

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

Wiązania chemiczne i molekuly

Przybliżenie Borna Oppenheimera



Max Born
(1882-1970)



Jacob R. Oppenheimer
(1904-1967)

The Self-consistent Field Method

Metoda pola samouzgodnionego, metoda orbitali molekularnych

Dla każdego orbitalu atomowego φ_A początek układu współrzędnych jest w innym punkcie (orbitale są centrowane na różnych jądrach atomowych). Metodę tę nazywa się **LCAO-MO** (**L**inear **C**ombination of **A**tomical **O**rbital).

„Teoretycznie” można brać dowolne kombinacje orbitali atomowych, ale w rzeczywistości bierzemy pewne „właściwe” (wynikające z symetrii układu – teoria grup).

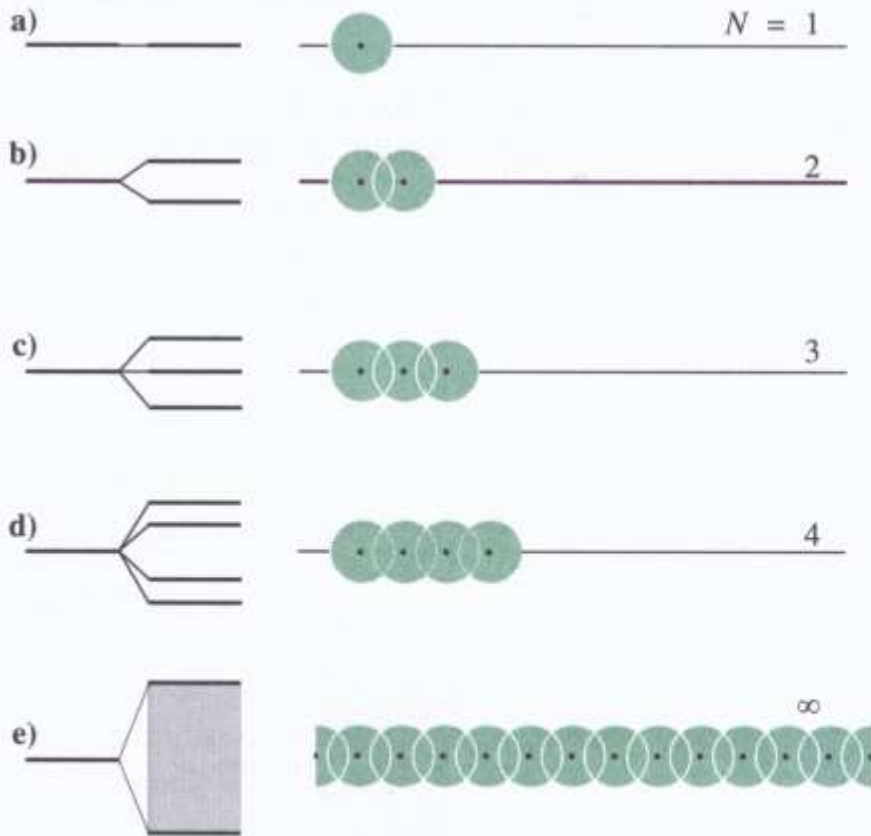
Elektronowa funkcja falowa w postaci iloczynu orbitali molekularnych nie jest ścisłą funkcją własną hamiltonianu, ponieważ nie uwzględnia korelacji ruchów elektronów.

Można tę funkcję poprawić przez dodanie wyrazów odpowiadających kombinacjom innych orbitali atomowych (innym konfiguracjom atomowym). Metoda ta nosi nazwę oddziaływania konfiguracji – **CI** (**C**onfiguration **I**nteraction)

W najdokładniejszych obliczeniach elektronowa funkcja falowa dla stanu podstawowego cząsteczki wodoru H₂ uwzględnia 100 konfiguracji atomowych (W. Kołos).

$$\Psi_i(\vec{r}) = \sum_A c_A^i \varphi_A(\vec{r})$$

Od molekuly do ciała stałego



14.46 Tworzenie się pasma z N orbitali molekularnych w wyniku sukcesywnego przyłączenia N atomów w układzie liniowym. Zwróć uwagę, że dla $N \rightarrow \infty$ szerokość pasma jest skończona i, chociaż pozornie jest ono ciągle, w rzeczywistości składa się z N różnych orbitali

Teoria pasmowa ciał stałych

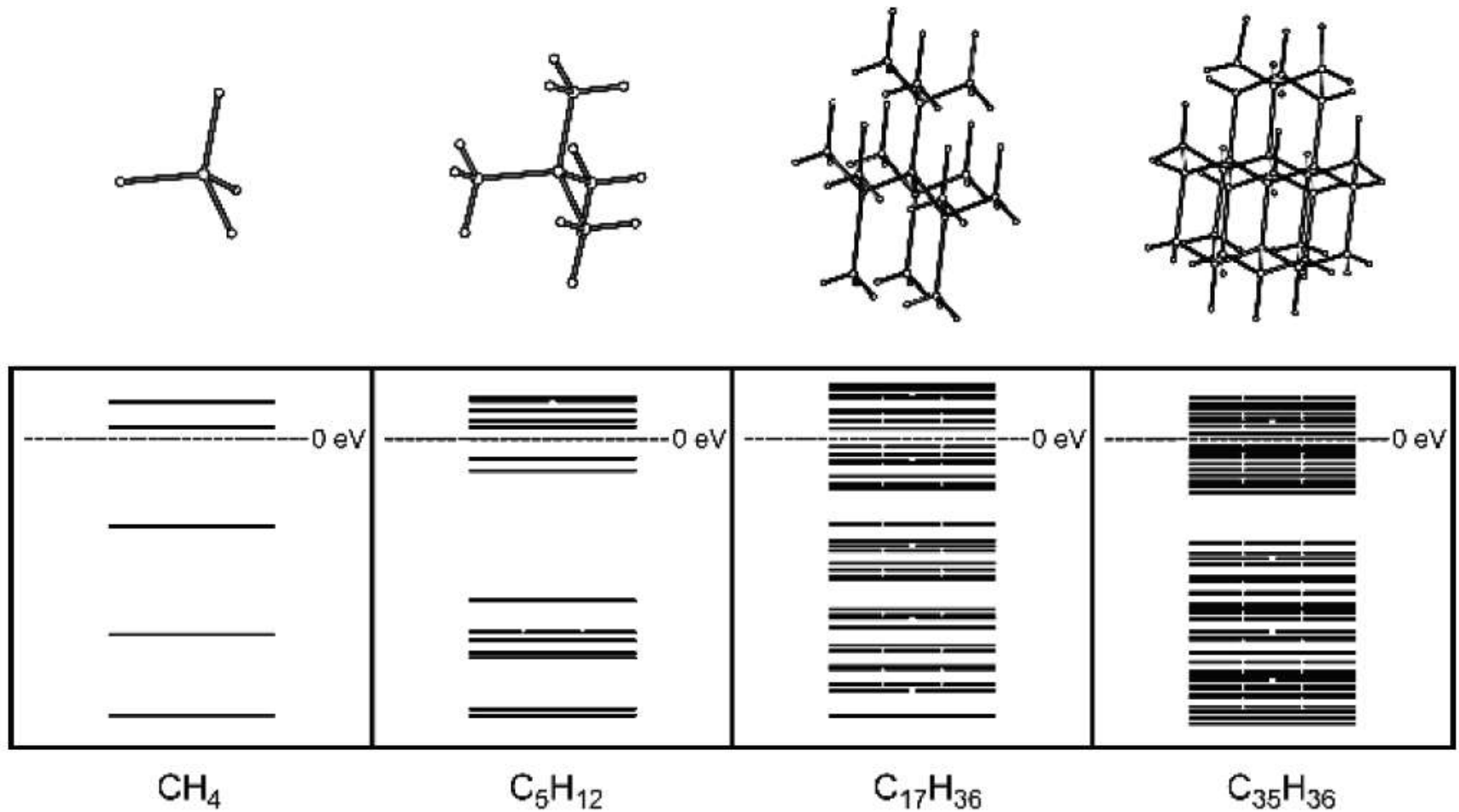
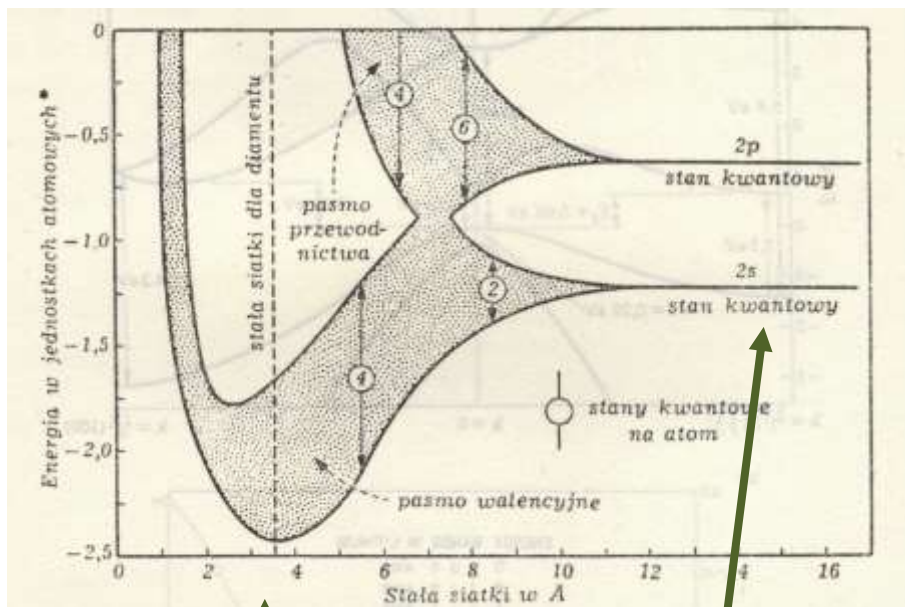


Fig. 2.3 Development of the diamond band gap

Od molekuly do ciała stałego

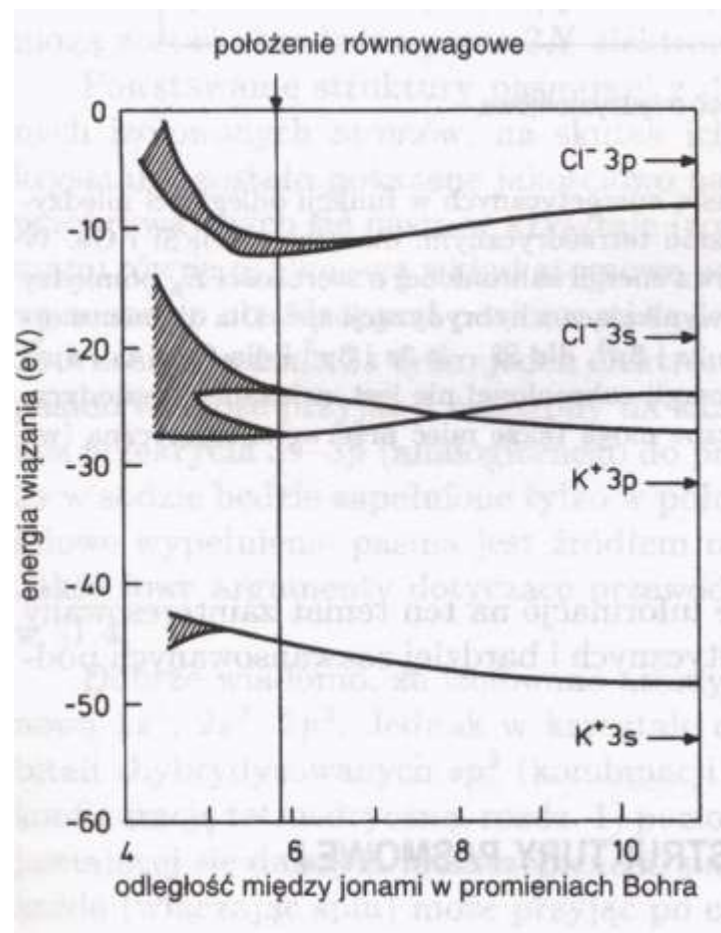
J. Ginter



Mała odległość między atomami
Pasma (bands)

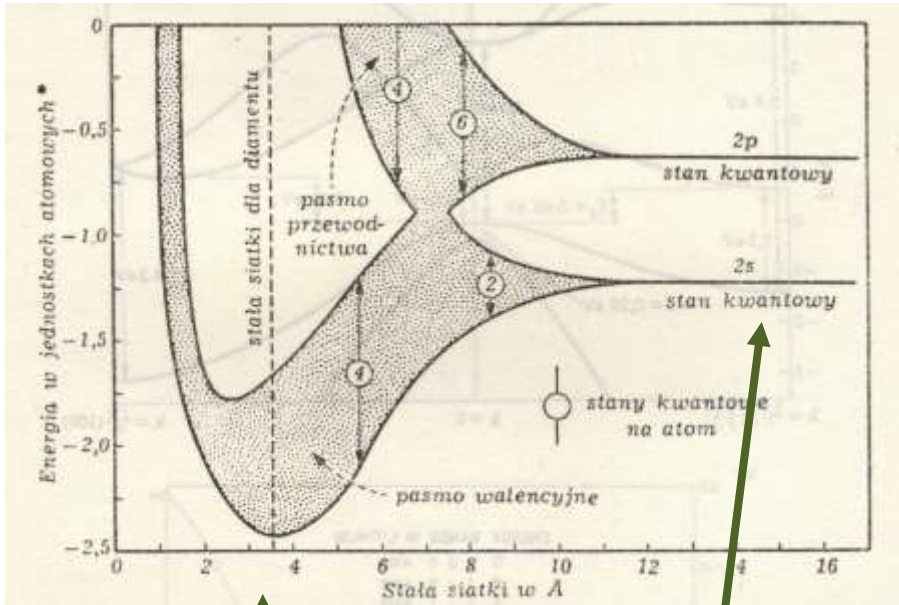
Duża odległość między atomami
Poziomy (levels)

W. Ibach



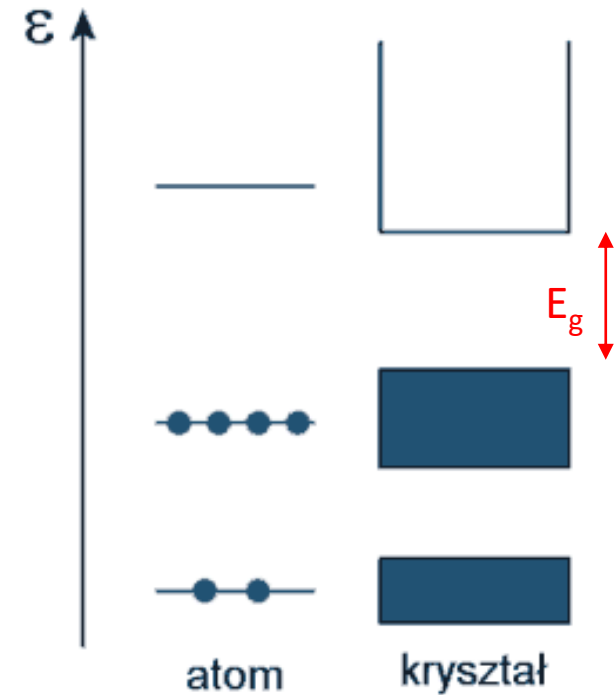
Od molekuly do ciała stałego

J. Ginter



Mała odległość między atomami
Pasma (bands)

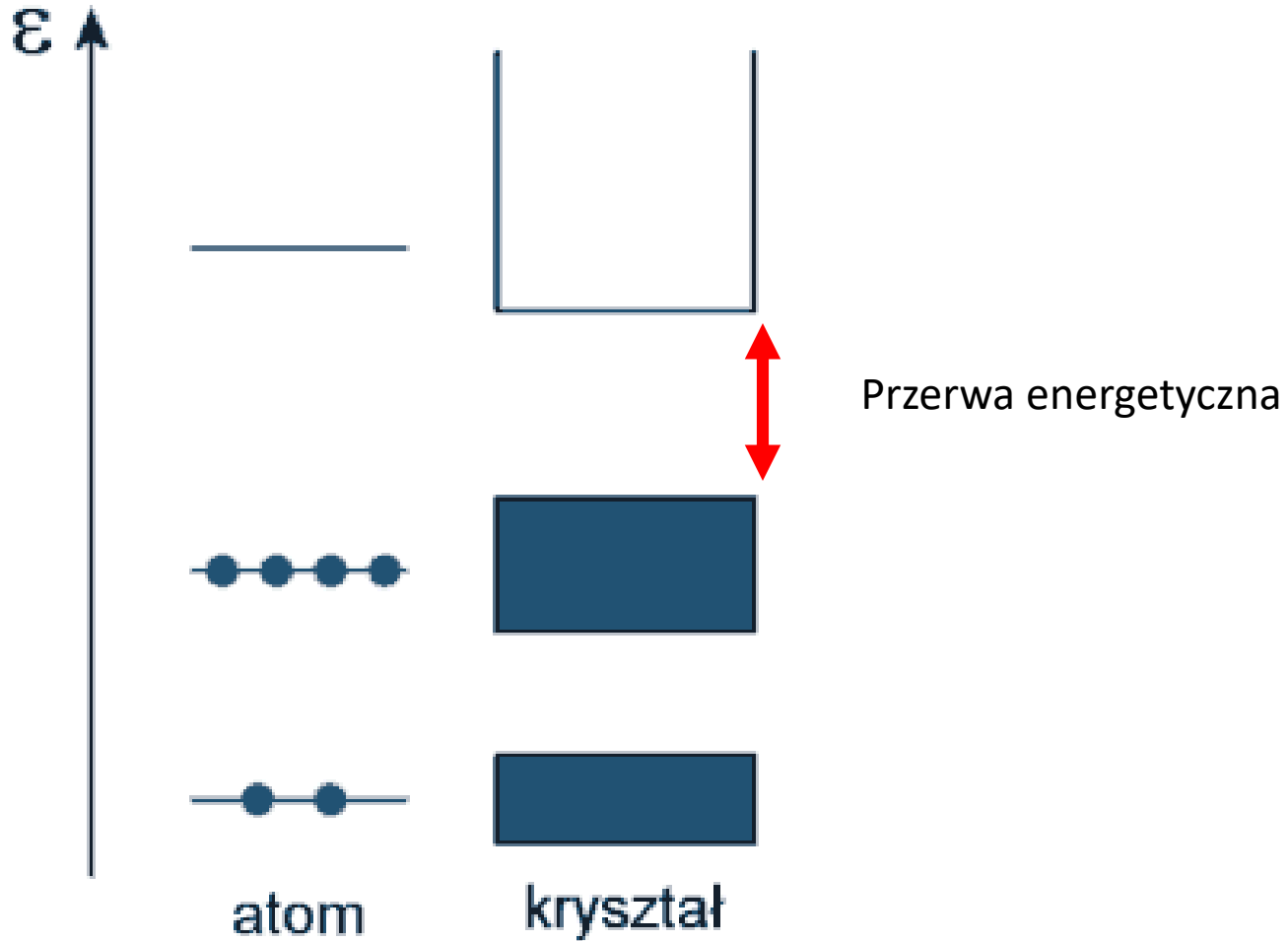
Duża odległość między atomami
Poziomy (levels)



Przerwa energetyczna
Energy gap

Teoria pasmowa ciał stałych.

Nasz cel!



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...

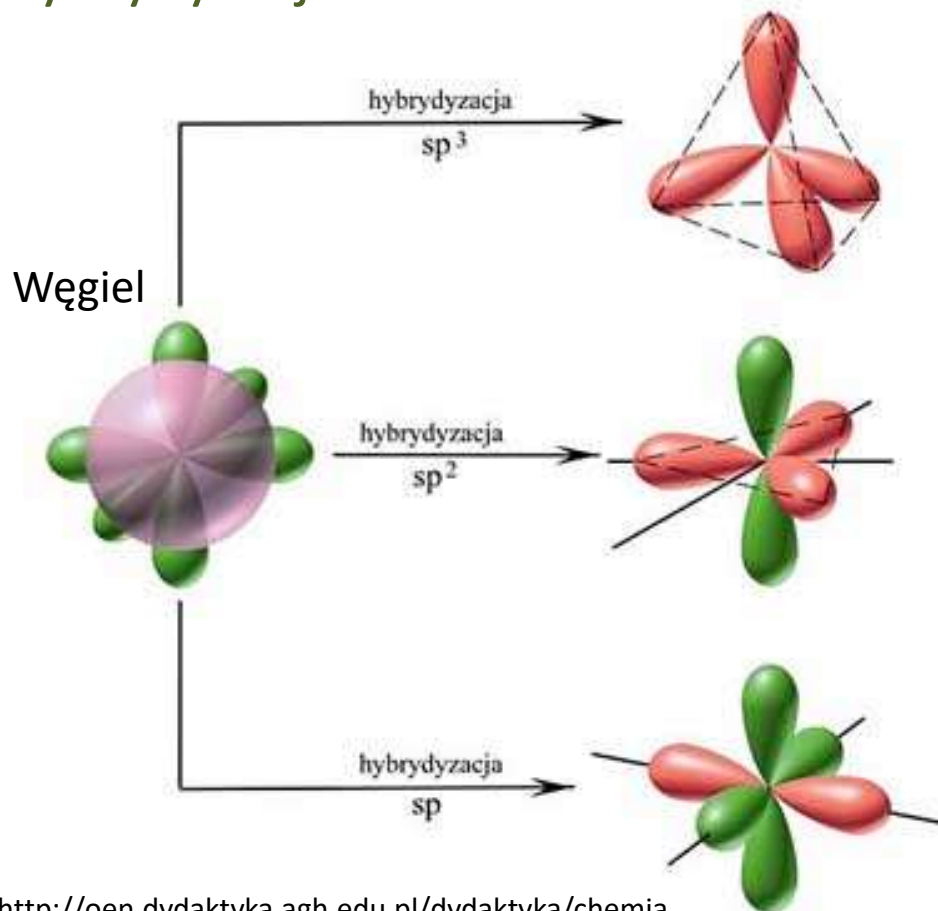
Struktura pasmowa ciał stałych

Make things as simple as possible, but not simpler.



Molekuły

Hybrydyzacja



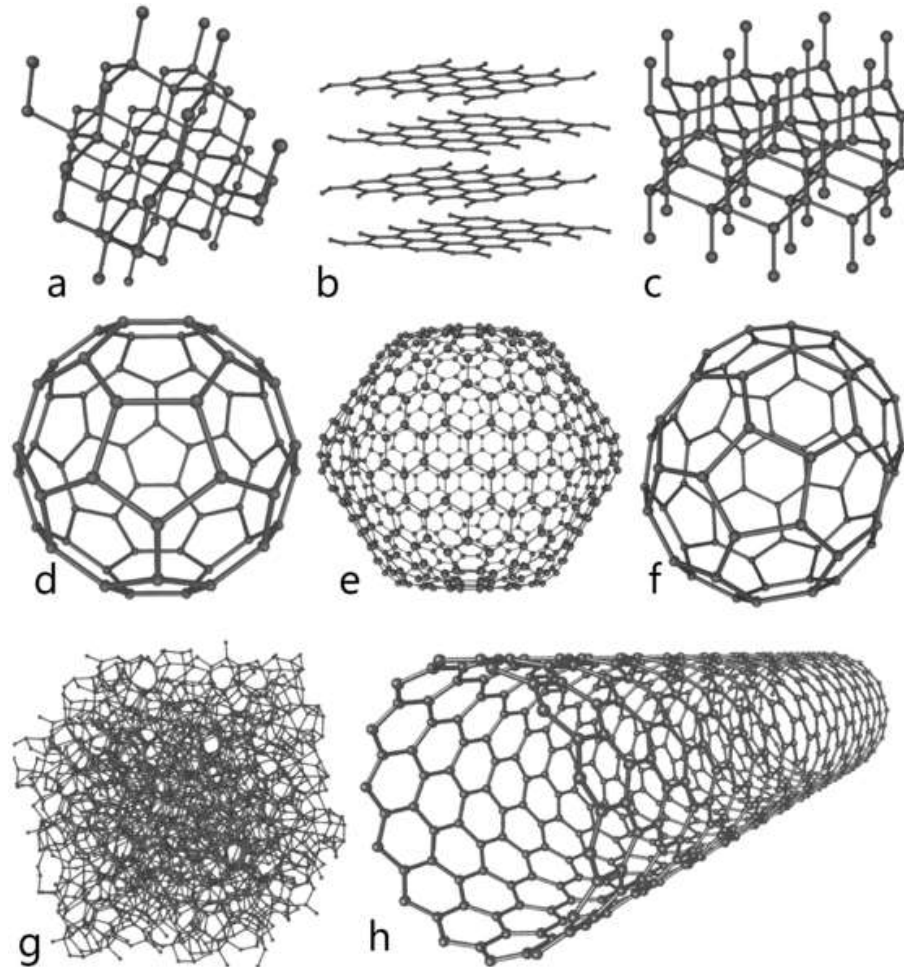
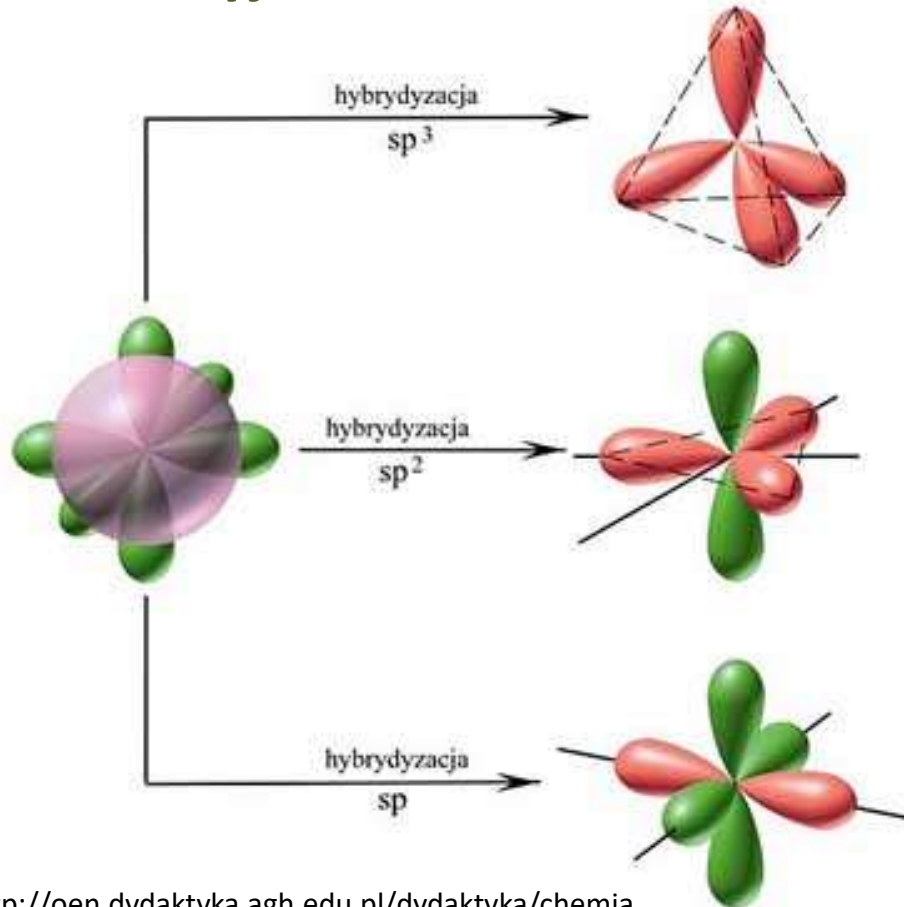
<http://oen.dydaktyka.agh.edu.pl/dydaktyka/chemia>

