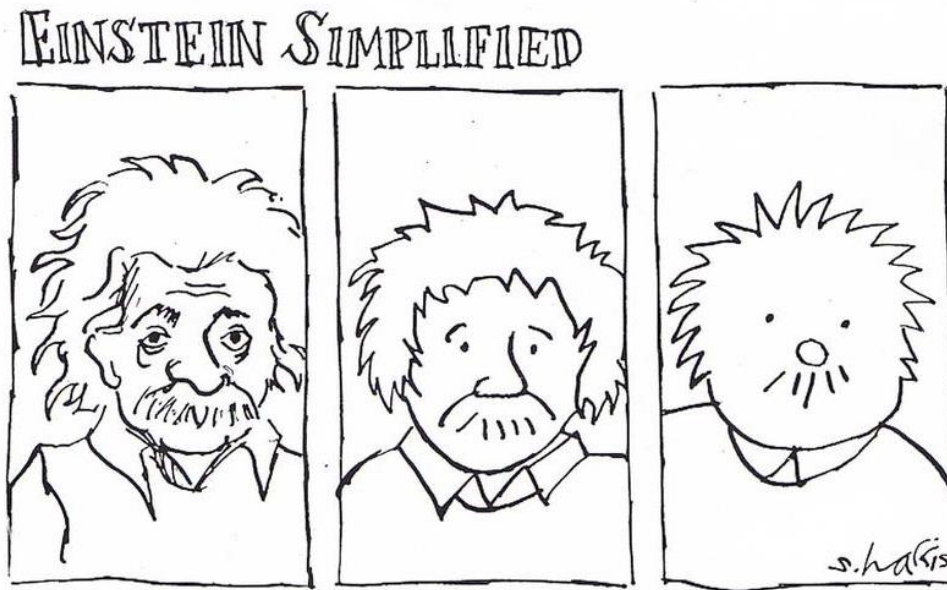
← defekty, domieszki...

← złącza, technologia, 2D, 1D, 0D...

← pola zewnętrzne \vec{E} , \vec{B} , światło $h\nu$, naprężenie, ciepło...

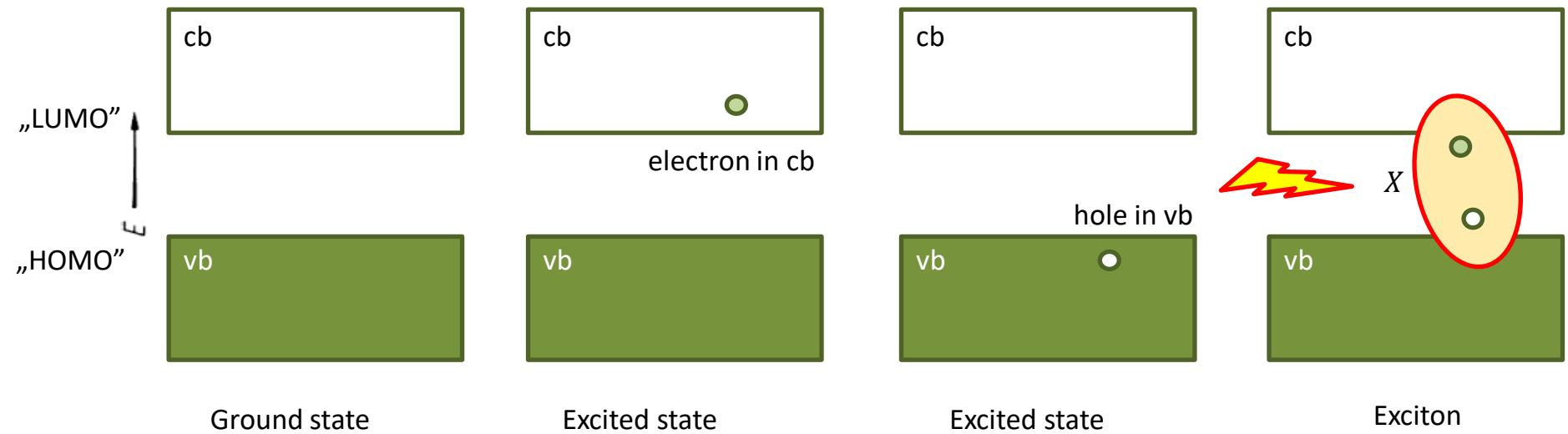
Struktura pasmowa ciał stałych

Make things as simple as possible, but not simpler.



Przybliżenie masy efektywnej

Układ wielociałowy:

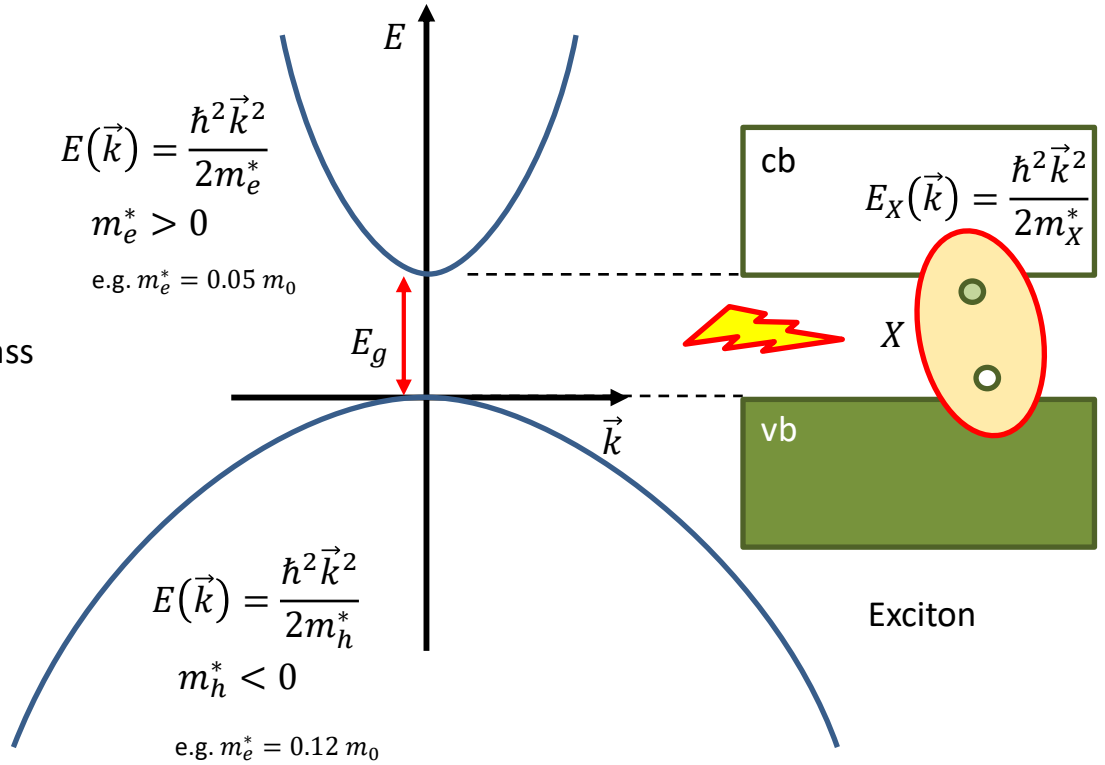


Tworzymy kwazi-cząstki, które nie oddziałują (albo przynajmniej niezbyt silnie), np.
„swobodne elektrony” – to samo dla fononów, polaronów, plazmonów, ekscytonów, trionów, bi-ekscytonów....

Przybliżenie masy efektywnej

$$E(\vec{p}) = \frac{m\vec{v}^2}{2} = \frac{\vec{p}^2}{2m^*} = \frac{\hbar^2\vec{k}^2}{2m^*}$$

$\vec{p} = \hbar\vec{k}$
 $|\vec{k}| = \frac{2\pi}{\lambda}$
 Parabolic dispersion relation $\Rightarrow m^*$ - effective mass



Teoria wiązań statycznych

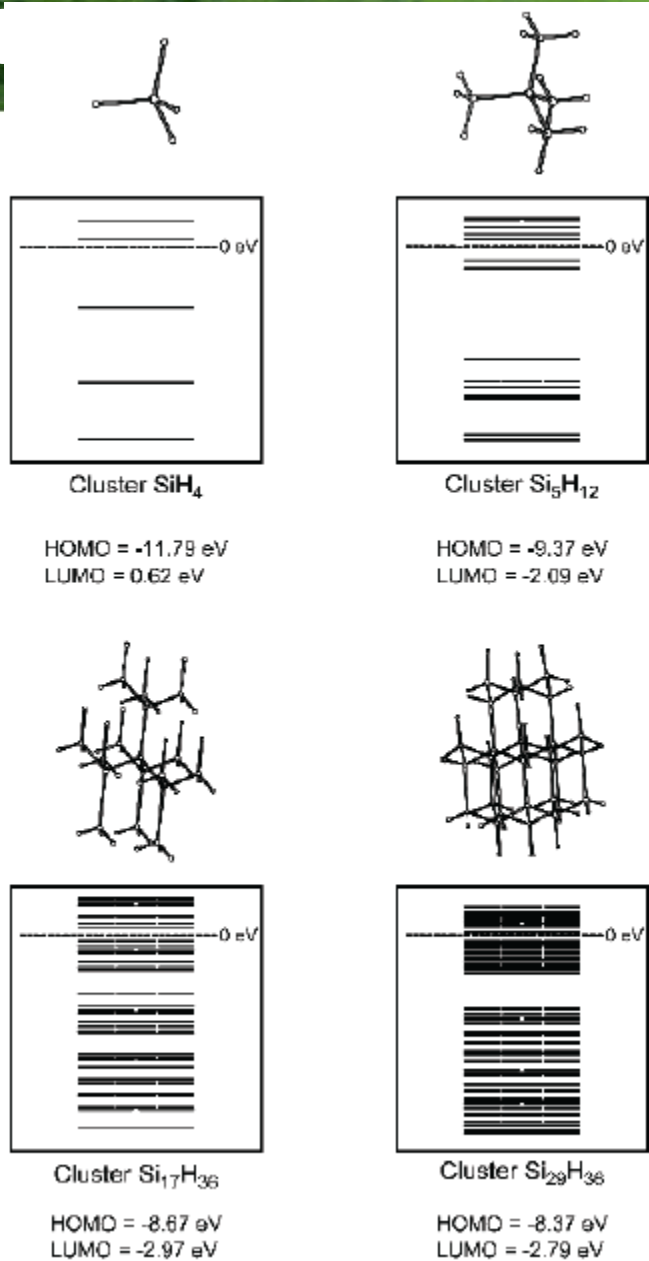
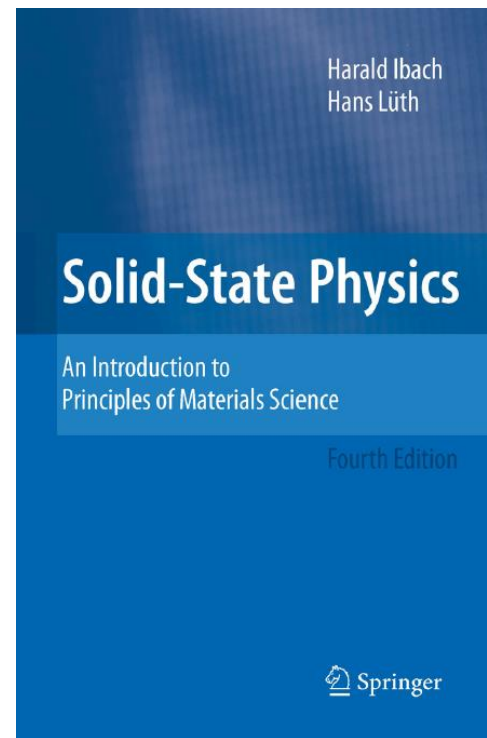


Fig. 2.4 Development of the Si band gap

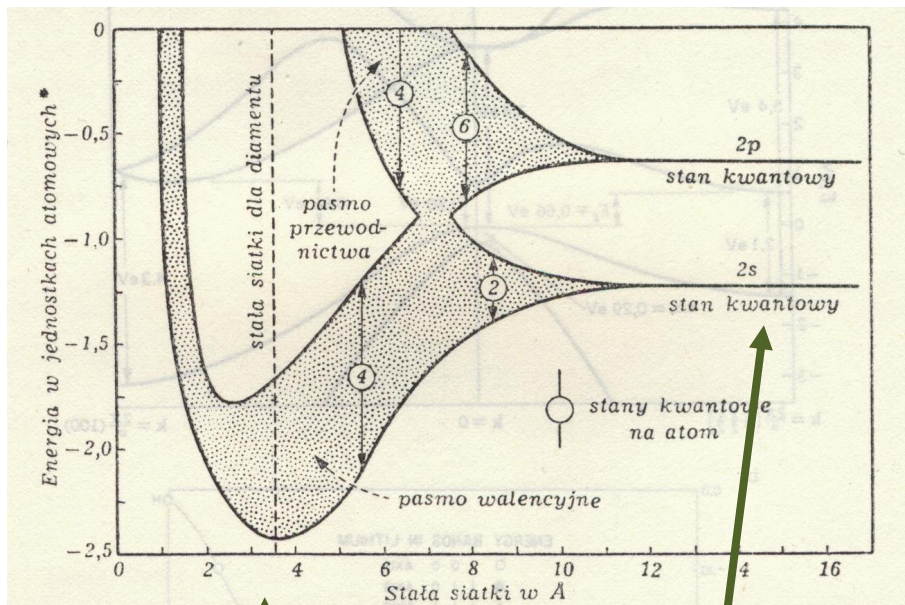
Model ciasnego wiązania



W. R. Fahrner (Editor) Nanotechnology and Nanoelectronics

Od molekuly do ciała stałego

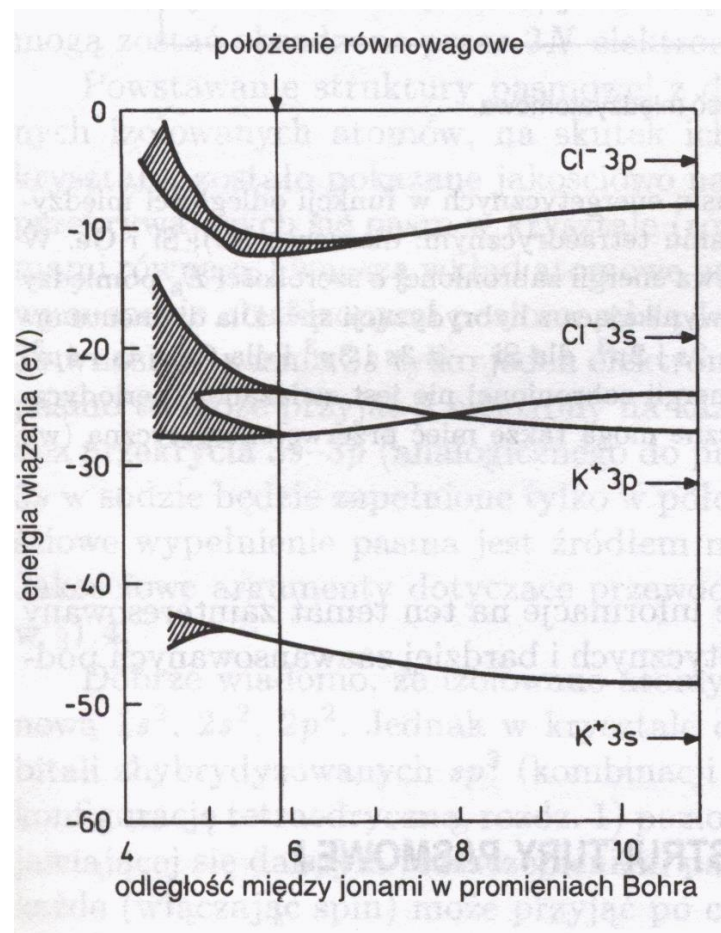
J. Ginter



Mała odległość między atomami
Pasma (bands)

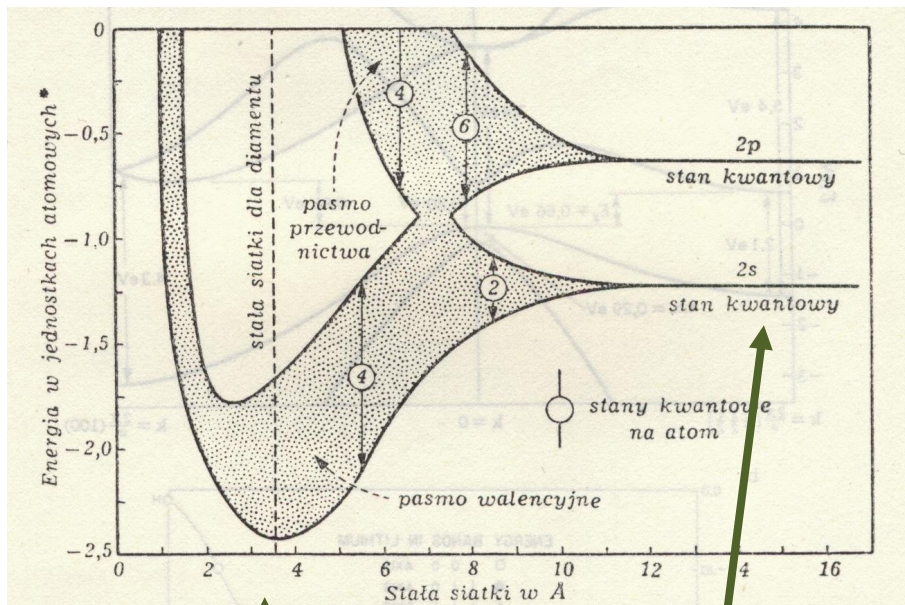
Duża odległość między atomami
Poziomy (levels)

W. Ibach



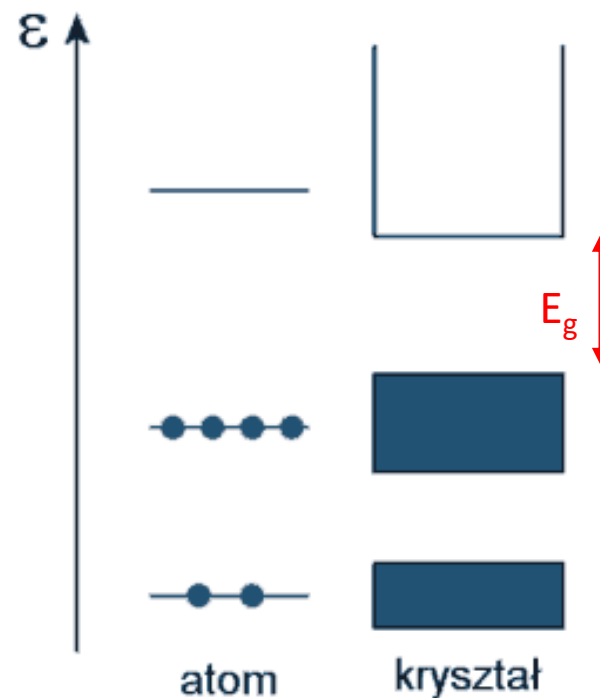
Od molekuly do ciała stałego

J. Ginter



Mała odległość między atomami
Pasma (bands)

Duża odległość między atomami
Poziomy (levels)

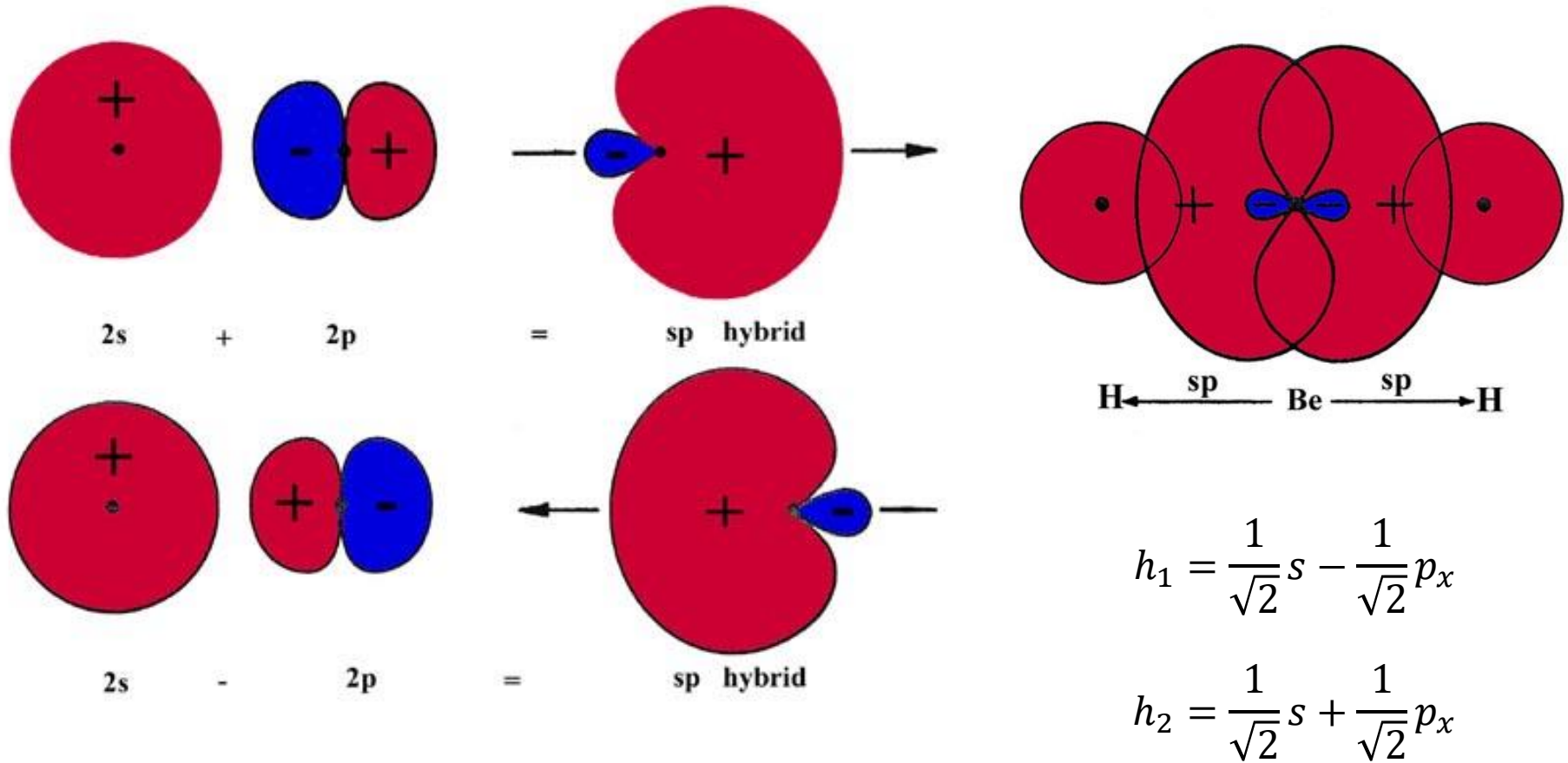


Przerwa energetyczna
Energy gap

Molecules

Hybridization sp, eg. BeH_2

The angle between the bonds is 180° .



Molecules

Hybridization sp^2 , eg. C_2H_4

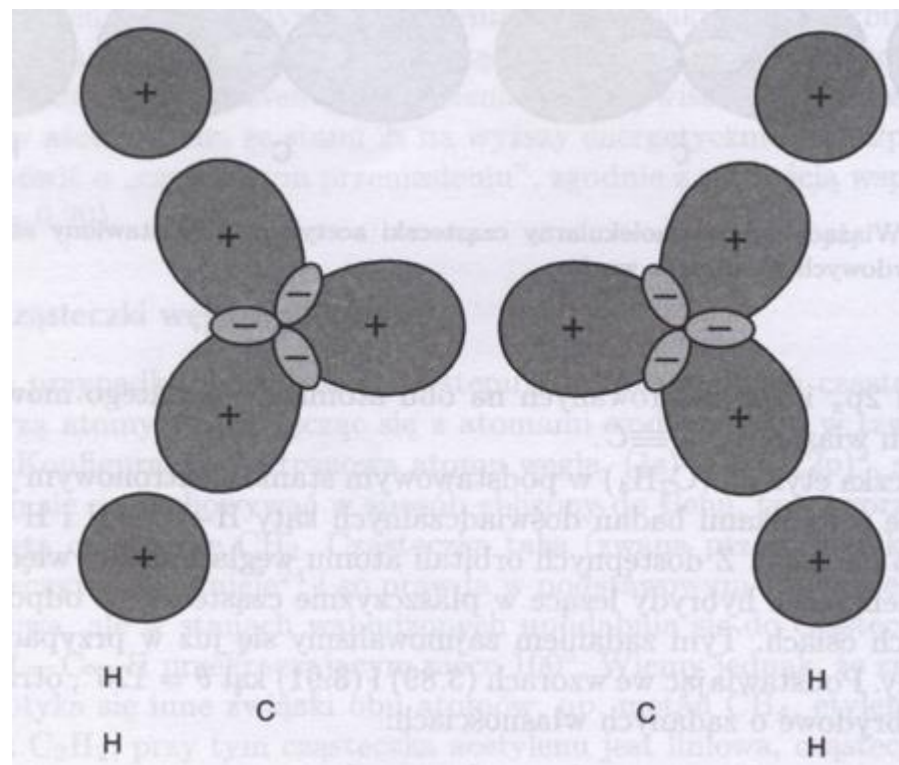
The angle between the bonds is 120° .

$$h_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}s - \frac{1}{\sqrt{2}}p_x - \frac{1}{\sqrt{6}}p_z$$

$$h_2 = \frac{1}{\sqrt{3}}s + \frac{1}{\sqrt{2}}p_x - \frac{1}{\sqrt{6}}p_z$$

$$h_3 = \frac{1}{\sqrt{3}}s + \frac{1}{\sqrt{2}}p_z$$

Ethylene C_2H_4



P. Kowalczyk

Molecules

Hybridization sp^3 , eg. CH_4

The angle between the bonds is $109,5^\circ$.