<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

Rodzaje wiązań

Kowalencyjne

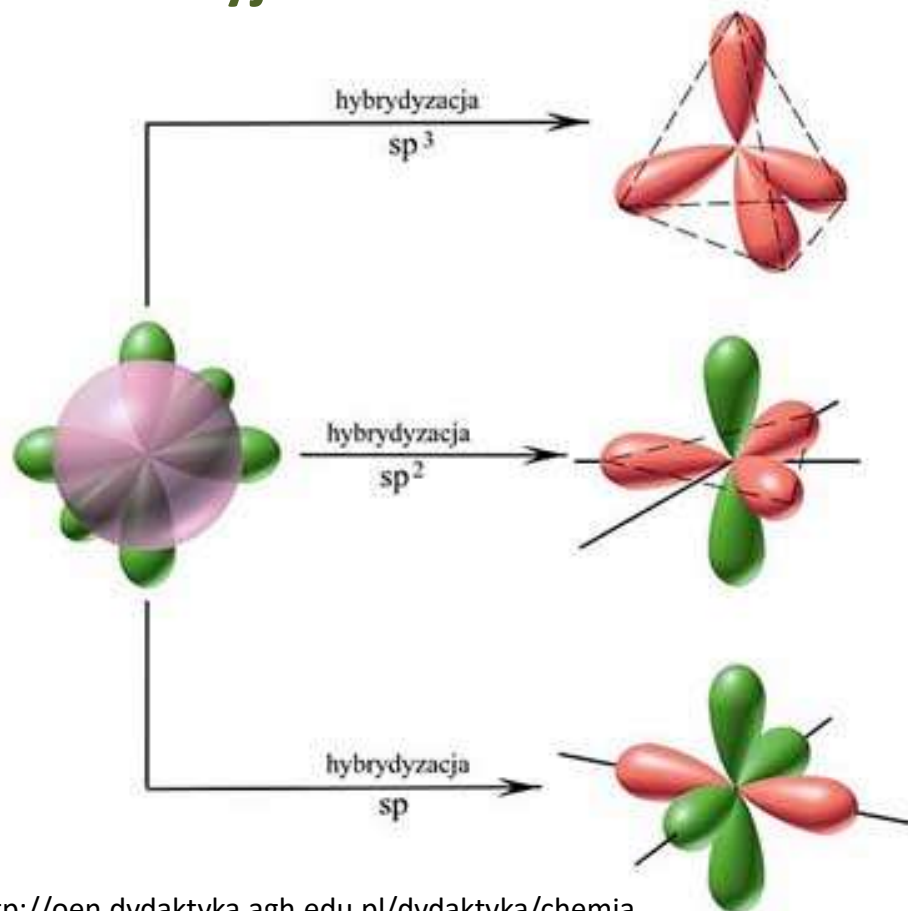


Allotropes of carbon

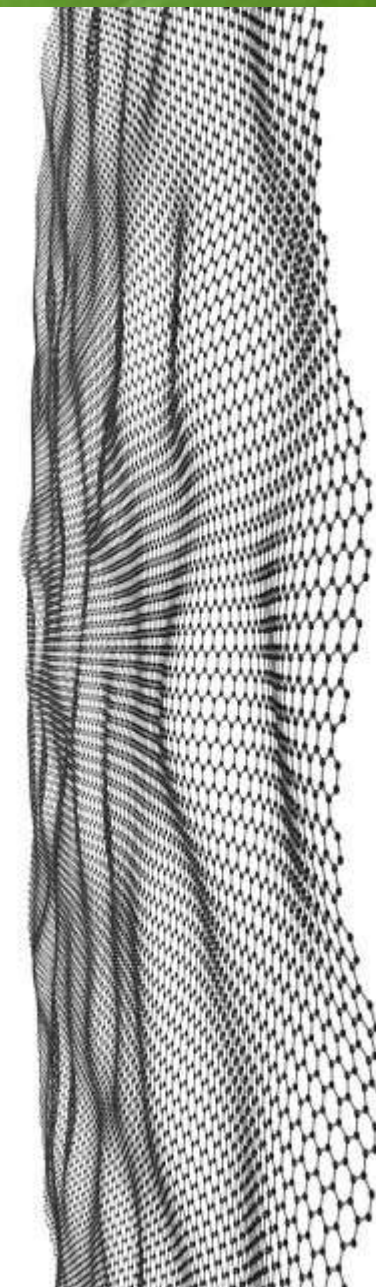
<http://oen.dydaktyka.agh.edu.pl/dydaktyka/chemia>

Rodzaje wiązań

Kowalencyjne



Graphene



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

Molecules

Hybridization sp^3 , eg. CH_4

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

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

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

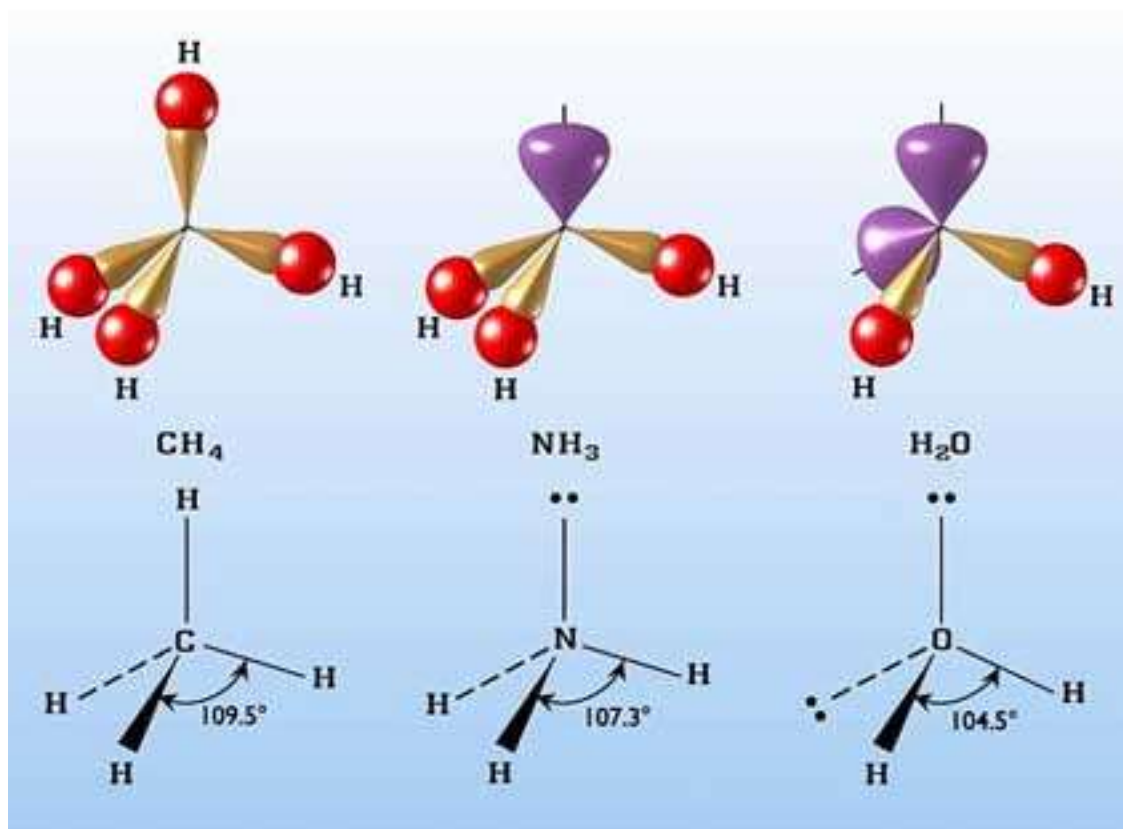
$$h_3 = \frac{1}{2}(s - p_x + p_y - p_z)$$

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

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 $109,5^\circ$.

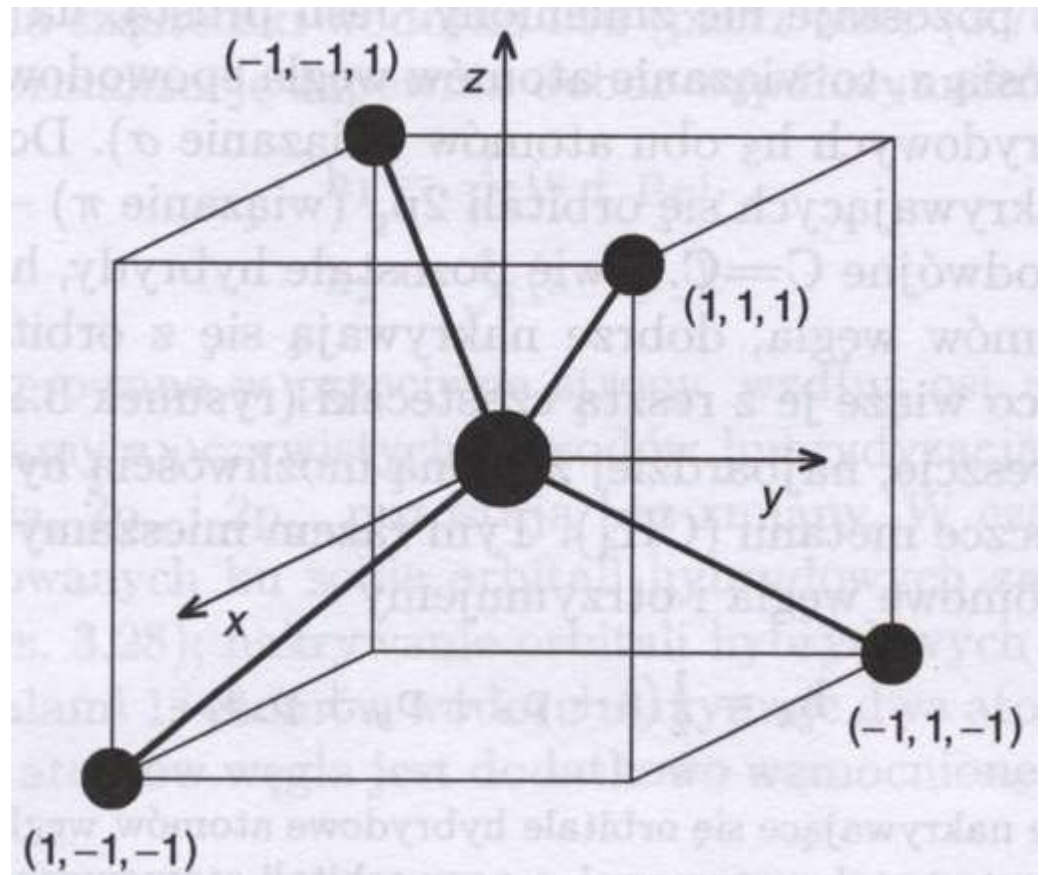
$$h_1 = \frac{1}{2}(s + p_x + p_y + p_z)$$

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

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

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

Methane CH_4



Molecules

Hybridization sp^3 , eg. CH_4

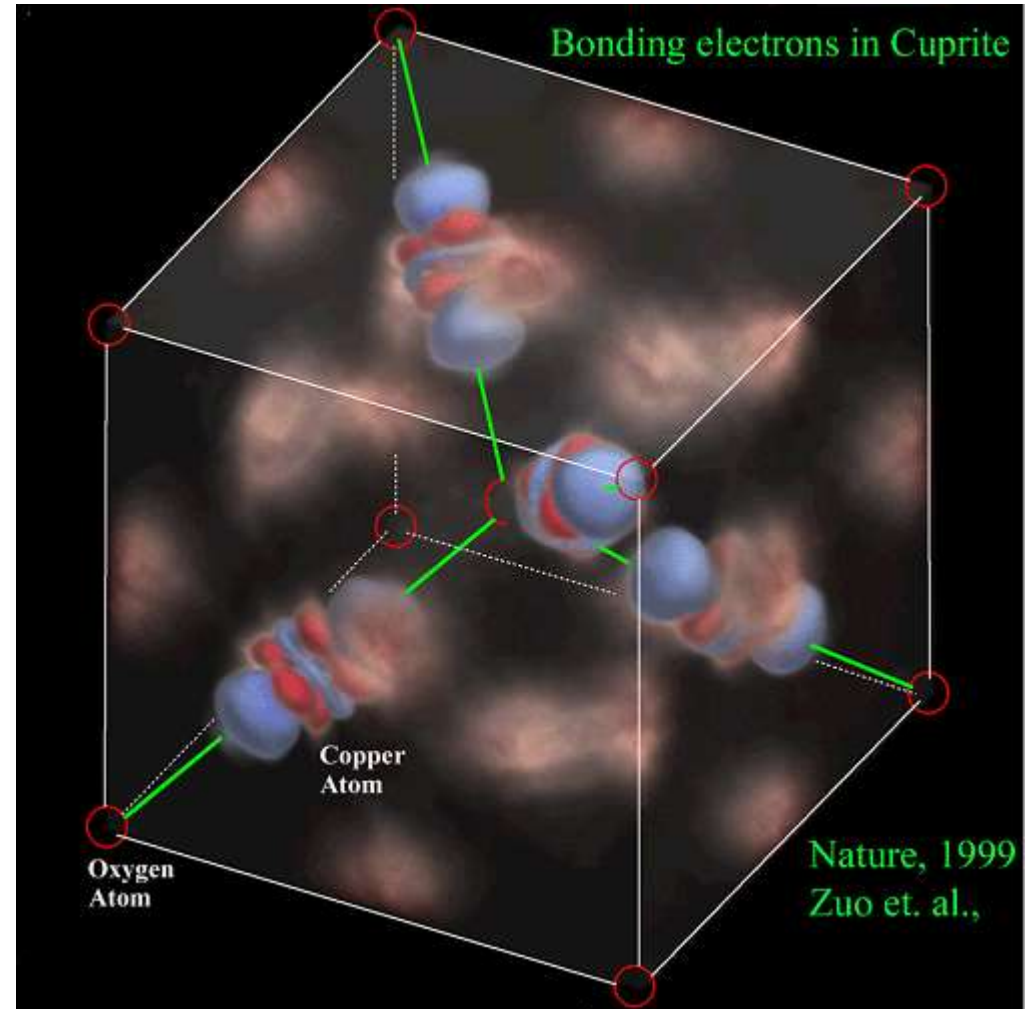
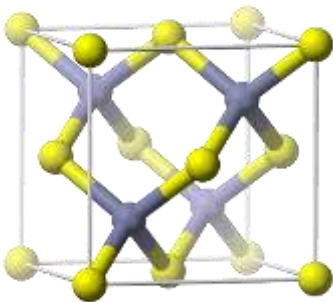
The angle between the bonds is $109,5^\circ$.

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

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

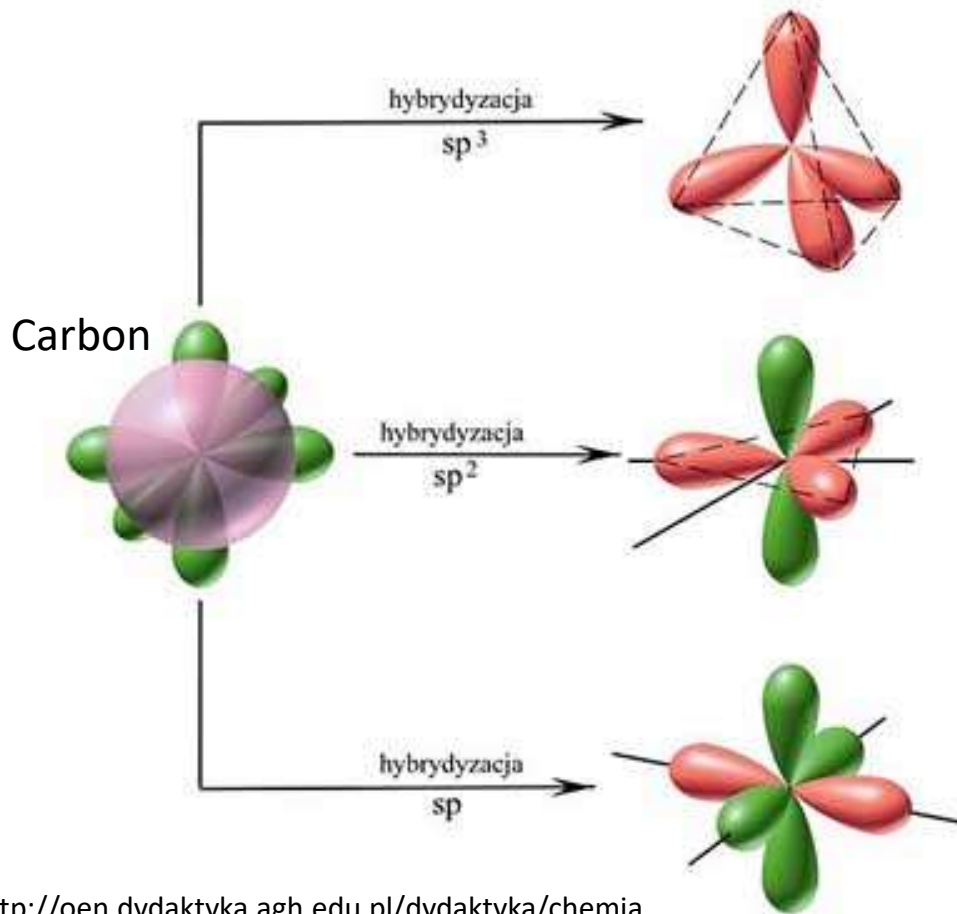
$$h_3 = \frac{1}{2}(s - p_x + p_y - p_z)$$

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



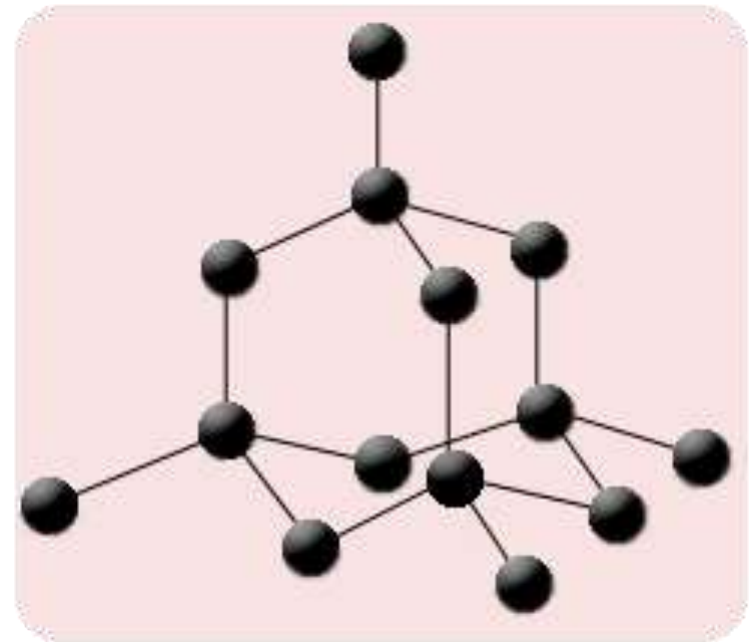
Rodzaje wiązań

Hybrydyzacja



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

Półprzewodniki



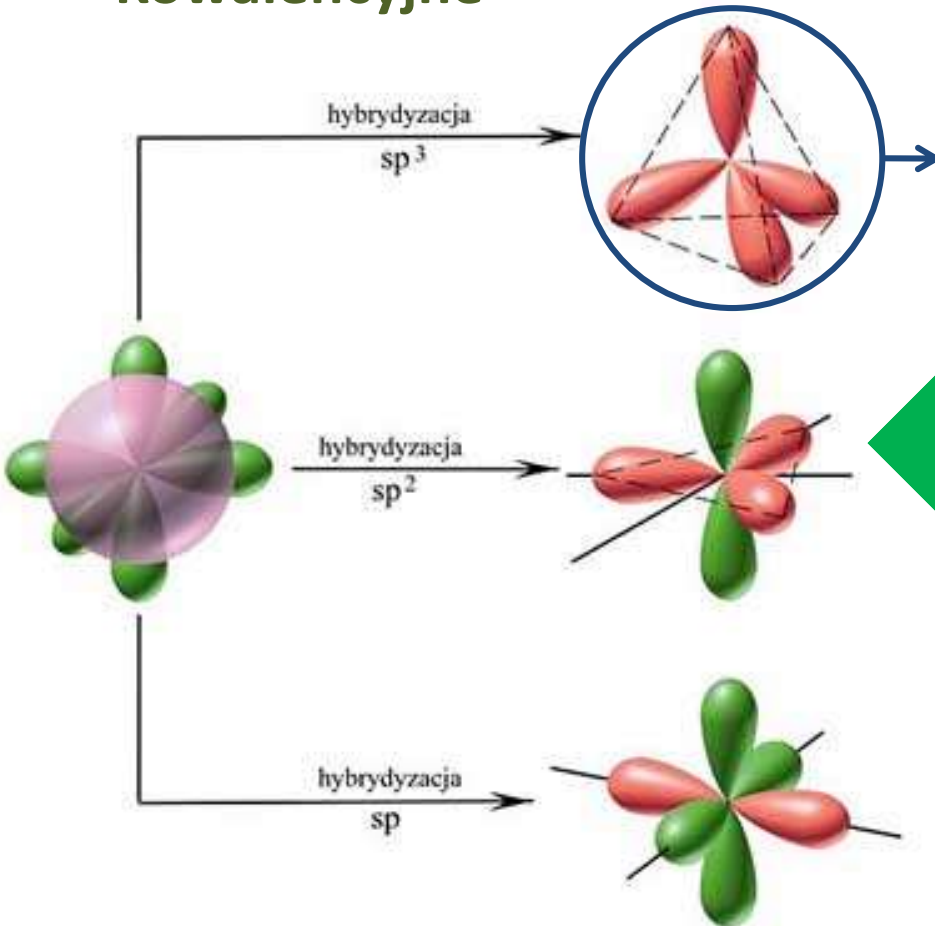
The binding energy per atom:

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...

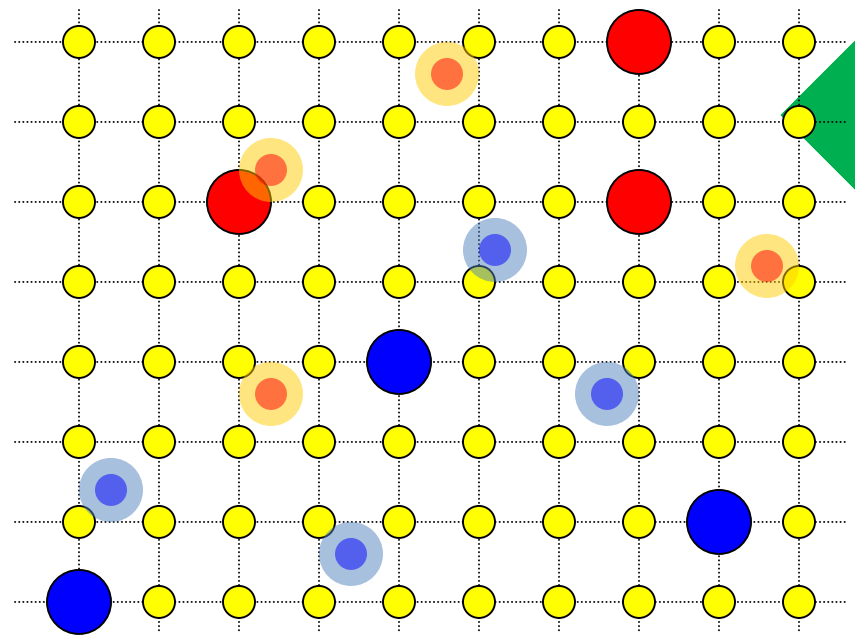
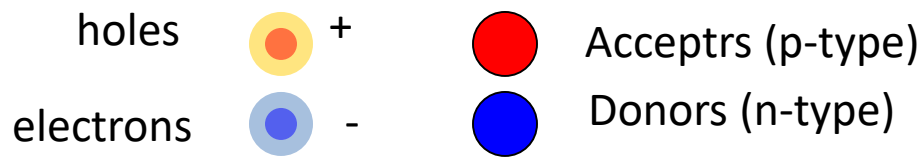
Rodzaje wiązań

Nasz cel!

Półprzewodniki

Carriers (nośniki):

Impurities (domieszki):



	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

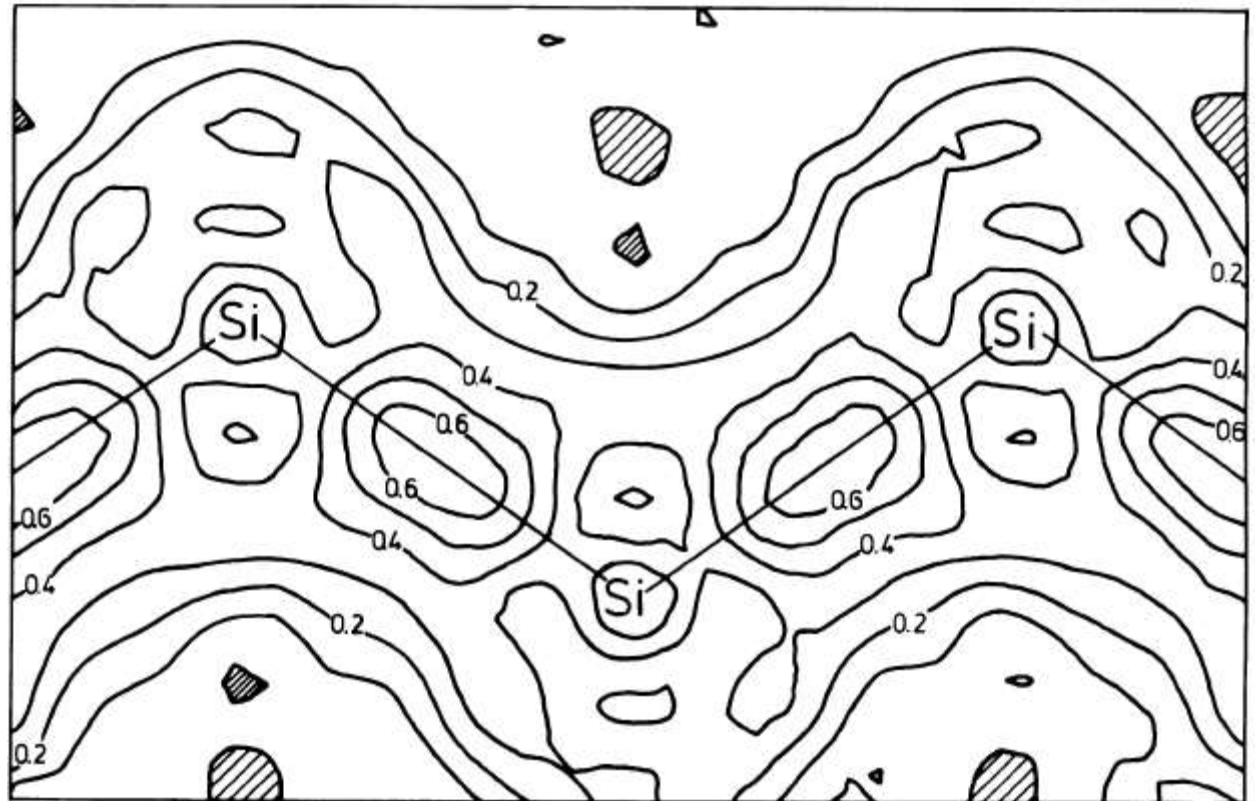
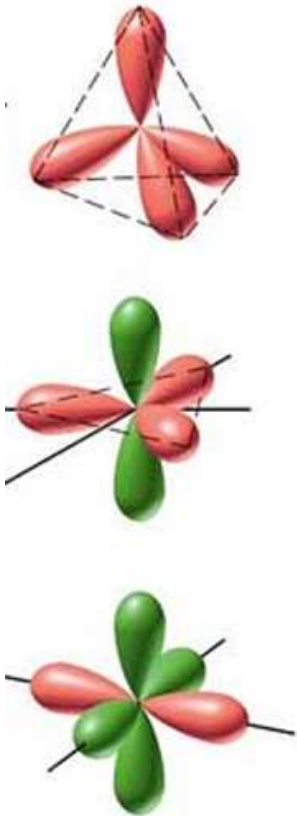


- Group IV:** diamond, Si, Ge
- Group III-V:** GaAs, AlAs, InSb, InAs...
- Group II-VI:** ZnSe, CdTe, ZnO, SdS...