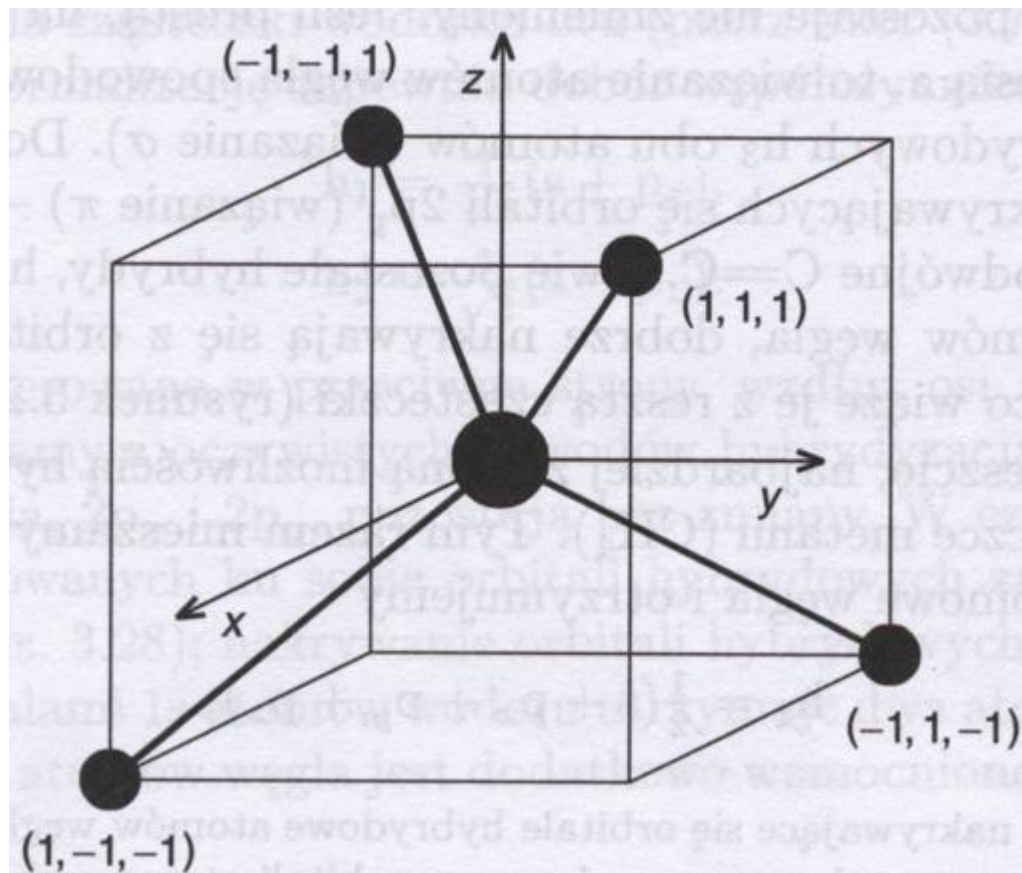
$$h_1 = \frac{1}{2}(s + p_x + p_y + p_z)$$

$$h_2 = \frac{1}{2}(s + p_x - p_y - p_z)$$

$$h_3 = \frac{1}{2}(s - p_x + p_y - p_z)$$

$$h_4 = \frac{1}{2}(s - p_x - p_y + p_z)$$

Methane CH_4



Molecules

Hybridization sp^3 , eg. CH_4

The angle between the bonds is $109,5^\circ$.

$$h_1 = \frac{1}{2}(s + p_x + p_y + p_z)$$

$$h_2 = \frac{1}{2}(s + p_x - p_y - p_z)$$

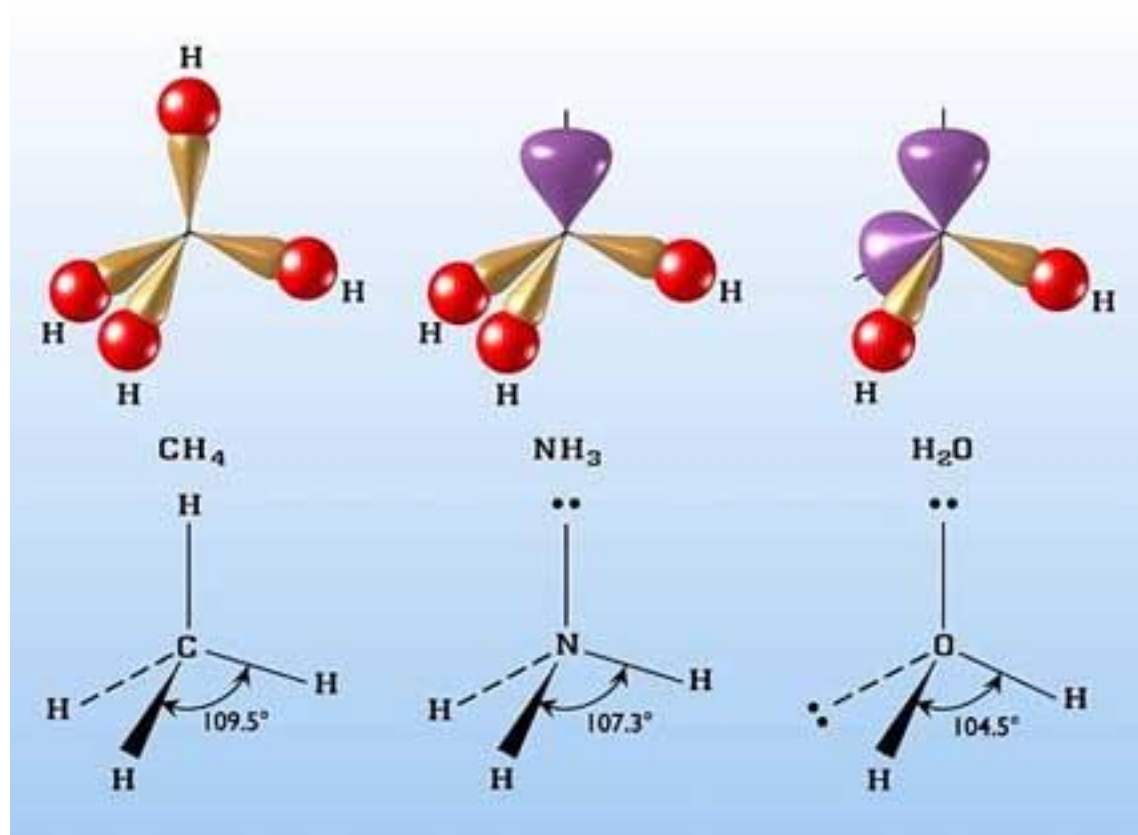
$$h_3 = \frac{1}{2}(s - p_x + p_y - p_z)$$

$$h_4 = \frac{1}{2}(s - p_x - p_y + p_z)$$

Methane CH_4

Ammonia NH_3

Water H_2O



http://oen.dydaktyka.agh.edu.pl/dydaktyka/chemia/a_e_chemia/1_3_budowa_materii/01_04_03_2b.htm

Molecules

Hybridization sp^3 , eg. CH_4

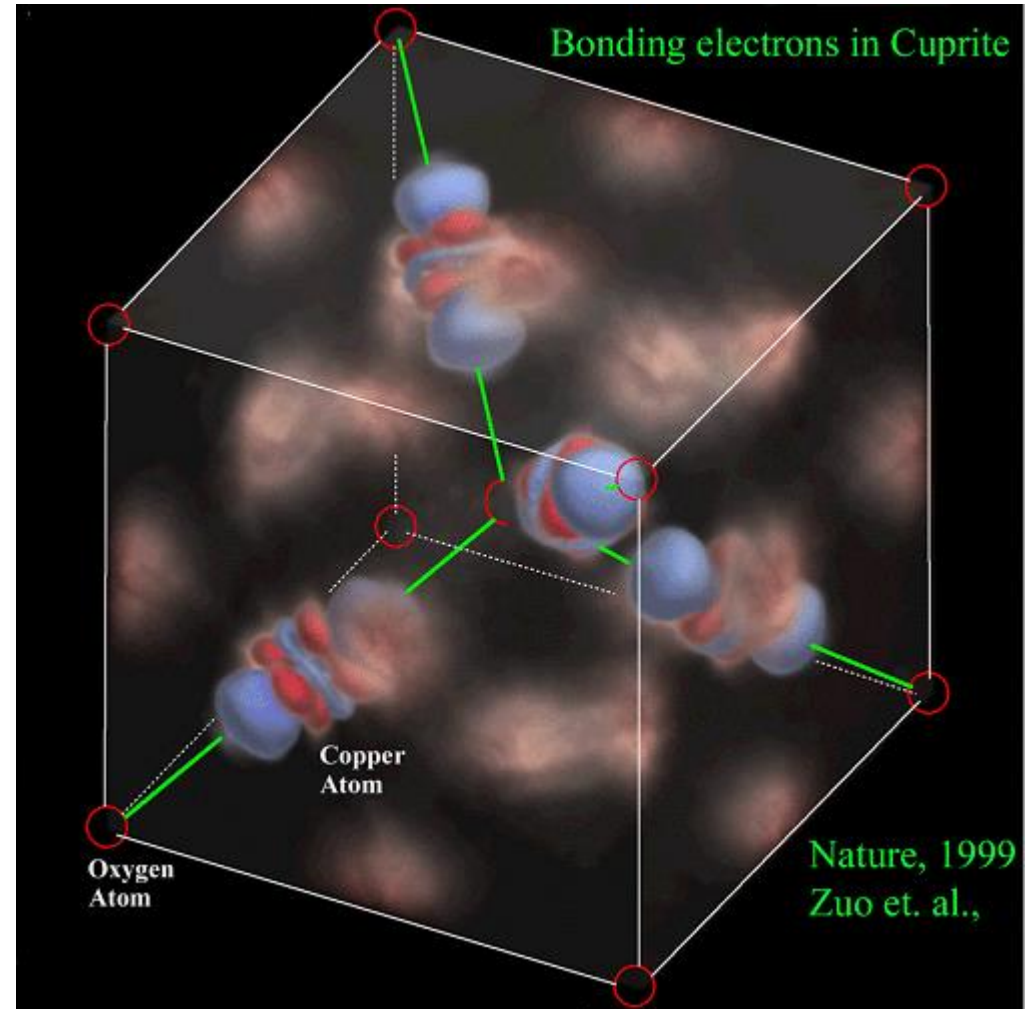
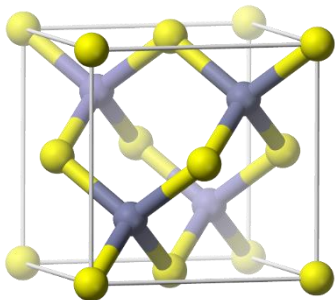
The angle between the bonds is $109,5^\circ$.

$$h_1 = \frac{1}{2}(s + p_x + p_y + p_z)$$

$$h_2 = \frac{1}{2}(s + p_x - p_y - p_z)$$

$$h_3 = \frac{1}{2}(s - p_x + p_y - p_z)$$

$$h_4 = \frac{1}{2}(s - p_x - p_y + p_z)$$



Molecules

Hybridization

A summary of hybrid orbitals, valence bond theory, VSEPR, resonance structures, and octet rule.

Linear	Trigonal planar	Tetrahedral	Trigonal bipyramidal	Octahedral
sp	sp^2	sp^3	dsp^3	d^2sp^3
BeH_2	BH_3	CH_4	PF_5	SF_6
BeF_2	BF_3	CF_4	PCl_5	IOF_5
CO_2	CH_2O	CCl_4	$PFCl_4$	PF_6^-
HCN	$(>C=O)$	CH_3Cl	$:SF_4$	SiF_6^{2-}
$HC^{\circ}CH$	$>C=C<$	NH_4^+	$:TeF_4$	$:BrF_5$
	CO_3^{2-}	$:NH_3$	$::ClF_3$	$:IF_5$
	benzene	$:PF_3$	$::BrF_3$	$::XeF_4$
	graphite	$:SOF_2$	$::XeF_2$	
	fullerenes	$::OH_2$	$::I_3^-$	
	$\bullet NO_2$	$::SF_2$	$(::I I_2)$	
	N_3^-		$::ICl_2^-$	
	$:OO_2 (O_3)$	SiO_4^{4-}		
	$:SO_2$	PO_4^{3-}		
	SO_3	SO_4^{2-}		
		ClO_4^-		

• a lone odd electron : a lone electron pair

<http://www.science.uwaterloo.ca/~cchieh/cact/c120/hybrid.html>

<http://sparkcharts.sparknotes.com/chemistry/organicchemistry1/section2.php>

Atomic orbitals combined	Hybrid orbitals formed	Bonding electron pairs and lone pairs around central atom	VSEPR geometry
1 s orbital & 1 p orbital	sp hybrid (2 orbitals) 	2	 linear
1 s orbital & 2 p orbitals	sp ² hybrid (3 orbitals) 	3	 trigonal planar
1 s orbital & 3 p orbitals	sp ³ hybrid (4 orbitals) 	4	 tetrahedral
1 s orbital & 3 p orbitals & 1 d orbital	dsp ³ hybrid (5 orbitals) 	5	 trigonal bipyramidal
1 s orbital & 3 p orbitals & 2 d orbitals	d ² sp ³ hybrid (6 orbitals) 	6	 octahedral

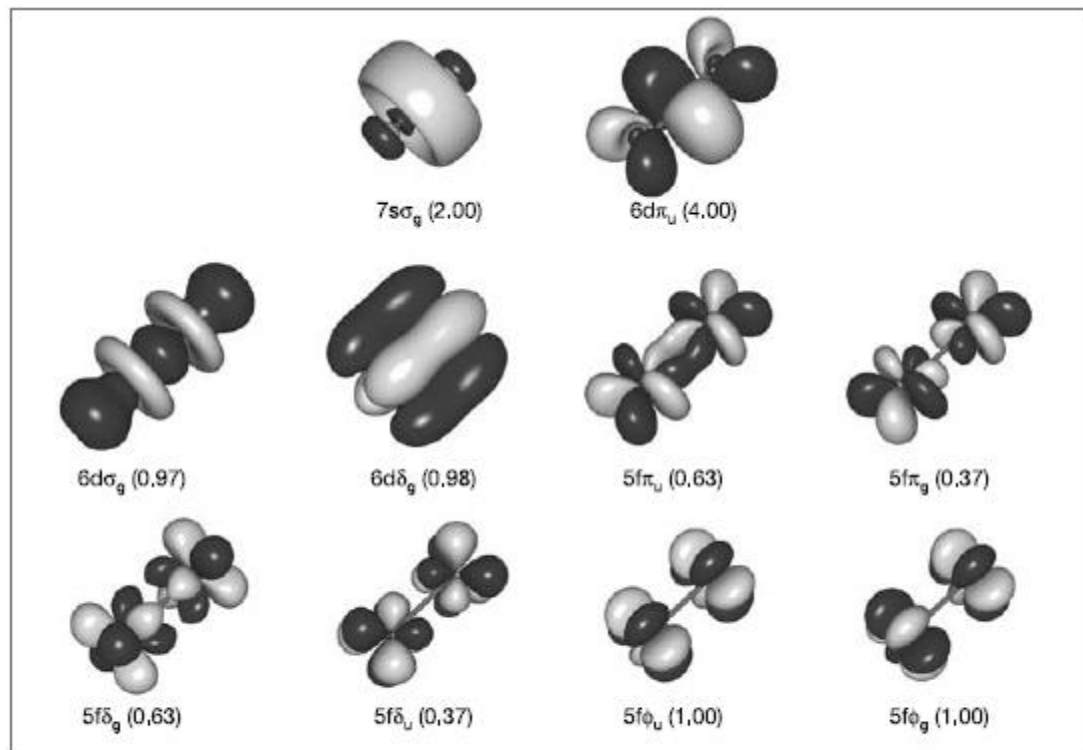
Molecules

Hybridization

Uranium, a member of the actinide group of elements, can form molecules with five covalent bonds.

Each uranium atom has a total of 16 atomic orbitals that are available for bond formation. Gagliardi and Roos used an approach called CASSCF/CASPT2 to model how all the valence orbitals in one atom merge with those in the other atom to form the most stable chemical bond -- that is, the one with minimum energy.

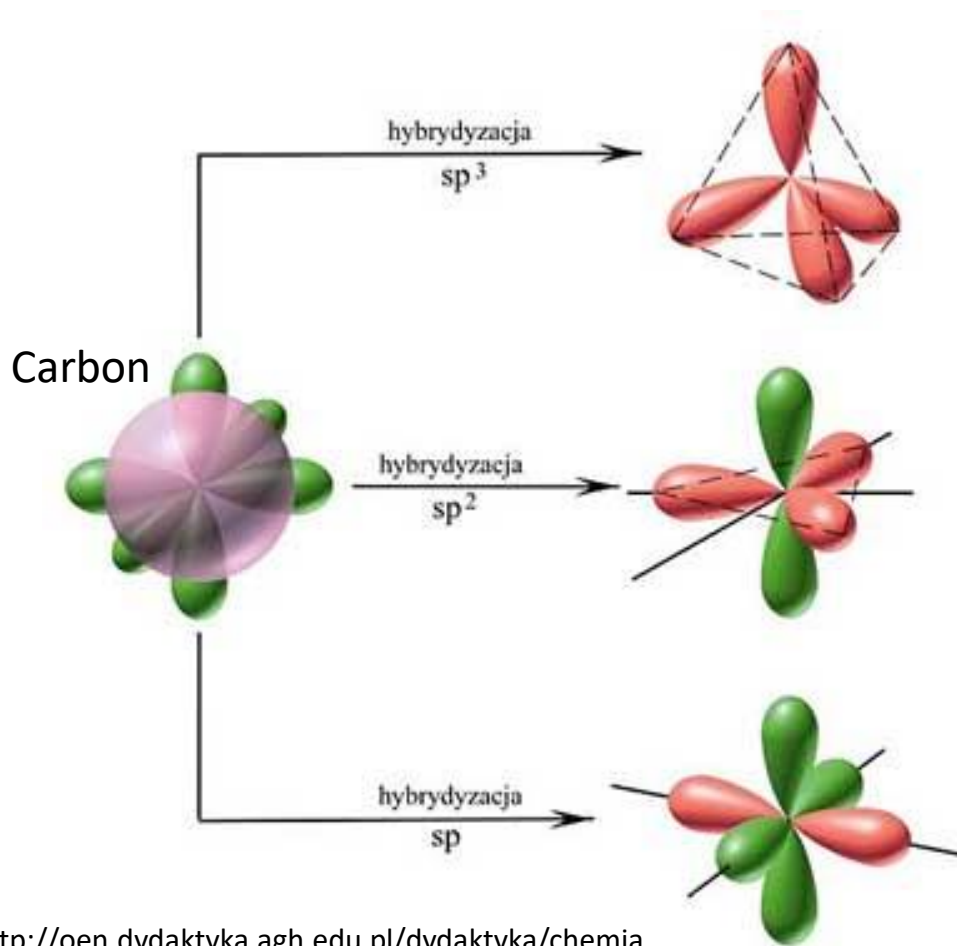
Gagliardi and Roos found that the uranium-uranium bond is more complex than any other known diatomic bond: it contains three normal electron-pair bonds and four weaker one-electron bonds. They also find evidence for ferromagnetic coupling between two electrons, each localized on one of the atoms. This means that all the known forms of covalent bonding are found in the molecule.



The active molecular orbitals forming the chemical bond between two uranium atoms. The orbital label is given below each orbital, together with the number of electrons occupying this orbital or pair of orbitals in the case of degeneracy (image courtesy: *Nature* 433 848).

Molekuły

Hybrydyzacja



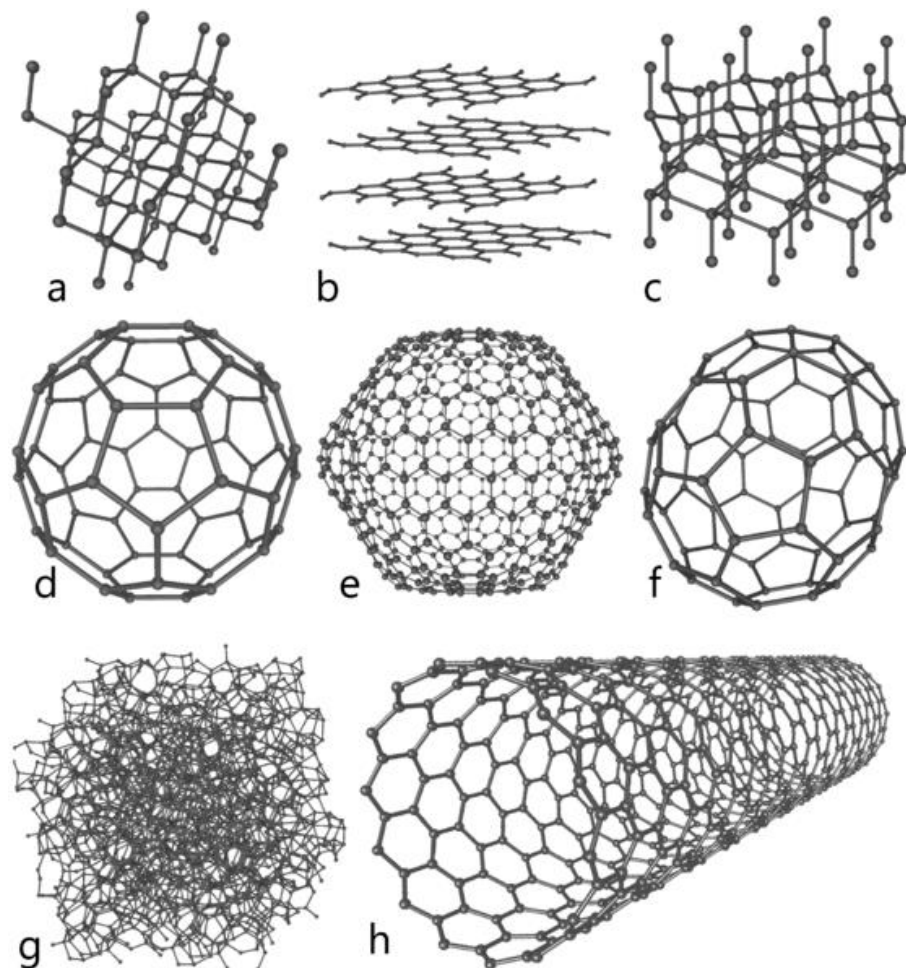
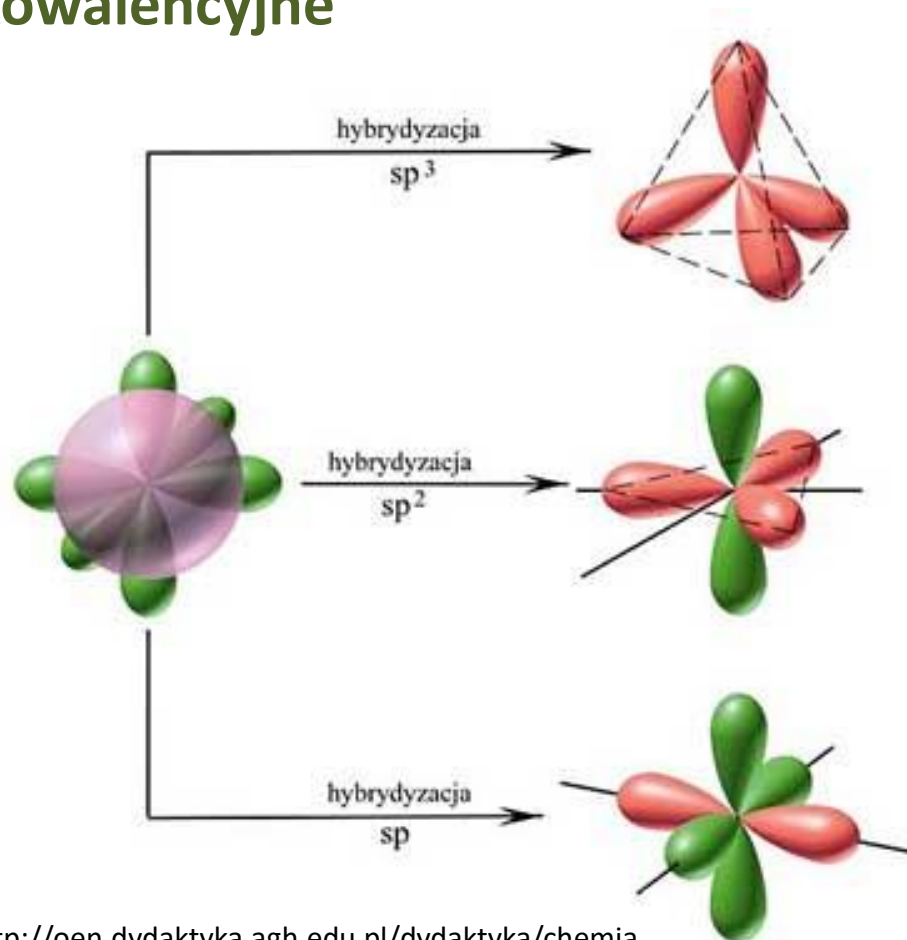
<http://sparkcharts.sparknotes.com/chemistry/organicchemistry1/section2.php>

Atomic orbitals combined	Hybrid orbitals formed	Bonding electron pairs and lone pairs around central atom	VSEPR geometry
1 s orbital & 1 p orbital	sp hybrid (2 orbitals) 	2	 linear
1 s orbital & 2 p orbitals	sp^2 hybrid (3 orbitals) 	3	 trigonal planar
1 s orbital & 3 p orbitals	sp^3 hybrid (4 orbitals) 	4	 tetrahedral
1 s orbital & 3 p orbitals & 1 d orbital	dsp^3 hybrid (5 orbitals) 	5	 trigonal bipyramidal
1 s orbital & 3 p orbitals & 2 d orbitals	d^2sp^3 hybrid (6 orbitals) 	6	 octahedral