Rodzaje wiązań

Kowalencyjne (+ kowalencyjne spolaryzowane)

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

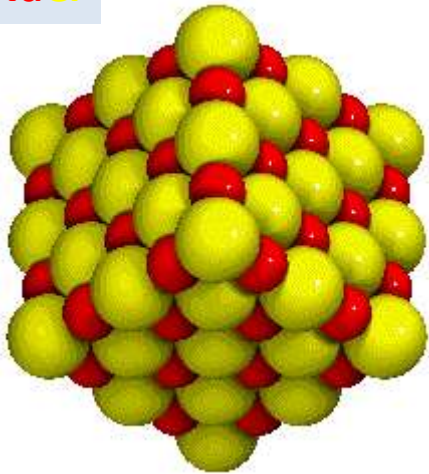


Rodzaje wiązań

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 przeskoiku 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)

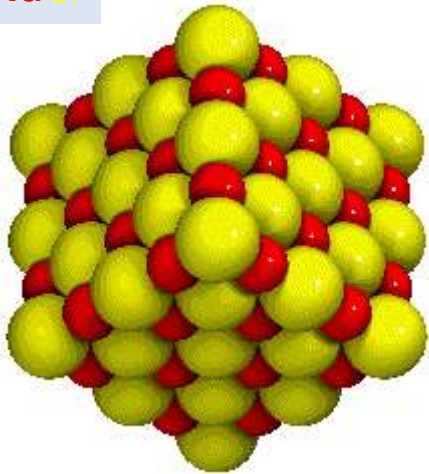
I	II	III	IV	V	VI	VII
Li 1,0	Be 1,5	B 2,0	C 2,5	N 3,0	O 3,5	F 4,0
Na 0,9	Mg 1,2	Al 1,5	Si 1,8	P 2,1	S 2,5	Cl 3,0
K 0,8	Ca 1,0	Ga 1,6	Ge 1,7	As 2,0	Se 2,4	Br 2,8
Rb 0,8	← Jonowość		Sn 1,7	Jonowość →		J 2,4

Rodzaje wiązań

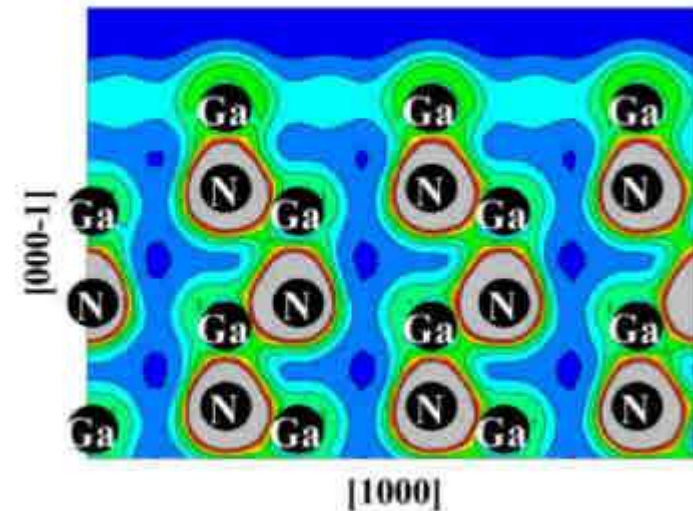
Wiązania jonowe

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

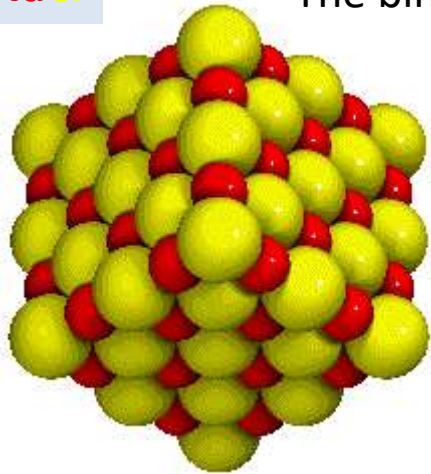
$$\Delta\chi \geq 1,7$$

Rodzaje wiązań

Wiązania jonowe

Elektroujemność (ozn. χ) - zdolność atomu w cząsteczce do przyciągania (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 ($\Delta\chi \geq 1,7$).

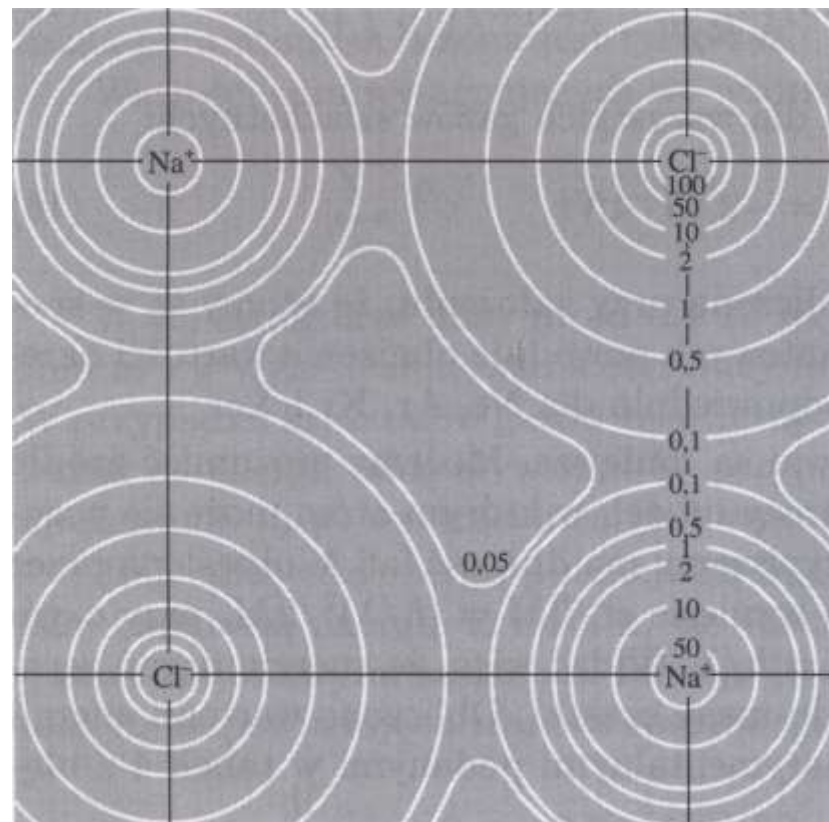
NaCl



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.



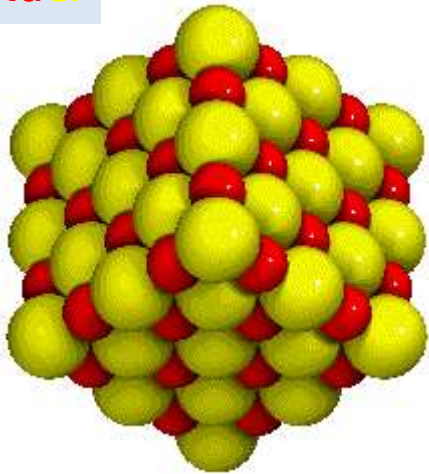
C. Kittel

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 przeskoiku 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 (przyłączania) elektronu.

Wiązanie kowalencyjne (niespolaryzowane i spolaryzowane)

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

Wiązanie jonowe

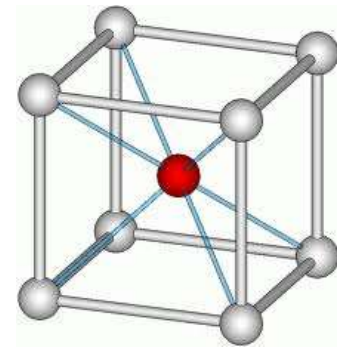
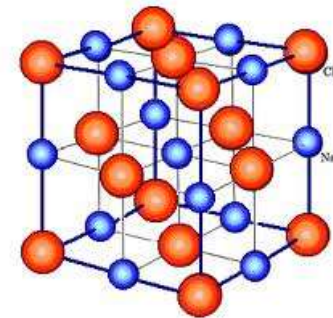
Przeskok elektronu na jedno z centrów wiązania ($\Delta\chi \geq 1,7$). Zasadniczy wkład do energii wiązania kryształów jonowych daje oddziaływanie elektrostatyczne (energia Madelunga):

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

r – odległość między najbliższymi sąsiadami

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

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

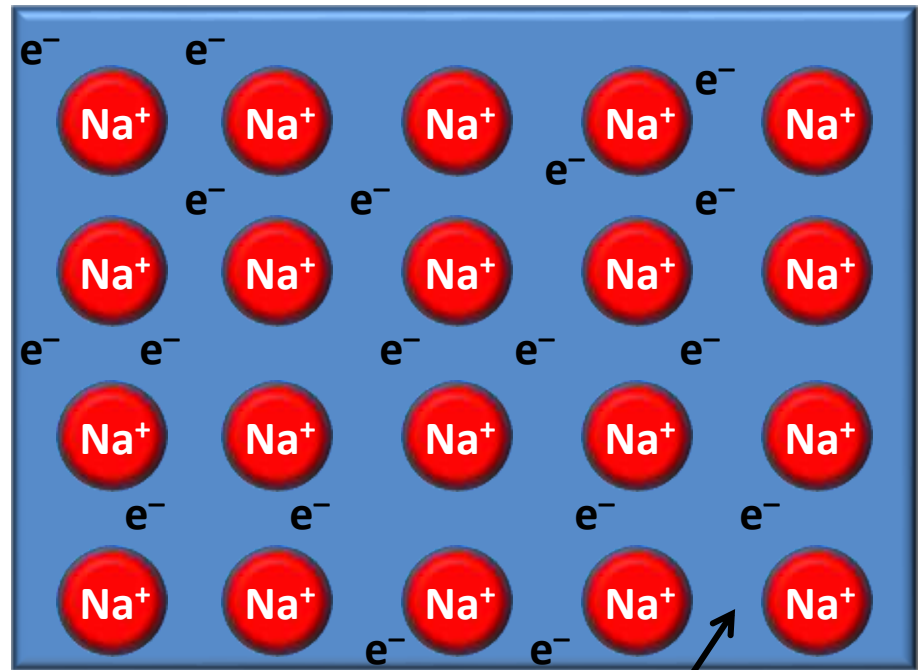
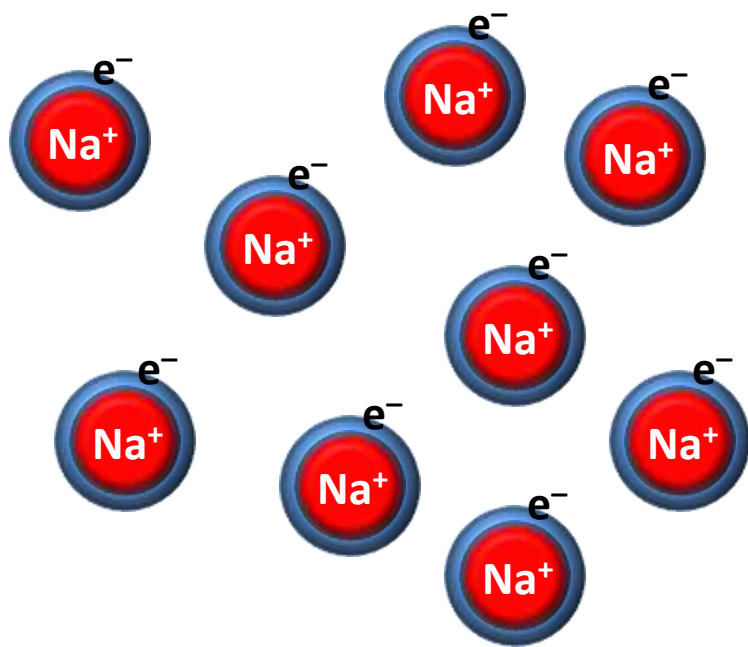


$A = \sum_{i \neq j} \frac{\pm 1}{p_{ij}}$ - stała Madelunga (dla struktury NaCl $A = 1,748$ dla CsCl $A = 1,763$)

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

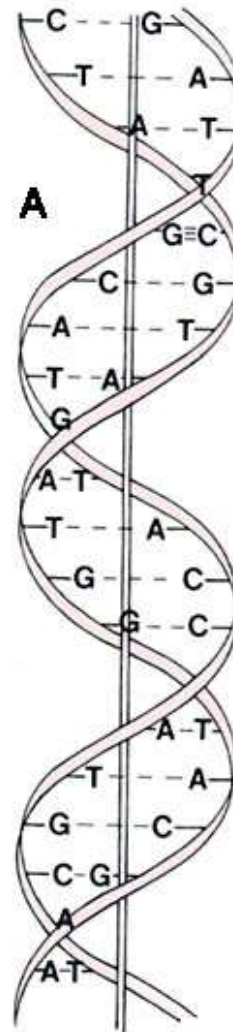
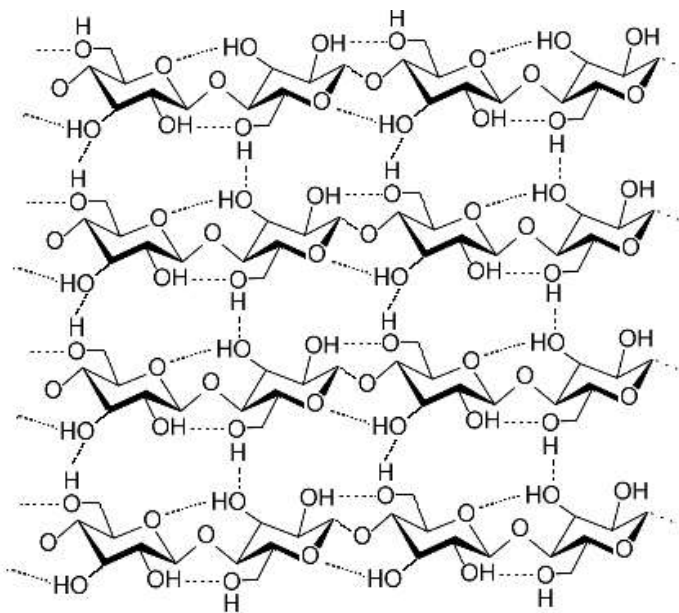
1A (1)	2A (2)											3A (13)	4A (14)	5A (15)	6A (16)	7A (17)	8A (18)	
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg	3B (3)	4B (4)	5B (5)	6B (6)	7B (7)	8B (8) (9) (10)			1B (11)	2B (12)	Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
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

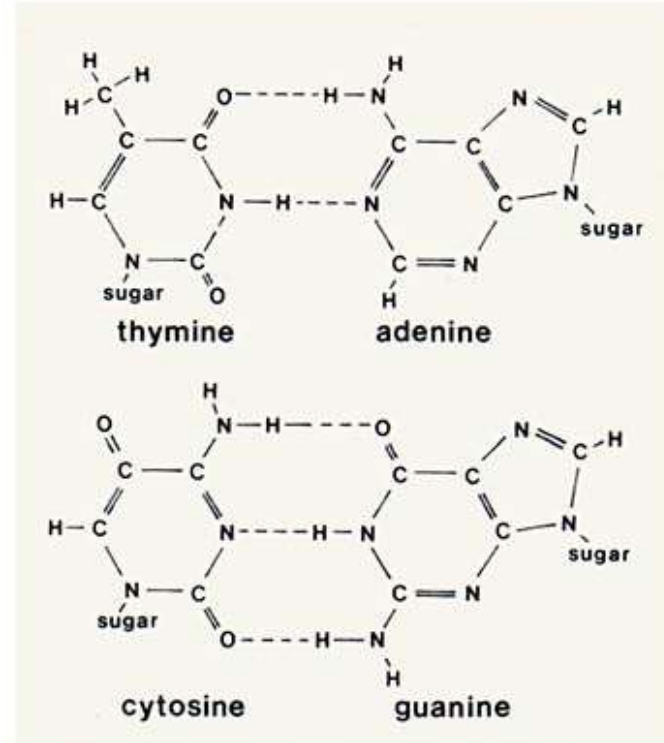
Wiązanie wodorowe

Hydrogen is shared between atoms

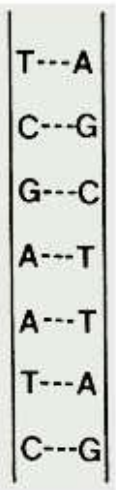
Celulose



B



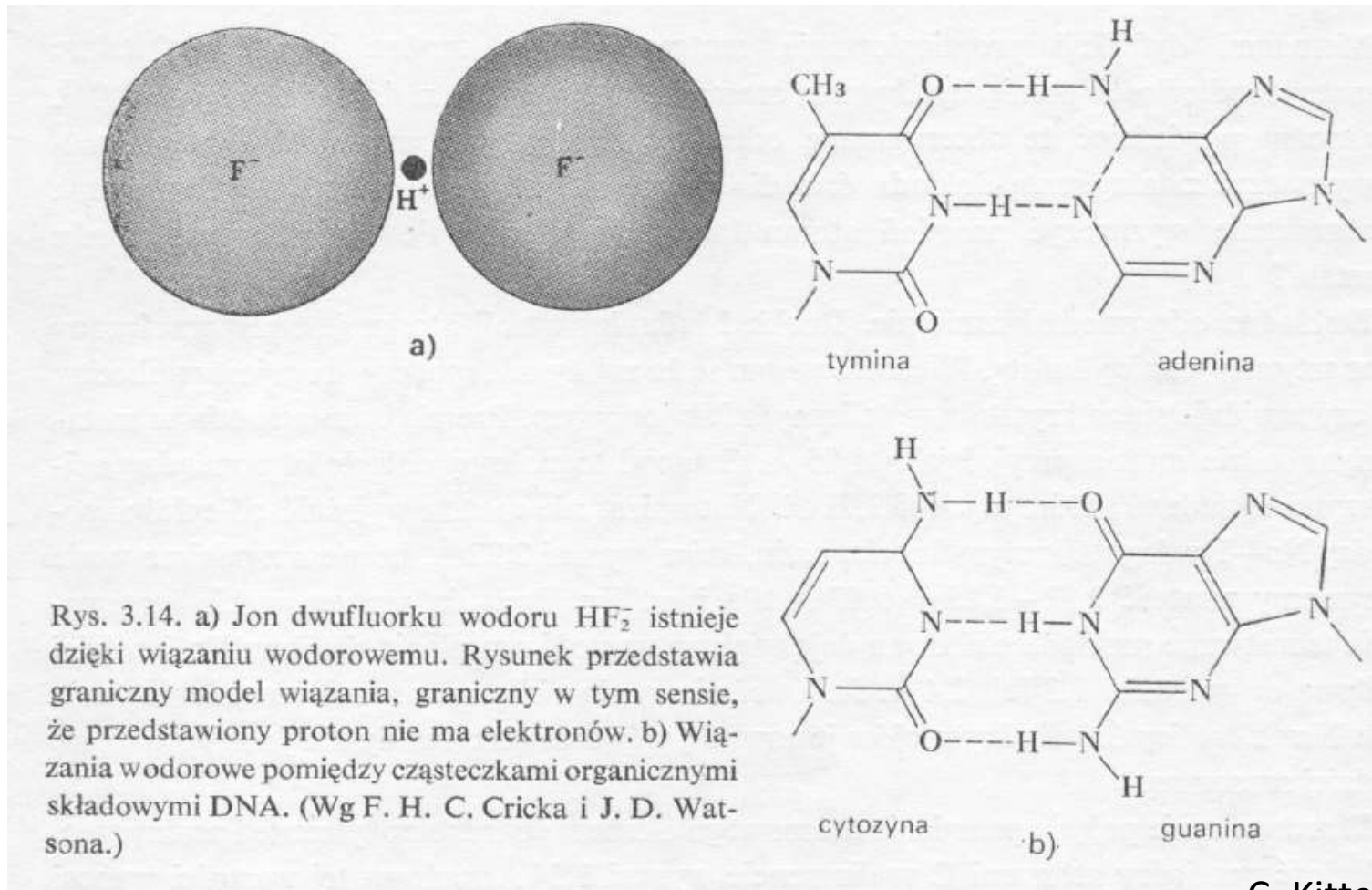
C



Rodzaje wiązań

Wiązanie wodorowe

Hydrogen is shared between atoms

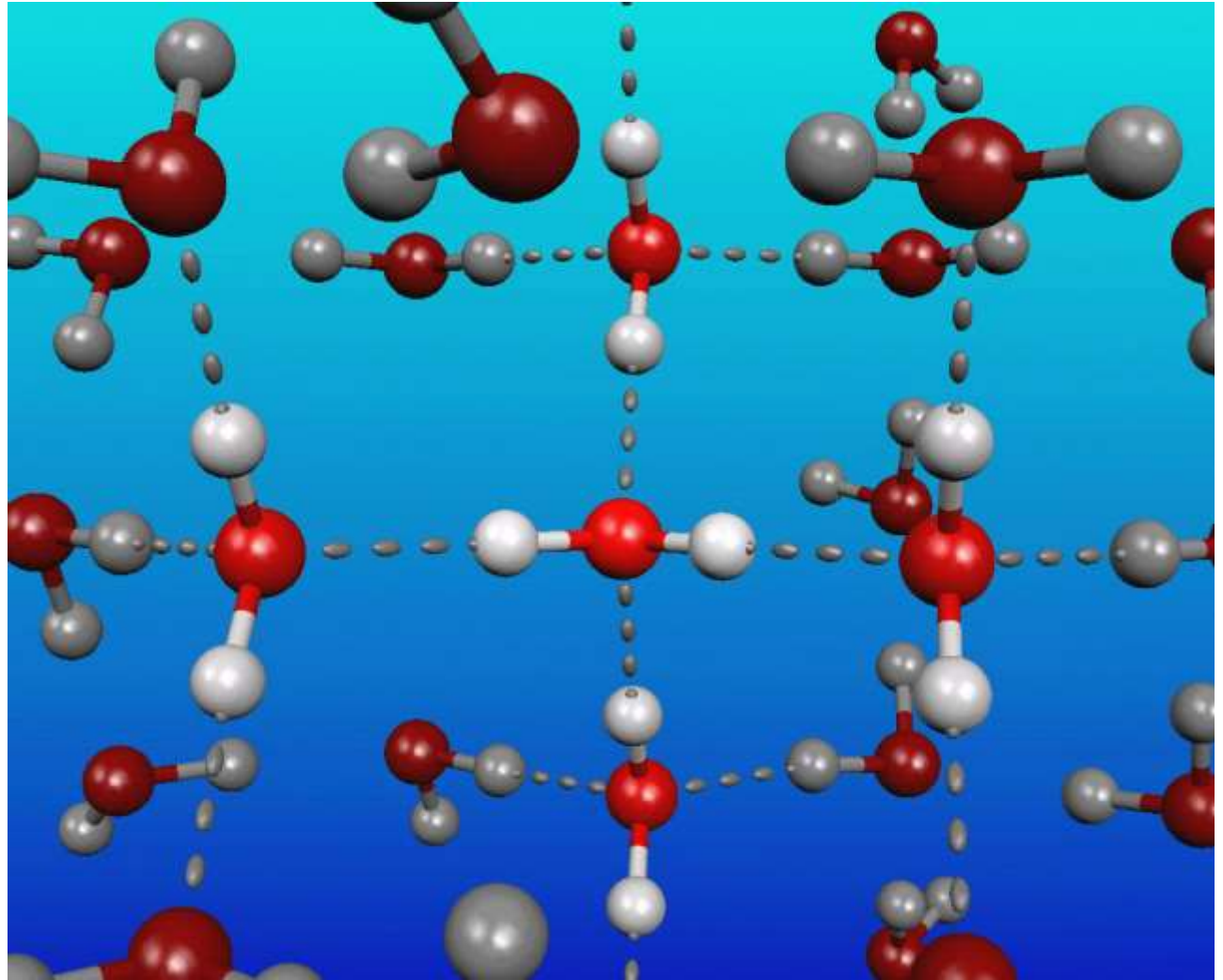
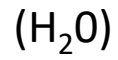


C. Kittel

Rodzaje wiązań

Wiązanie wodorowe

Hydrogen is shared between atoms



Rodzaje wiązań

Wiązania Van der Waalsa

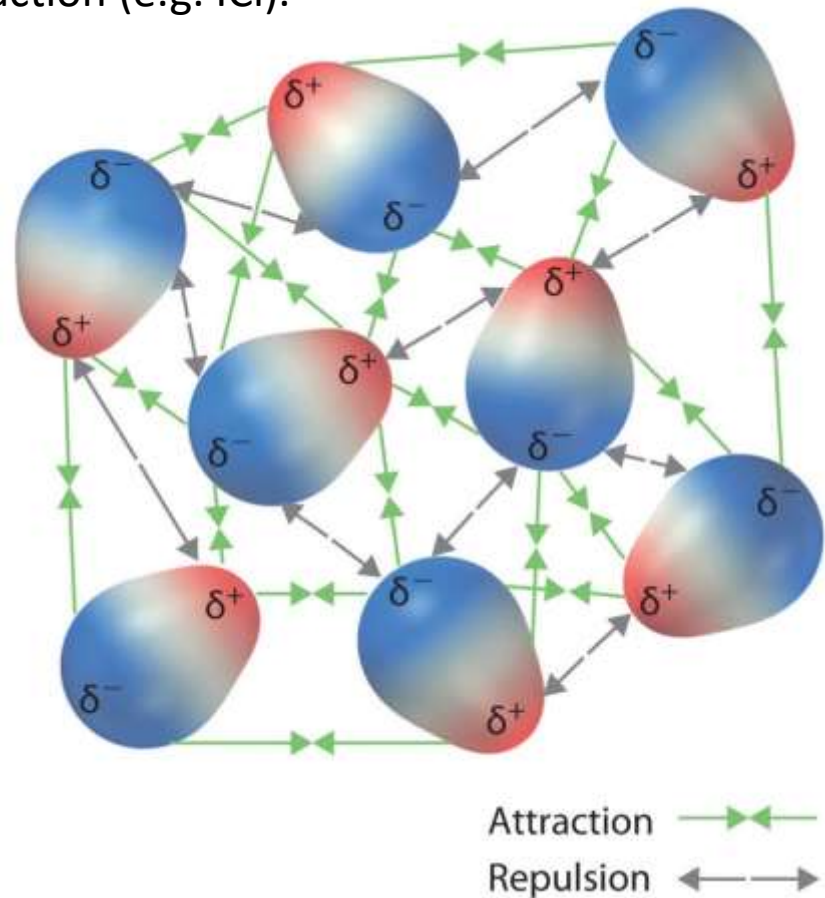
Ne, Ar, Kr, Xe – interaction of induced dipole moments.