<http://oen.dydaktyka.agh.edu.pl/dydaktyka/chemia>

Rodzaje wiązań

Kowalencyjne

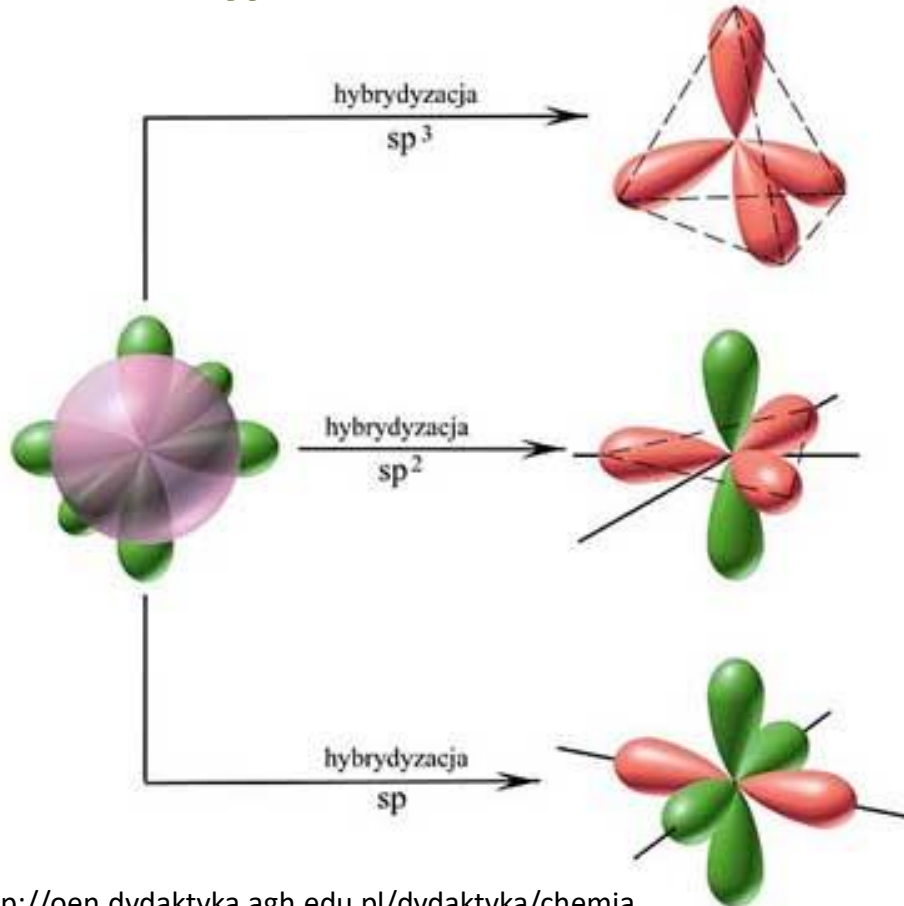


Allotropes of carbon

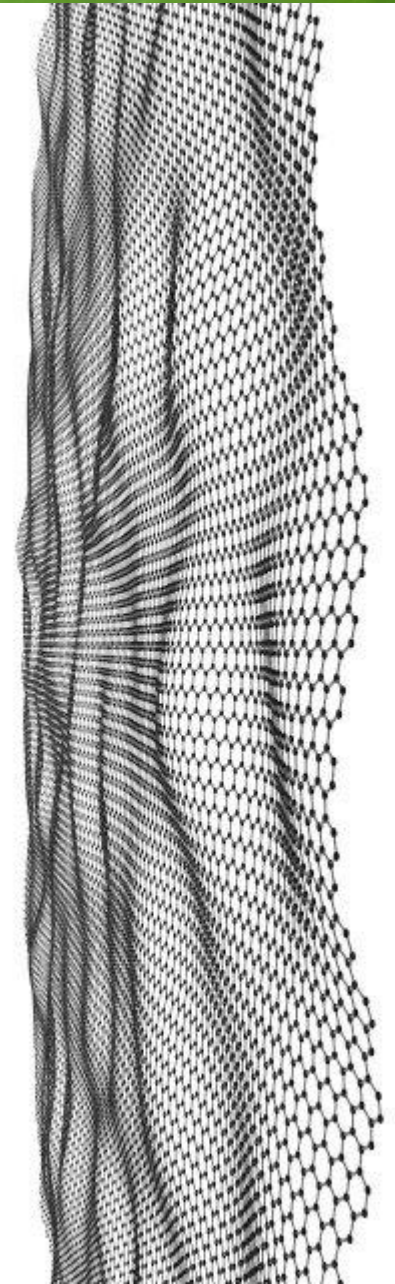
<http://oen.dydaktyka.agh.edu.pl/dydaktyka/chemia>

Rodzaje wiązań

Kowalencyjne



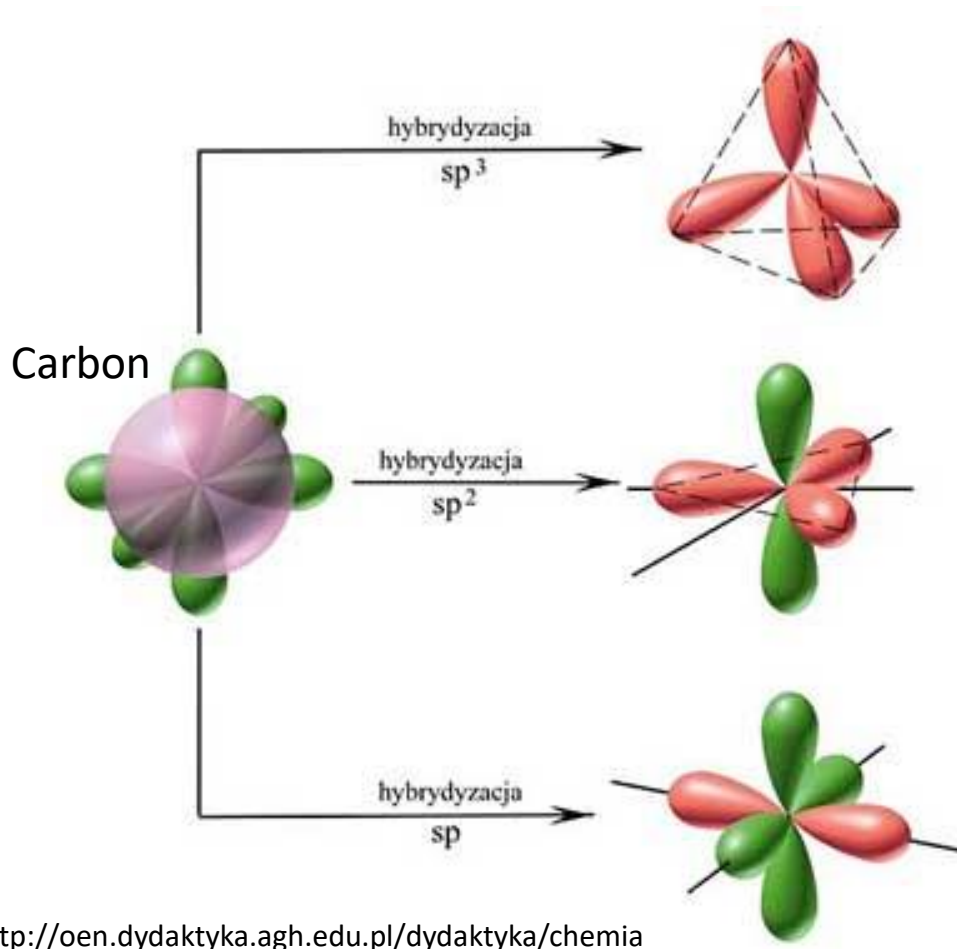
Graphene



<http://oen.dydaktyka.agh.edu.pl/dydaktyka/chemia>

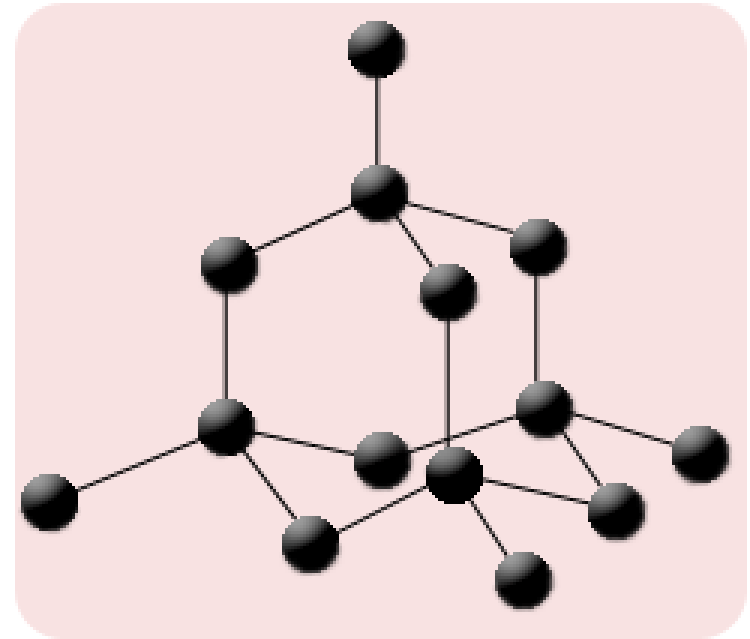
Rodzaje wiązań

Hybrydyzacja



<http://oen.dydaktyka.agh.edu.pl/dydaktyka/chemia>

Półprzewodniki



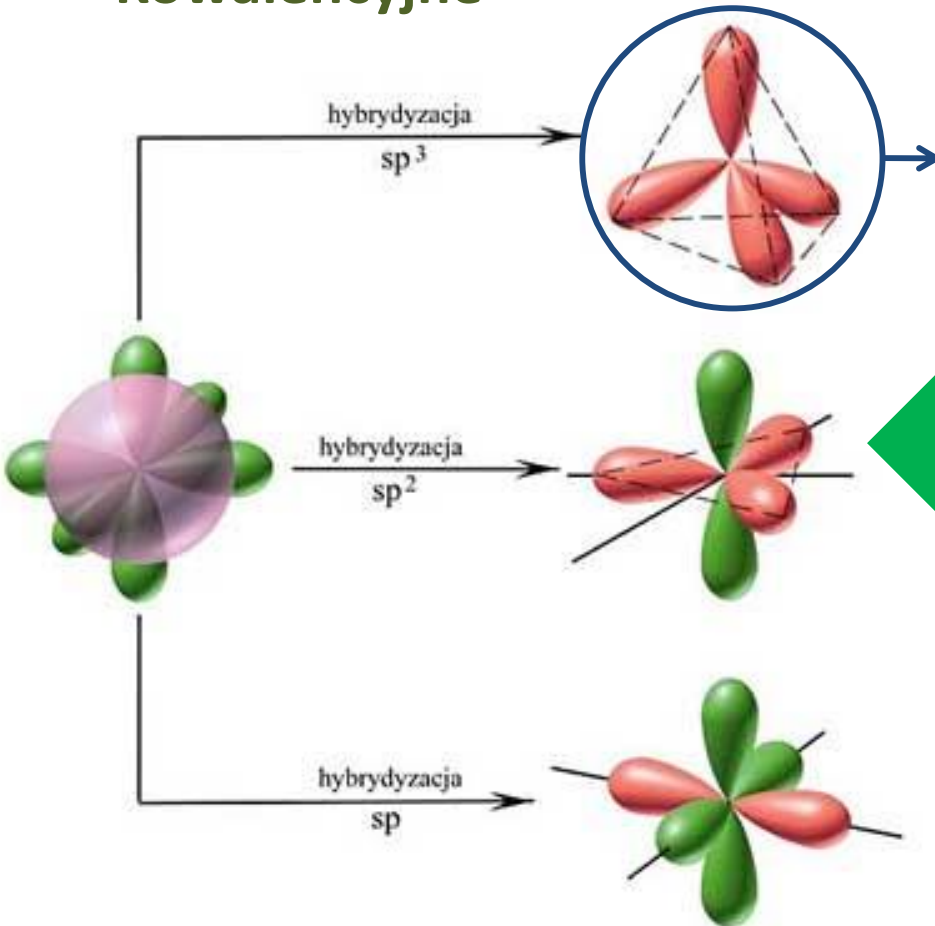
The binding energy per atom:

C (diamond)	7.30 eV
Si	4.64 eV
Ge	3.87 eV

Rodzaje wiązań

Kowalencyjne

Półprzewodniki



II	III	IV	V	VI
Be	B	C	N	O
Mg	Al	Si	P	S
Zn	Ga	Ge	As	Se
Cd	In	Sn	Sb	Te

jonowość ← → jonowość

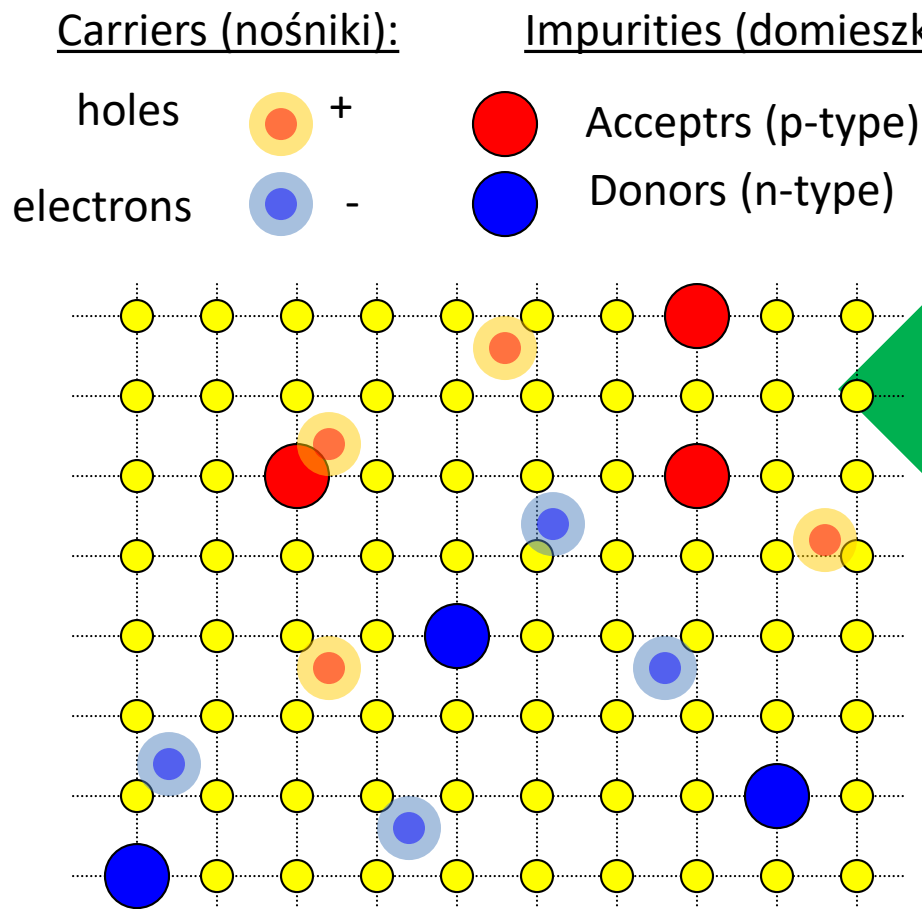
Group IV: diamond, Si, Ge

Group III-V: GaAs, AlAs, InSb, InAs...

Group II-VI: ZnSe, CdTe, ZnO, SdS...

Rodzaje wiązań

Półprzewodniki



	II	III	IV	V	VI
	Be	B	C	N	O
	Mg	Al	Si	P	S
	Zn	Ga	Ge	As	Se
	Cd	In	Sn	Sb	Te

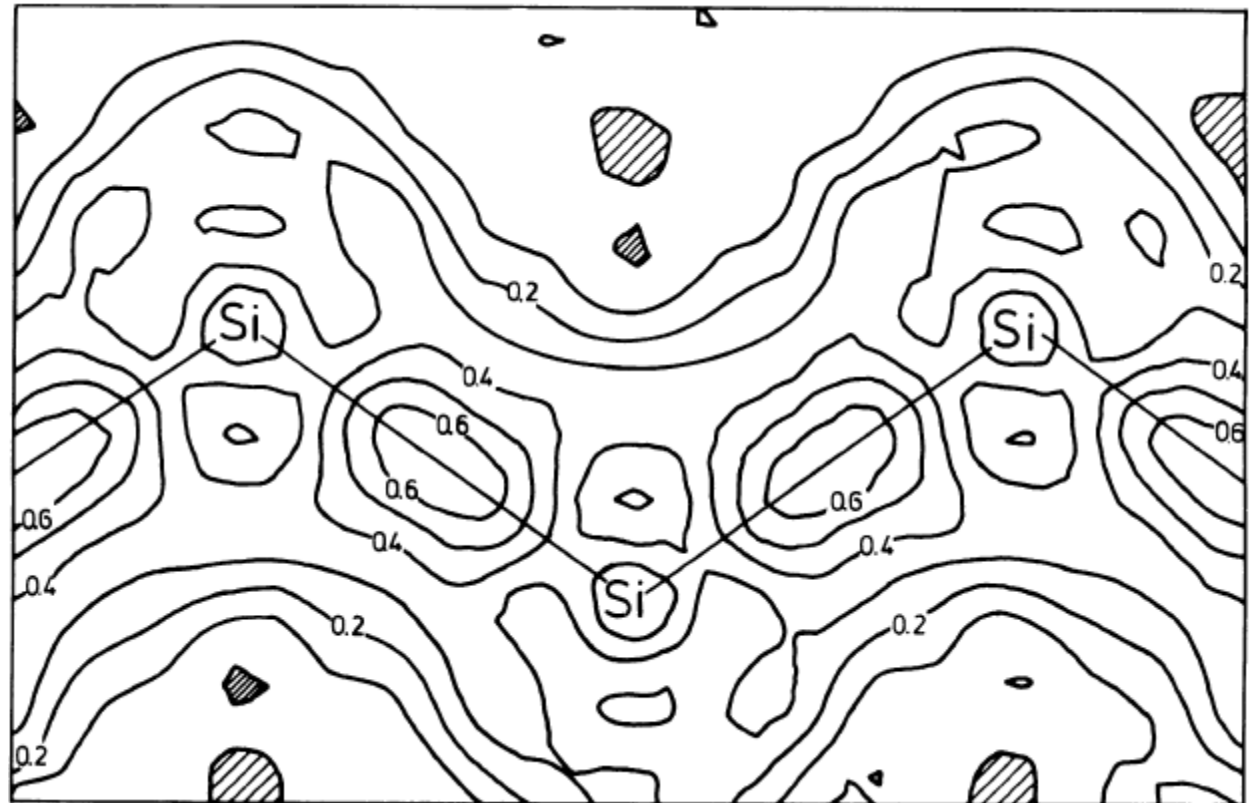
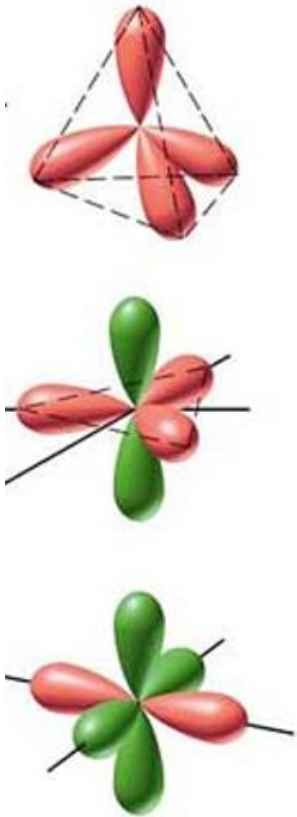
jonowość ← → jonowość

- Group IV:** diamond, Si, Ge
- Group III-V:** GaAs, AlAs, InSb, InAs...
- Group II-VI:** ZnSe, CdTe, ZnO, SdS...

Rodzaje wiązań

Kowalencyjne (+ kowalencyjne spolaryzowane)

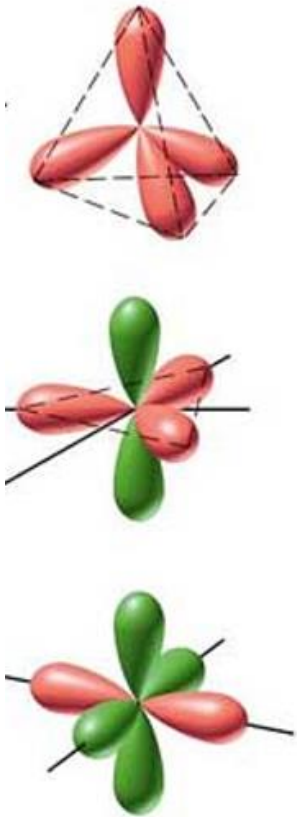
Valence electrons are shared between atoms (non-polar $\Delta\chi < 0,4$; polar $0,4 < \Delta\chi < 1,7$)



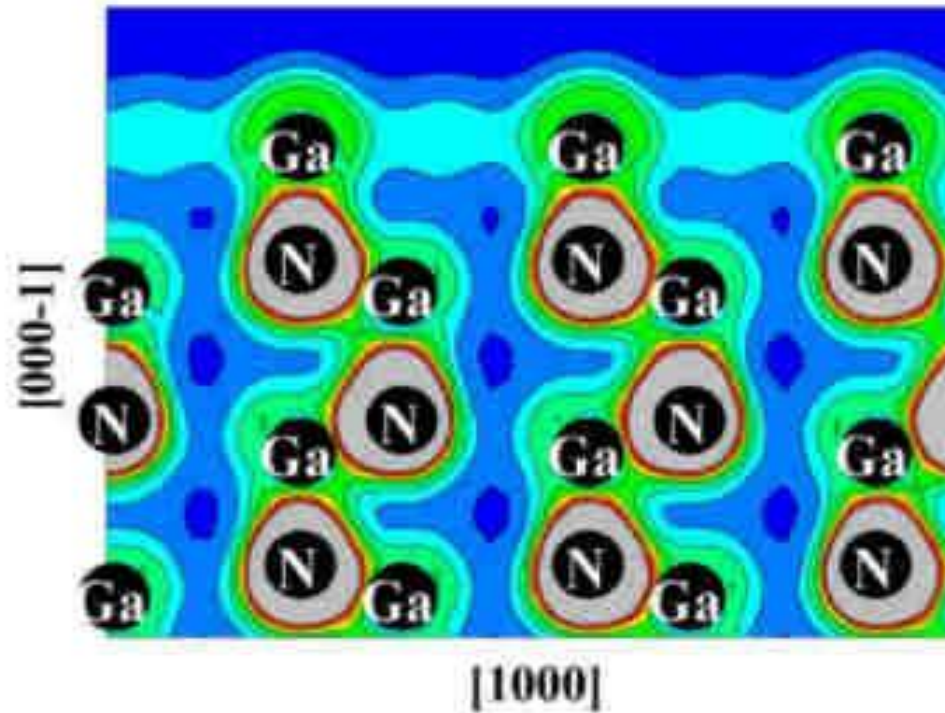
Rodzaje wiązań

Kowalencyjne (+ kowalencyjne spolaryzowane)

Valence electrons are shared between atoms (non-polar $\Delta\chi < 0,4$; polar $0,4 < \Delta\chi < 1,7$)



GaN (000 $\bar{1}$)

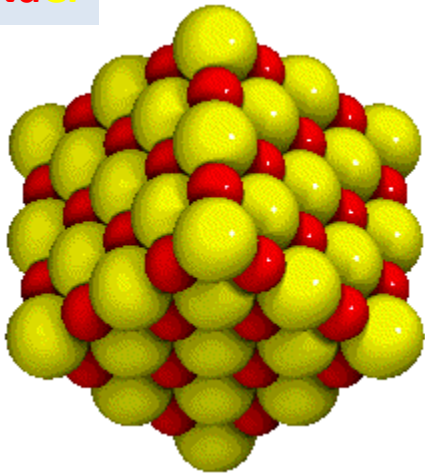


Rodzaje wiązań

Wiązania jonowe

Elektroujemność (ozn. χ) - zdolność atomu w cząsteczce do przyciągania (przyłączania) elektronu. W skrajnym przypadku, gdy elektroujemności obu pierwiastków bardzo się różnią (np. Li i F), dochodzi do pełnego przeskoku elektronów na bardziej elektroujemny atom, co prowadzi do powstania wiązania jonowego ($\Delta\chi \geq 1,7$).

NaCl



Wartości elektroujemności (wg Paulinga) dla kilku ważniejszych pierwiastków (dla H przyjęto 2,1)

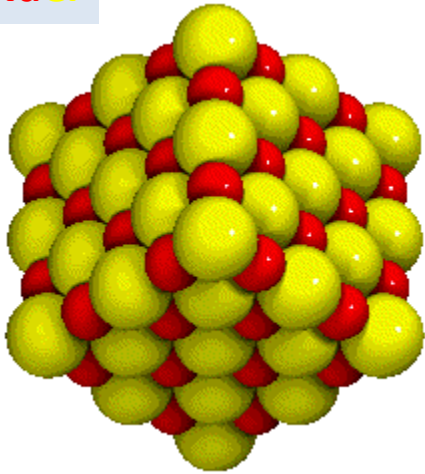
I	II	III	IV	V	VI	VII
Li 1,0	Be 1,5	B 2,0	C 2,5	N 3,0	O 3,5	F 4,0
Na 0,9	Mg 1,2	Al 1,5	Si 1,8	P 2,1	S 2,5	Cl 3,0
K 0,8	Ca 1,0	Ga 1,6	Ge 1,7	As 2,0	Se 2,4	Br 2,8
Rb 0,8			Sn 1,7			J 2,4

Rodzaje wiązań

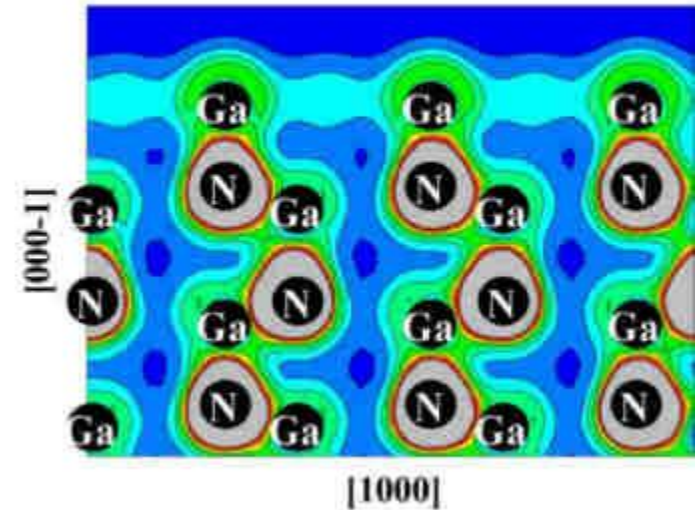
Wiązania jonowe

Elektroujemność (ozn. χ) - zdolność atomu w cząsteczce do przyciągania (przyłączenia) elektronu. W skrajnym przypadku, gdy elektroujemności obu pierwiastków bardzo się różnią (np. Li i F), dochodzi do pełnego przeskoiku elektronów na bardziej elektroujemny atom, co prowadzi do powstania wiązania jonowego ($\Delta\chi \geq 1,7$).

NaCl



GaN (000 $\bar{1}$)



Convention:

Covalent bond

$$\Delta\chi \leq 0,4$$

Polar Covalent

$$0,4 \leq \Delta\chi \leq 1,7$$

Ionic Bonds

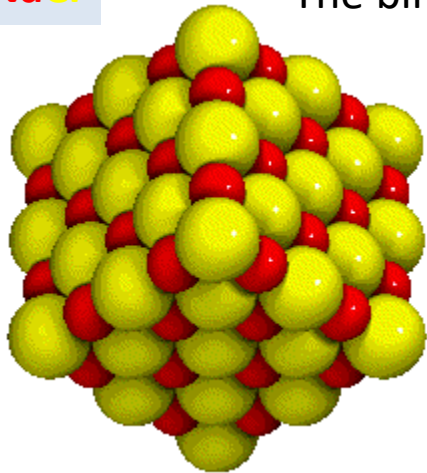
$$\Delta\chi \geq 1,7$$

Rodzaje wiązań

Wiązania jonowe

Elektroujemność (ozn. χ) - zdolność atomu w cząsteczce do przyciągania (przyłączania) elektronu. W skrajnym przypadku, gdy elektroujemności obu pierwiastków bardzo się różnią (np. Li i F), dochodzi do pełnego przeskoku elektronów na bardziej elektroujemny atom, co prowadzi do powstania wiązania jonowego ($\Delta\chi \geq 1,7$).

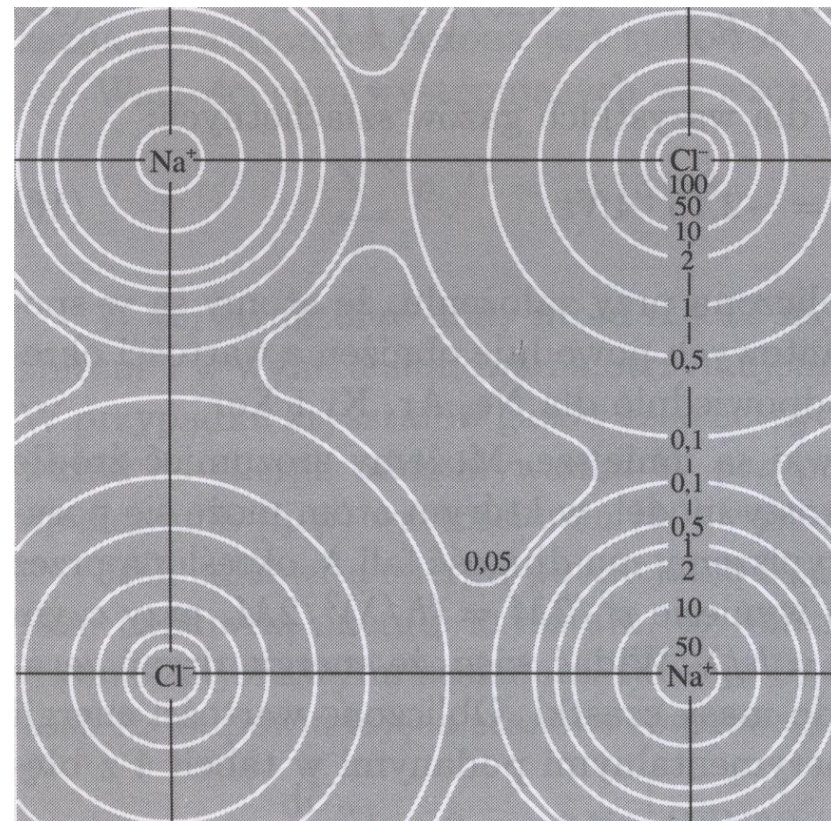
NaCl



The binding energy per pair of ions :

NaCl	7.95 eV
NaI	7.10 eV
KBr	6.92 eV

Distribution of charge density in the NaCl plane based on X-ray results.



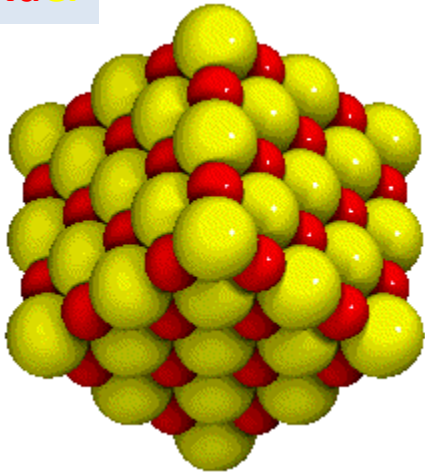
C. Kittel

Rodzaje wiązań

Wiązania jonowe

Elektroujemność (ozn. χ) - zdolność atomu w cząsteczce do przyciągania (przyłączenia) elektronu. W skrajnym przypadku, gdy elektroujemności obu pierwiastków bardzo się różnią (np. Li i F), dochodzi do pełnego przeskoaku elektronów na bardziej elektroujemny atom, co prowadzi do powstania wiązania jonowego ($\Delta\chi \geq 1,7$).

NaCl



$$V(\vec{r}_{ij}) = \pm \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad \text{Potential energy between two singly charged ions } i, j$$

$$r_{ij} = a p_{ij}$$

separation of nearest neighbours

depends on crystal structure

$$V(r) = \sum_{i \neq j} -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a} \frac{\pm 1}{p_{ij}} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a} \sum_{i \neq j} \frac{\pm 1}{p_{ij}} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a} A$$

The Madelung constant A depends on the structure e.g. $A_{NaCl} = 1.748$

Rodzaje wiązań

Elektroujemność (ozn. χ) - zdolność atomu w cząsteczce do przyciągania (przyłączenia) elektronu.

Wiązanie kowalencyjne (niespolaryzowane i spolaryzowane)

Uwspólniona para elektronów (niespolaryzowane $\Delta\chi < 0,4$; spolaryzowane $0,4 < \Delta\chi < 1,7$)

Wiązanie jonowe

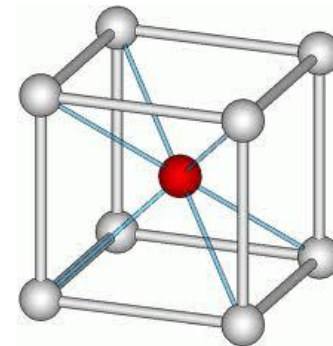
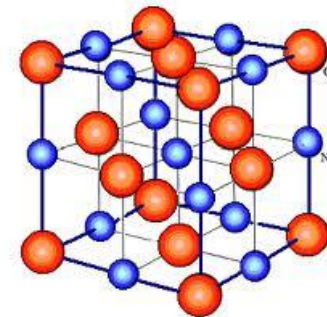
Przeskok elektronu na jedno z centrów wiązania ($\Delta\chi \geq 1,7$). Zasadniczy wkład do energii wiązania kryształów jonowych daje oddziaływanie elektrostatyczne (energia Madelunga):

$$U(r) = N \left(-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \sum_{i \neq j} \frac{\pm 1}{p_{ij}} + \frac{B}{r^n} \sum_{i \neq j} \frac{1}{p_{ij}^n} \right)$$

r – odległość między najbliższymi sąsiadami

$r p_{ij}$ - odległość między parą jonów i, j

B, n – parametry potencjału odpychającego ($n = 6 - 12$)

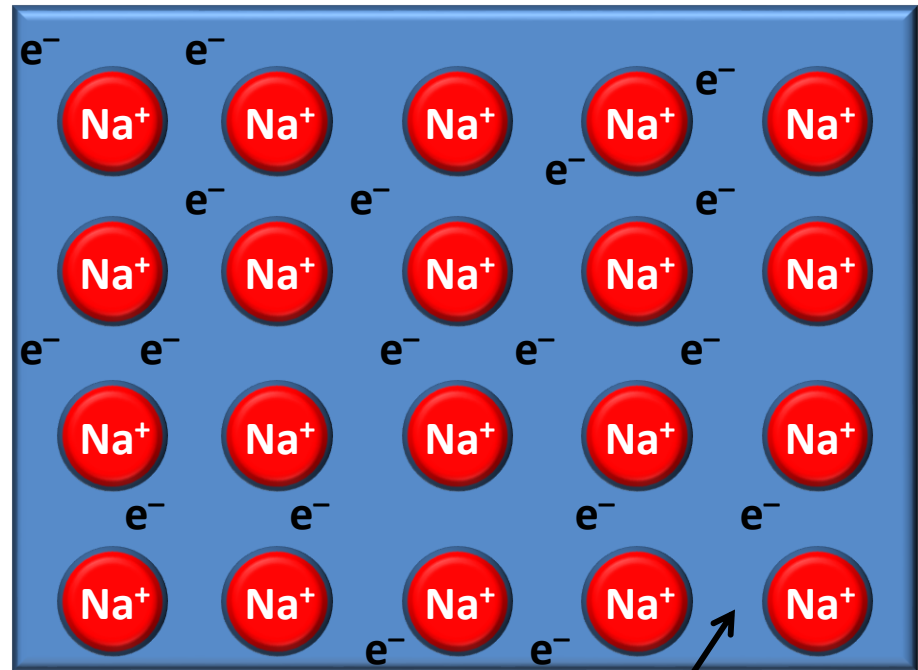
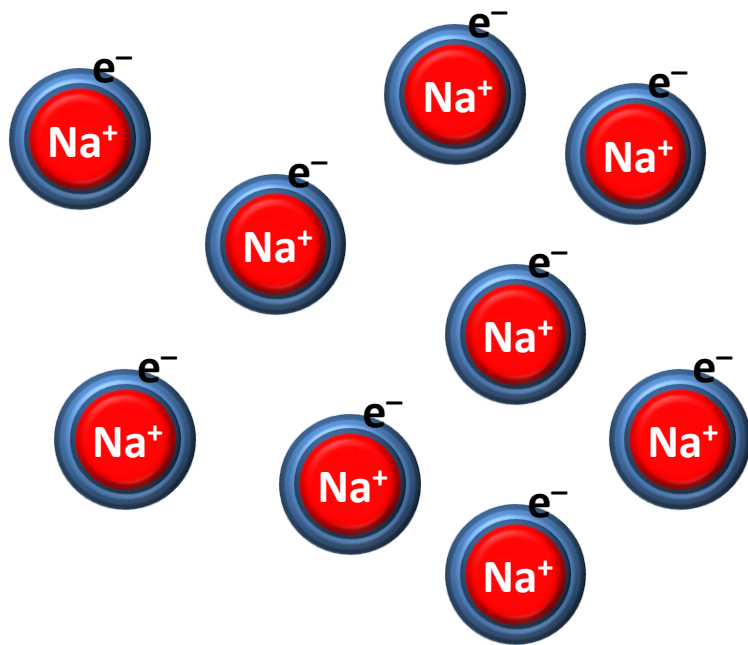


$A = \sum_{i \neq j} \frac{\pm 1}{p_{ij}}$ - stała Madelunga (dla struktury NaCl $A = 1,748$ dla CsCl $A = 1,763$)

Rodzaje wiązań

Wiązanie metaliczne

Wiązanie chemiczne w metalach, utworzone w wyniku elektrodynamicznego oddziaływania między dodatnio naładowanymi rdzeniami atomowymi, które znajdują się w węzłach sieci krystalicznej, a ujemnie naładowaną **plazmą elektronową (elektronami zdelokalizowanymi, gazem elektronowym)**. Podobne do wiązania kowalencyjnego, ale elektrony tworzące wiązanie są wspólne dla wielkiej liczby atomów.



Electron gas

Rodzaje wiązań

Wiązanie metaliczne

Wiązanie chemiczne w metalach, utworzone w wyniku elektrodynamicznego oddziaływania między dodatnio naładowanymi rdzeniami atomowymi, które znajdują się w węzłach sieci krystalicznej, a ujemnie naładowaną **plazmą elektronową (elektronami zdelokalizowanymi, gazem elektronowym)**. Podobne do wiązania kowalencyjnego, ale elektrony tworzące wiązanie są wspólne dla wielkiej liczby atomów.

- W metalach alkalicznych zdelokalizowane mogą być tylko elektrony z ostatniej powłoki ns . W takich metalach łatwo zmienić długość wiązania (duża ściśliwość)
- W metalach z dalszych kolumn układu okresowego do wiązania dają istotny wkład głębsze powłoki (w szczególności w metalach przejściowych i ziemiach rzadkich niezamknięte powłoki d i f). W takich metalach znacznie trudniej zmienić długość wiązania (mała ściśliwość)
- W metalach wiązania są najczęściej niezbyt silne, ale są też metale o silnym wiązaniu – np. wolfram

Rodzaje wiązań

Wiązanie metaliczne

Wiązanie chemiczne w metalach, utworzone w wyniku elektrodynamicznego oddziaływania między dodatnio naładowanymi rdzeniami atomowymi, które znajdują się w węzłach sieci krystalicznej, a ujemnie naładowaną **plazmą elektronową (elektronami zdelokalizowanymi, gazem elektronowym)**. Podobne do wiązania kowalencyjnego, ale elektrony tworzące wiązanie są wspólne dla wielkiej liczby atomów.

Key:

- Metals
- Nonmetals
- Metalloids

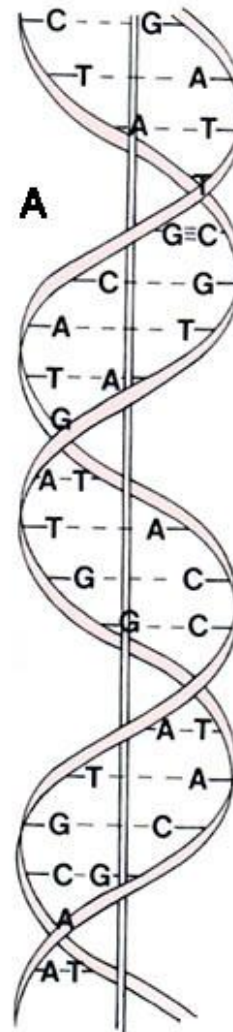
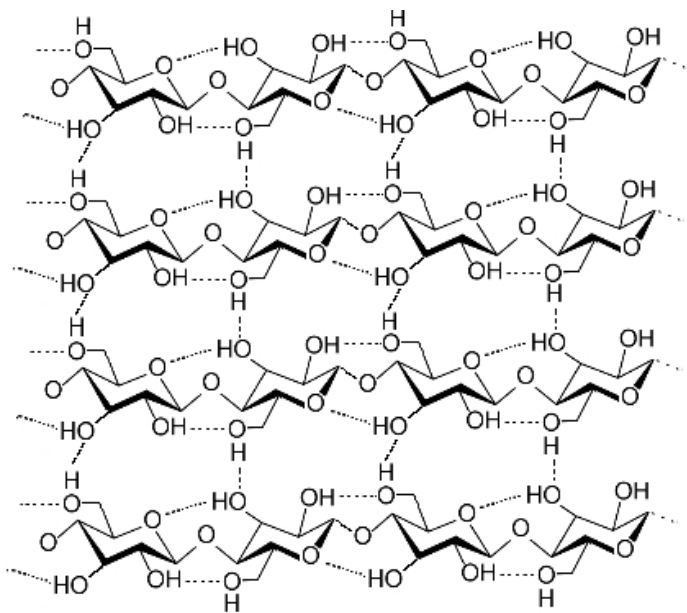
1A (1)	2A (2)											3A (13)	4A (14)	5A (15)	6A (16)	7A (17)	8A (18)	
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg	3B (3)	4B (4)	5B (5)	6B (6)	7B (7)	8B (8) (9) (10)			1B (11)	2B (12)	Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	112	113	114	115	11□			
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

Rodzaje wiązań

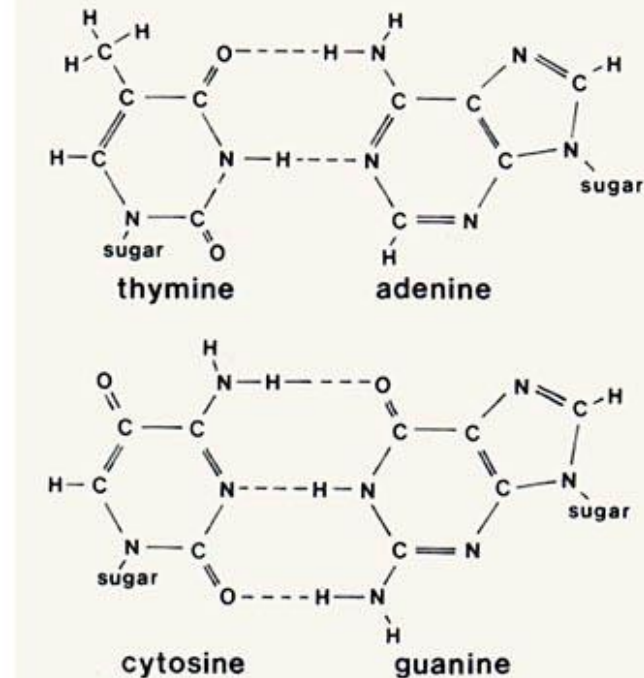
Wiązanie wodorowe

Hydrogen is shared between atoms

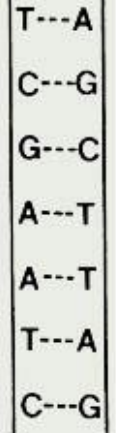
Celulose



B



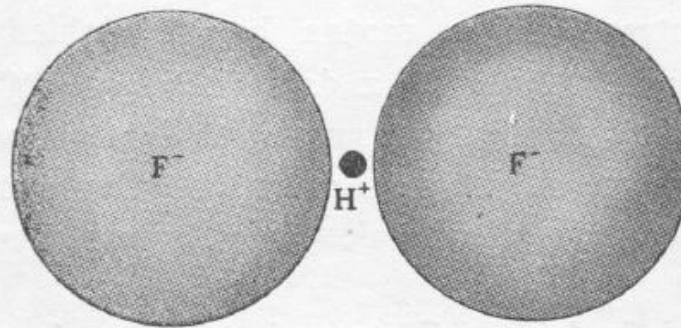
C



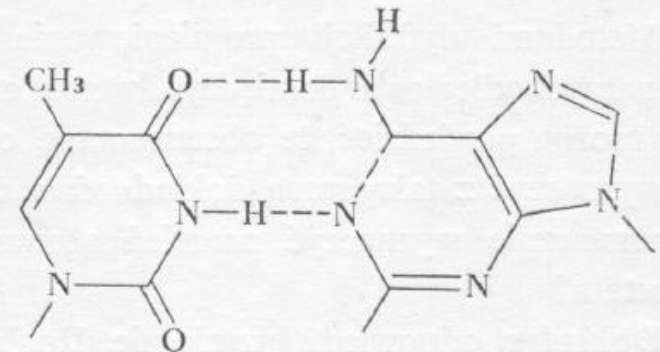
Rodzaje wiązań

Wiązanie wodorowe

Hydrogen is shared between atoms

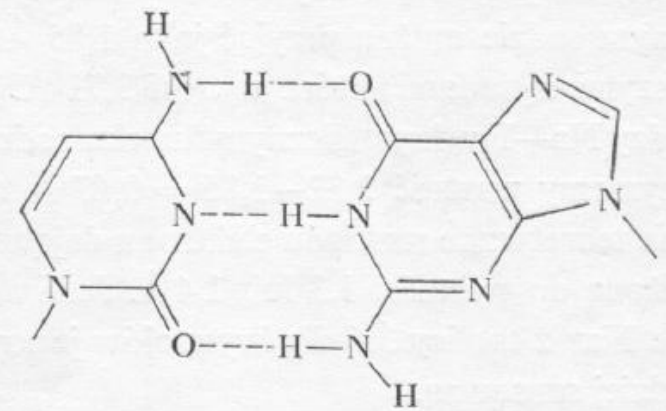


a)



tymina

adenina



cytozyna

guanina

b)

Rys. 3.14. a) Jon dwufluorku wodoru HF_2^- istnieje dzięki wiązaniu wodorowemu. Rysunek przedstawia graniczny model wiązania, graniczny w tym sensie, że przedstawiony proton nie ma elektronów. b) Wiązania wodorowe pomiędzy cząsteczkami organicznymi składowymi DNA. (Wg F. H. C. Cricka i J. D. Watsona.)

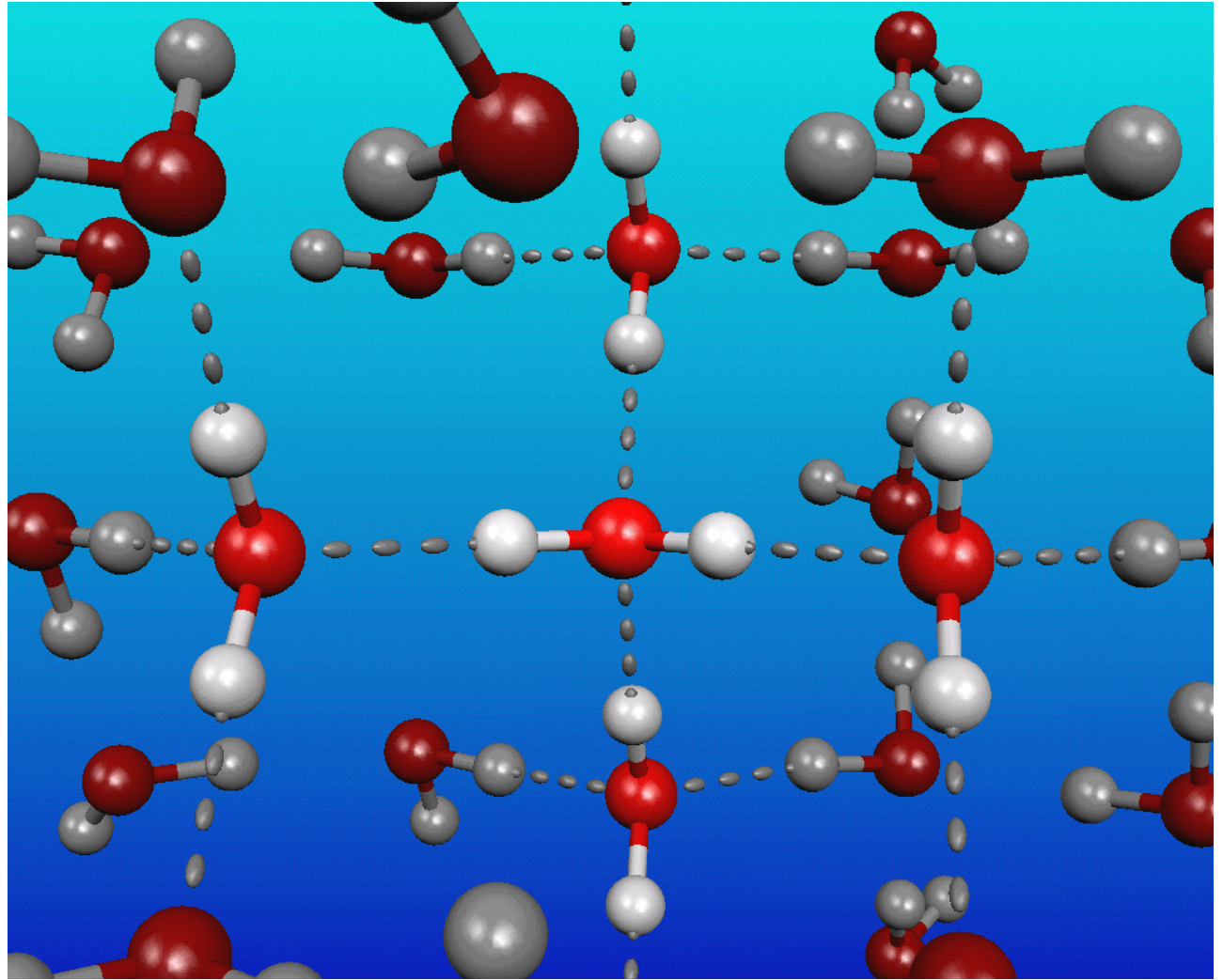
C. Kittel

Rodzaje wiązań

Wiązanie wodorowe

Hydrogen is shared between atoms

(H₂O)



Rodzaje wiązań

Wiązania Van der Waalsa

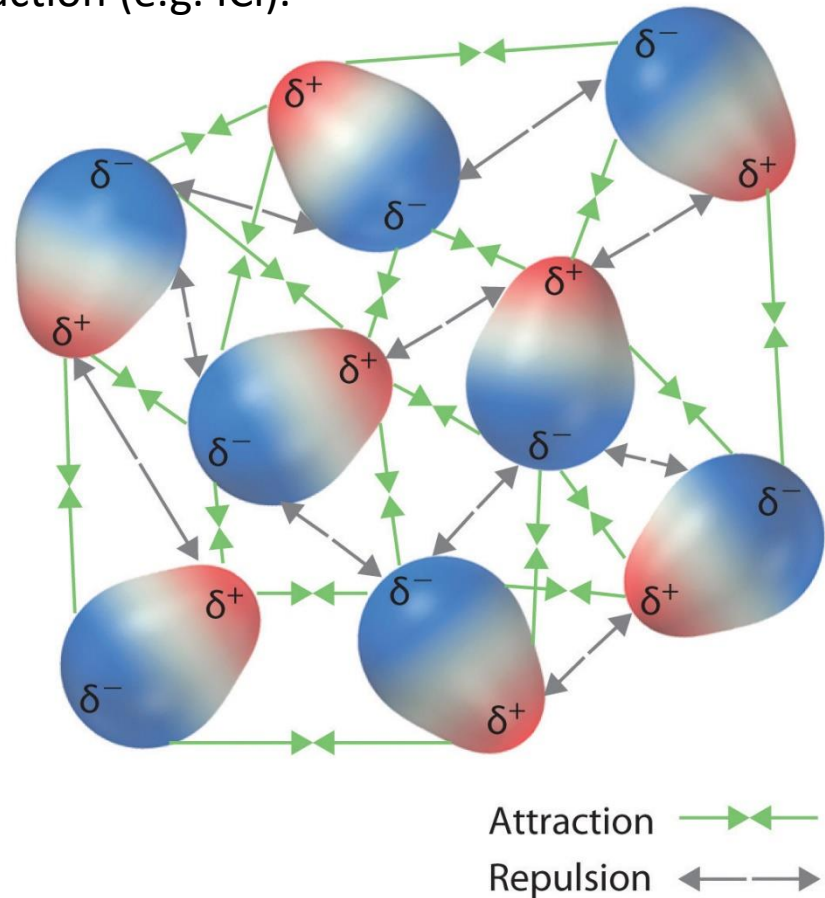
Ne, Ar, Kr, Xe – interaction of induced dipole moments.



Rodzaje wiązań

Wiązanie dipolowe (also *intermolecular interaction*)

attractive forces between the positive end of one polar molecule and the negative end of another polar molecule - intermolecular interaction (e.g. ICl).



https://saylordotorg.github.io/text_general-chemistry-principles-patterns-and-applications-v1.0/s15-02-intermolecular-forces.html

Wiązania

Siły van der Waalsa (międzymolekularne)

- oddziaływanie pomiędzy dipolami trwałymi (oddziaływanie Keesoma)
- oddziaływanie pomiędzy dipolem trwałym i indukowanym (oddziaływanie Debye'a)
- oddziaływanie Londona – siły dyspersyjne Londona (oddziaływanie pomiędzy dipolami indukowanymi)
- Potencjal Lennarda-Jonesa

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

Energia potencjalna N atomów

$$U_{tot}(r) = 2N\varepsilon \left[\sum_{i \neq j} \left(\frac{\sigma}{p_{ij}r} \right)^{12} - \sum_{i \neq j} \left(\frac{\sigma}{p_{ij}r} \right)^6 \right]$$

Wiązanie van der Waalsa

Ne, Ar, Kr, Xe – oddziaływanie wyindukowanych momentów dipolowych.

Odpowiedzialne za możliwość skroplenia i zestalania gazów szlachetnych (oddziaływanie Londona)

Wiązania

Elektroujemność (ozn. χ) - zdolność atomu w cząsteczce do przyciągania (przyłączenia) elektronu.