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 (przyłączania) 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)

Struktura krystaliczna

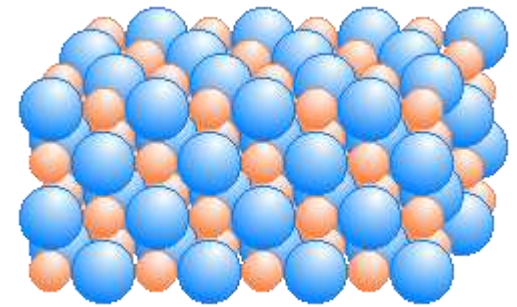
Kryształy

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

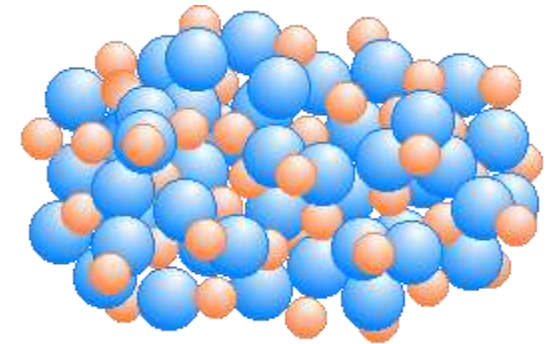
wektory translacji prymitywnych

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

- 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.

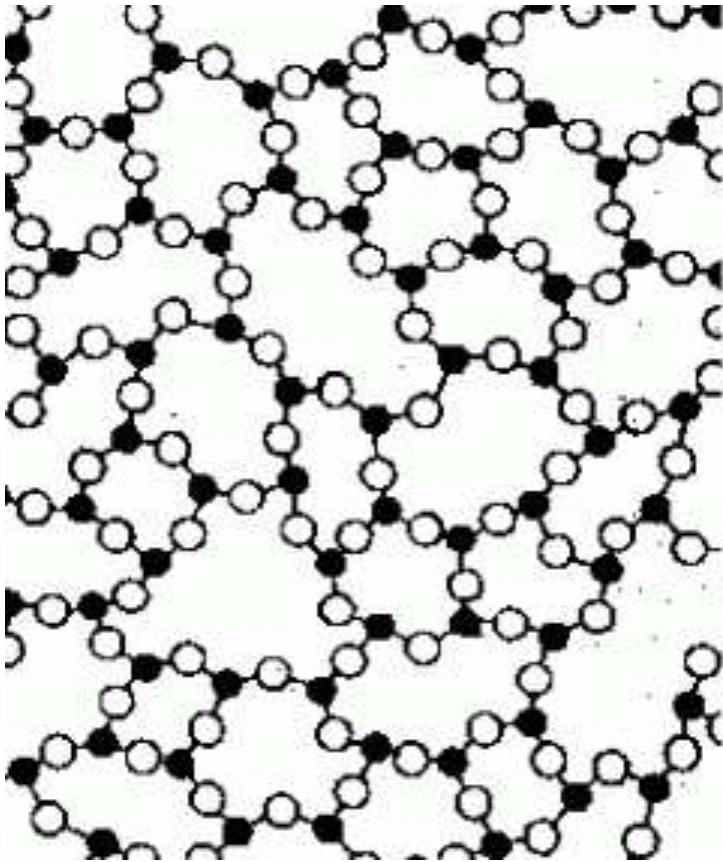
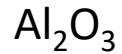


Kryształ



Ciało amorficzne

Porządek bliskiego zasięgu

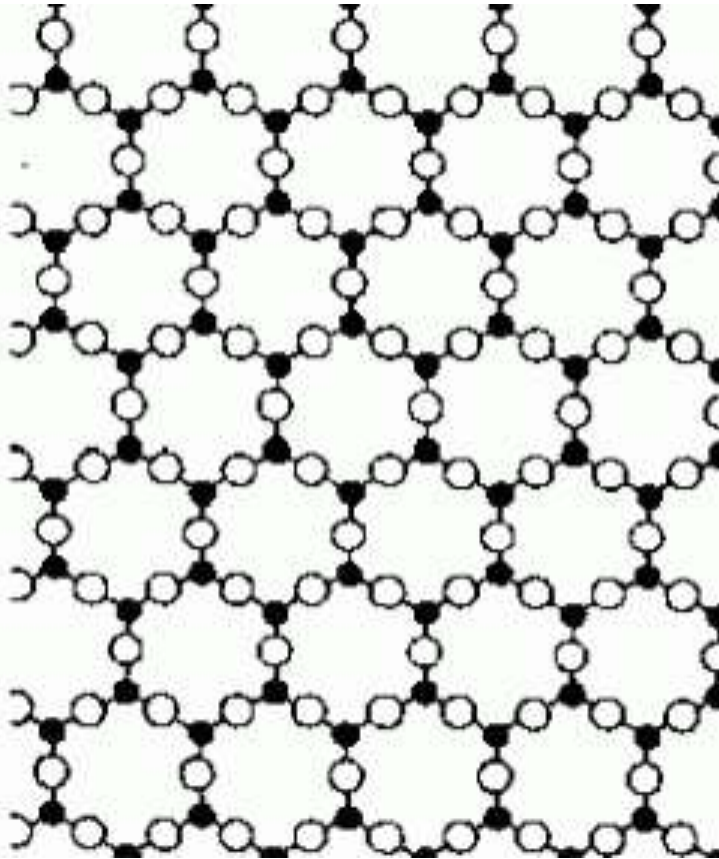
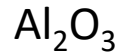


Bliski porządek: ciała bezpostaciowe (amorficzne),
przechłodzone ciecze

- 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!)

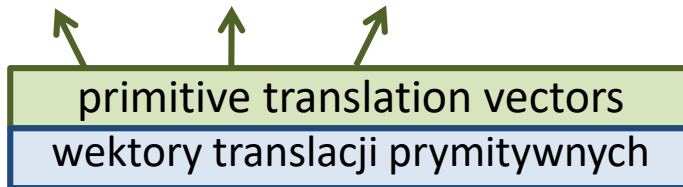
- każdy „biały” atom ma 2 czarnych sąsiadów
- każdy „czarny” atom ma 3 białych sąsiadów
- symetria translacyjna

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

Struktura krystaliczna

Wskaźniki węzłów

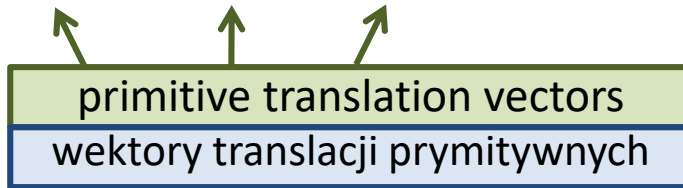
$$\vec{T} = n_1 \vec{t}_1 + n_2 \vec{t}_2 + n_3 \vec{t}_3$$



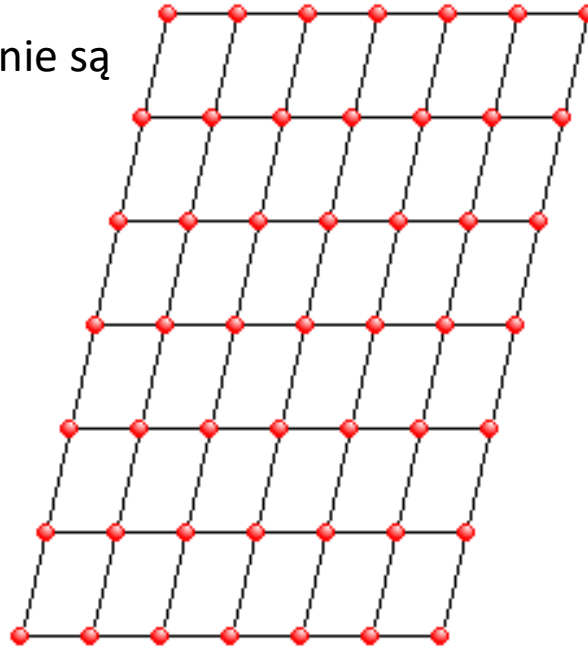
Struktura krystaliczna

Wskaźniki węzłów

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



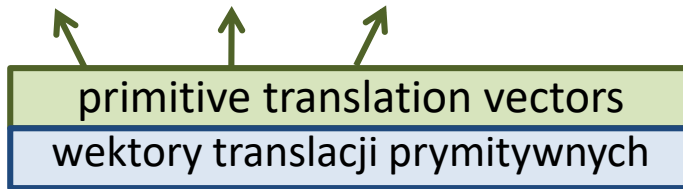
Wektory translacji prymitywnych nie są wybrane jednoznacznie!



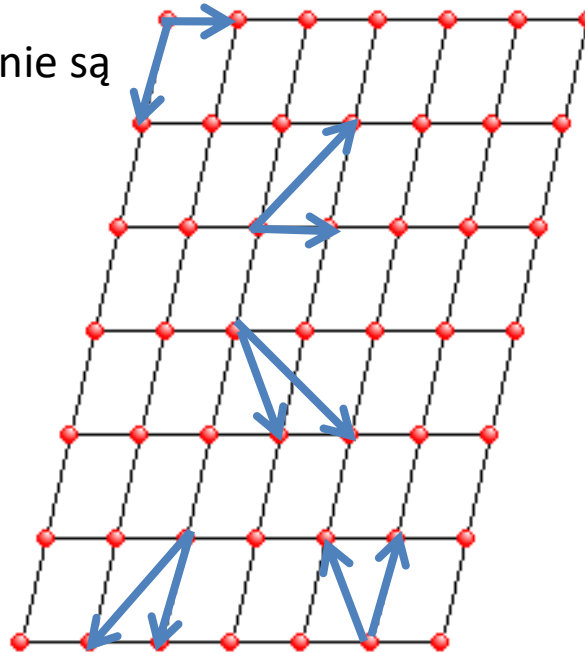
Struktura krystaliczna

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

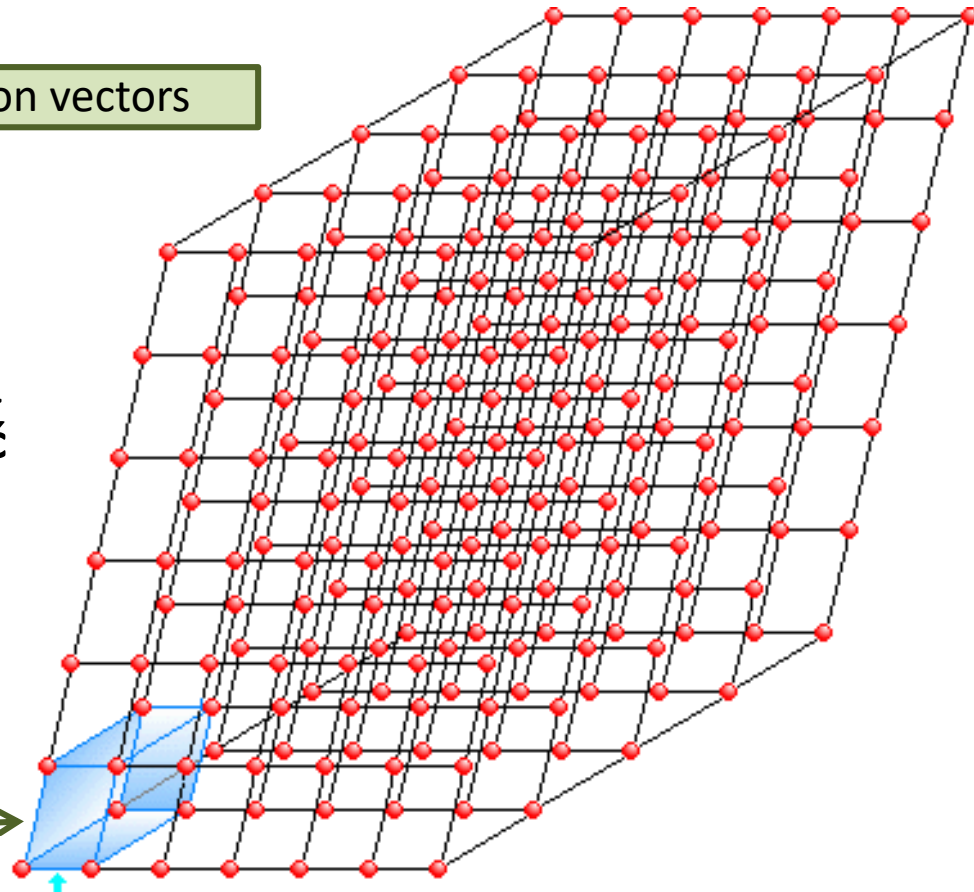
$$\vec{T} = n_1 \vec{t}_1 + n_2 \vec{t}_2 + n_3 \vec{t}_3$$

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



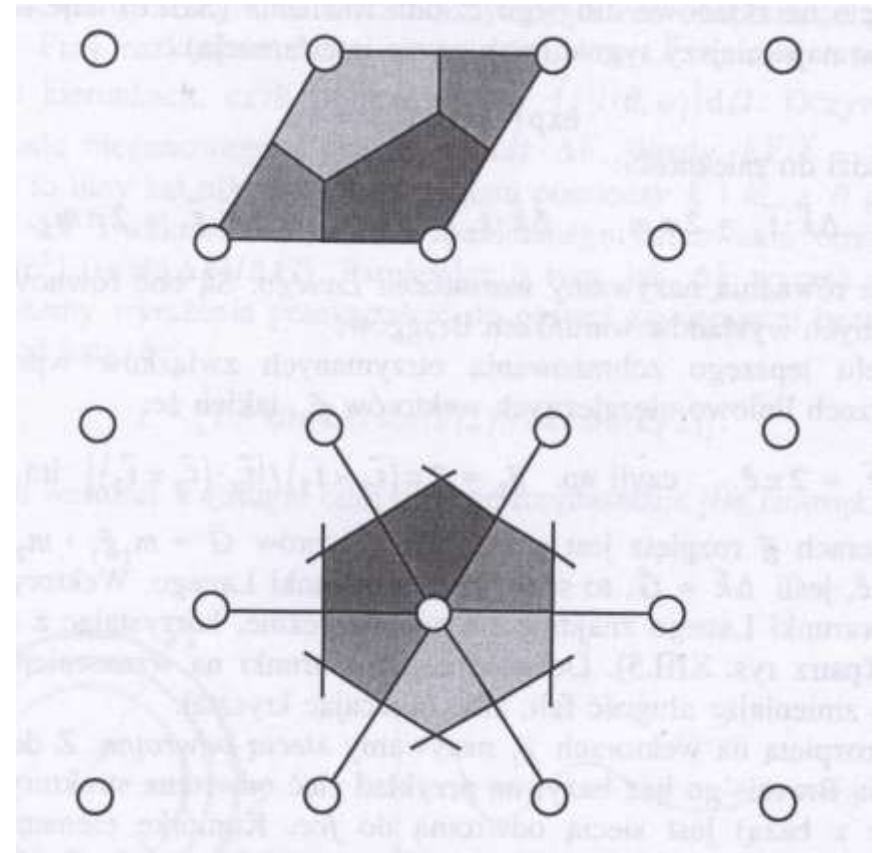
Struktura krystaliczna

Wskaźniki węzłów

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



Wigner-Seitz
primitive cell

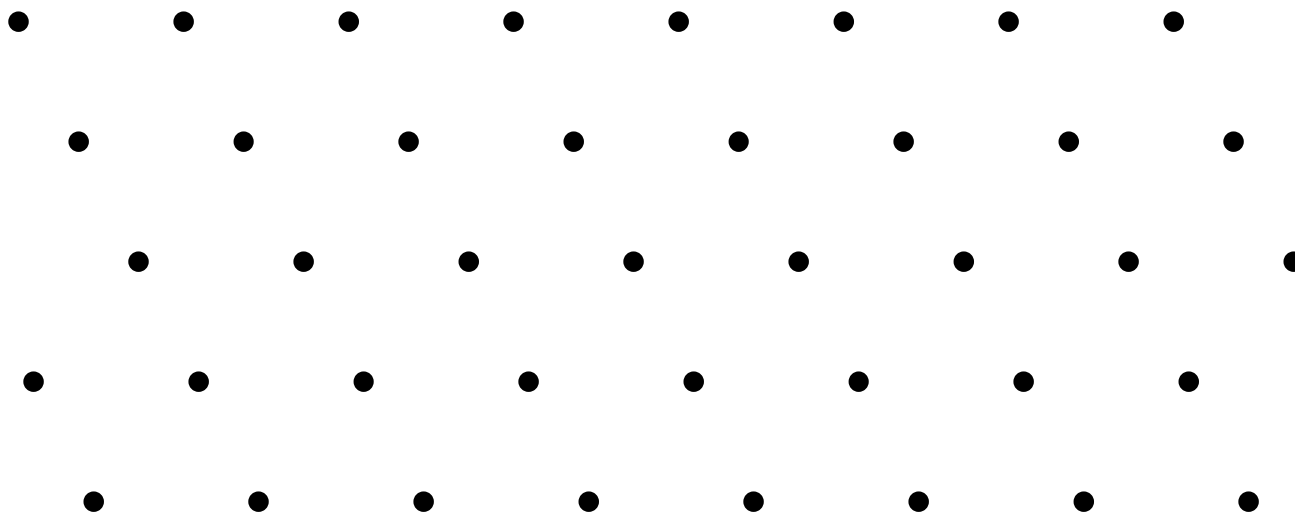


C. Kittel

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

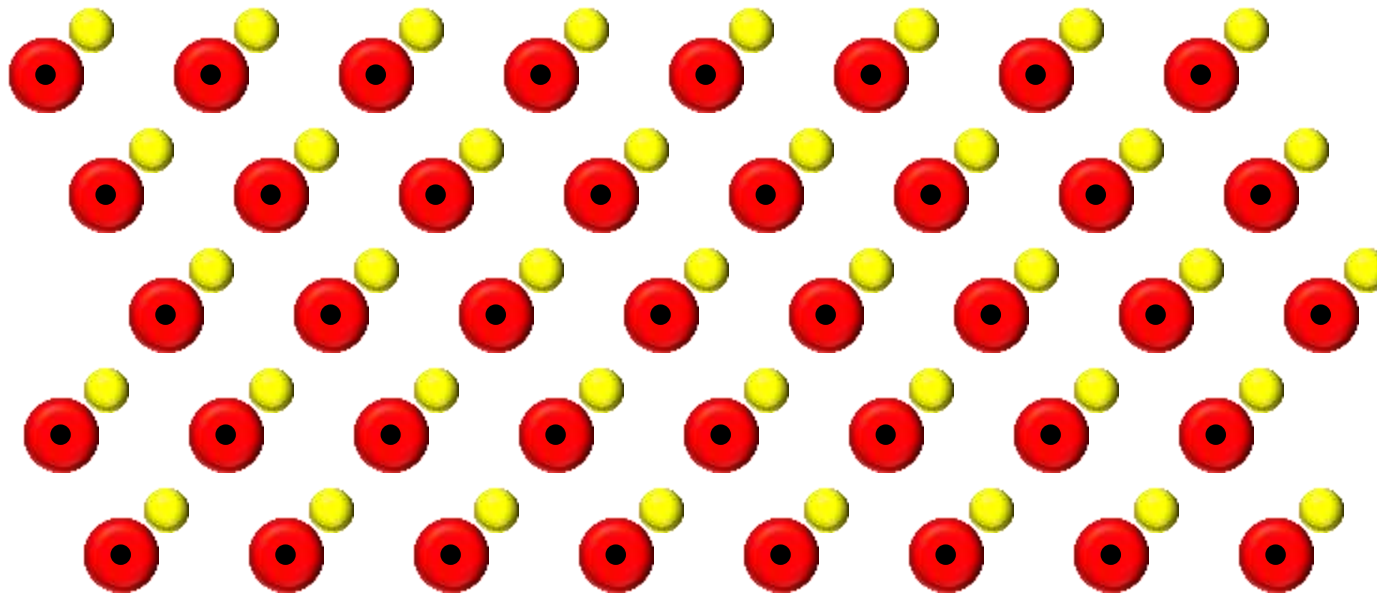
Crystals

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

primitive translation vectors

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

Basis



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



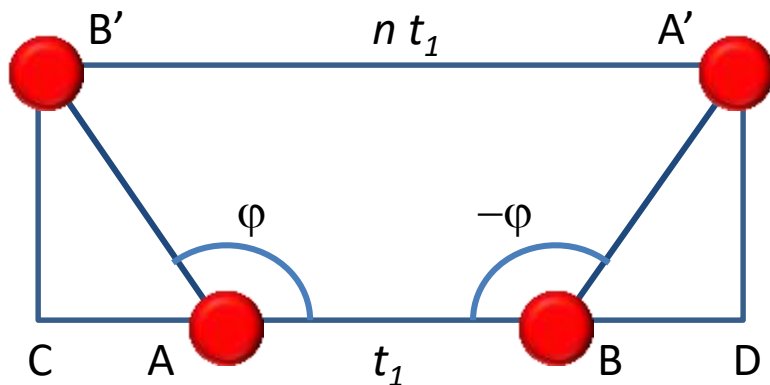
Photos by Michael Wolf





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

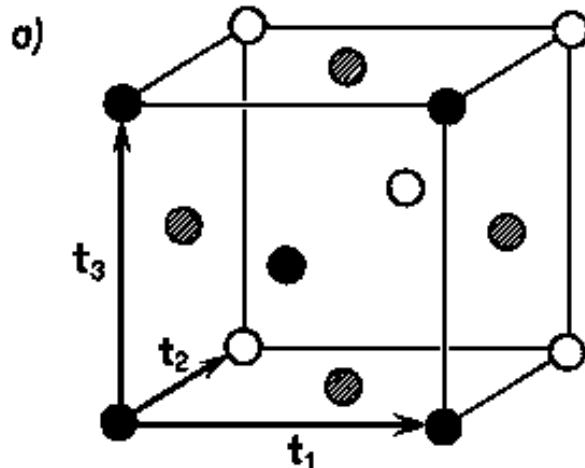
Struktura krystaliczna

Sieci Bravais

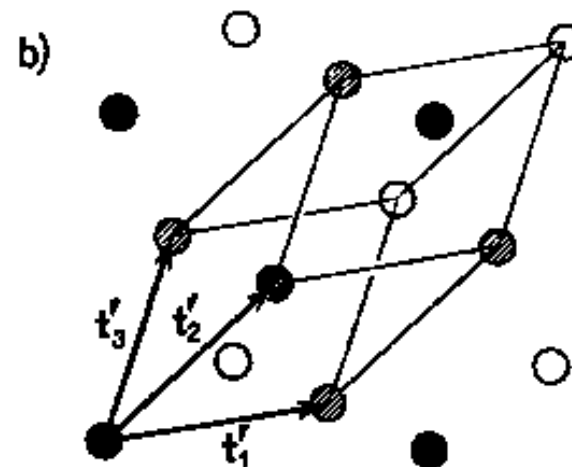
$$\vec{T} = n_1 \vec{t}_1 + n_2 \vec{t}_2 + n_3 \vec{t}_3$$



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

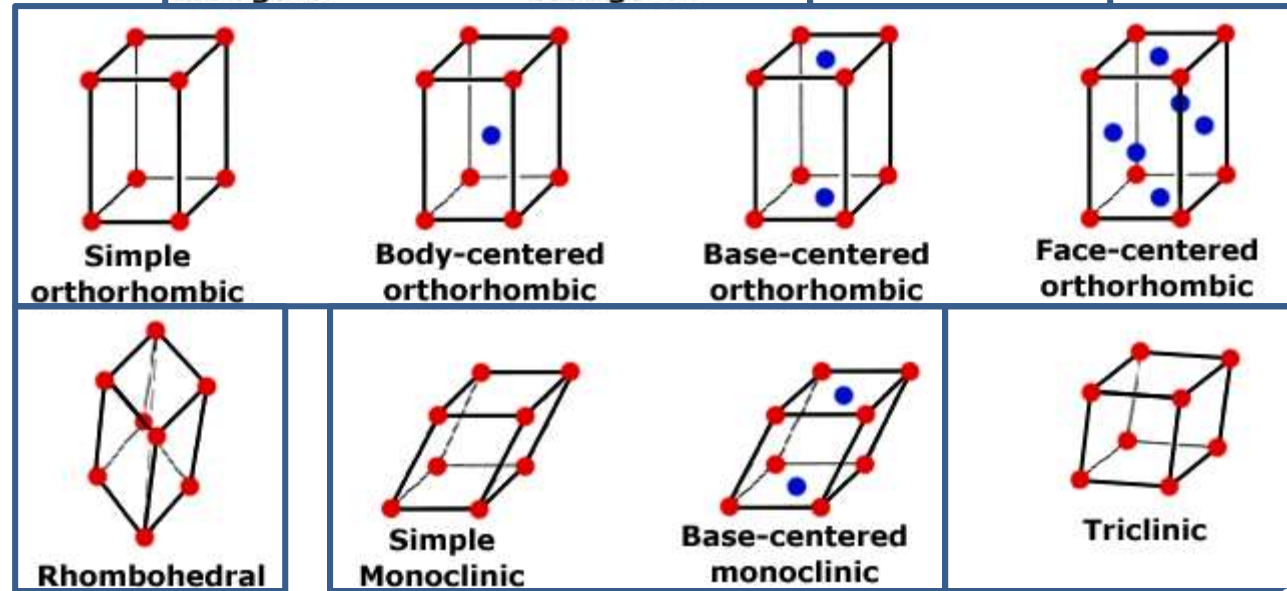
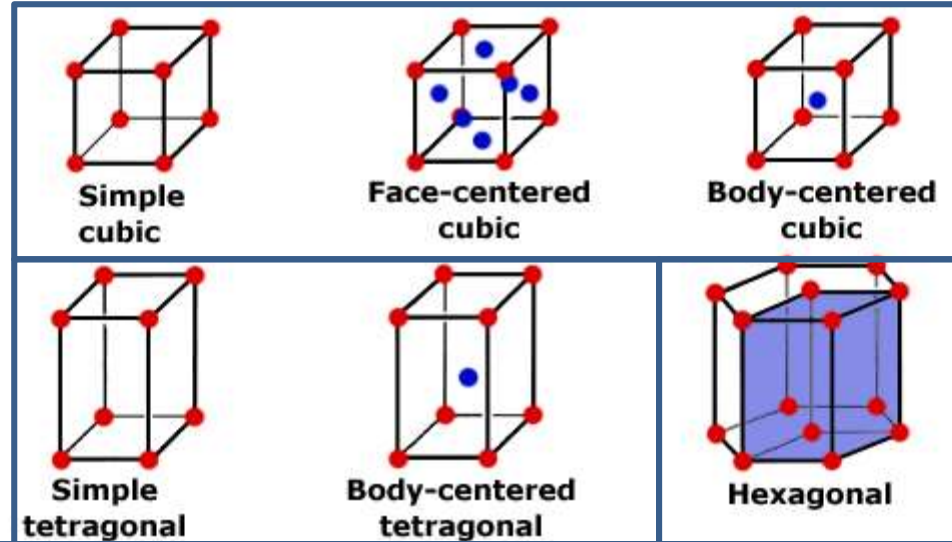
Sieci Bravais