Wiązanie kowalencyjne	Wiązanie jonowe	Wiązanie metaliczne
<ul style="list-style-type: none">• Wiązanie kierunkowe (hybrydyzacja)• Izolatory lub półprzewodniki (ładunek pomiędzy atomami)• Wiele ze związków kowalencyjnych rozpuszcza się w rozpuszczalnikach niepolarnych, a nie rozpuszcza się w wodzie	<ul style="list-style-type: none">• Wiązanie bezkierunkowe• Izolatory (ładunek skupiony na jonach)• Wiele ze związków jonowych rozpuszcza się w rozpuszczalnikach polarnych (woda), a nie rozpuszcza się w niepolarnych	<ul style="list-style-type: none">• Wiązanie bezkierunkowe, elektrony zdelokalizowane (minimalizacja E_{kin})• Im więcej elektronów tym silniejsze wiązanie• Przewodniki (ładunek swobodny)• Metale krystalizują preferencyjnie w strukturach gęsto upakowanych (fcc, hcp, bcc)• Plastyczne (jony metalu łatwo przemieszczają się pod wpływem siły zewnętrznej)

Wiązania

Elektroujemność (ozn. χ) - zdolność atomu w cząsteczce do przyciągania (przyłączenia) elektronu.

Wiązanie kowalencyjne

- Wiązanie kierunkowe (hybrydyzacja)
- Izolatory lub półprzewodniki (ładunek pomiędzy atomami)
- Wiele ze związków kowalencyjnych nie rozpuszcza się w rozpuszczeniach niepolarnych, natomiast rozpuszcza się w rozpuszczeniach polarnych

Wiązanie jonowe

- Wiązanie bezkierunkowe
- Izolatory (ładunek skupiony na jonach)
- Wiele ze związków

Wiązanie metaliczne

- Wiązanie bezkierunkowe, elektrony zdelokalizowane (minimalizacja E_{kin})
- Im więcej elektronów tym

Bonding Type	Substance	Bonding Energy		Melting Temperature (°C)
		<i>kJ/mol</i> (<i>kcal/mol</i>)	<i>eV/Atom,</i> <i>Ion, Molecule</i>	
Ionic	NaCl	640 (153)	3.3	801
	MgO	1000 (239)	5.2	2800
Covalent	Si	450 (108)	4.7	1410
	C (diamond)	713 (170)	7.4	>3550
Metallic	Hg	68 (16)	0.7	-39
	Al	324 (77)	3.4	660
	Fe	406 (97)	4.2	1538
	W	849 (203)	8.8	3410
van der Waals	Ar	7.7 (1.8)	0.08	-189
	Cl ₂	31 (7.4)	0.32	-101
Hydrogen	NH ₃	35 (8.4)	0.36	-78
	H ₂ O	51 (12.2)	0.52	0

zanie (ładunek

alizują

ie w

gęsto

n (fcc, hcp,

ony metalu

ieszczają się

m siły

zewnętrznej)

Struktura krystaliczna

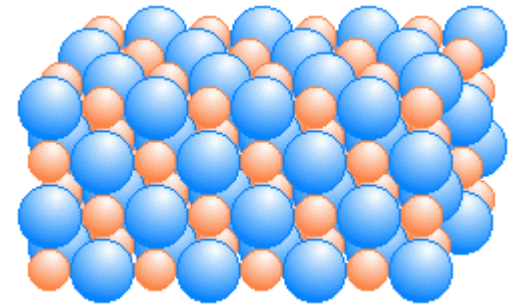
Kryształy

$$\vec{T} = n_1 \vec{t}_1 + n_2 \vec{t}_2 + n_3 \vec{t}_3$$

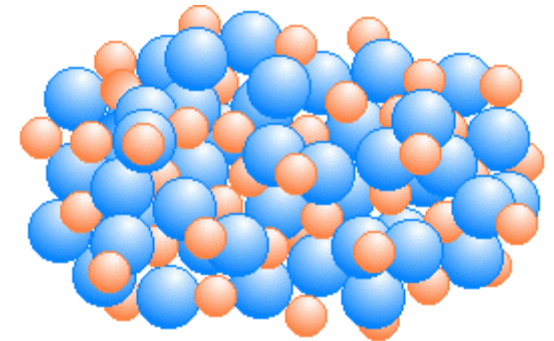
wektory translacji prymitywnych

$$V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{T})$$

- Sieć (węzły sieci) jest regularnym i periodycznym układem punktów w przestrzeni. Jest ona matematyczną abstrakcją; ze strukturą krystaliczną mamy do czynienia jedynie wtedy, gdy baza atomów jest przyporządkowana jednoznacznie do każdego węzła sieci.

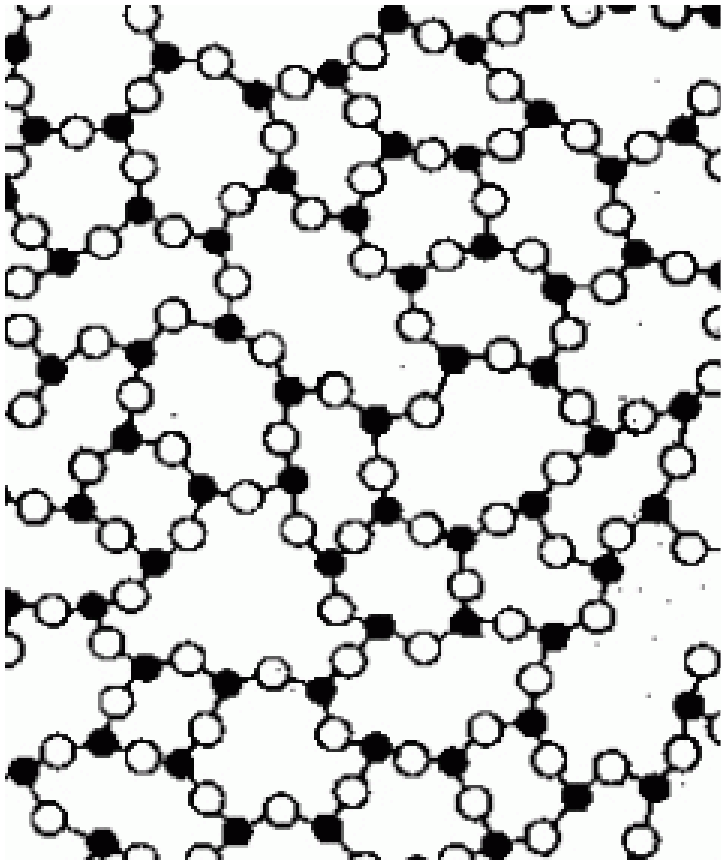
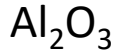


Kryształ



Ciało amorficzne

Porządek bliskiego zasięgu

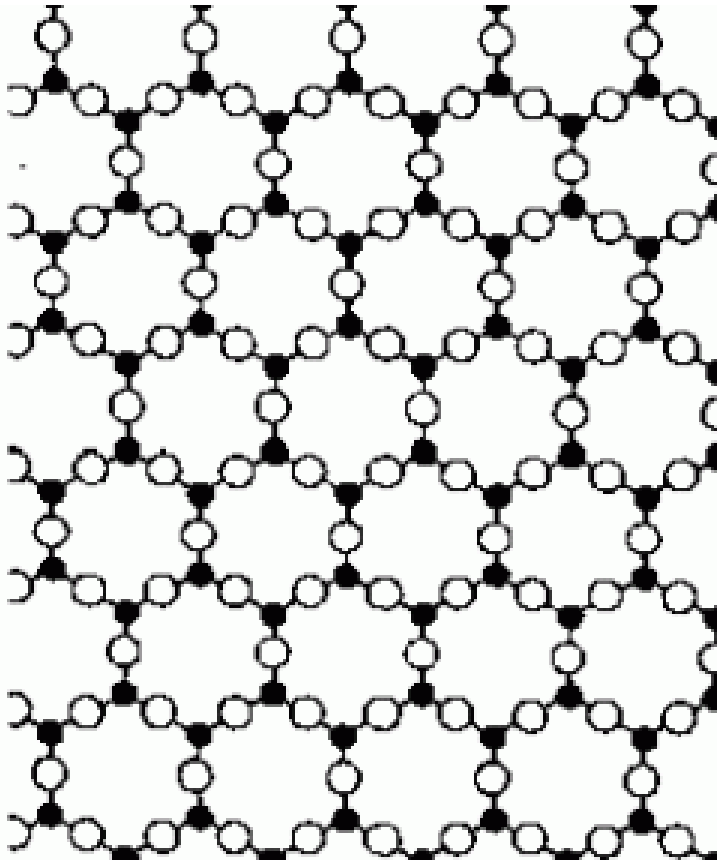
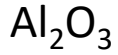


Bliski porządek: ciała bezpostaciowe (amorficzne),
przechłodzone ciecze

- każdy „biały” atom ma 2 czarnych sąsiadów
- każdy „czarny” atom ma 3 białych sąsiadów
- brak symetrii translacyjnej

*R. Stępniewski, Współczesne metody doświadczalne fizyki materii skondensowanej i optyki
M. Baj Wykład 1*

Porządek dalekiego zasięgu



Daleki porządek, kryształ (także ciekły!)

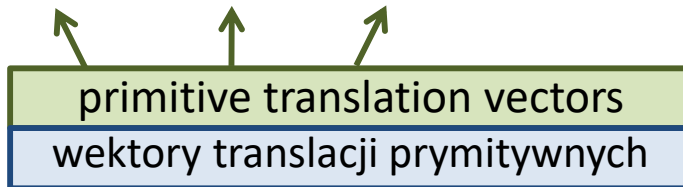
- każdy „biały” atom ma 2 czarnych sąsiadów
- każdy „czarny” atom ma 3 białych sąsiadów
- symetria translacyjna

*R. Stępniewski, Współczesne metody doświadczalne fizyki materii skondensowanej i optyki
M. Baj Wykład 1*

Struktura krystaliczna

Wskaźniki węzłów

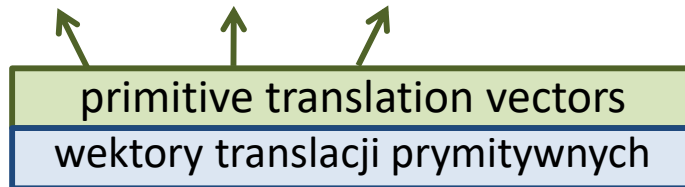
$$\vec{T} = n_1 \vec{t}_1 + n_2 \vec{t}_2 + n_3 \vec{t}_3$$



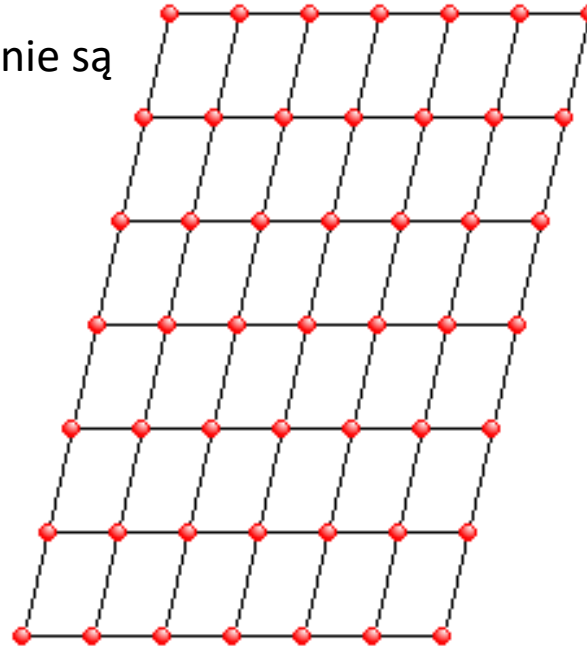
Struktura krystaliczna

Wskaźniki węzłów

$$\vec{T} = n_1 \vec{t}_1 + n_2 \vec{t}_2 + n_3 \vec{t}_3$$



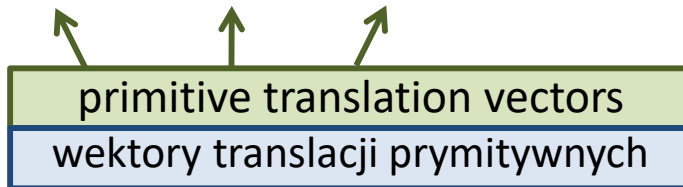
Wektory translacji prymitywnych nie są wybrane jednoznacznie!



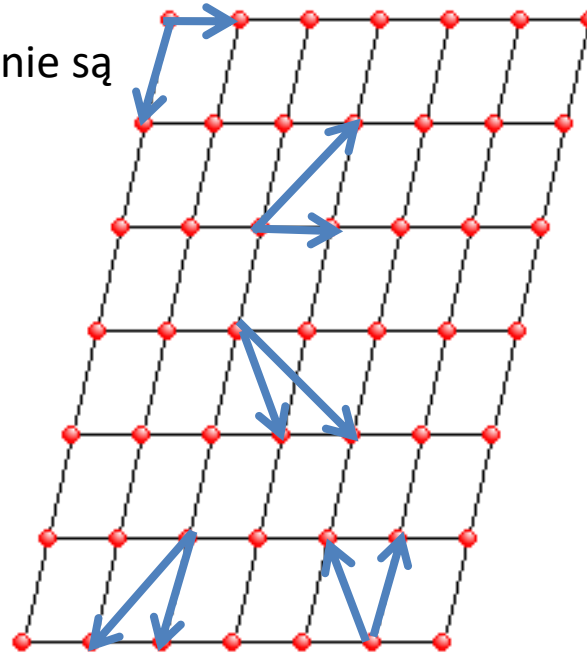
Struktura krystaliczna

Wskaźniki węzłów

$$\vec{T} = n_1 \vec{t}_1 + n_2 \vec{t}_2 + n_3 \vec{t}_3$$



Wektory translacji prymitywnych nie są wybrane jednoznacznie!



Struktura krystaliczna

Wskaźniki węzłów

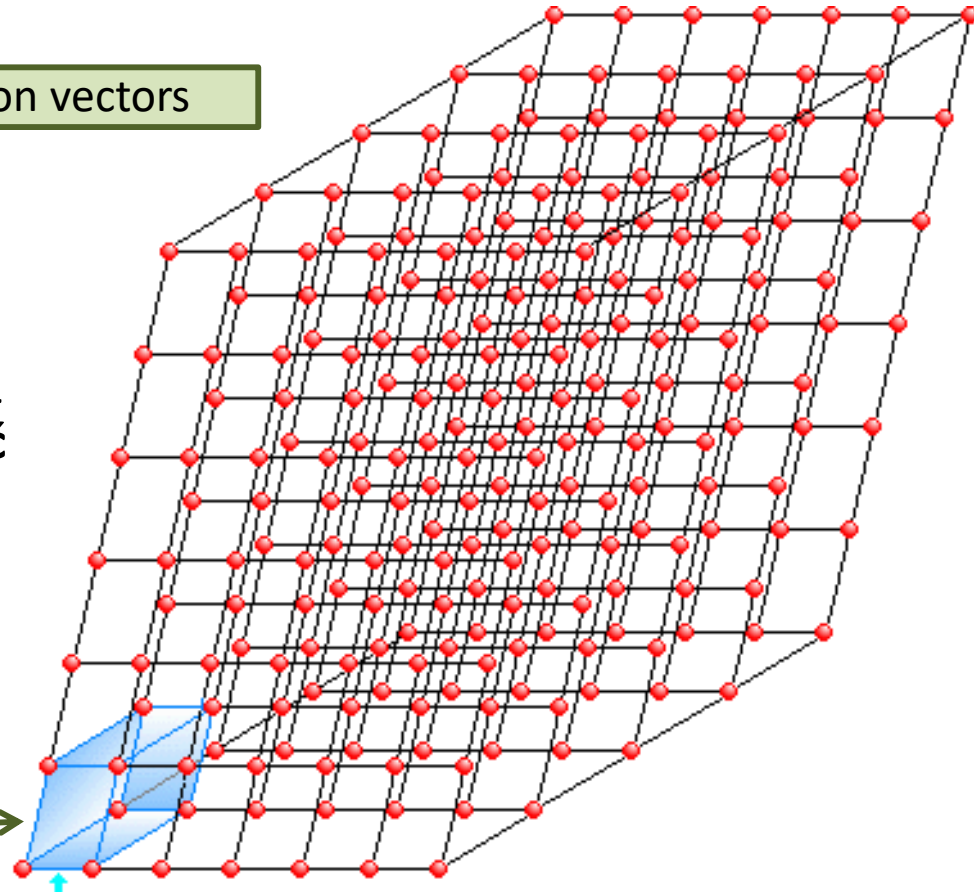
$$\vec{T} = n_1 \vec{t}_1 + n_2 \vec{t}_2 + n_3 \vec{t}_3$$

primitive translation vectors

- Można na wiele sposobów wybrać komórkę elementarną. Zwykle chcemy, żeby komórka taka: miała możliwie **najwyższą symetrię**, **najmniejszą objętość**

- **Komórka prosta**: komórka elementarna o najmniejszej objętości

Komórka prosta
primitive lattice cell



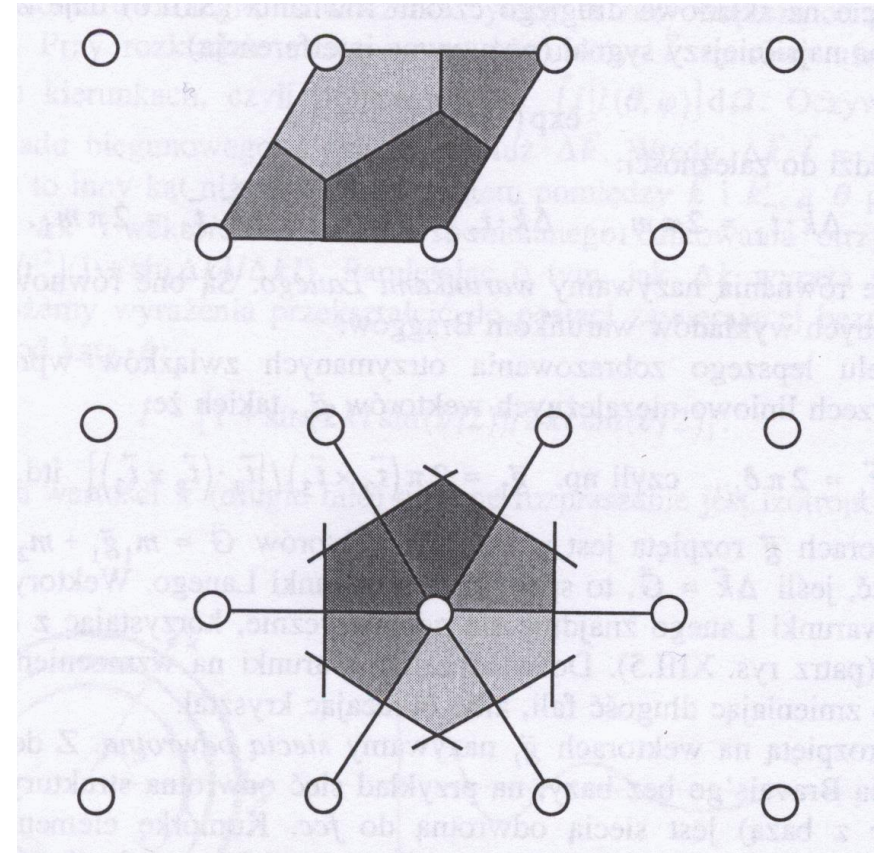
Struktura krystaliczna

Wskaźniki węzłów

$$\vec{T} = n_1 \vec{t}_1 + n_2 \vec{t}_2 + n_3 \vec{t}_3$$



Wigner-Seitz
primitive cell

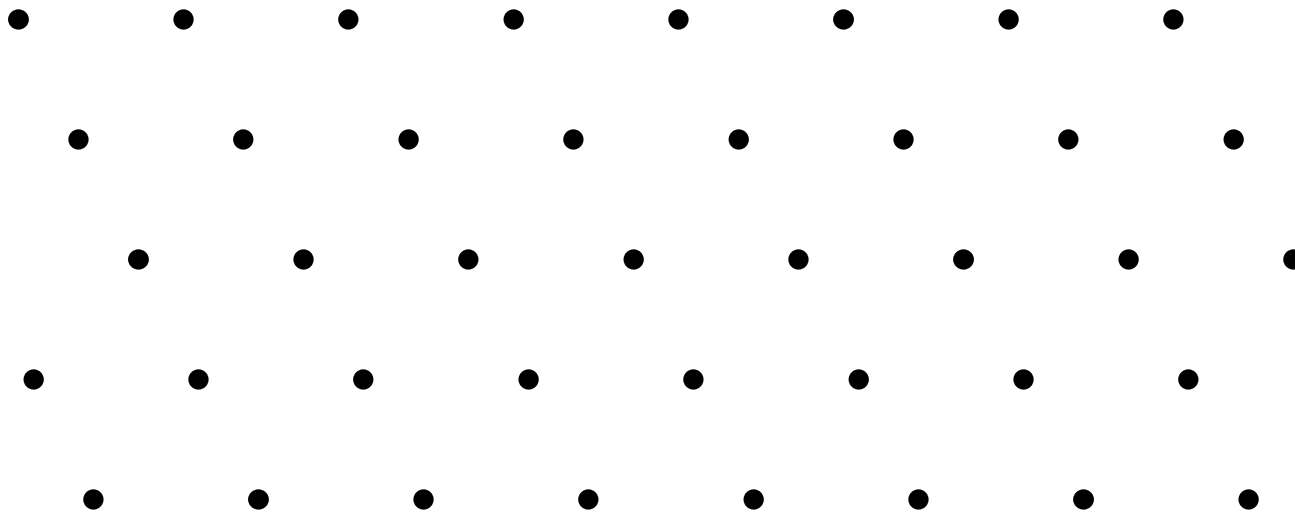


C. Kittel

Struktura krystaliczna

Wskaźniki węzłów

$$\vec{T} = n_1 \vec{t}_1 + n_2 \vec{t}_2 + n_3 \vec{t}_3$$




The **basis** (*baza*) may be a single atom, ion, a set of atoms, eg. proteins 10^5 , positioned around each and every lattice point.

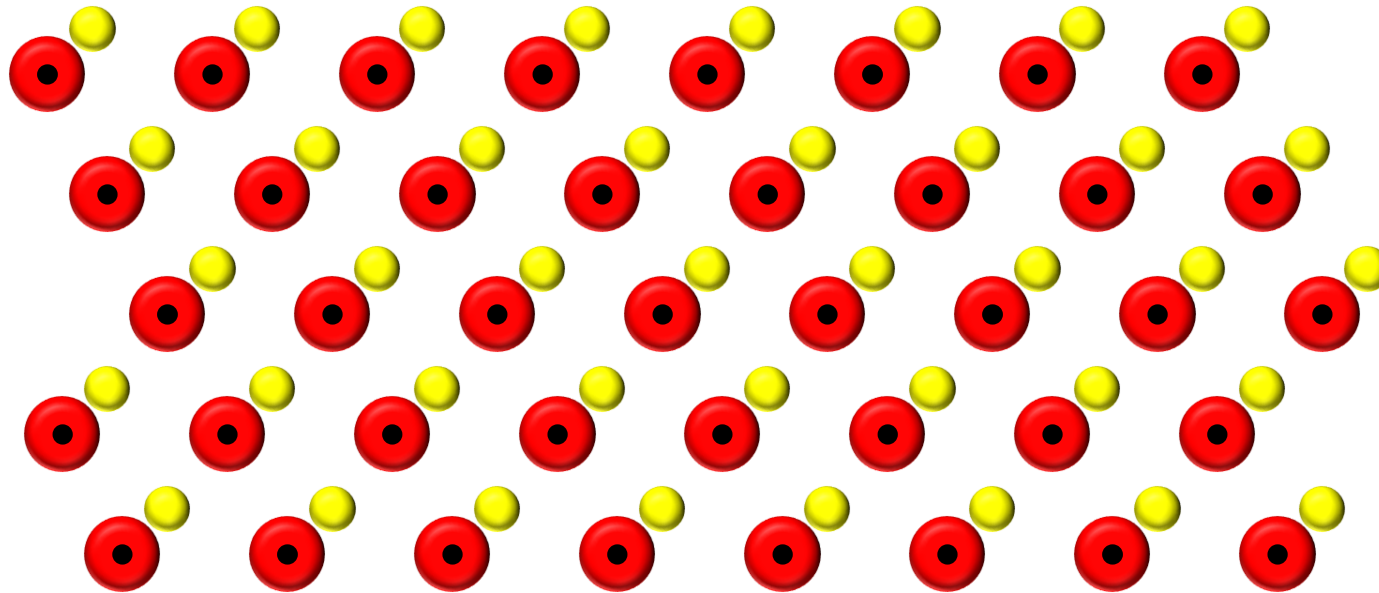
Struktura krystaliczna

Crystals

$$\vec{T} = n_1 \vec{t}_1 + n_2 \vec{t}_2 + n_3 \vec{t}_3$$

primitive translation vectors

\vec{R}_{0j}  Basis $\vec{R}_{nj} = \vec{R}_{0j} + \vec{T}$



The **basis** (*baza*) may be a single atom, ion, a set of atoms, eg. proteins 10^5 , positioned around each and every lattice point.

Struktura krystaliczna

Wskaźniki węzłów

$$\vec{T} = n_1 \vec{t}_1 + n_2 \vec{t}_2 + n_3 \vec{t}_3$$

primitive translation vectors

Hong Kong

Photos by Michael Wolf

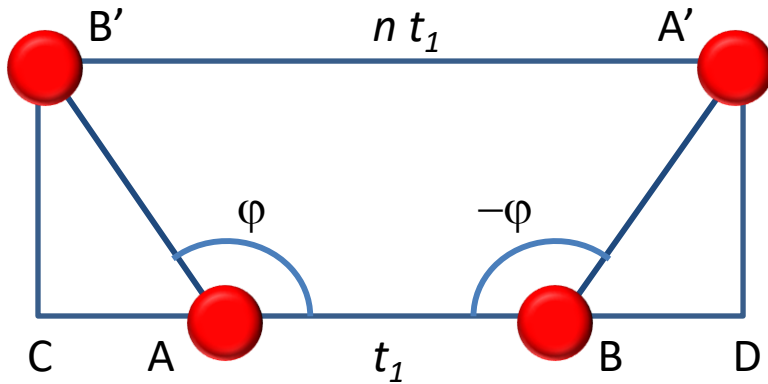


© Michael Wolf/LAIF/Camera Press



Struktura krystaliczna

Crystals



$$B'A' = CD = nt_1 = t_1(1 - 2 \cos \varphi)$$

$$\cos \varphi = \frac{1}{2} (1 - n)$$

n	$\cos \varphi$	φ	Obrót
-1	1	0°	ε
0	1/2	60°	C_6
+1	0	90°	C_4
+2	-1/2	120°	C_3
+3	-1	180°	C_2

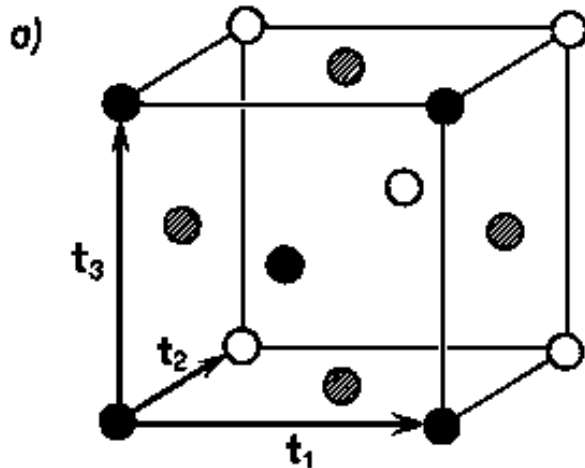
Struktura krystaliczna

Sieci Bravais

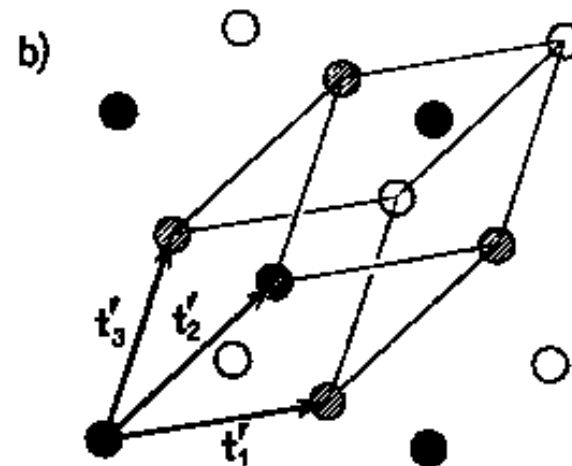
$$\vec{T} = n_1 \vec{t}_1 + n_2 \vec{t}_2 + n_3 \vec{t}_3$$



High symmetry cell



Primitive cell



Dwa sposoby wyboru komórki elementarnej w sieci kubicznej centrowanej na ścianach: a) komórka o wysokiej symetrii, b) komórka prosta

Struktura krystaliczna

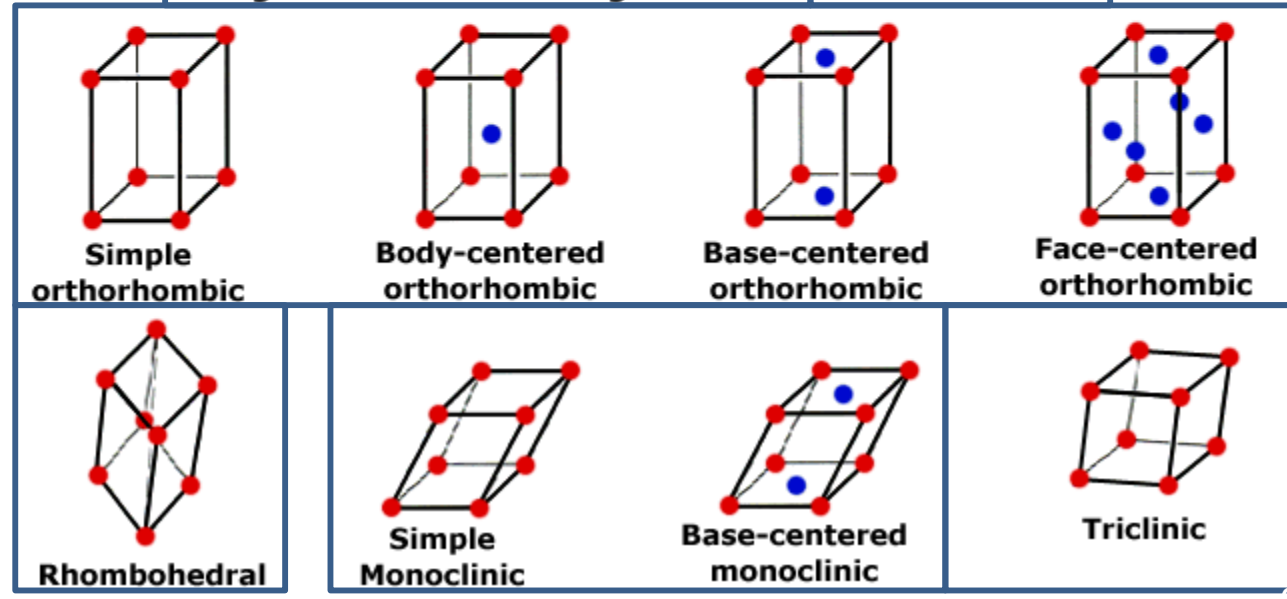
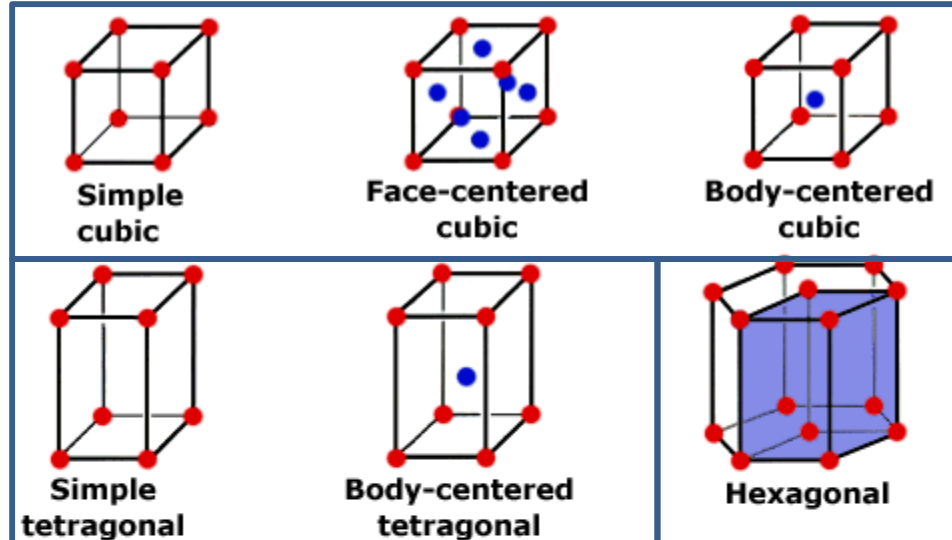
Sieci Bravais

Istnieje 14 możliwych sieci wypełniających przestrzeń. Sieci te noszą nazwę **sieci Bravais**.

Tworzą one 7 układów krystalograficznych



Auguste Bravais
1811-1863



Struktura krystaliczna

Sieci Bravais

Istnieje 14 możliwych sieci wypełniających przestrzeń. Sieci te noszą nazwę **sieci Bravais**.

Tworzą one 7 układów krystalograficznych

$$a = b \neq c$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

$$a \neq b \neq c$$

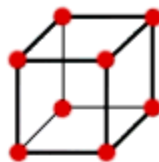
$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

Romboedryczna

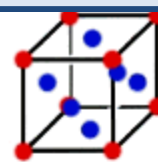
$$a = b = c$$

$$\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ \neq 90^\circ$$

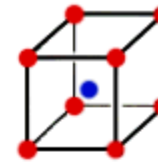
Regularna



Simple cubic



Face-centered cubic

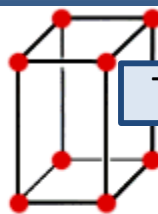


Body-centered cubic

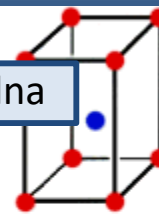
$$a = b = c$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

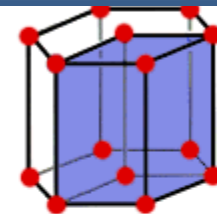
Tetragonalna



Simple tetragonal



Body-centered tetragonal



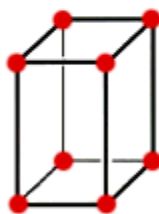
Heksagonalna

$$a = b \neq c$$

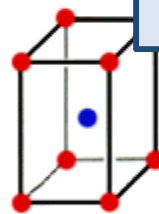
$$\alpha = \beta = 90^\circ$$

$$\gamma = 120^\circ$$

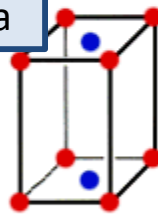
Rombowa



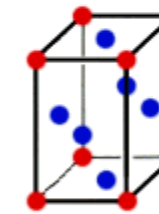
Simple orthorhombic



Body-centered orthorhombic

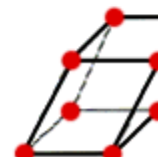


Base-centered orthorhombic

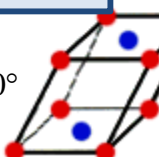


Face-centered orthorhombic

Jednoskośna



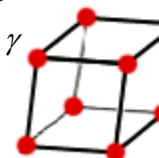
Simple Monoclinic



Base-centered monoclinic

$$a \neq b \neq c$$

$$\alpha \neq \beta \neq \gamma$$



Triclinic

Trójskośna

Rhombohedral

Struktura krystaliczna

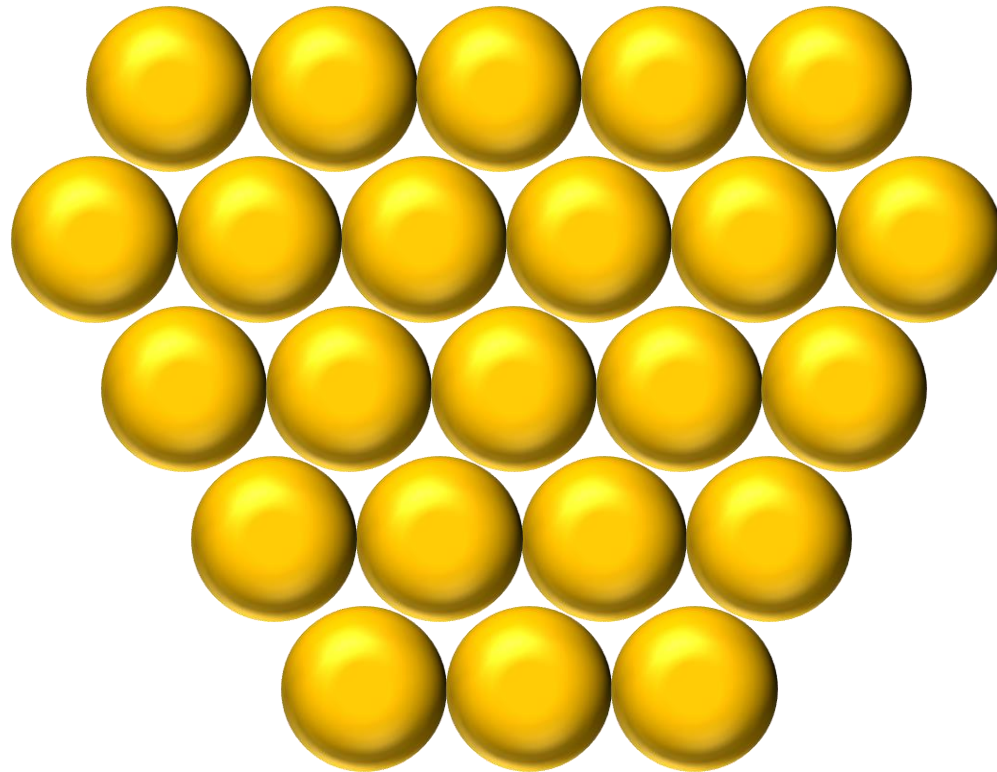
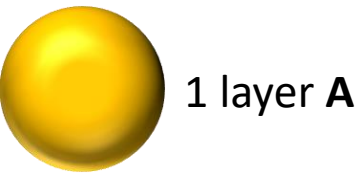
Sieć Bravais (Bravais lattice)



Struktura krystaliczna

Bravais lattice

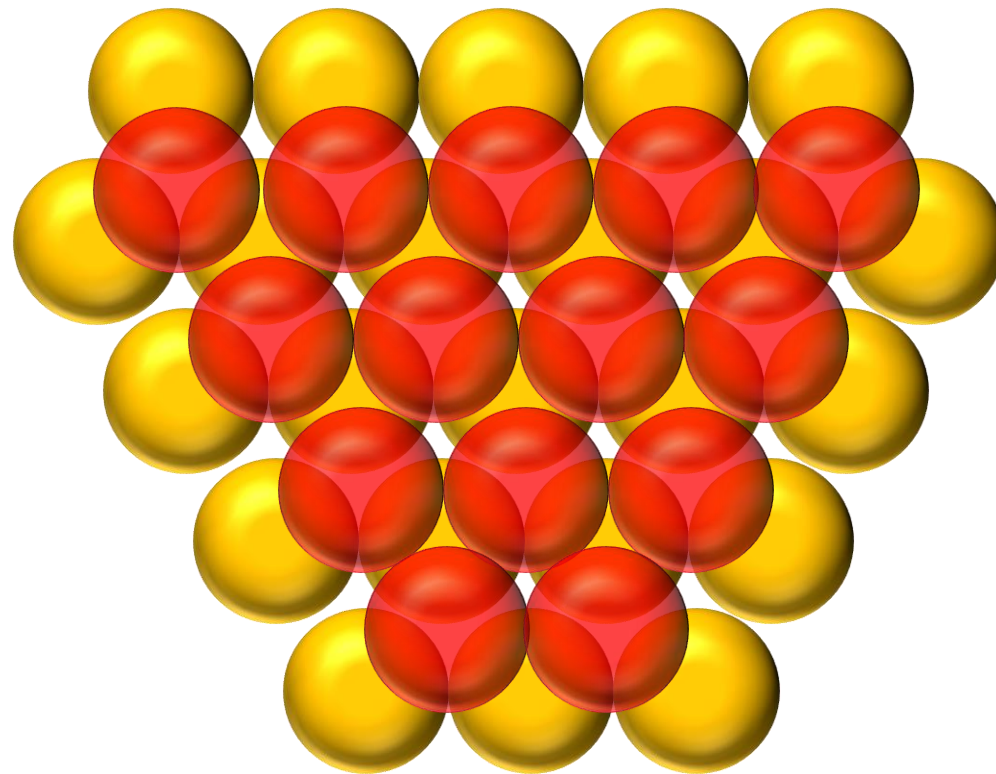
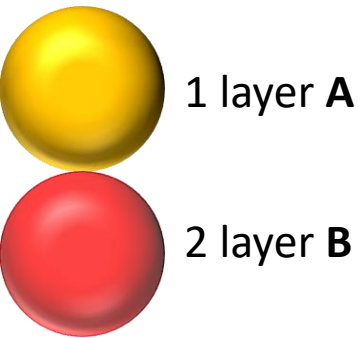
Example: close packed structure



Struktura krystaliczna

Bravais lattice

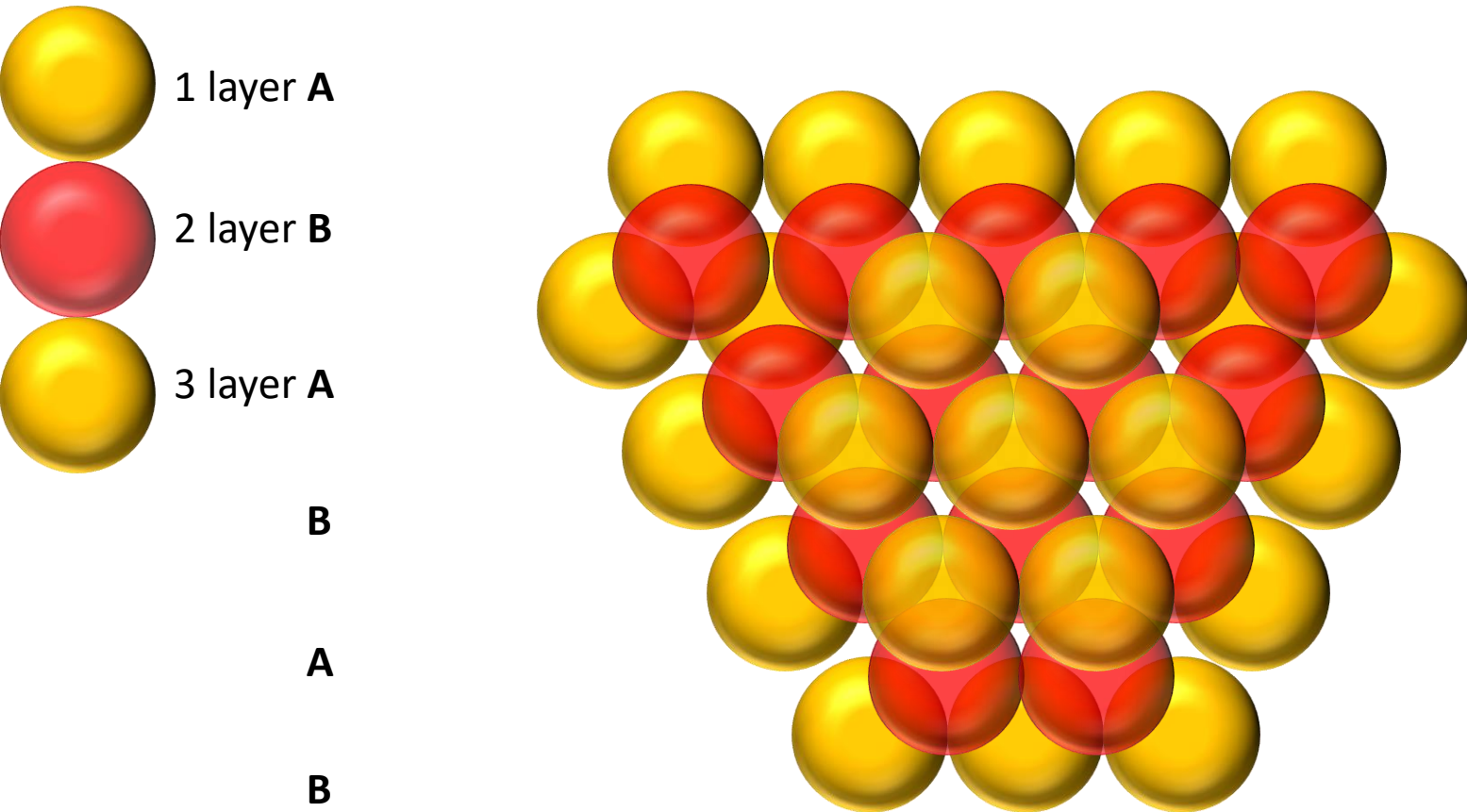
Example: close packed structure



Struktura krystaliczna

Bravais lattice

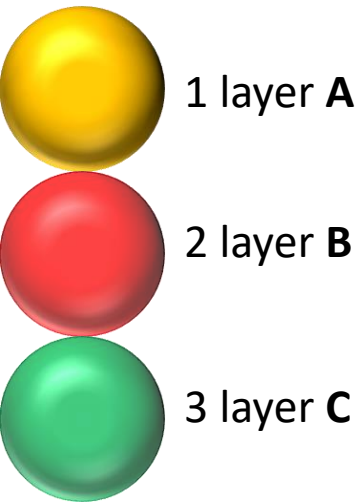
Example: close packed structure



Struktura krystaliczna

Bravais lattice

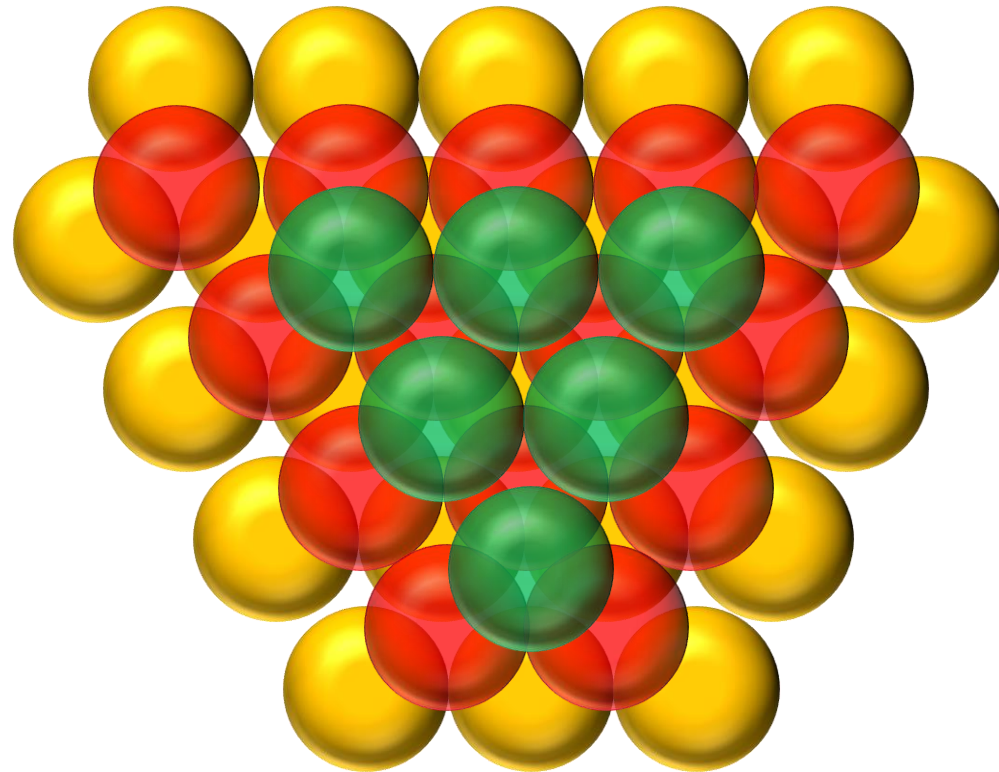
Example: close packed structure



A

B

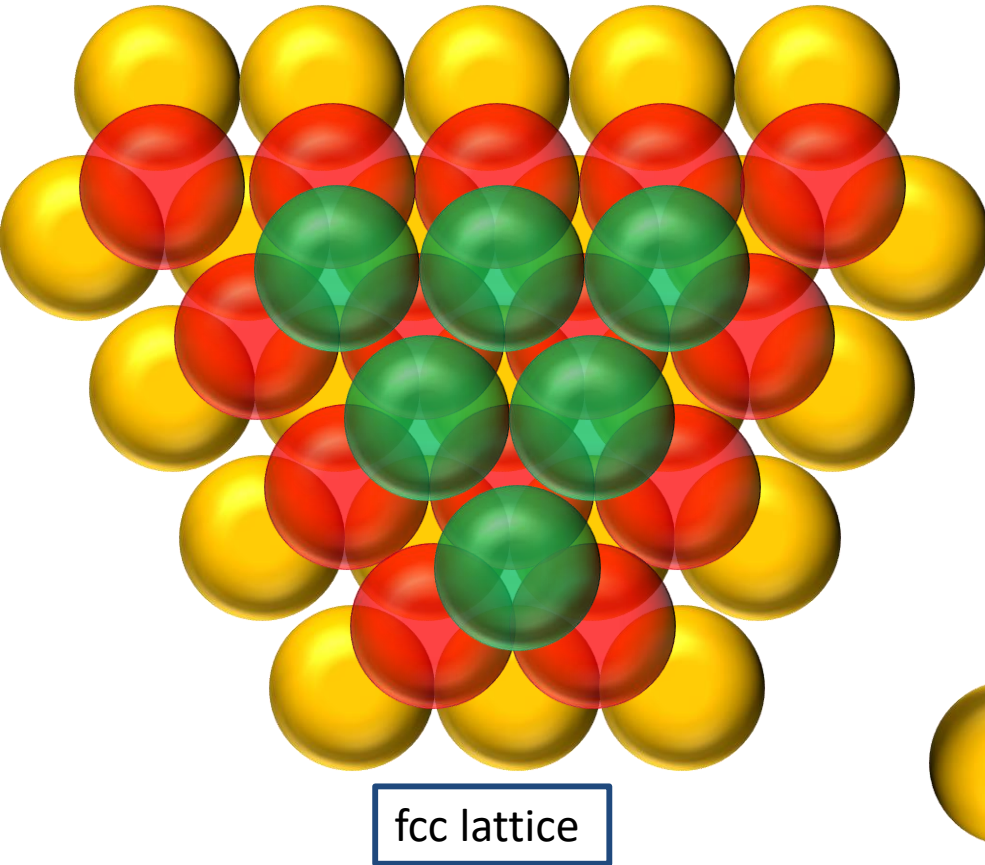
C



Struktura krystaliczna

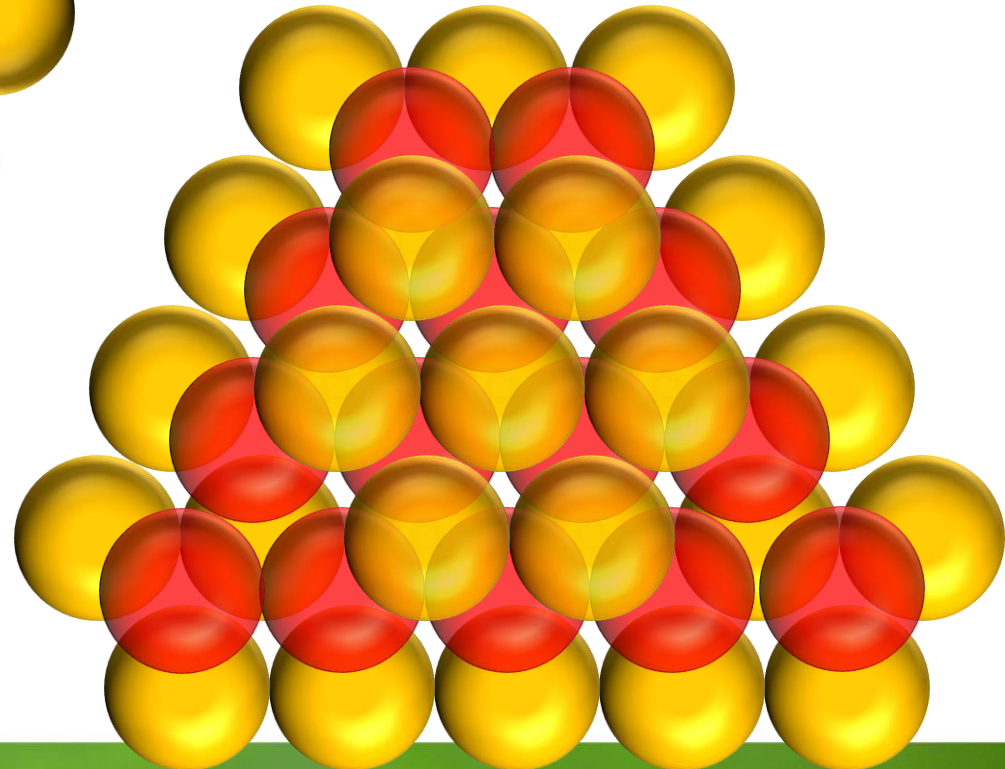
Bravais lattice

Example: close packed structure



hexagonal close-packed (HCP)