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

Tworzą one 7 układów krystalograficznych



Auguste Bravais
1811-1863

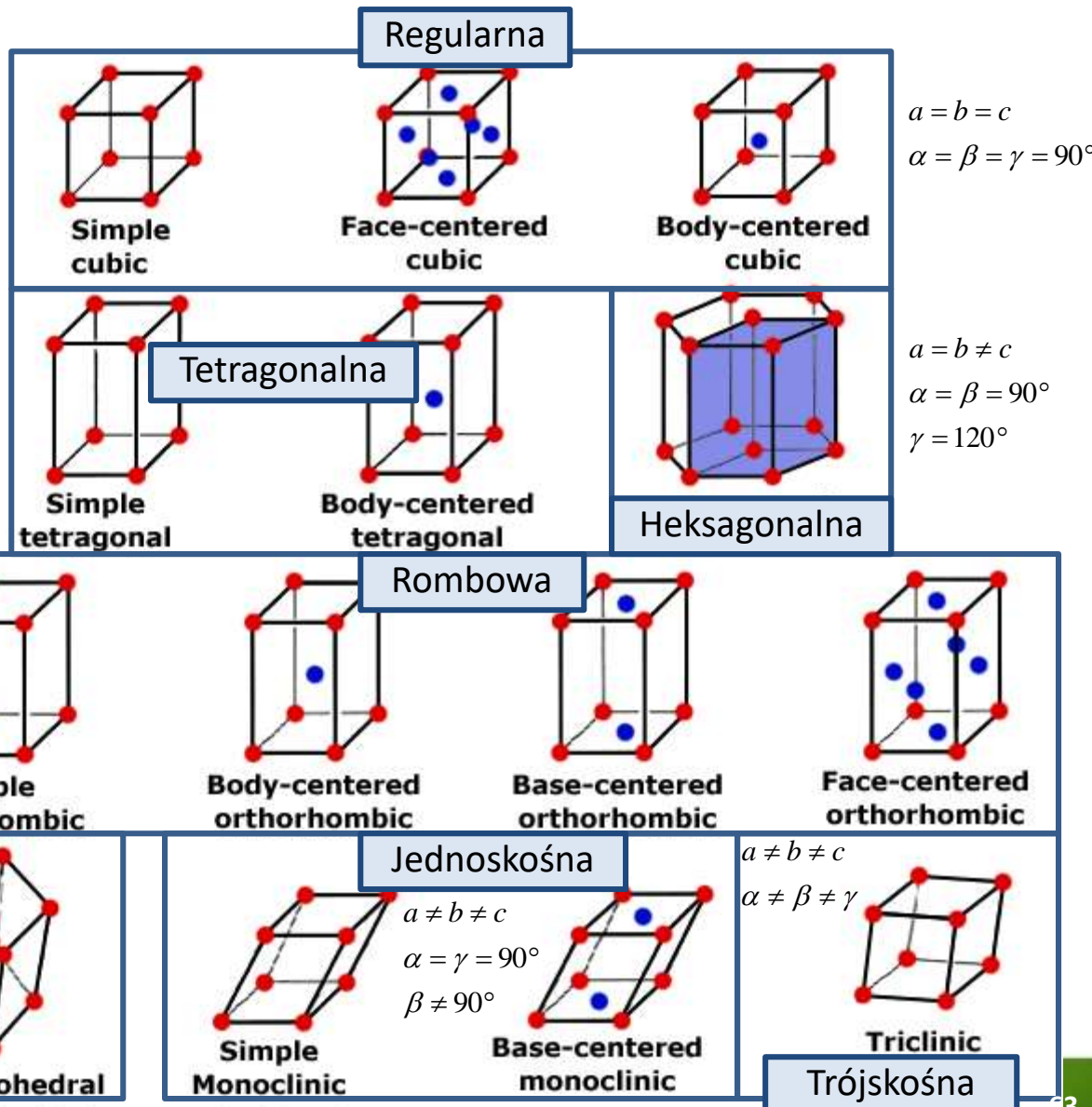


Struktura krystaliczna

Sieci Bravais

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

Tworzą one 7 układów krystalograficznych



Struktura krystaliczna

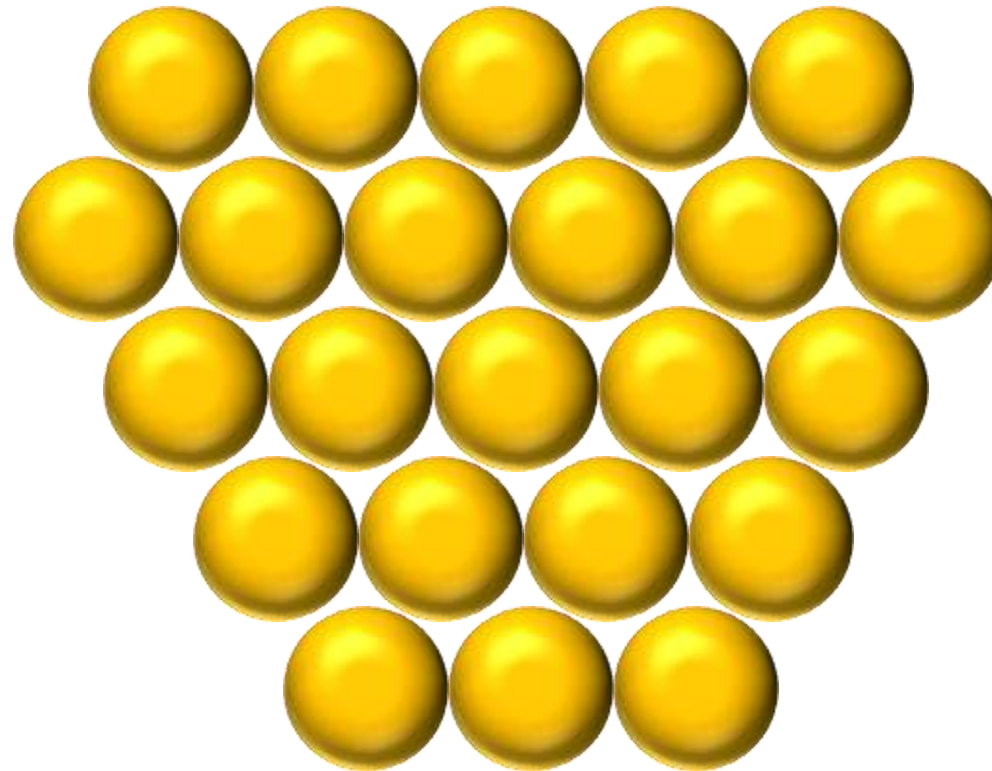
Sieć Bravais (Bravais lattice)



Struktura krystaliczna

Bravais lattice

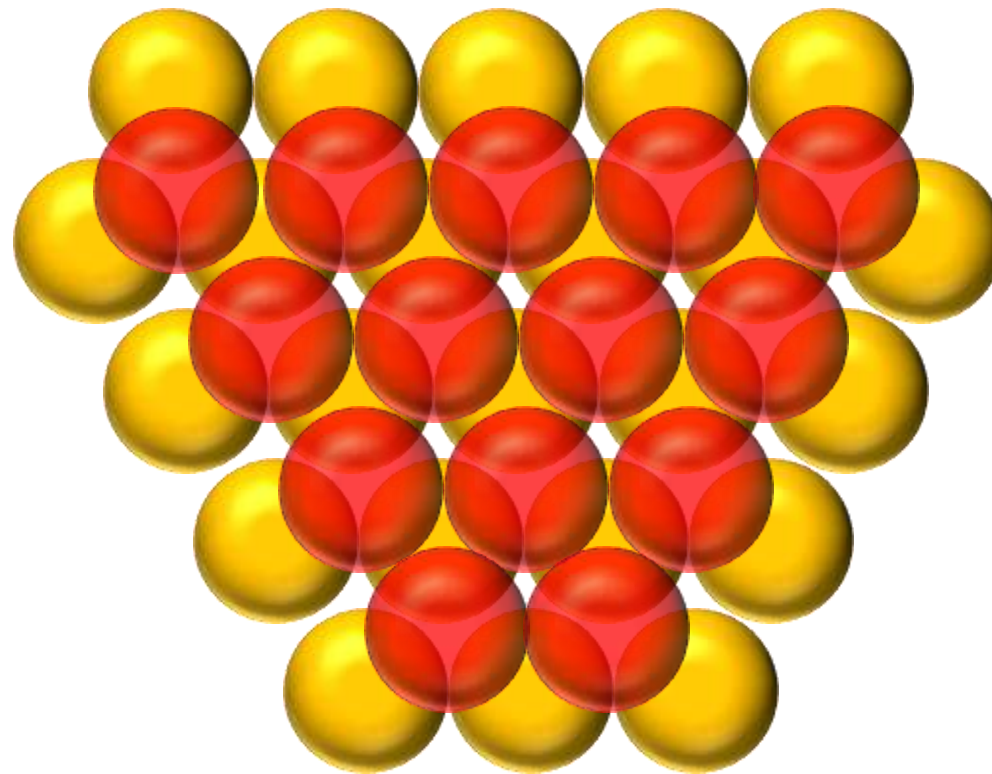
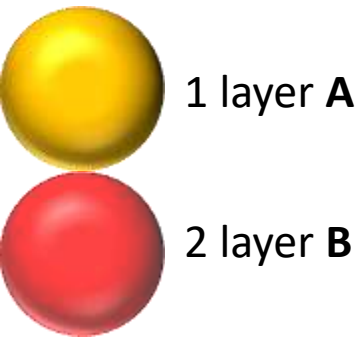
Example: close packed structure



Struktura krystaliczna

Bravais lattice

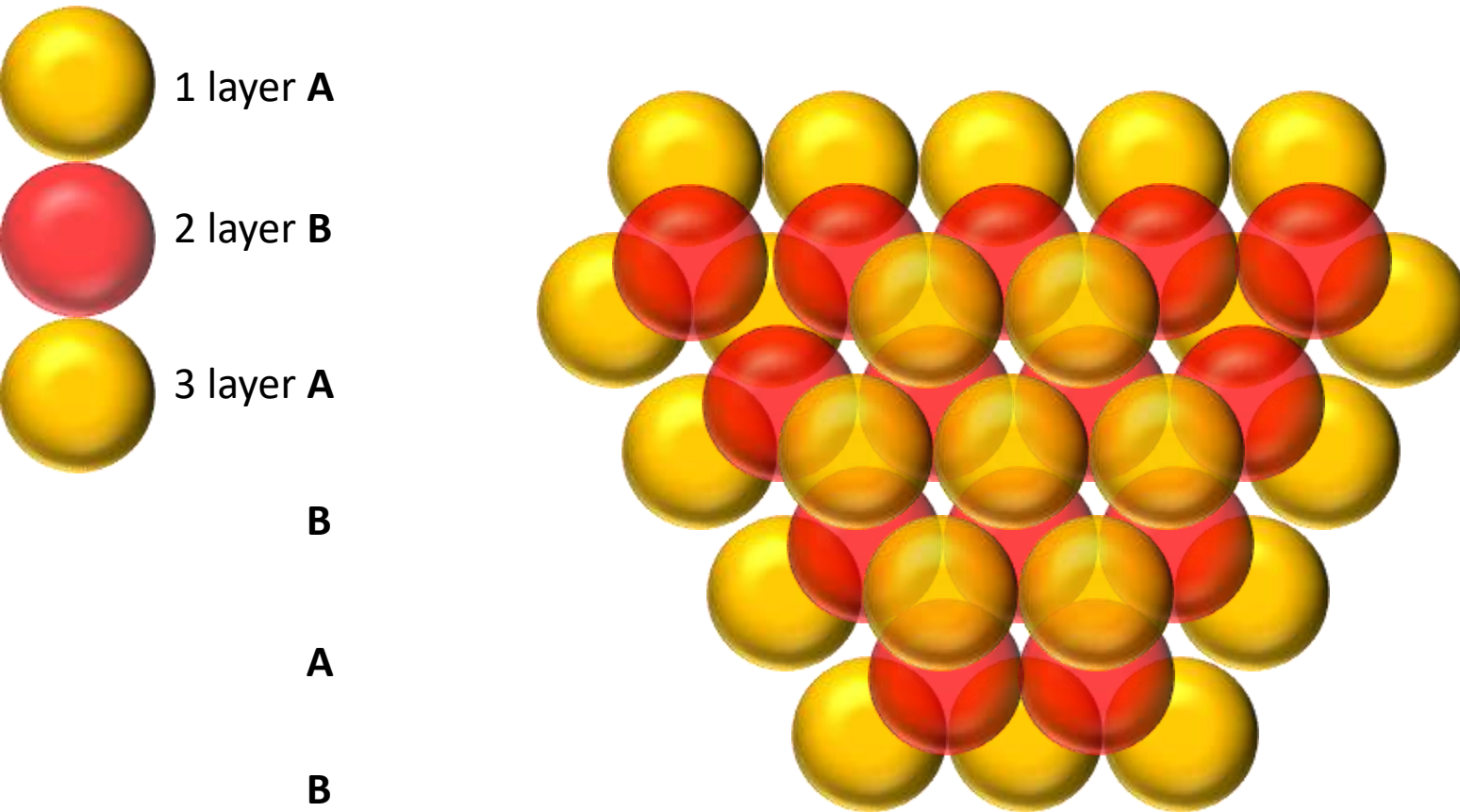
Example: close packed structure



Struktura krystaliczna

Bravais lattice

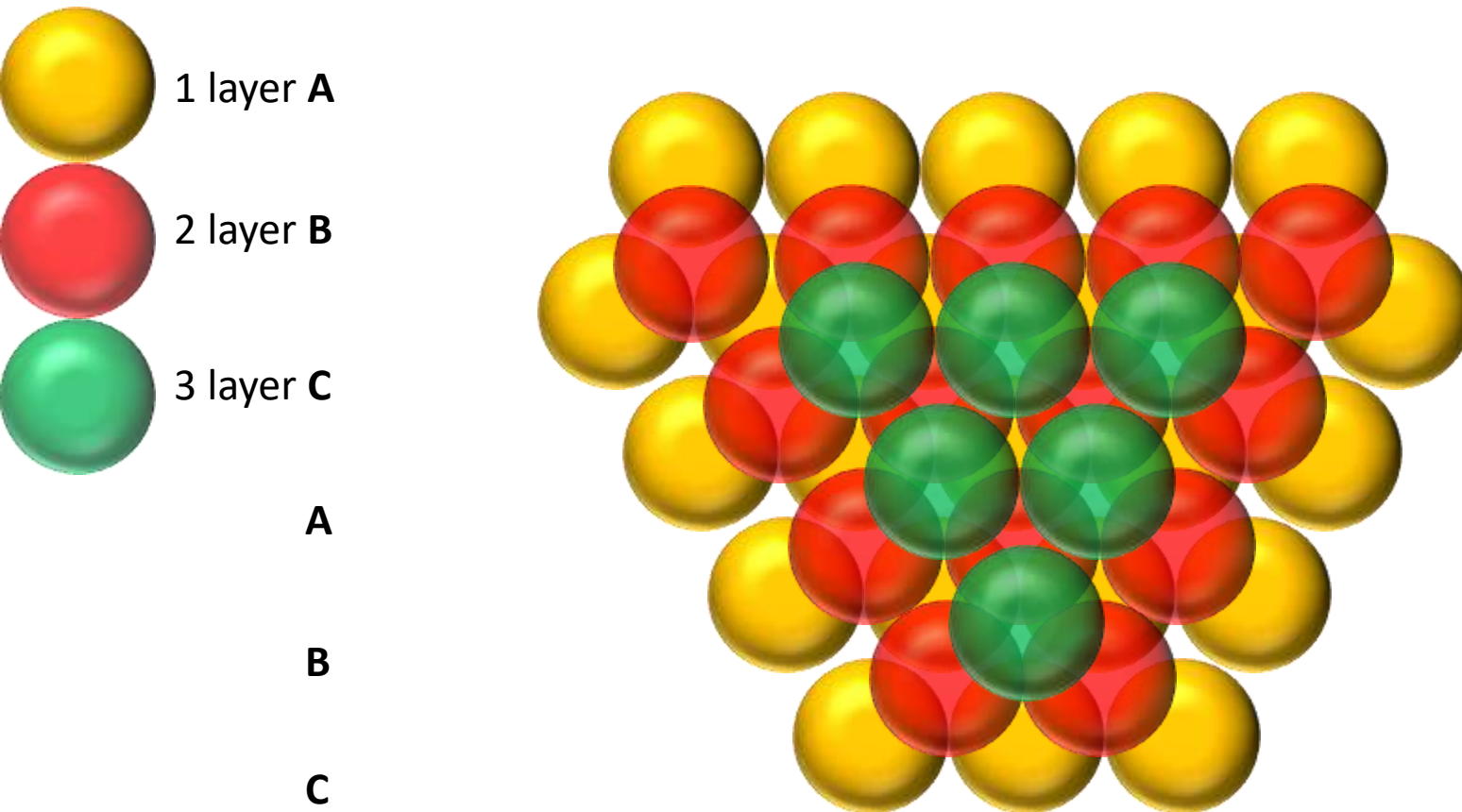
Example: close packed structure



Struktura krystaliczna

Bravais lattice

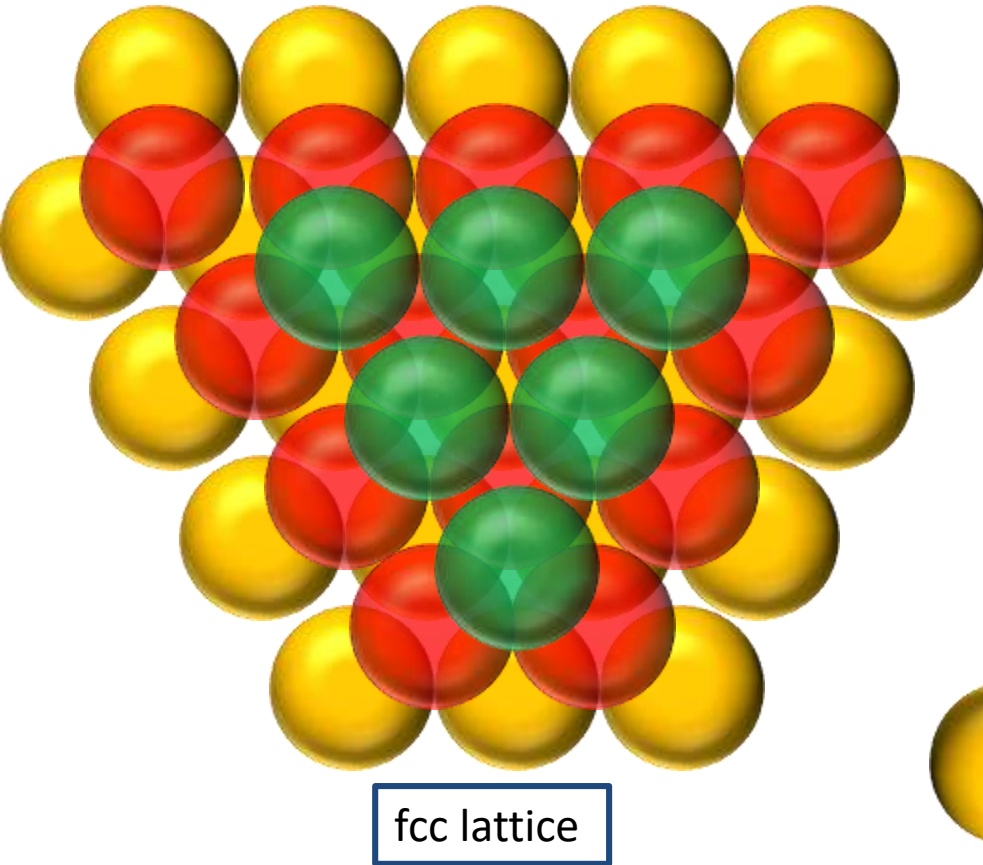
Example: close packed structure



Struktura krystaliczna

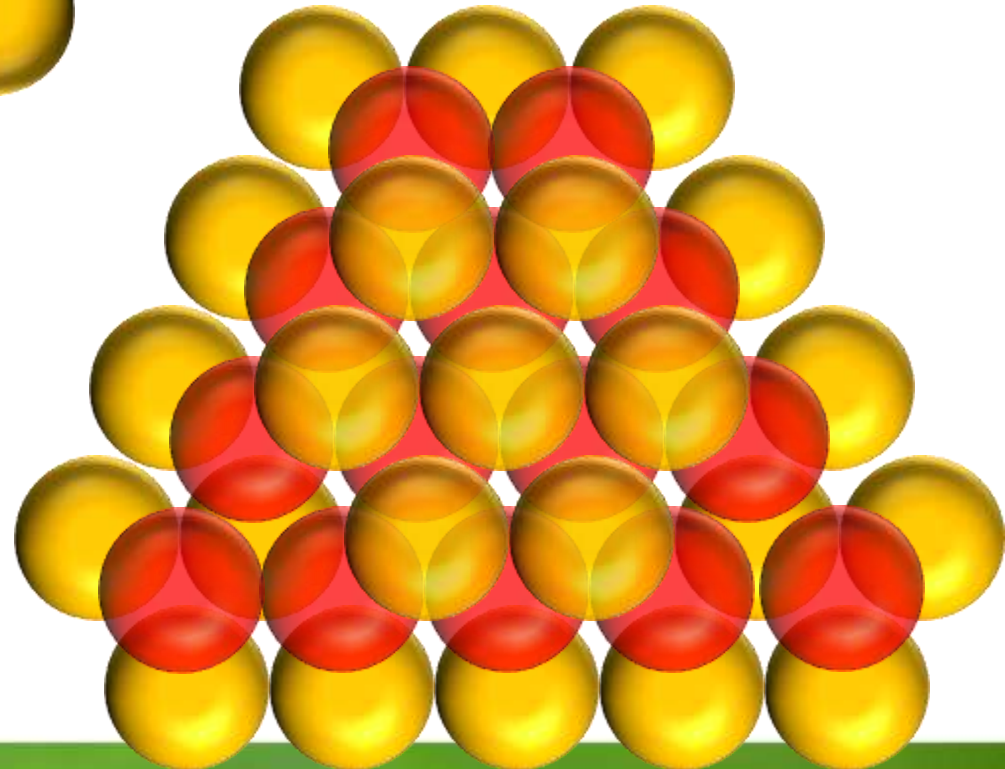
Bravais lattice

Example: close packed structure



hexagonal close-packed (HCP)

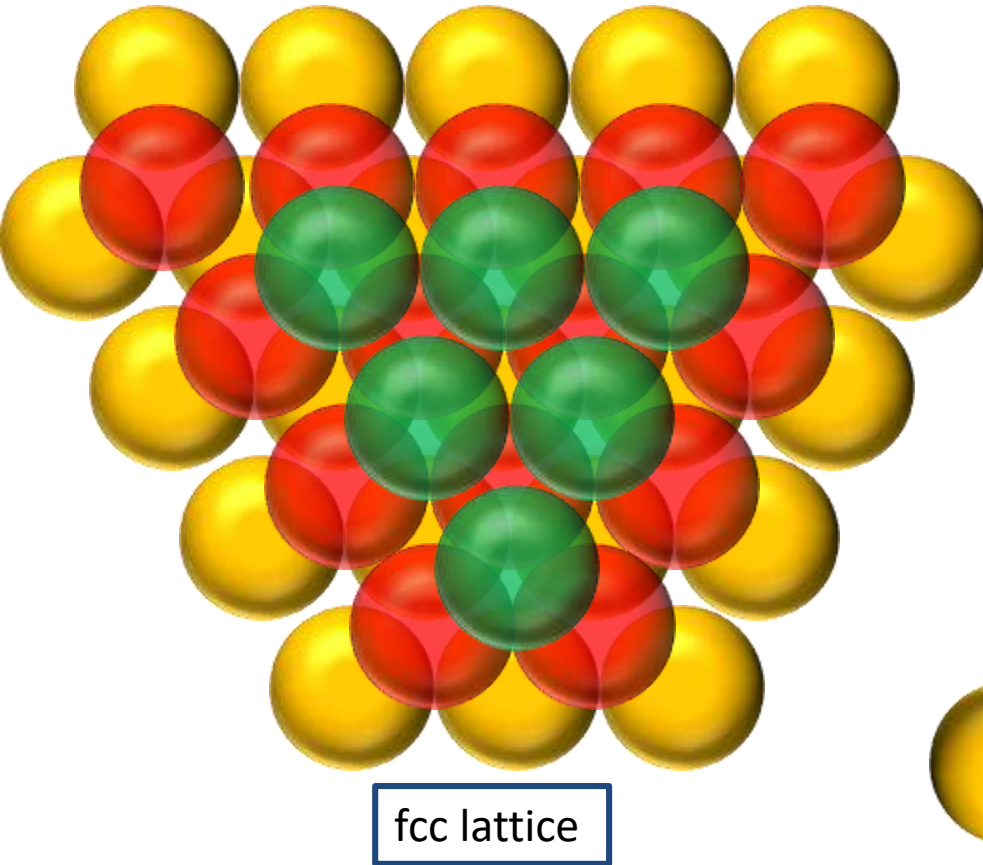
Hexagonal lattice with basis



Struktura krystaliczna

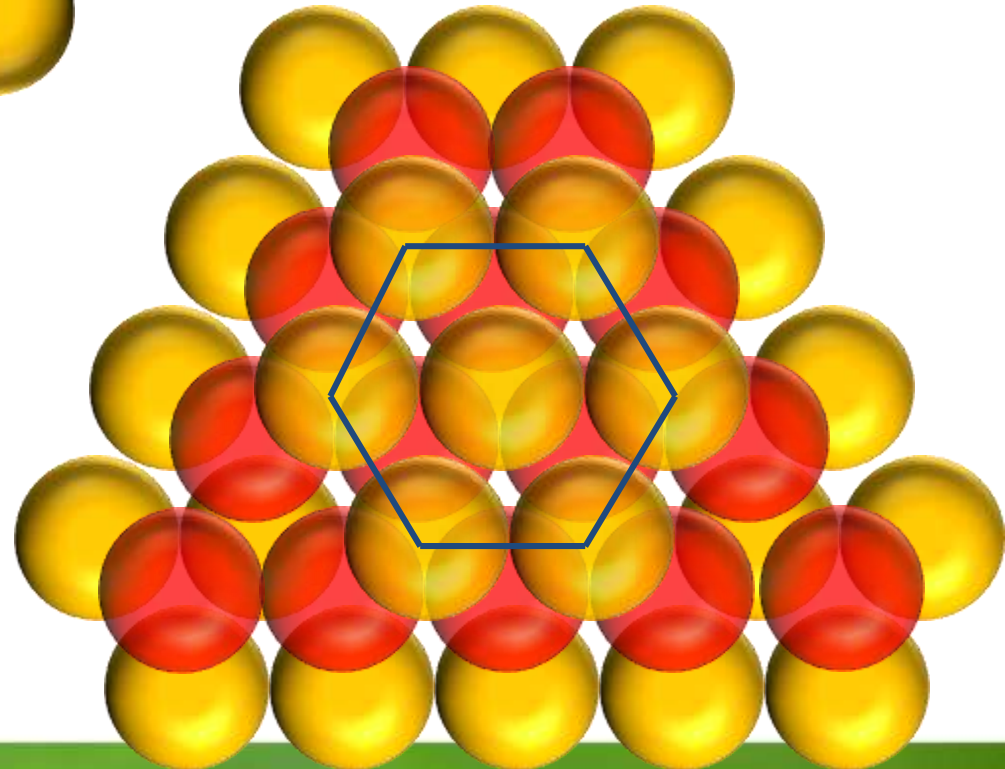
Bravais lattice

Example: close packed structure



hexagonal close-packed (HCP)

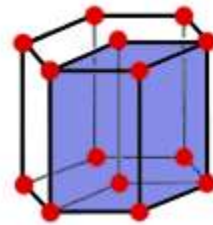
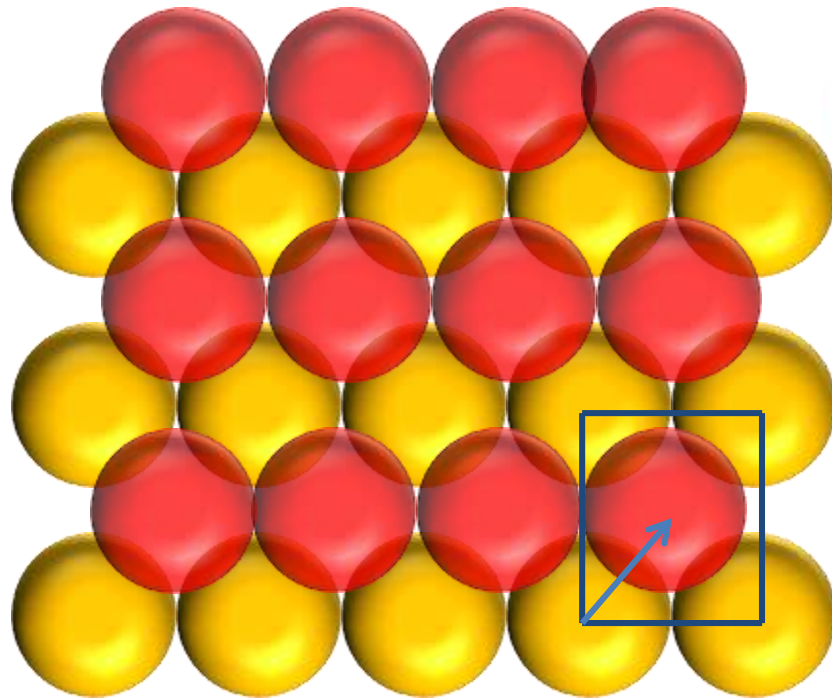
Hexagonal lattice with basis