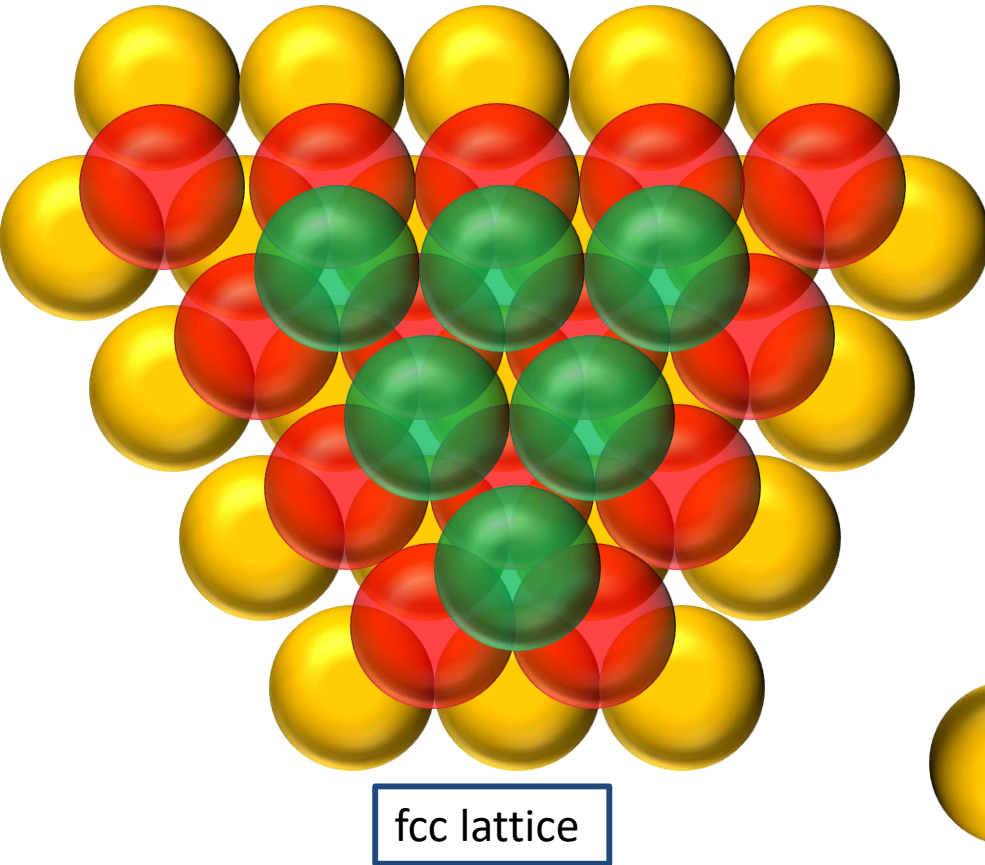
Hexagonal lattice with basis



Struktura krystaliczna

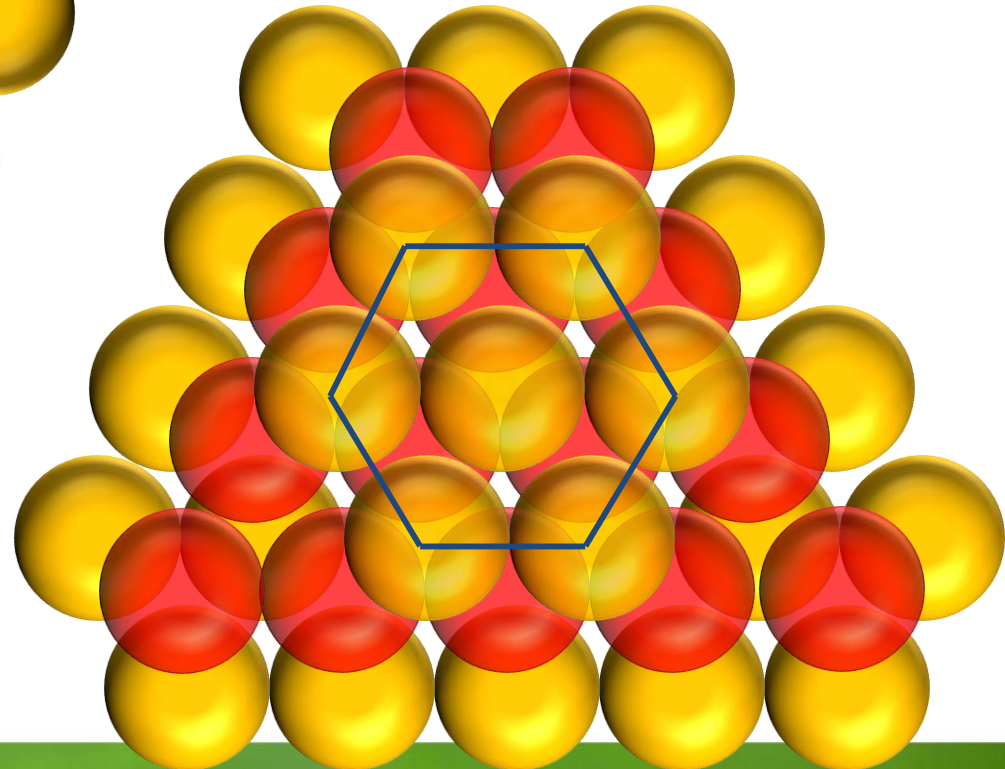
Bravais lattice

Example: close packed structure



hexagonal close-packed (HCP)

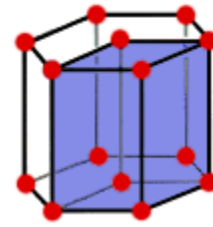
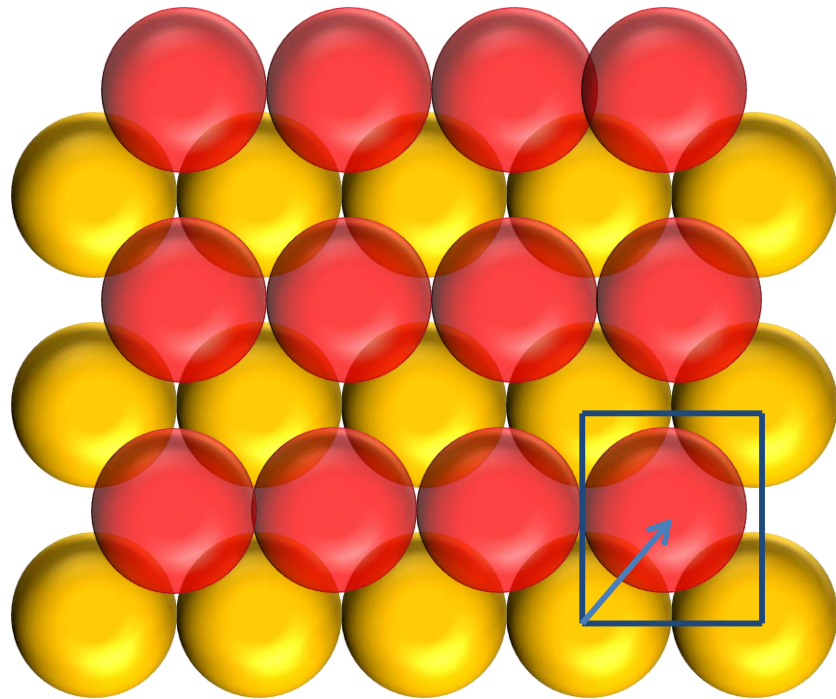
Hexagonal lattice with basis



Struktura krystaliczna

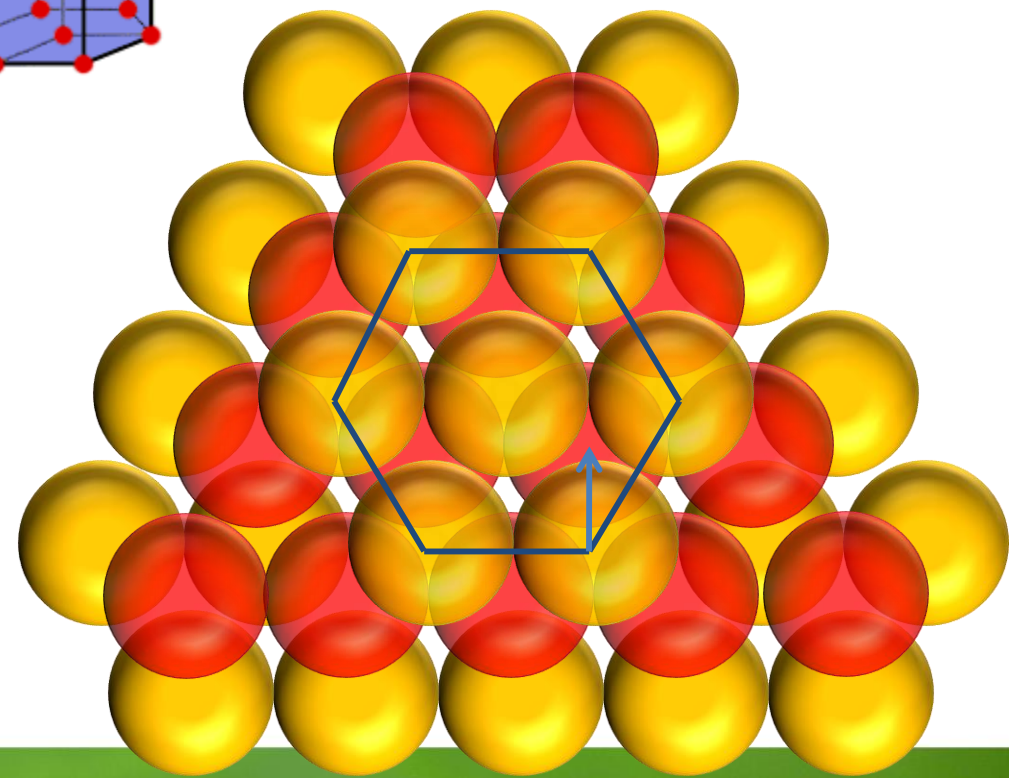
Bravais lattice

Example: close packed structure



hexagonal close-packed (HCP)

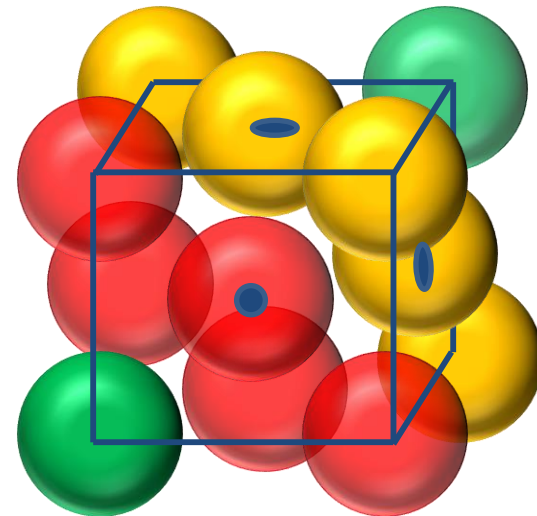
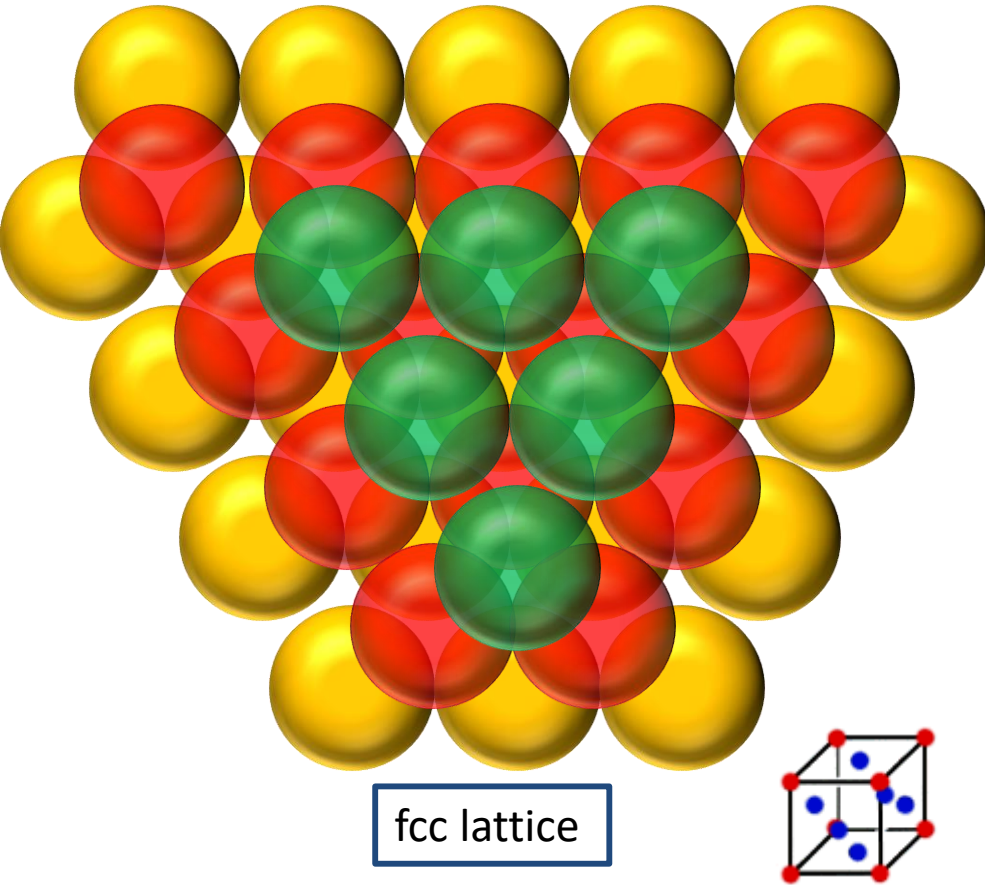
Hexagonal lattice with basis



Struktura krystaliczna

Bravais lattice

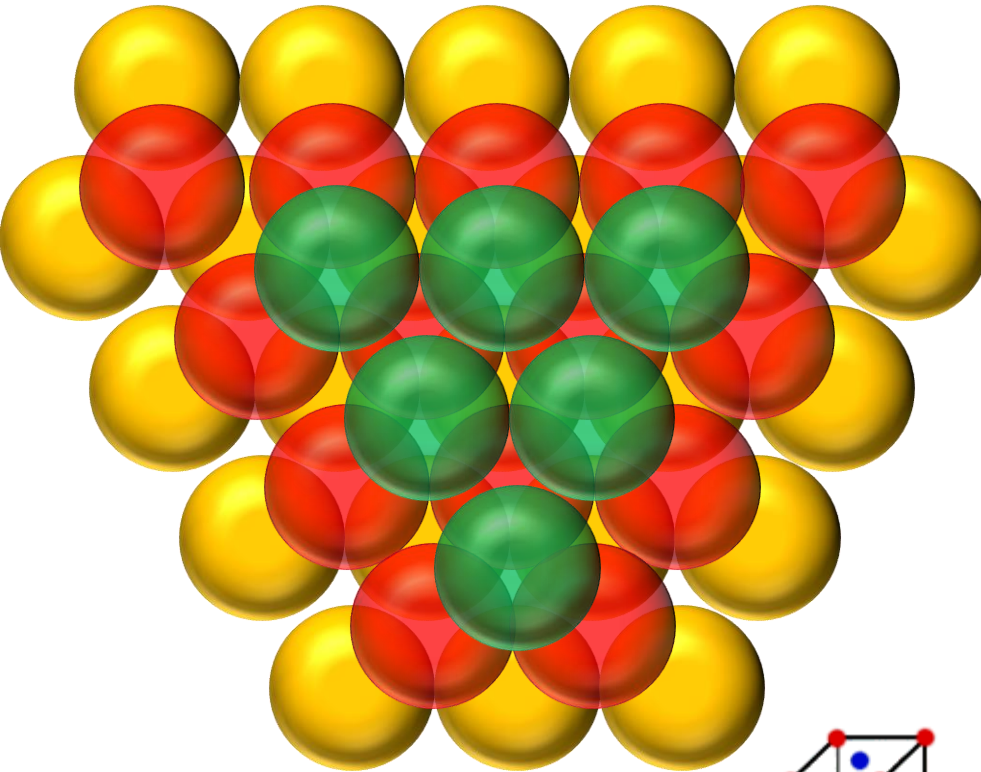
Example: close packed structure



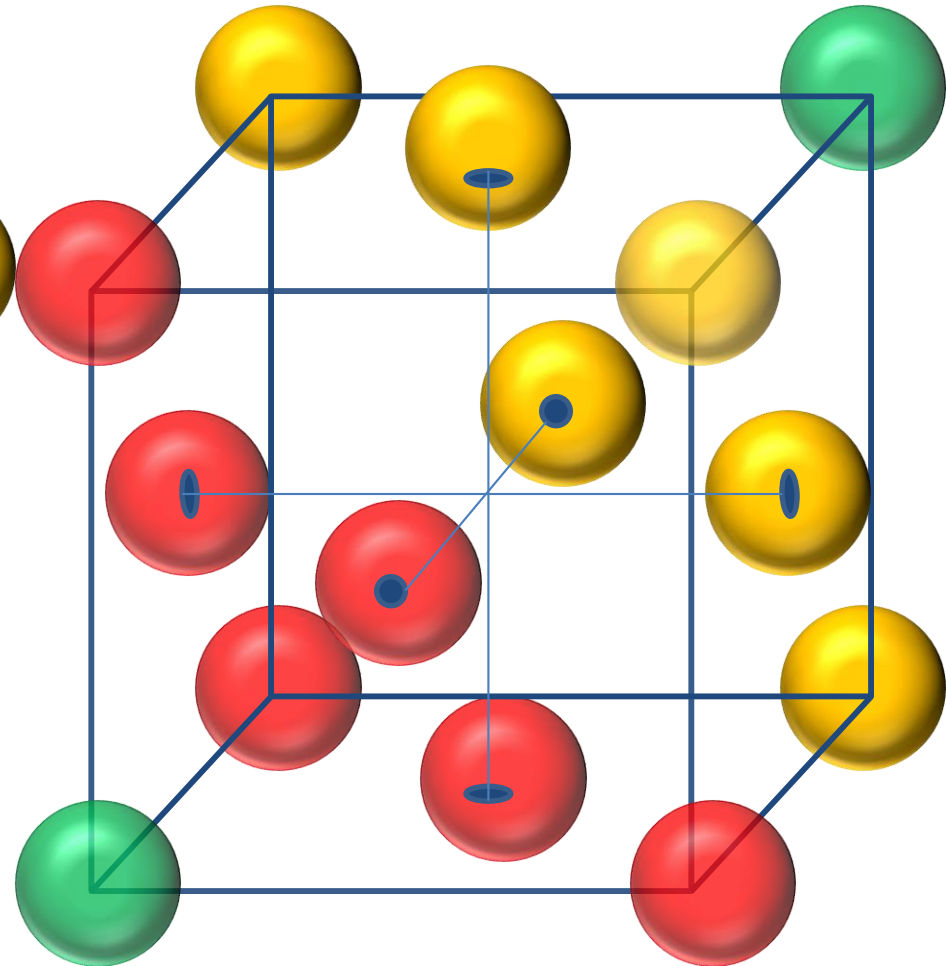
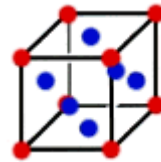
Struktura krystaliczna

Bravais lattice

Example: close packed structure



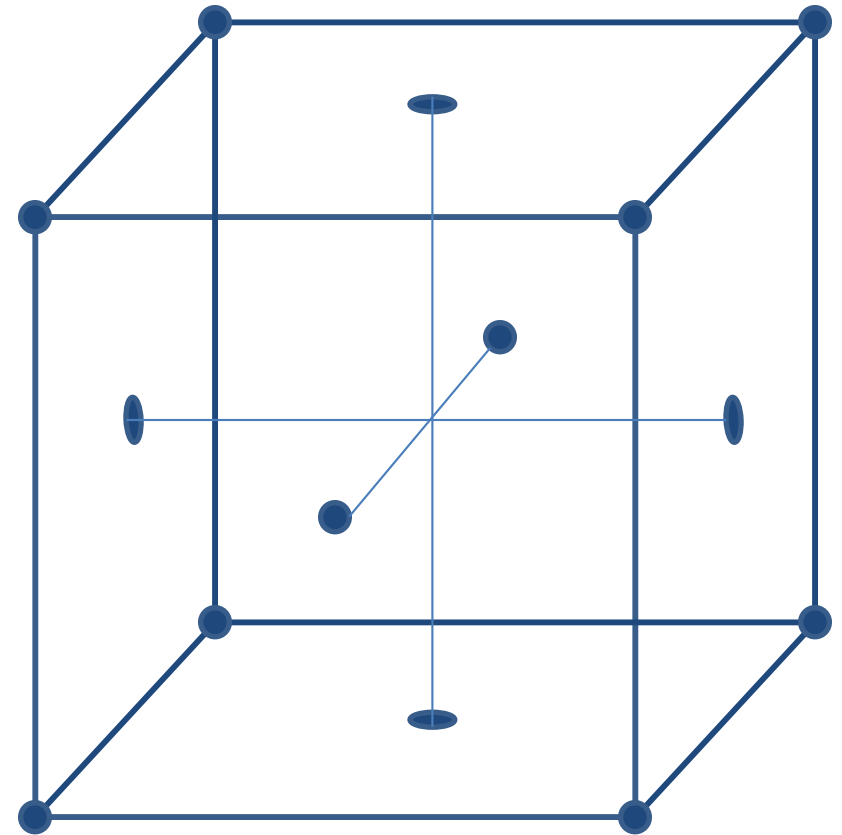
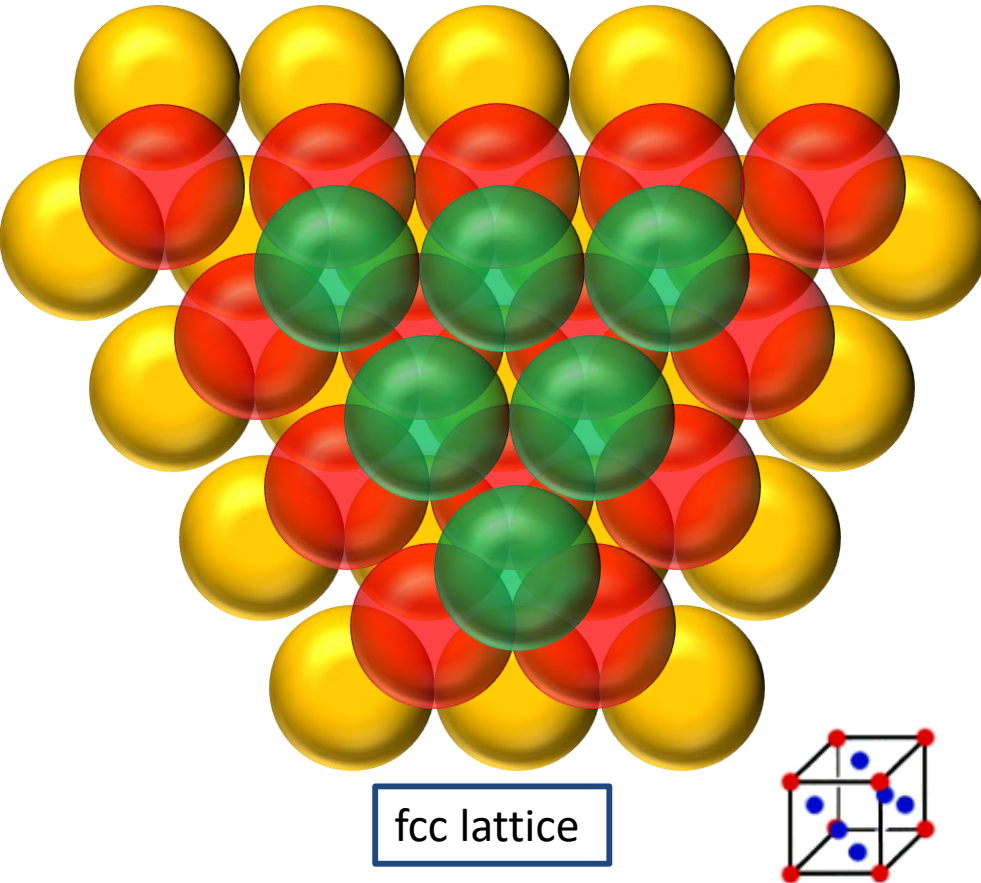
fcc lattice