Struktura krystaliczna

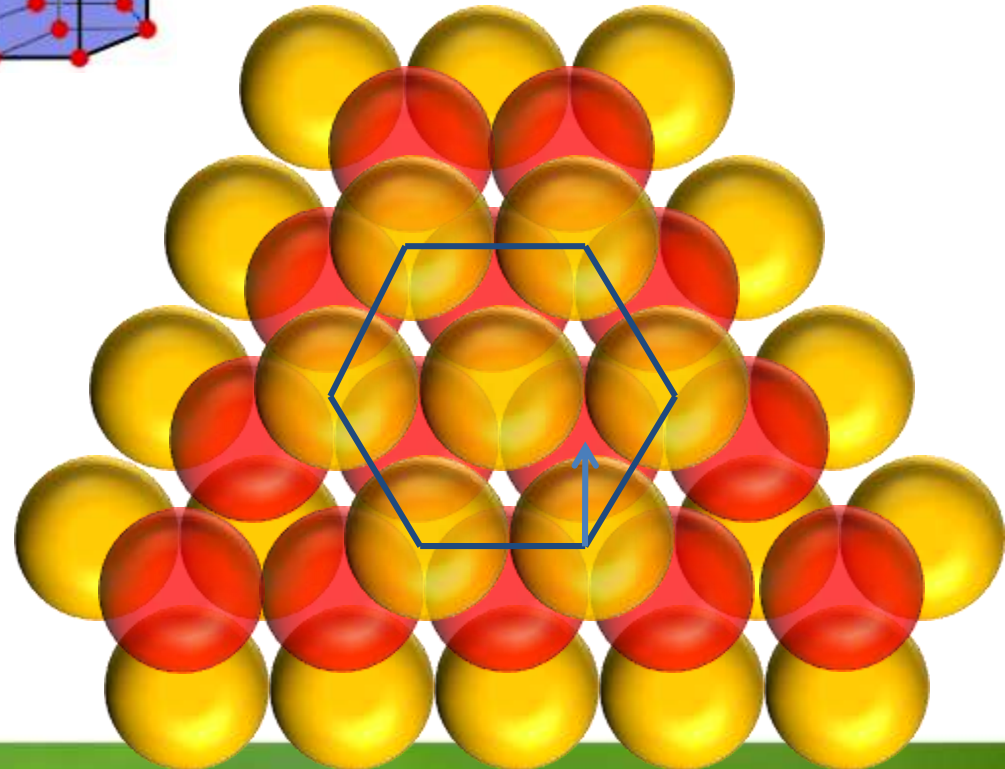
Bravais lattice

Example: close packed structure



hexagonal close-packed (HCP)

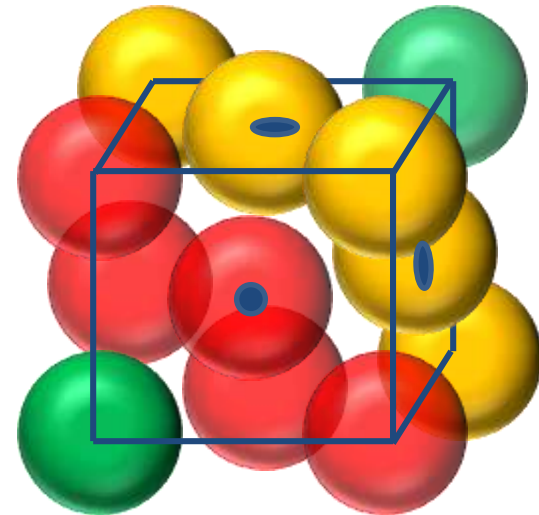
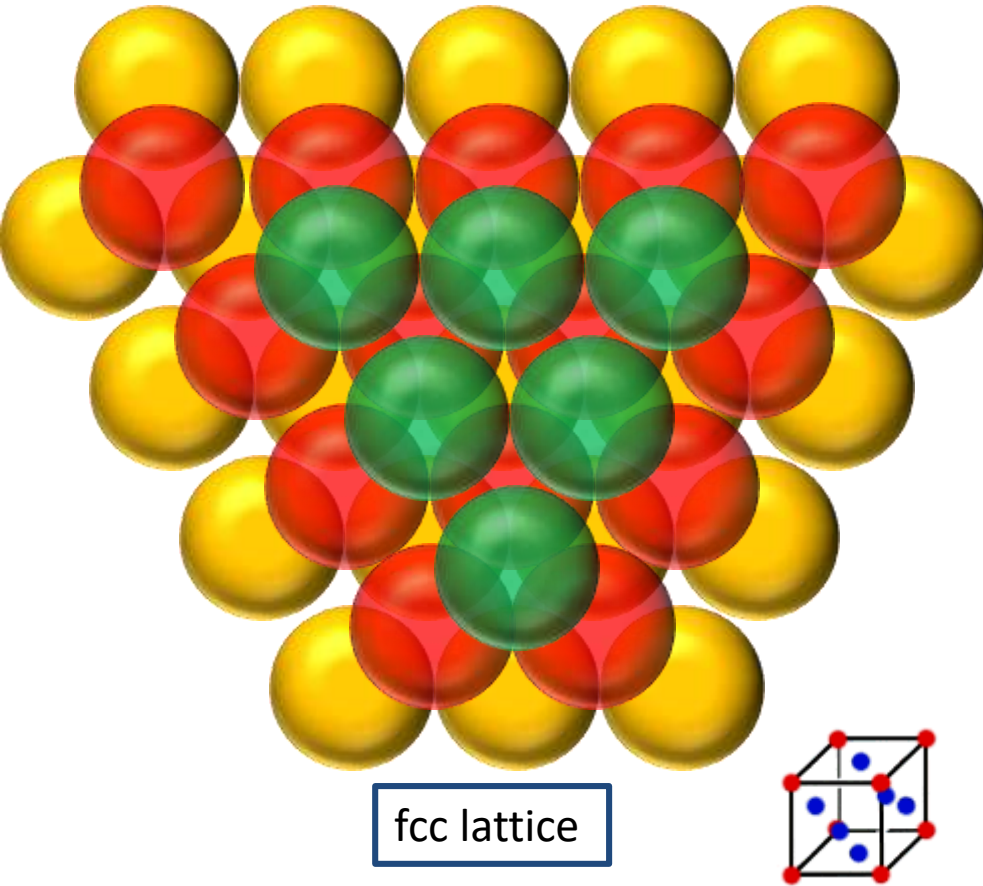
Hexagonal lattice with basis



Struktura krystaliczna

Bravais lattice

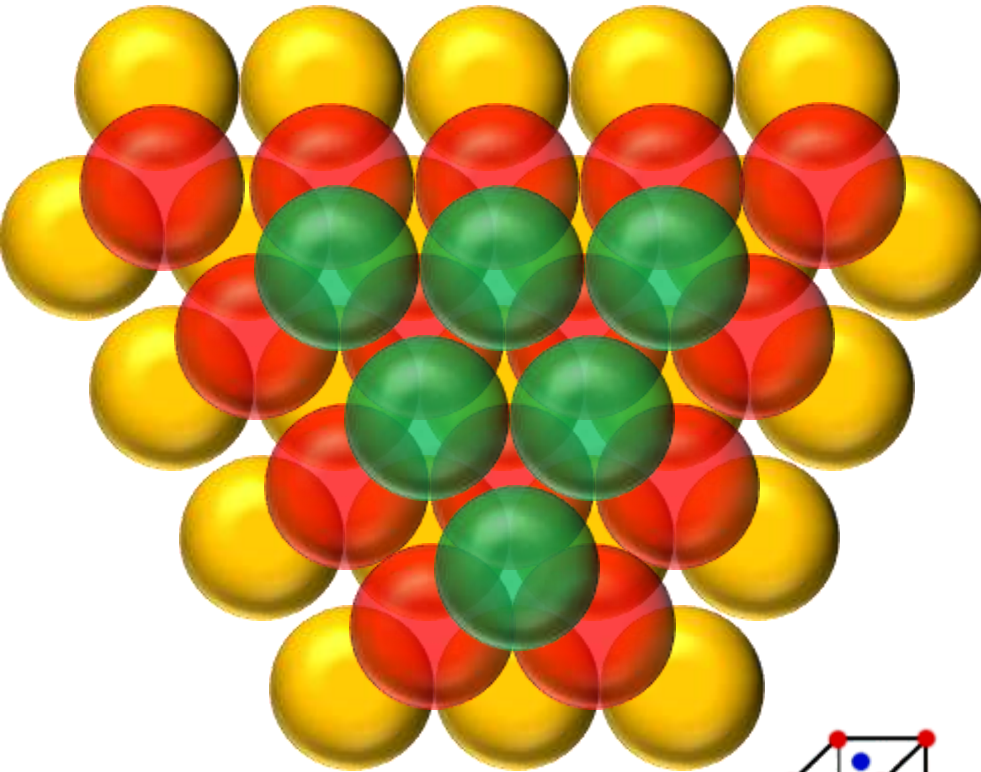
Example: close packed structure



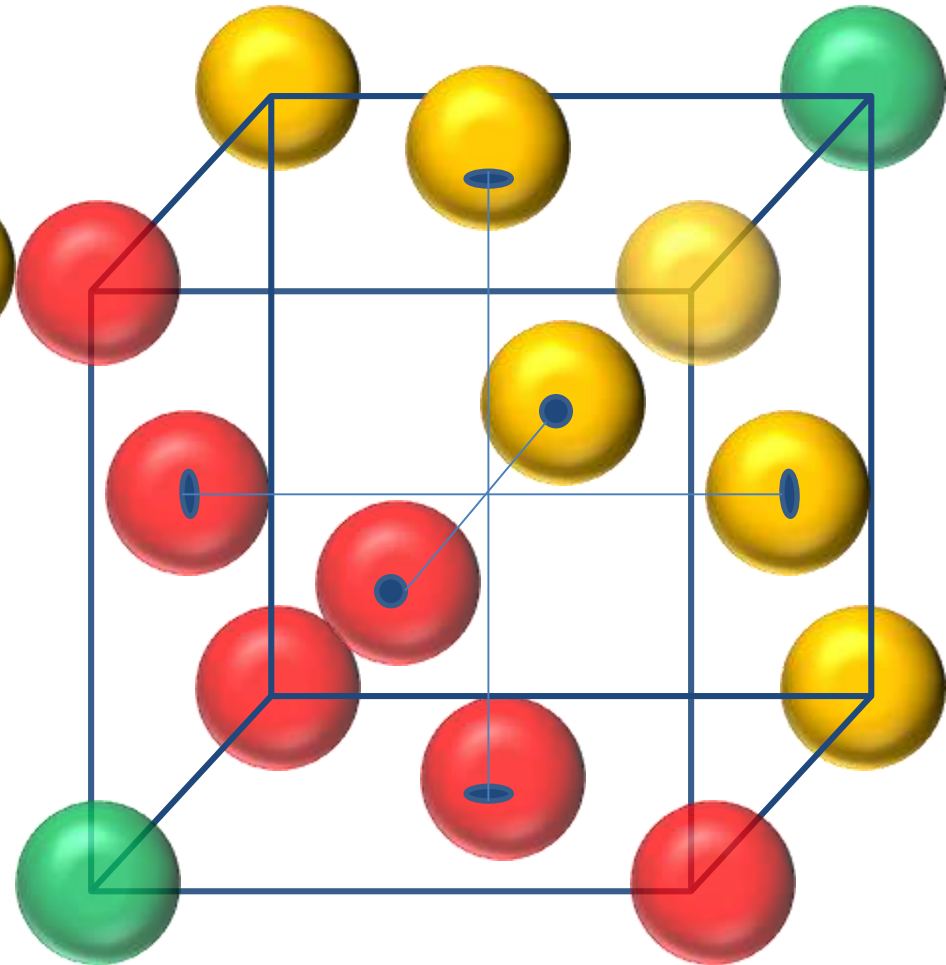
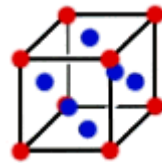
Struktura krystaliczna

Bravais lattice

Example: close packed structure



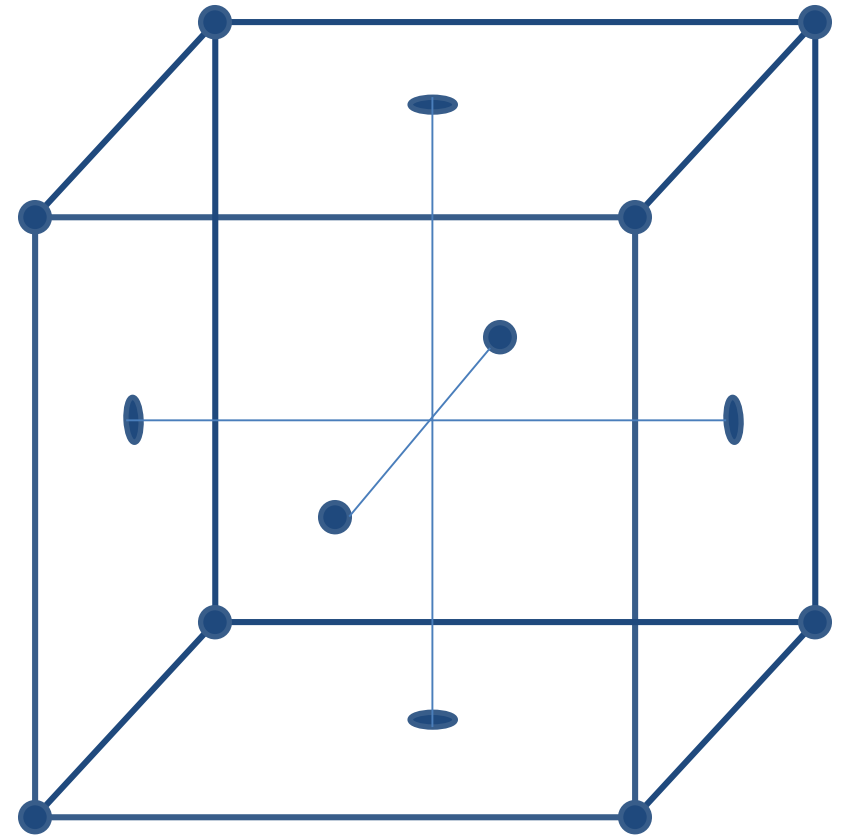
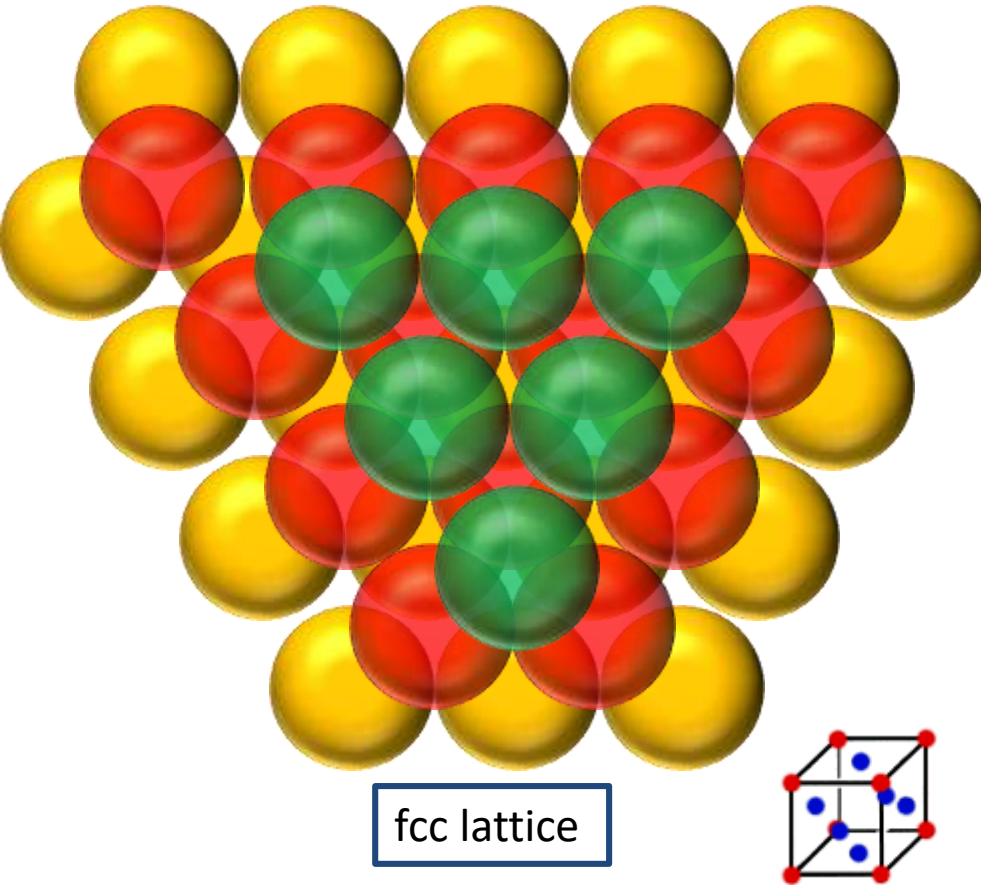
fcc lattice



Struktura krystaliczna

Bravais lattice

Example: close packed structure



Struktura krystaliczna

Wskaźniki węzłów

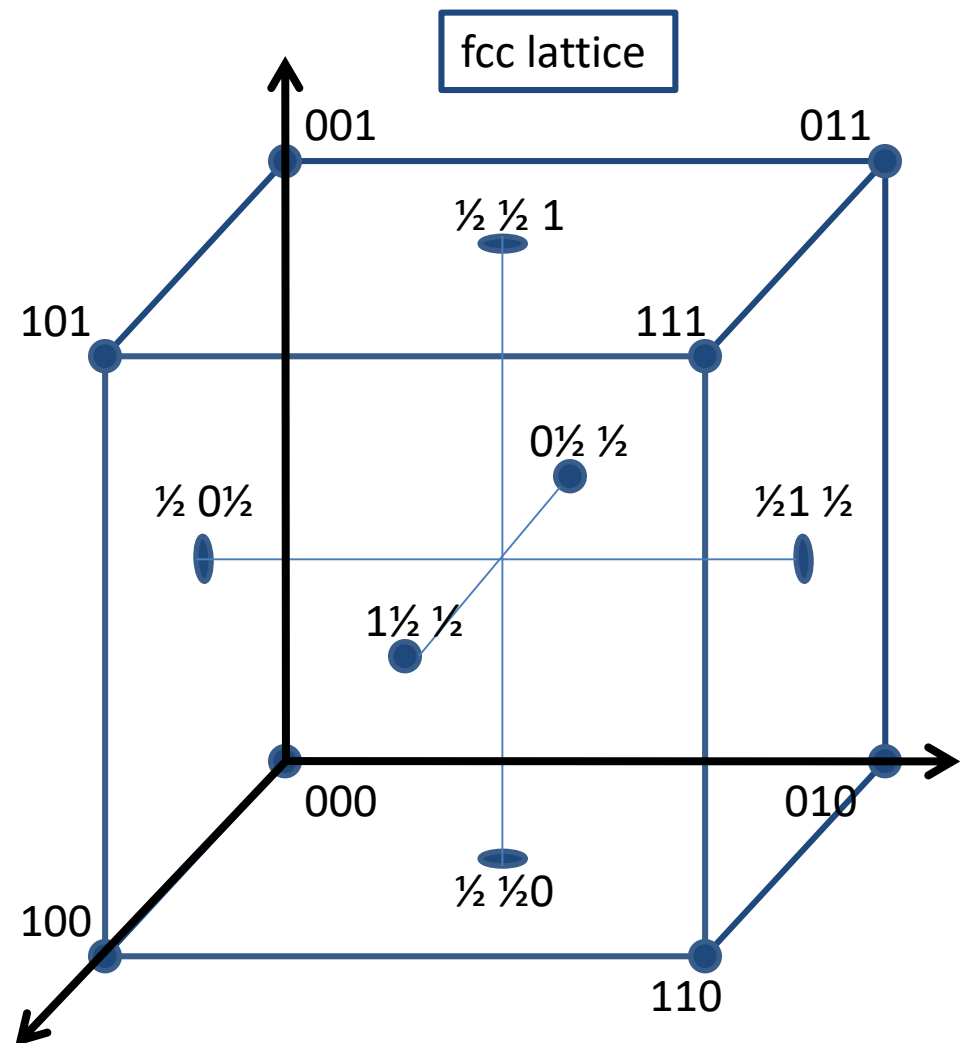
$$\vec{T} = n_1 \vec{t}_1 + n_2 \vec{t}_2 + n_3 \vec{t}_3$$

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

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

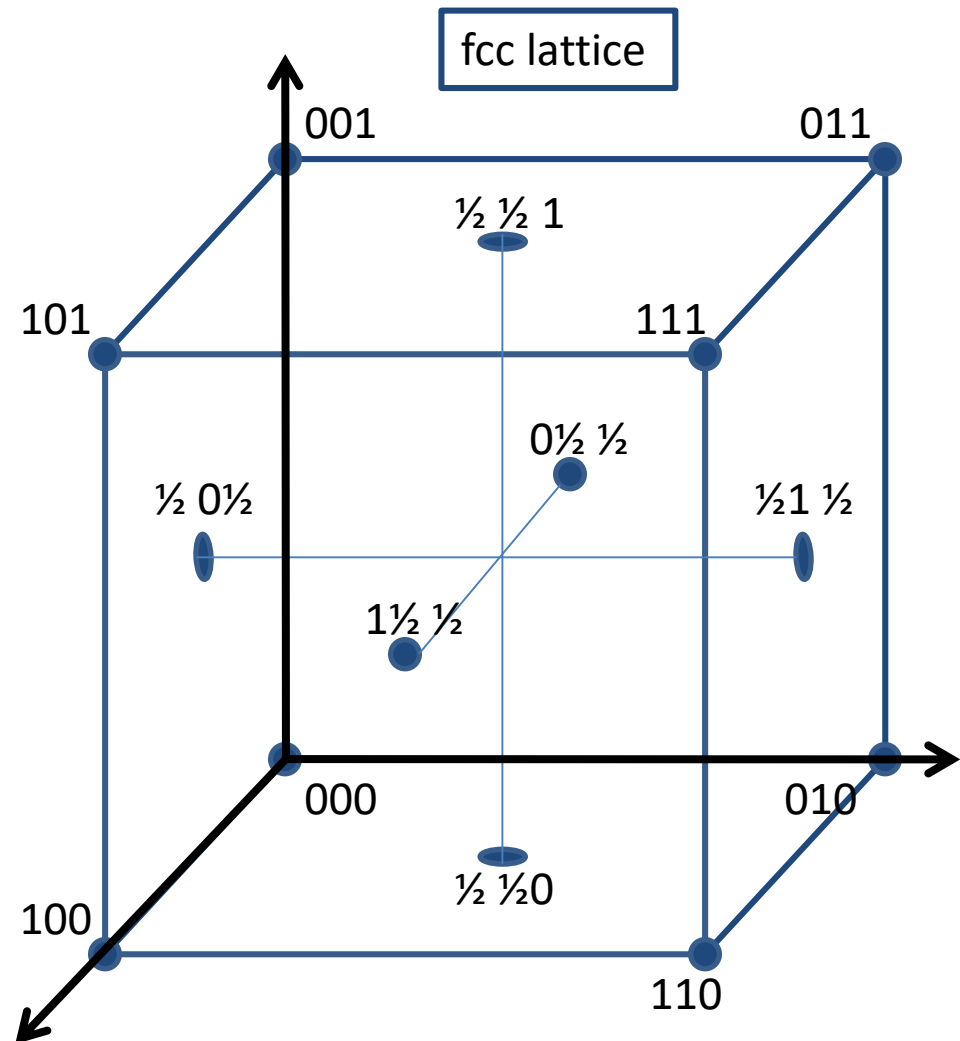
primitive translation vectors

Translation vectors of lattice

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

Coordinates of a cell

$$n_1, n_2, n_3$$



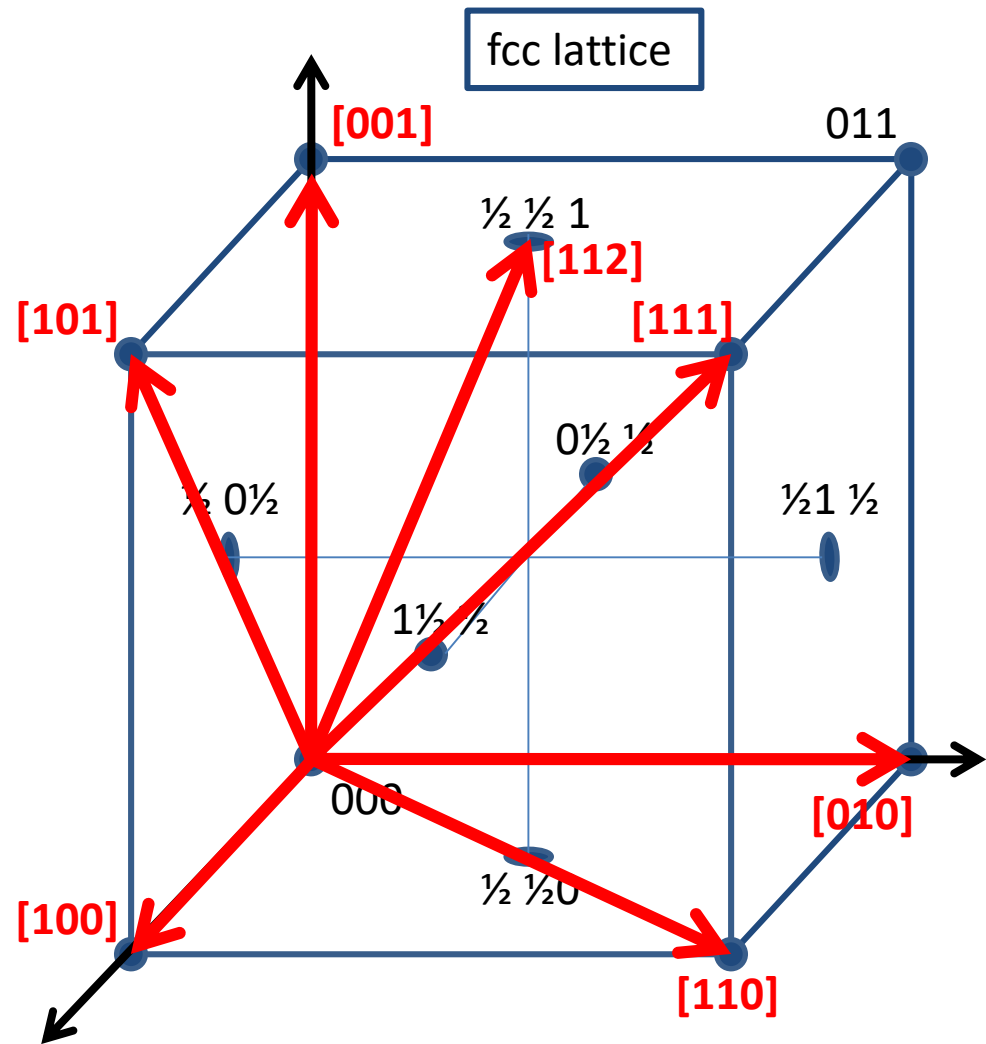
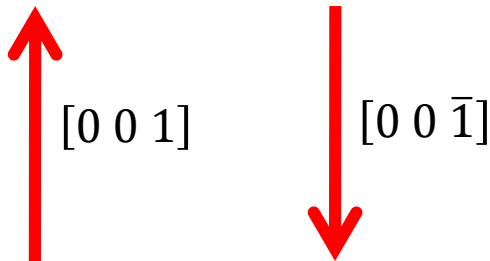
Struktura krystaliczna

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**

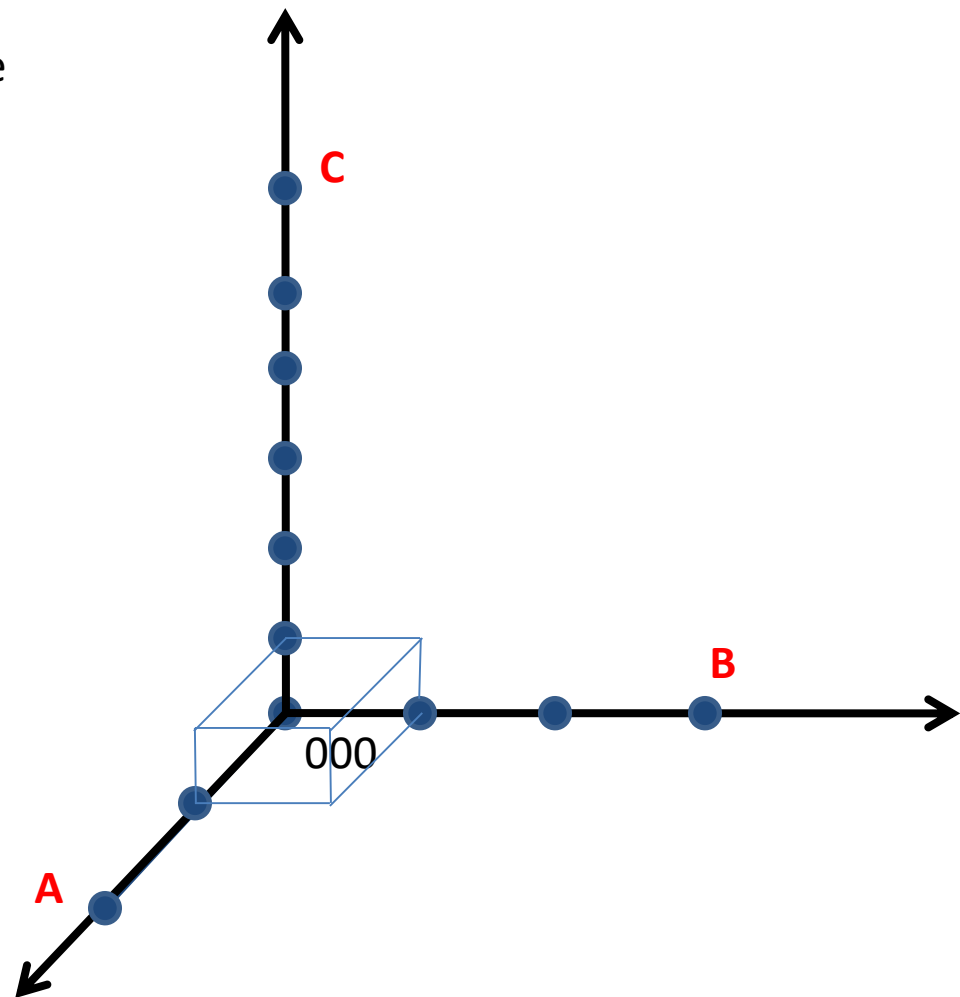
E.g.: $A=2, B=3, C=6$, płaszczyzna $(3,2,1)$

(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**

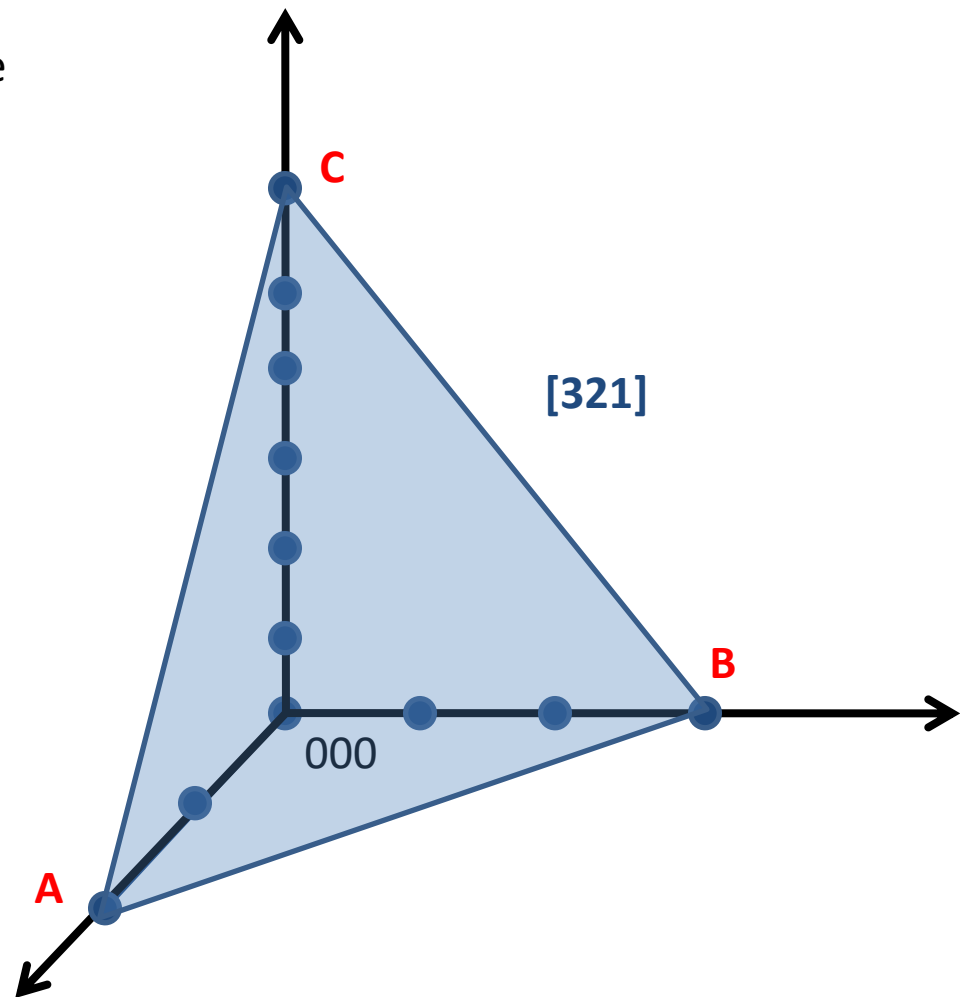
E.g.: $A=2, B=3, C=6$, płaszczyzna $(3,2,1)$

(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**

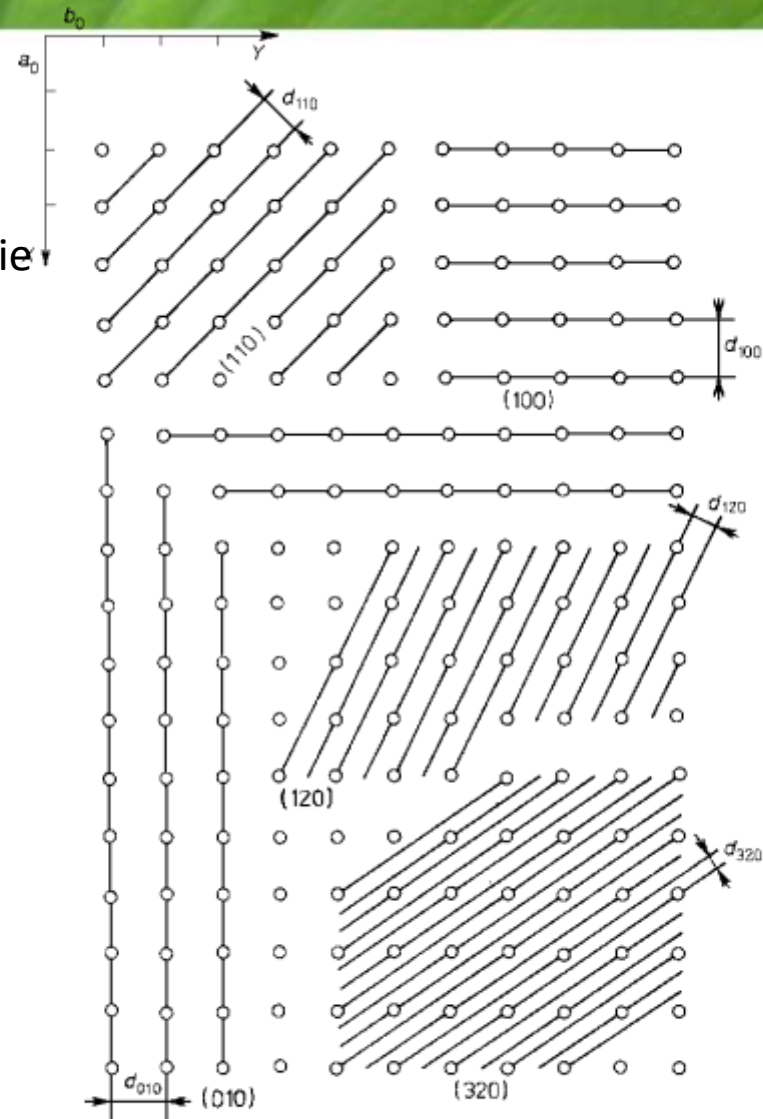
E.g.: $A=2, B=3, C=6$, płaszczyzna $(3,2,1)$

(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

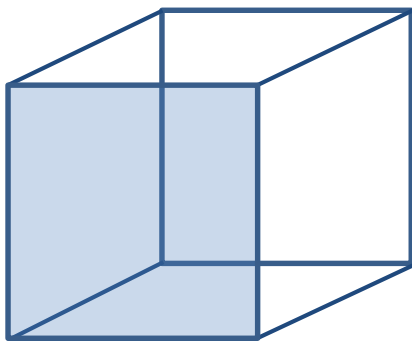
Wskaźniki płaszczyzn

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

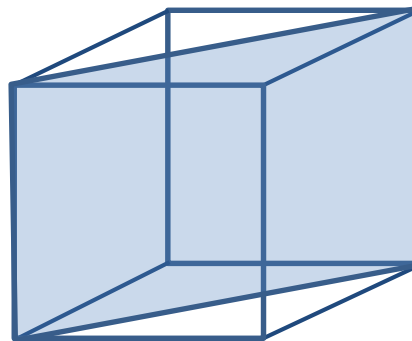
$$\frac{\vec{a}_1}{h}, \frac{\vec{a}_2}{k}, \frac{\vec{a}_3}{l}$$

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

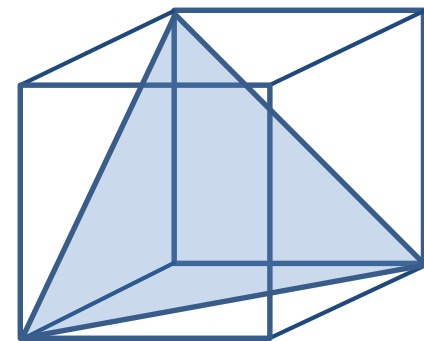
(100)



(110)



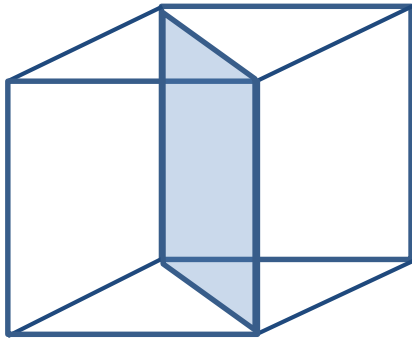
(111)



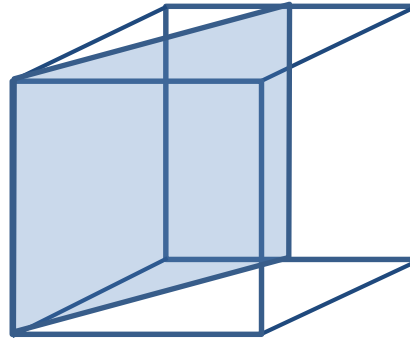
Struktura krystaliczna

Wskaźniki płaszczyzn

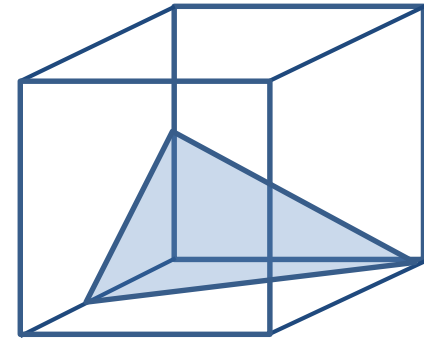
$(\bar{1}10)$



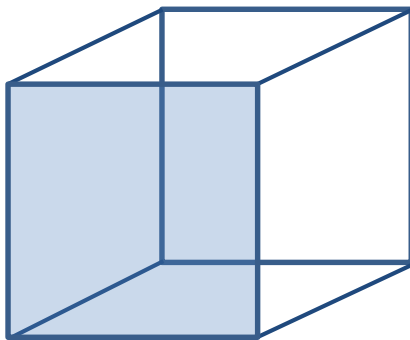
(120)



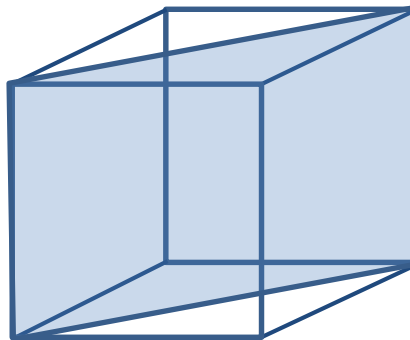
(212)



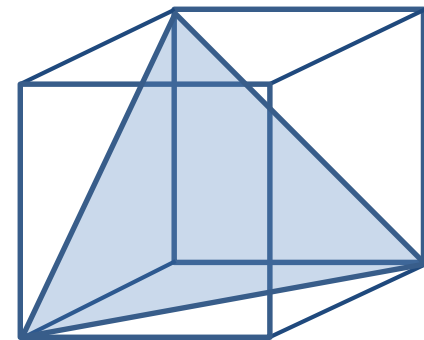
(100)



(110)

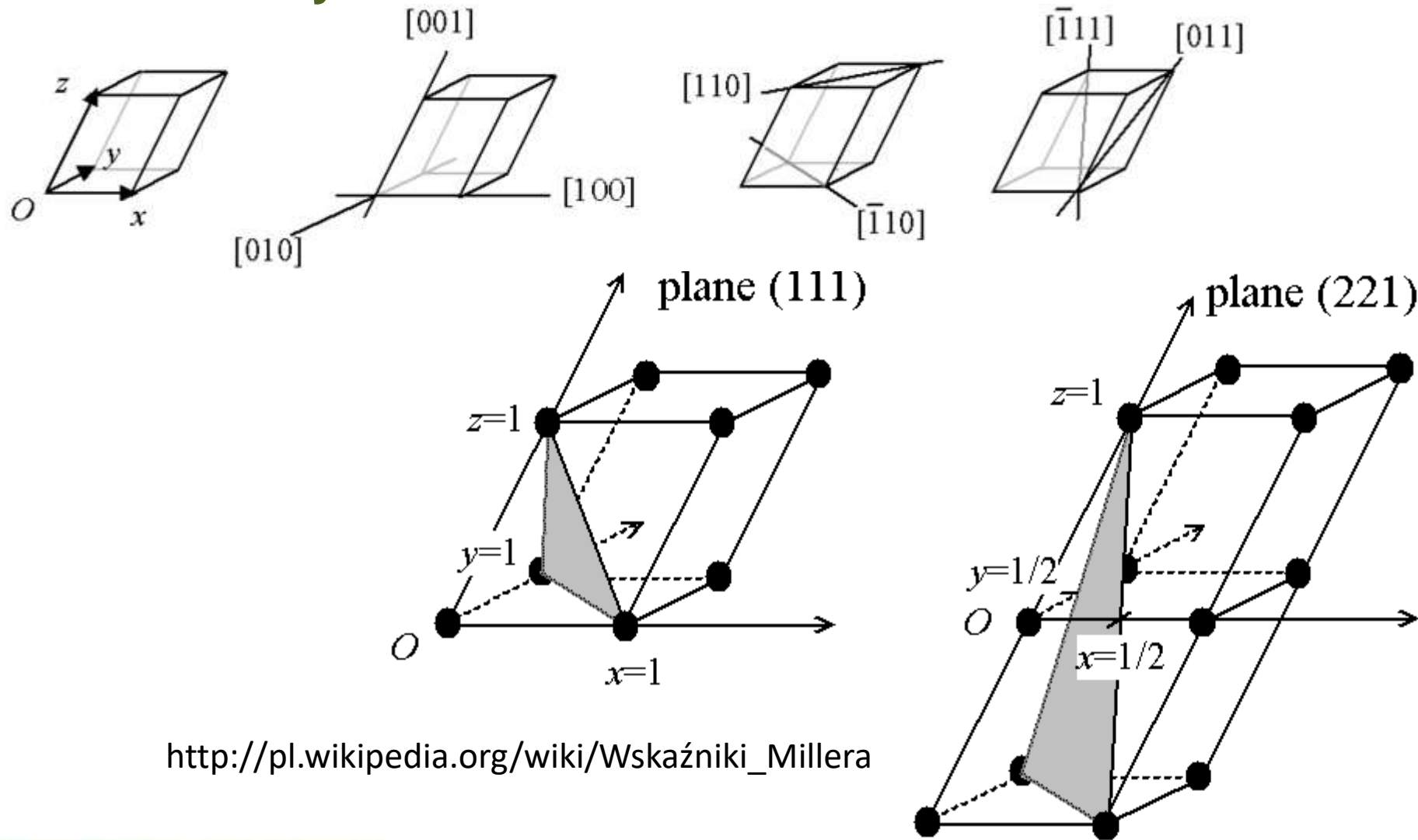


(111)



Struktura krystaliczna

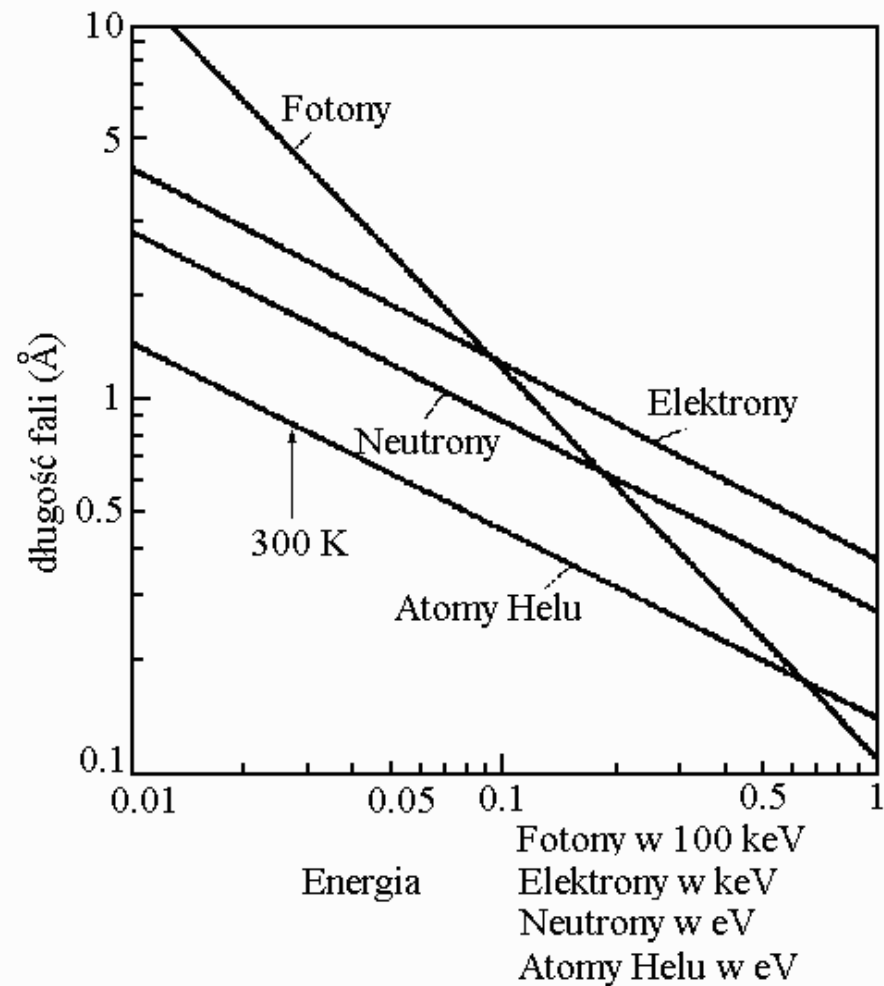
Planes in the crystal



Krystalografia

Wskaźniki płaszczyzn

The crystalline structure is studied by means of the diffraction of photons, neutrons, electrons or other light particles



Krystalografia

Dyfrakcja

1912 – Max von Laue zauważył, że długości fali promieniowania X są porównywalne z odległościami międzyatomowymi w kryształach. Sugestia ta została szybko potwierdzona przez Waltera Friedricha i Paula Knippinga



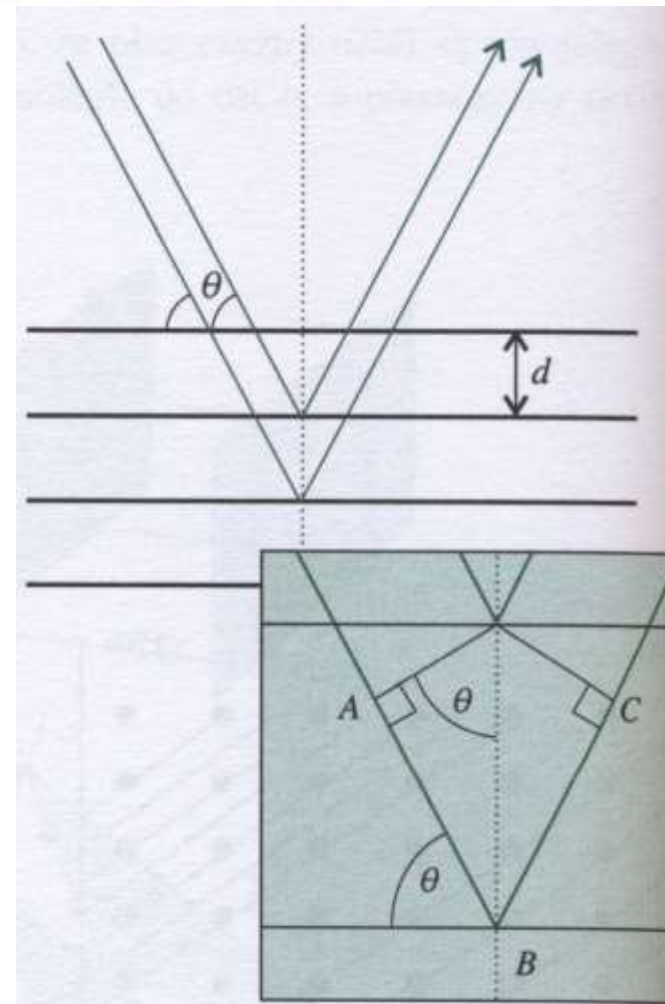
Max von Laue
1879 - 1960

Model kryształu. Zbiór odbijających równoległych płaszczyzn o odległościach między płaszczyznami d

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

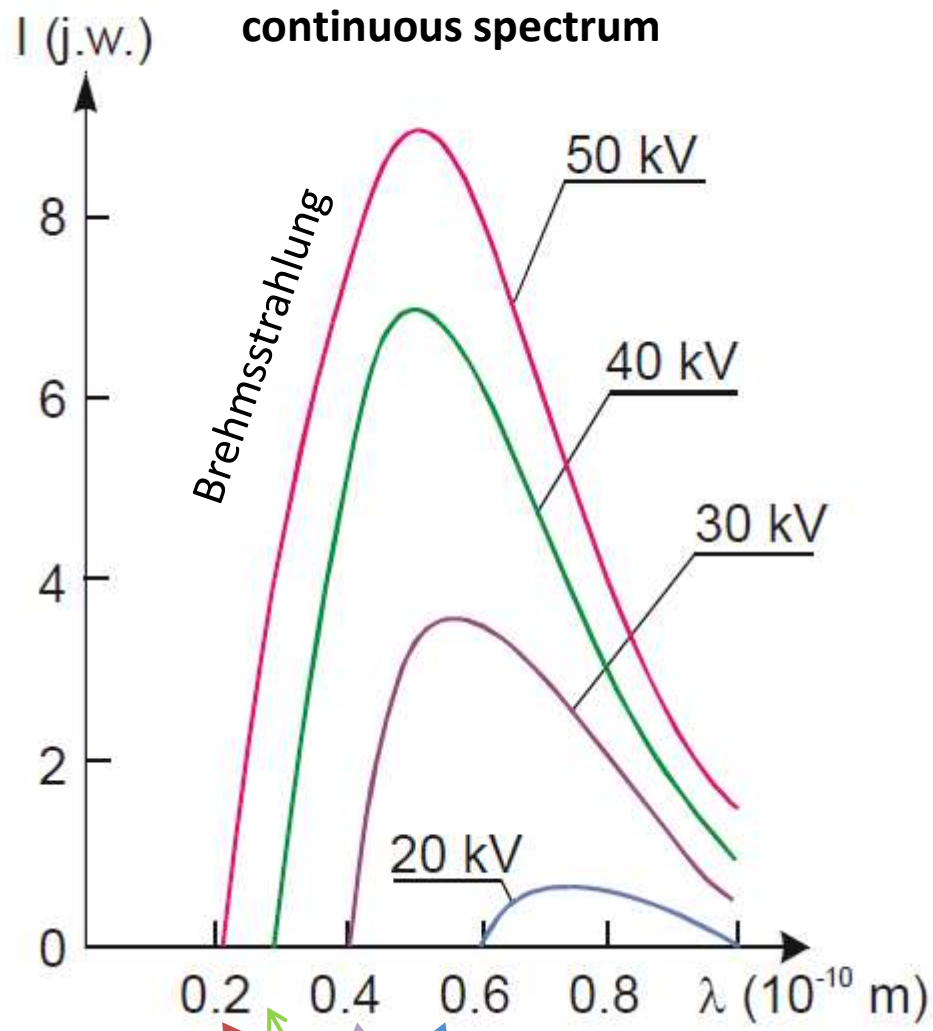
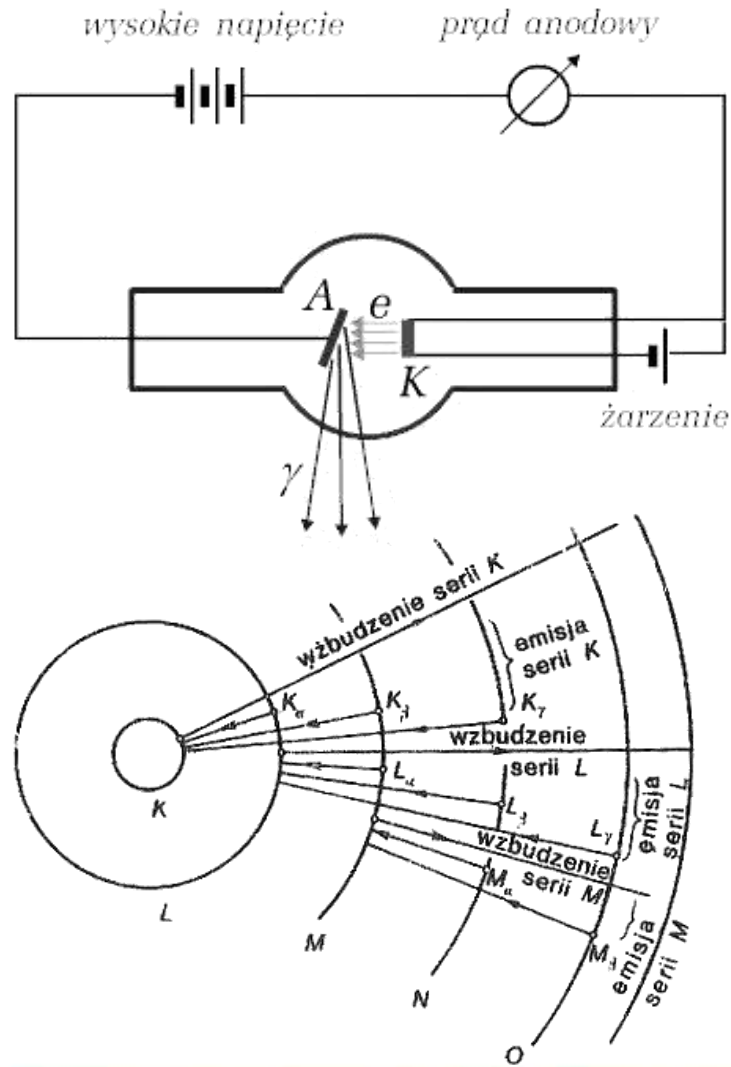
William Lawrence Bragg (son) and William Henry Bragg (father), 1913

e.g. $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$, $d = 4 \text{ \AA}$, kryształ o symetrii regularnej, pierwszy refleks $\theta = 11^\circ$