Struktura krystaliczna

Bravais lattice

Example: close packed structure



Struktura krystaliczna

Wskaźniki węzłów

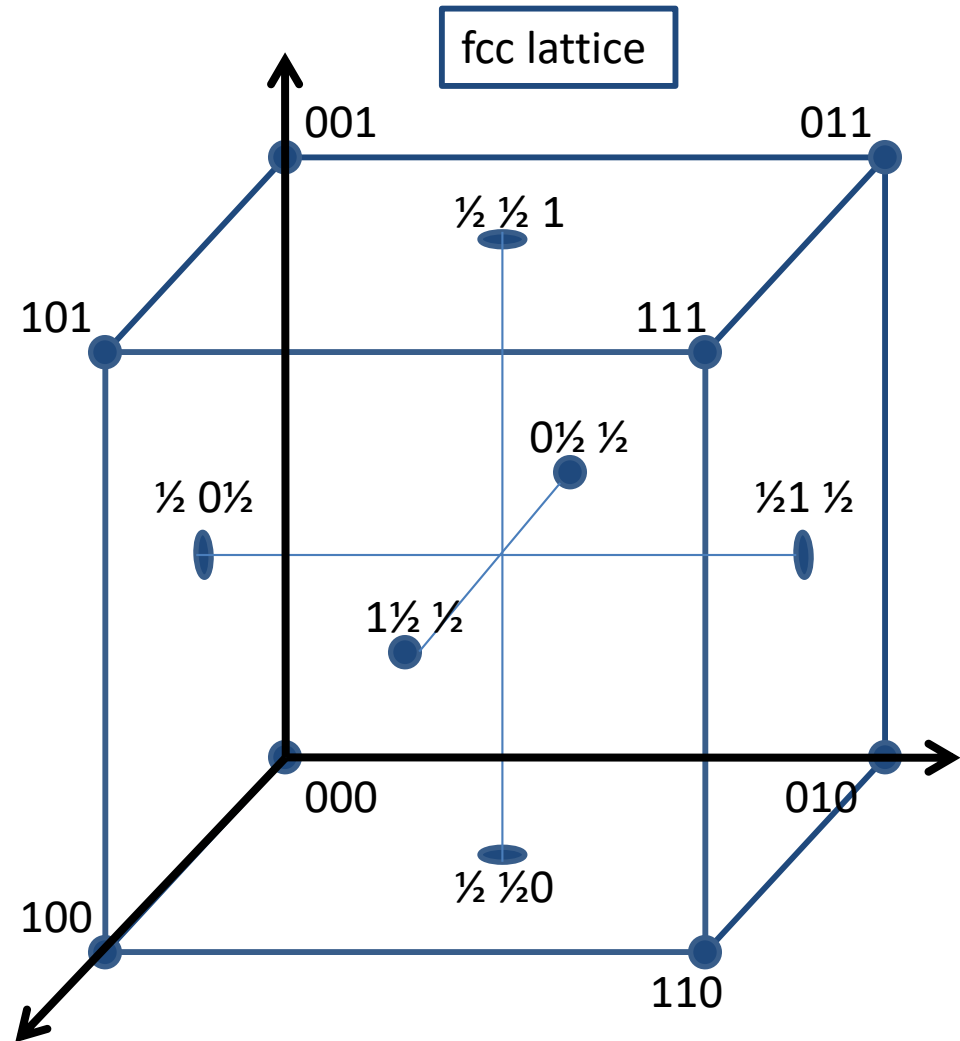
$$\vec{T} = n_1 \vec{t}_1 + n_2 \vec{t}_2 + n_3 \vec{t}_3$$

primitive translation vectors

Translation vectors of lattice

$$[n_1 \vec{a}_1, n_2 \vec{a}_2, n_3 \vec{a}_3]$$

Coordinates of a cell



Struktura krystaliczna

Wskaźniki węzłów

$$\vec{T} = n_1 \vec{t}_1 + n_2 \vec{t}_2 + n_3 \vec{t}_3$$

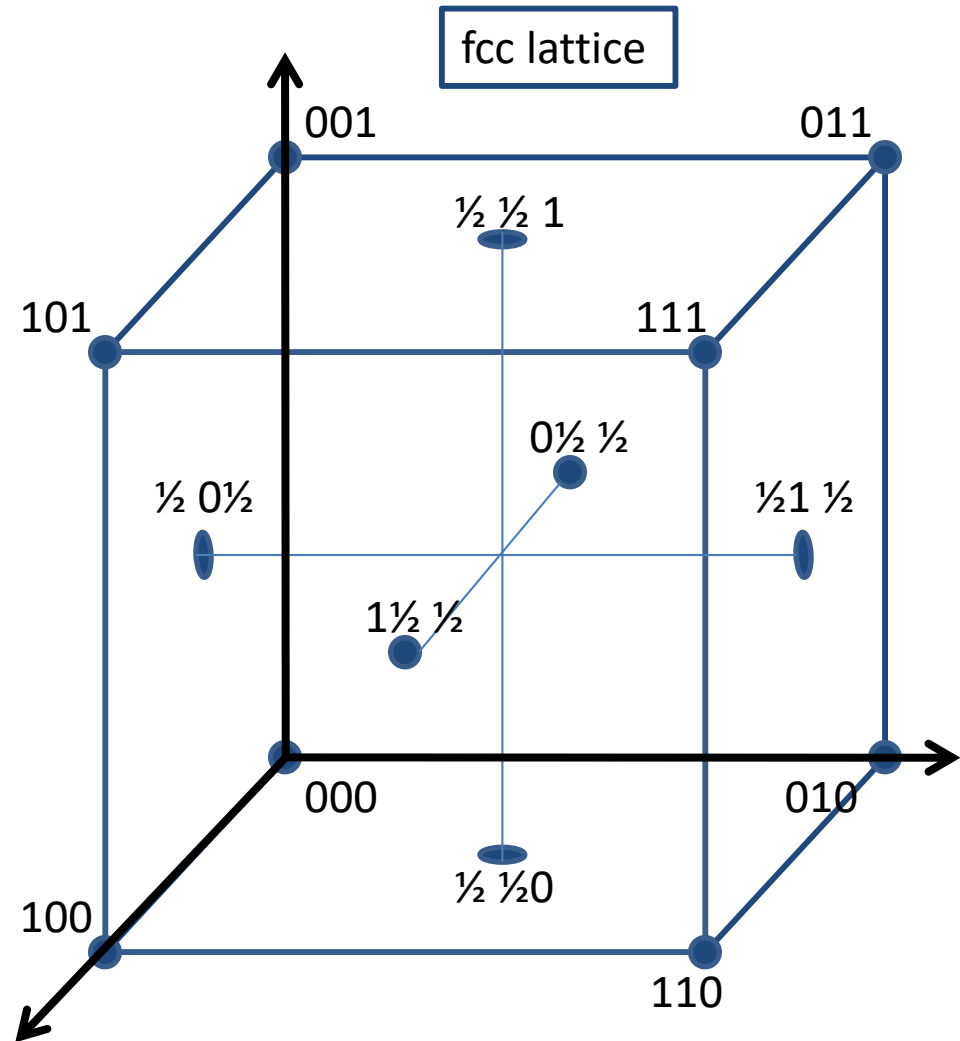
primitive translation vectors

Translation vectors of lattice

$$[n_1 \vec{a}_1, n_2 \vec{a}_2, n_3 \vec{a}_3]$$

Coordinates of a cell

$$n_1, n_2, n_3$$



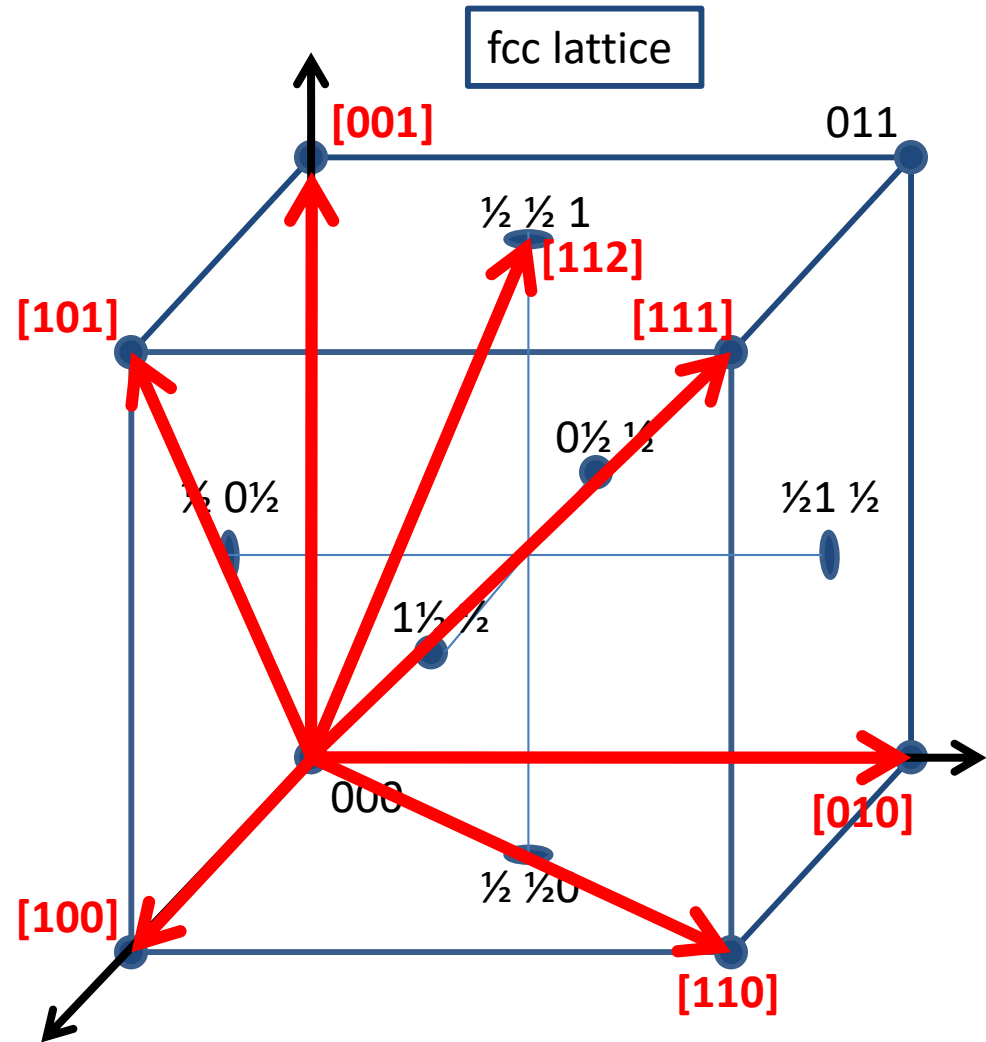
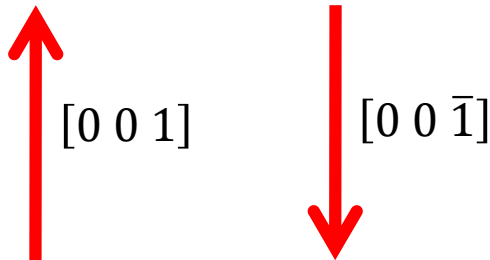
Struktura krystaliczna

Wskaźniki kierunków

Zbiór najmniejszych liczb całkowitych względnie pierwszych u, v, w , które mają się do siebie tak, jak rzuty wektora równoległego do danego kierunku na osie krystaliczne.

$[u \bar{v} w]$

Wartości ujemne oznaczone są przez kreskę („bar”) ponad liczbą



Struktura krystaliczna

Wskaźniki płaszczyzn

Wskaźniki płaszczyzn zapisuje się jako (hkl) , i oznaczają rodzinę płaszczyzn, która przecina osie w punktach:

$$\frac{\vec{a}_1}{h}, \frac{\vec{a}_2}{k}, \frac{\vec{a}_3}{l}$$

Jeśli jeden ze wskaźników wynosi 0 to oznacza to, że jedna z płaszczyzn nie przecina osi ($1/0 = \text{infinity}$)

Także: rodzina płaszczyzn prostopadła do:

$$h\vec{g}_1 + k\vec{g}_2 + l\vec{g}_3$$

Gdzie $\vec{g}_1, \vec{g}_2, \vec{g}_3$ są **wektorami sieci odwrotnej**

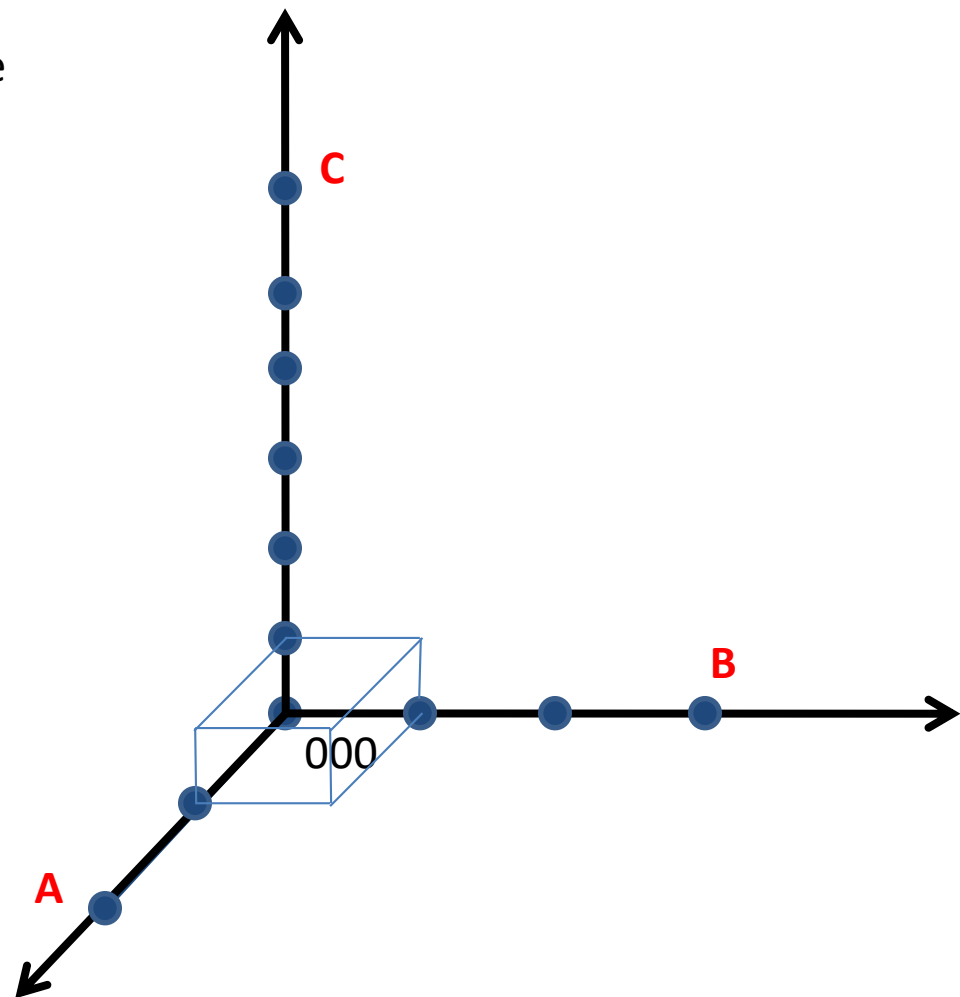
E.g.: $A=2, B=3, C=6$, płaszczyzna $(3,2,1)$

(hkl) płaszczyzna (plane)

$\{hkl\}$ rodzina płaszczyzn (set of planes)

$[hkl]$ kierunki (directions)

$\langle hkl \rangle$ kierunki równoważne (set of directions)



Struktura krystaliczna

Wskaźniki płaszczyzn

Wskaźniki płaszczyzn zapisuje się jako (hkl) , i oznaczają rodzinę płaszczyzn, która przecina osie w punktach:

$$\frac{\vec{a}_1}{h}, \frac{\vec{a}_2}{k}, \frac{\vec{a}_3}{l}$$

Jeśli jeden ze wskaźników wynosi 0 to oznacza to, że jedna z płaszczyzn nie przecina osi ($1/0 = \text{infinity}$)

Także: rodzina płaszczyzn prostopadła do:

$$h\vec{g}_1 + k\vec{g}_2 + l\vec{g}_3$$

Gdzie $\vec{g}_1, \vec{g}_2, \vec{g}_3$ są **wektorami sieci odwrotnej**

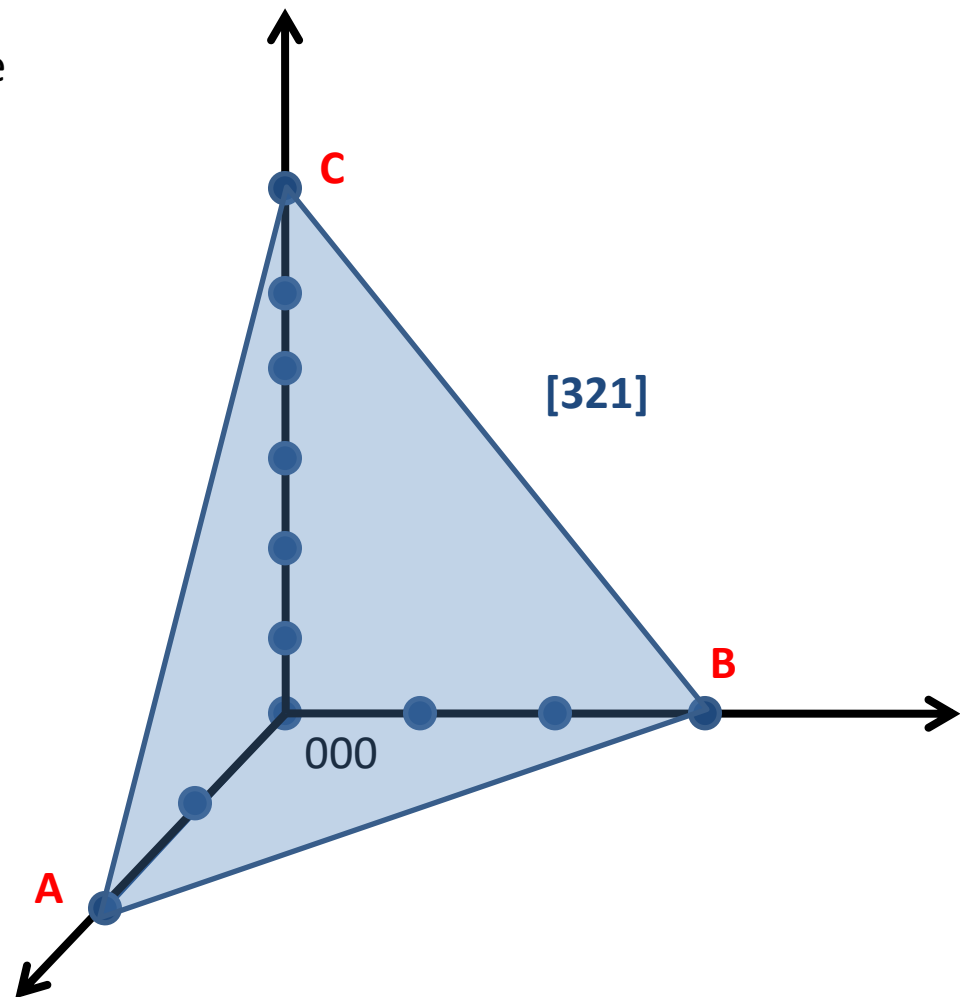
E.g.: $A=2, B=3, C=6$, płaszczyzna $(3,2,1)$

(hkl) płaszczyzna (plane)

$\{hkl\}$ rodzina płaszczyzn (set of planes)

$[hkl]$ kierunki (directions)

$\langle hkl \rangle$ kierunki równoważne (set of directions)



Struktura krystaliczna

Wskaźniki płaszczyzn

Wskaźniki płaszczyzn zapisuje się jako (hkl) , i oznaczają rodzinę płaszczyzn, która przecina osie w punktach:

$$\frac{\vec{a}_1}{h}, \frac{\vec{a}_2}{k}, \frac{\vec{a}_3}{l}$$

Jeśli jeden ze wskaźników wynosi 0 to oznacza to, że jedna z płaszczyzn nie przecina osi ($1/0 = \text{infinity}$)

Także: rodzina płaszczyzn prostopadła do:

$$h\vec{g}_1 + k\vec{g}_2 + l\vec{g}_3$$

Gdzie $\vec{g}_1, \vec{g}_2, \vec{g}_3$ są **wektorami sieci odwrotnej**

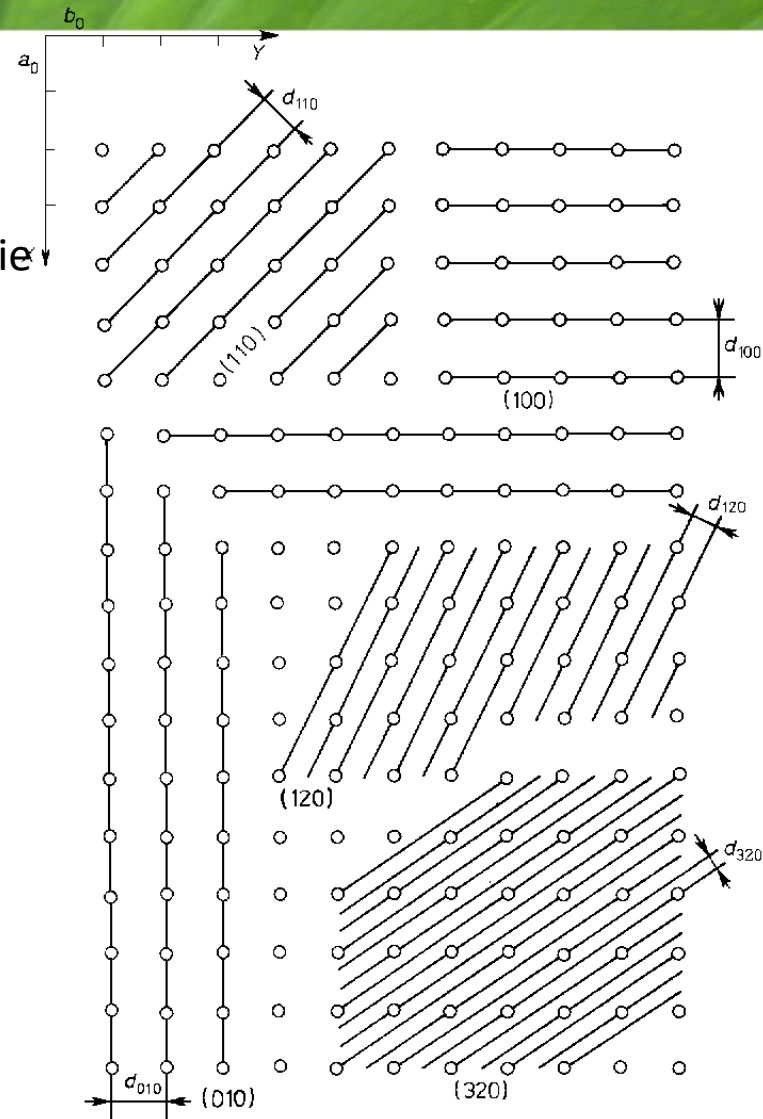
E.g.: $A=2, B=3, C=6$, płaszczyzna $(3,2,1)$

(hkl) płaszczyzna (plane)

$\{hkl\}$ rodzina płaszczyzn (set of planes)

$[hkl]$ kierunki (directions)

$\langle hkl \rangle$ kierunki równoważne (set of directions)



Rys. 1.27. Kilka rodzin płaszczyzn $(hk0)$ i ich odległości międzypłaszczyznowe d_{hk0} w rzucie na płaszczyznę (001) prostokątnej sieci przestrzennej

Struktura krystaliczna

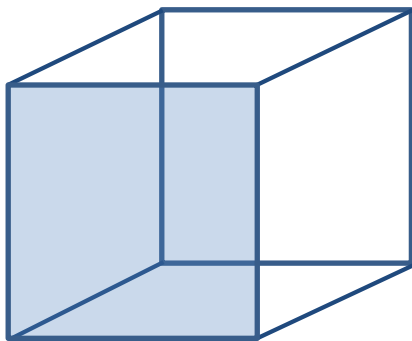
Wskaźniki płaszczyzn

Wskaźniki płaszczyzn zapisuje się jako (hkl) , i oznaczają rodzinę płaszczyzn, która przecina osie w punktach:

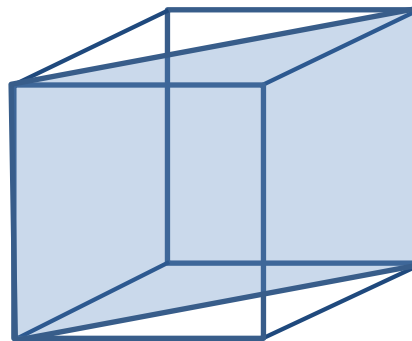
$$\frac{\vec{a}_1}{h}, \frac{\vec{a}_2}{k}, \frac{\vec{a}_3}{l}$$

Jeśli jeden ze wskaźników wynosi 0 to oznacza to, że jedna z płaszczyzn nie przecina osi ($1/0 = \text{infinity}$)

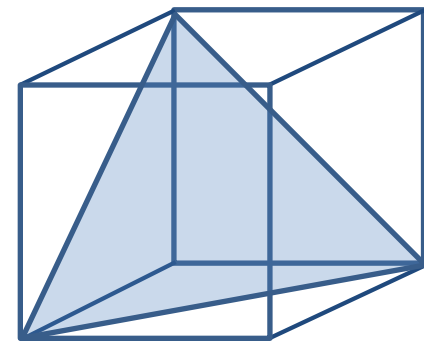
(100)



(110)



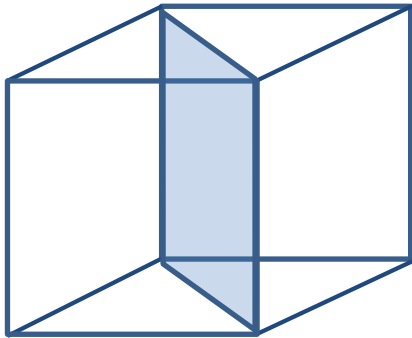
(111)



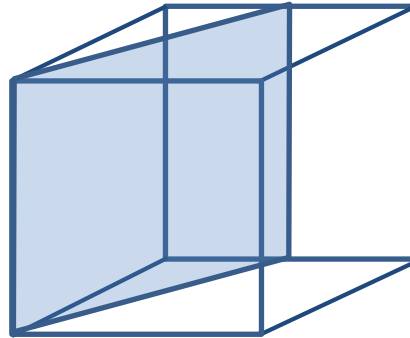
Struktura krystaliczna

Wskaźniki płaszczyzn

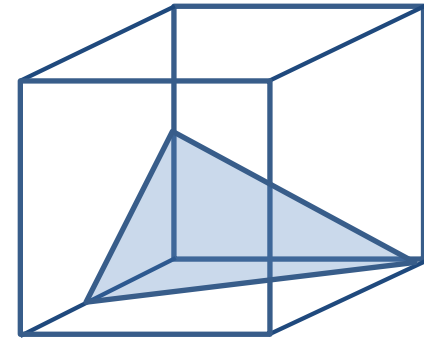
$(\bar{1}10)$



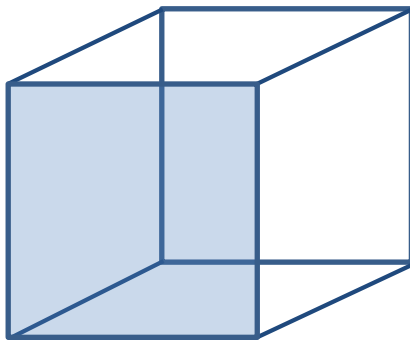
(120)



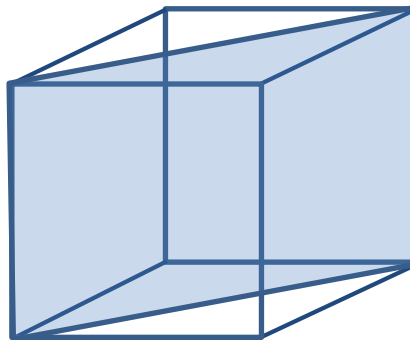
(212)



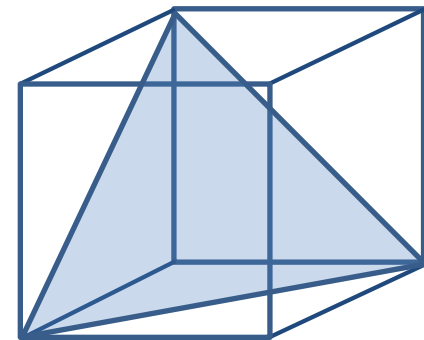
(100)



(110)



(111)



Struktura krystaliczna

Planes in the crystal