P. Atkins

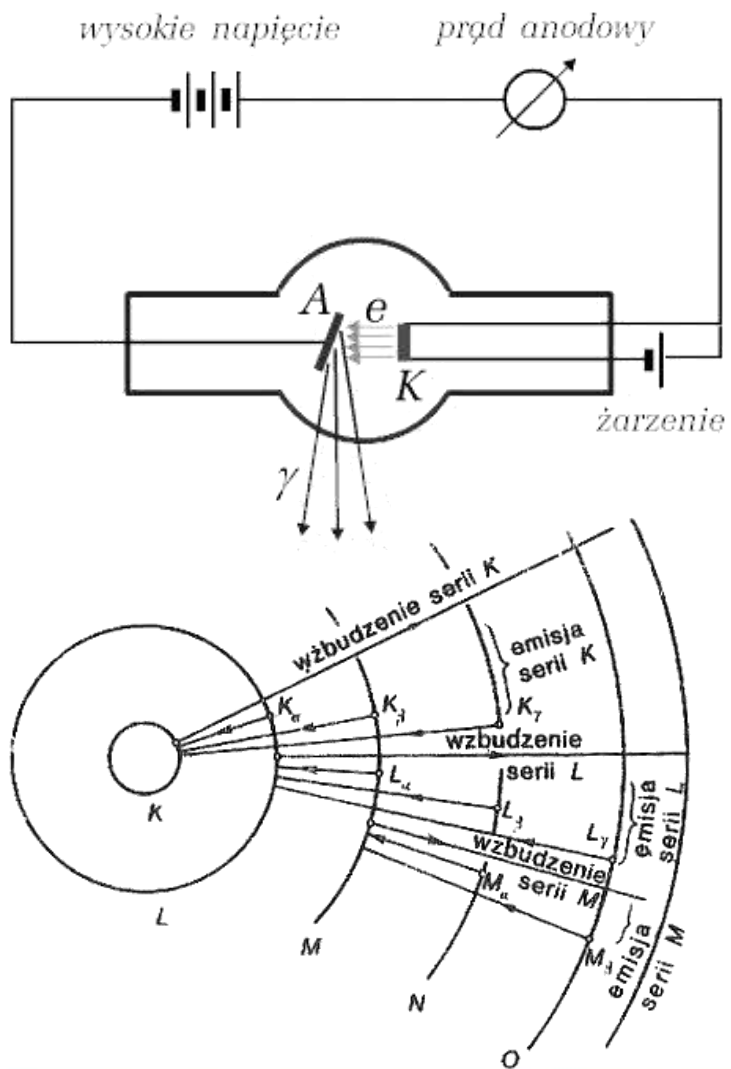
Dyfrakcja



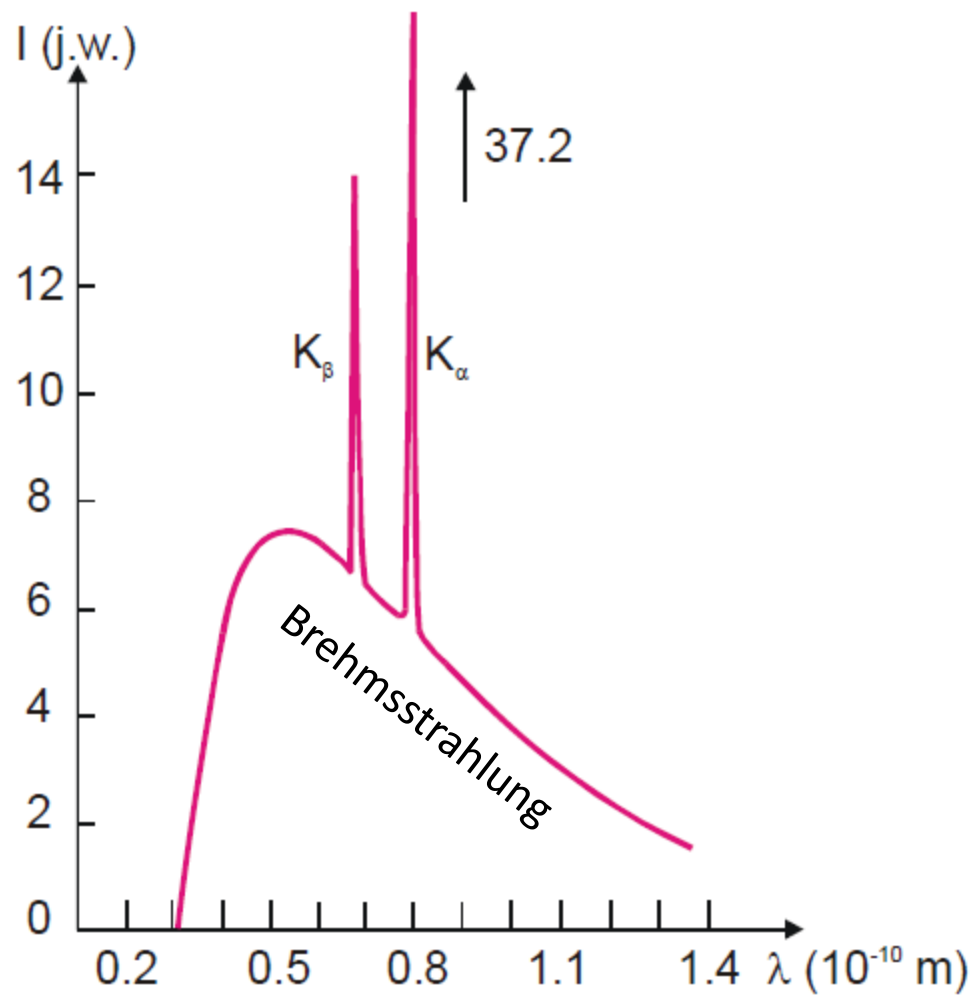
$$h\nu_{max} = h \frac{c}{\lambda_{min}} = eV$$

Krystalografia

Dyfrakcja



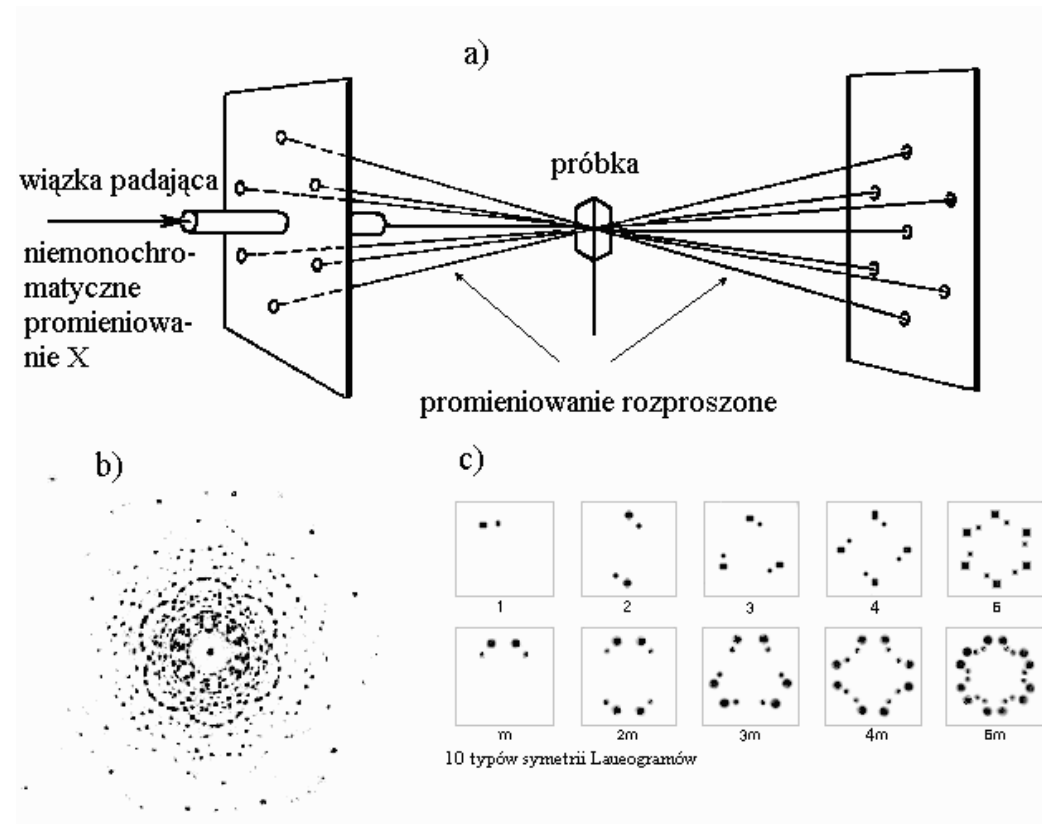
characteristic spectrum



Krystalografia

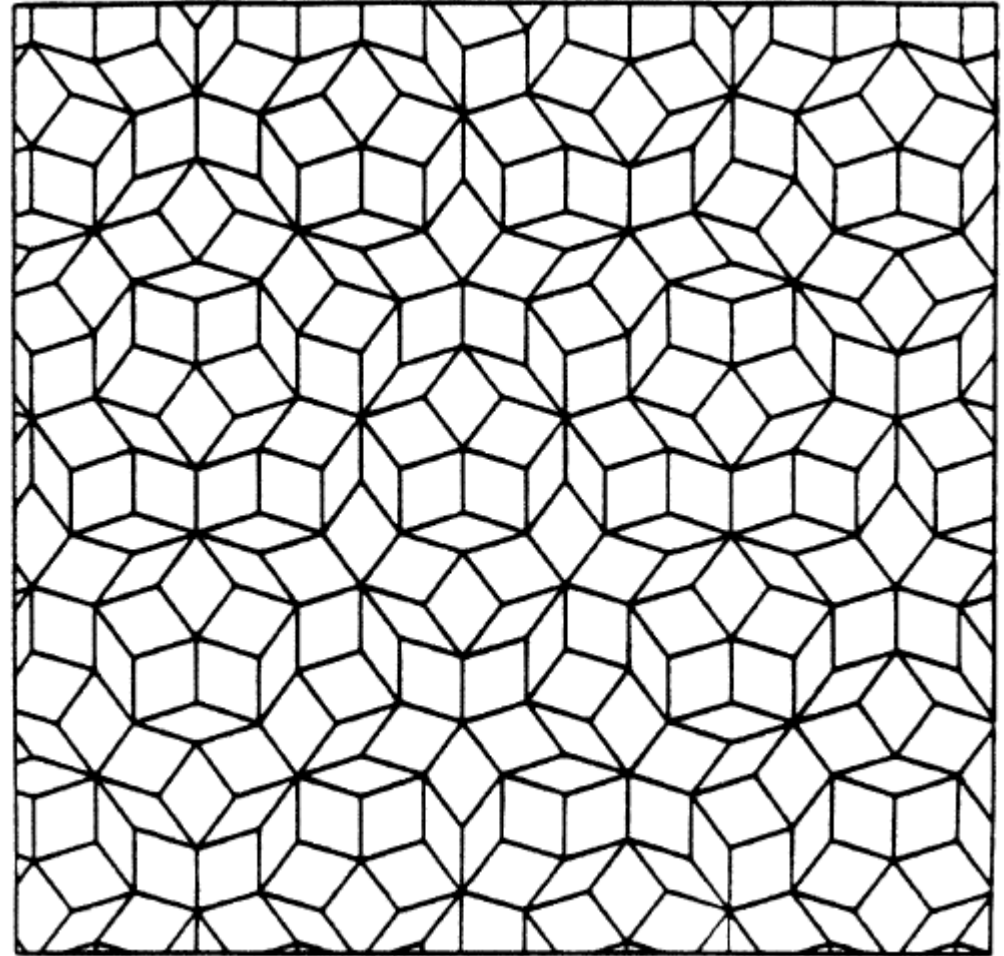
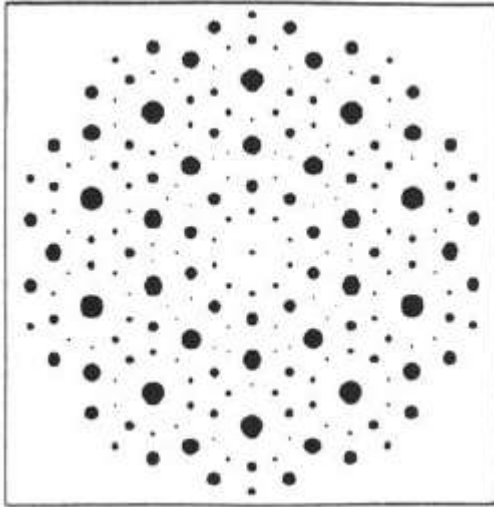
metoda Lauego

- Kryształ oświetlony jest światłem białym.
- W wyniku rozproszenia fale o różnych długościach zostają rozproszone w różnych kierunkach. Otrzymujemy na kliszy różne punkty dla różnych kolorów (długości fali).
- Układ plamek ma symetrię taką jak kierunek w kryształach, wzdłuż którego pada fala



Quasicrystals and non-crystalline mater

Theoretical description of liquids, amorphous solids, glasses, quasicrystals - very complicated - no translational symmetry.



Penrose tiling

Condensation:

- Short-range order (liquid, solid amorphous, glass)
- Long-range order (crystalline matter)

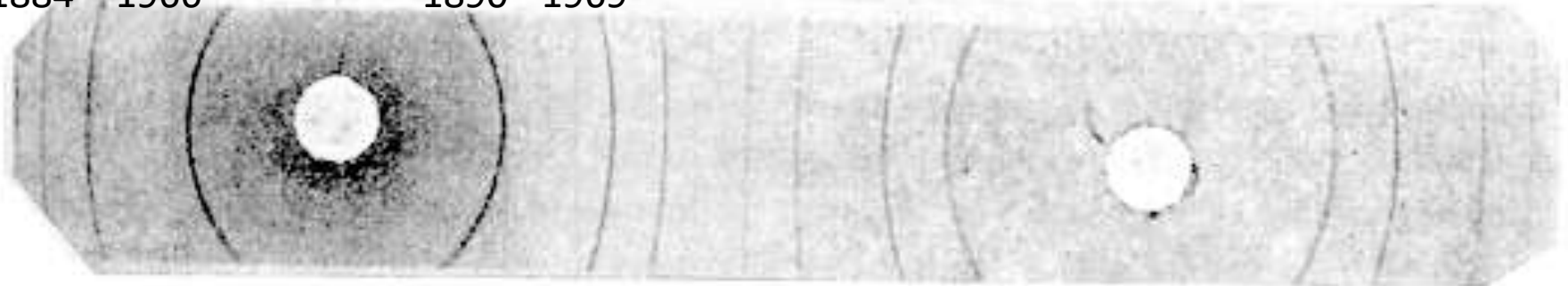
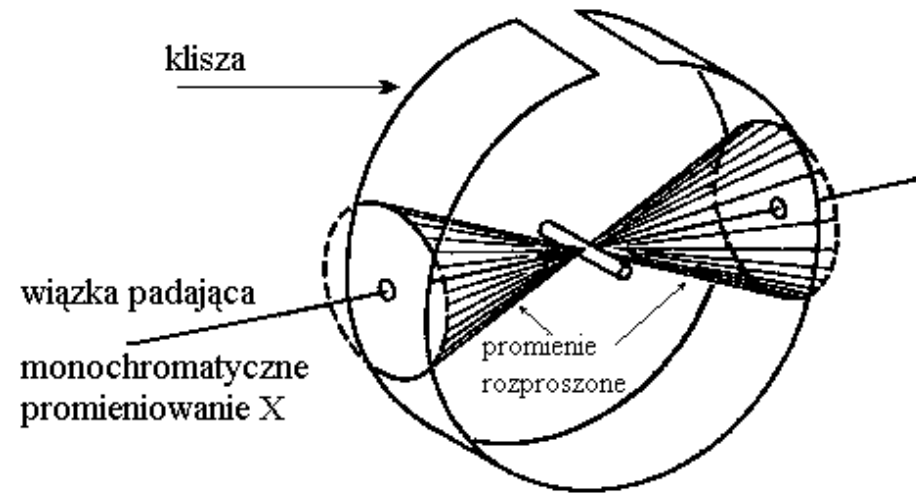
Krystalografia

metoda Debaye-Scherera



Peter Joseph Debye
1884 – 1966

Paul Scherrer
1890 - 1969

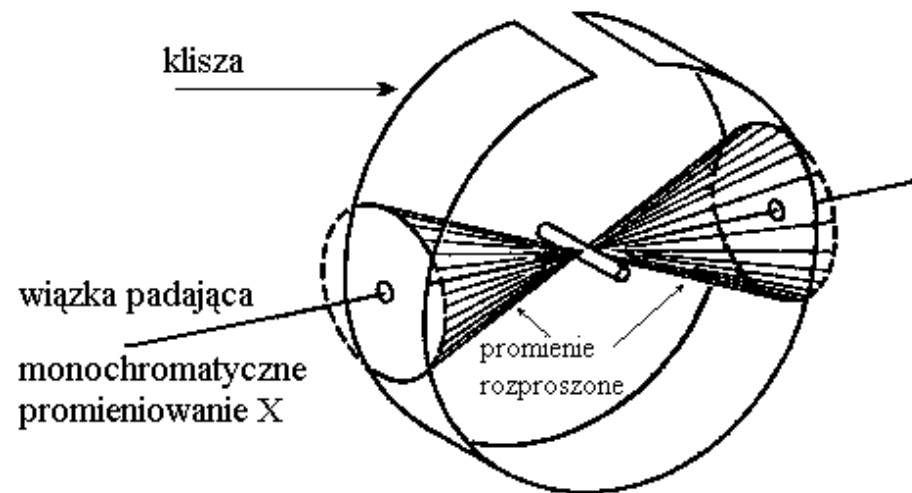


Typowy debajogram

Krystalografia

Debye-Scherrer method

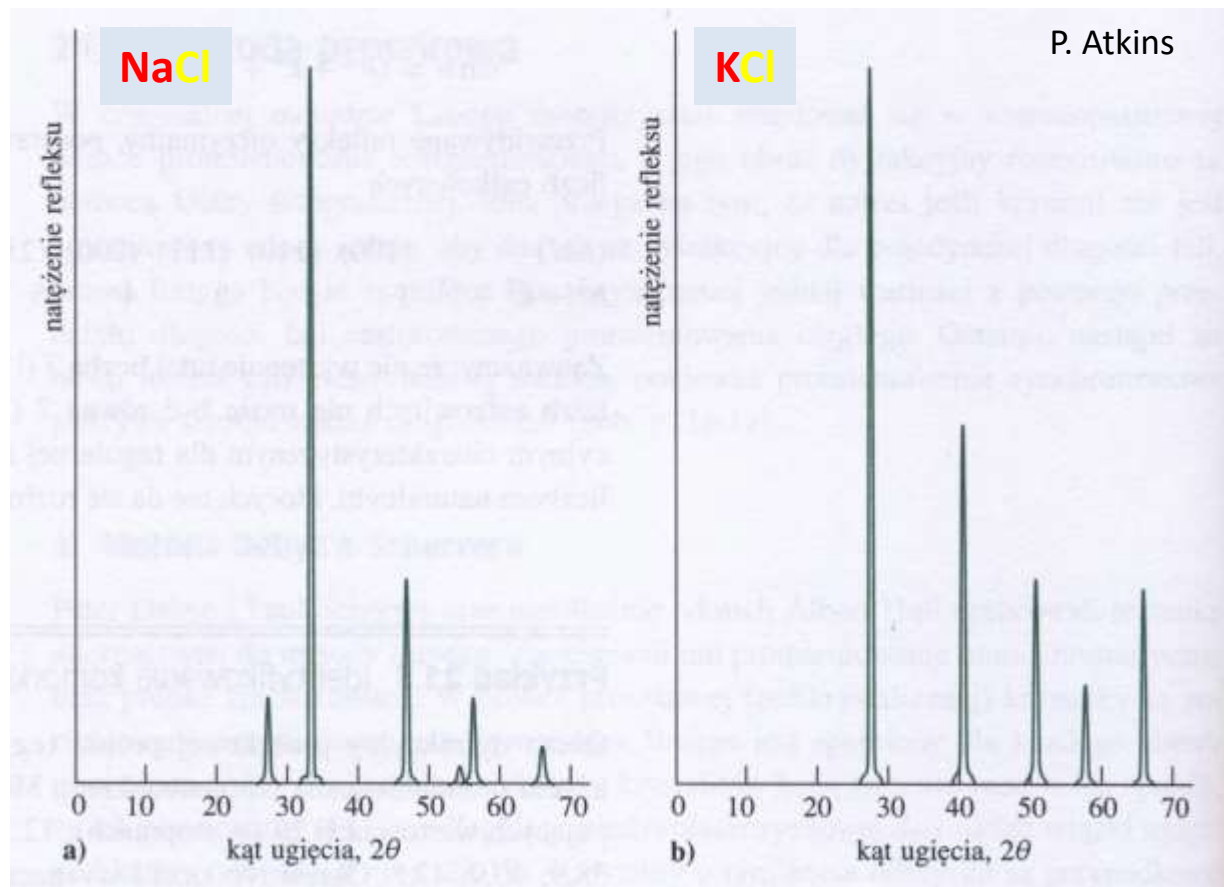
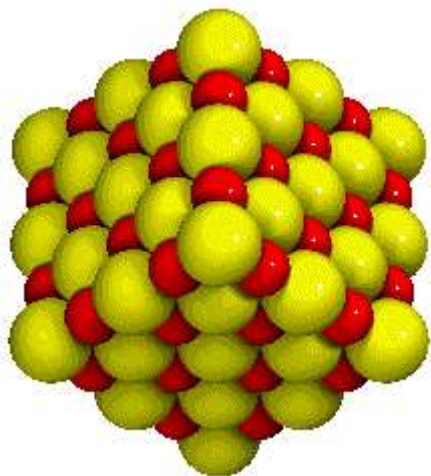
Badanym ośrodkiem jest proszek z chaotyczną orientacją kryształów w przestrzeni. Oświetla się go falą monochromatyczną. Rozproszenie na różnie zorientowanych kryształach powoduje powstanie na kliszy łuków odpowiadających płaszczyznom, na których możliwe było ugięcie promienia



Typowy debajogram

Krystalografia

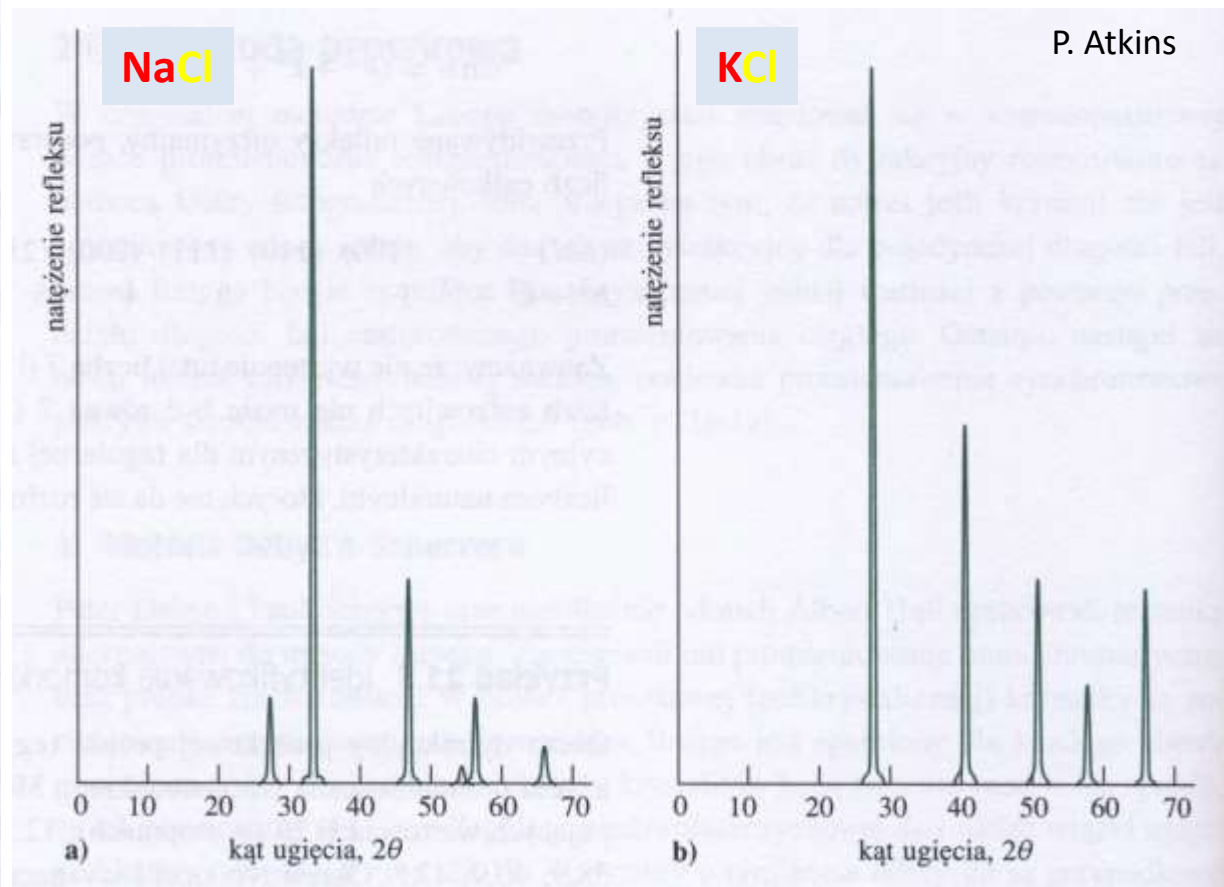
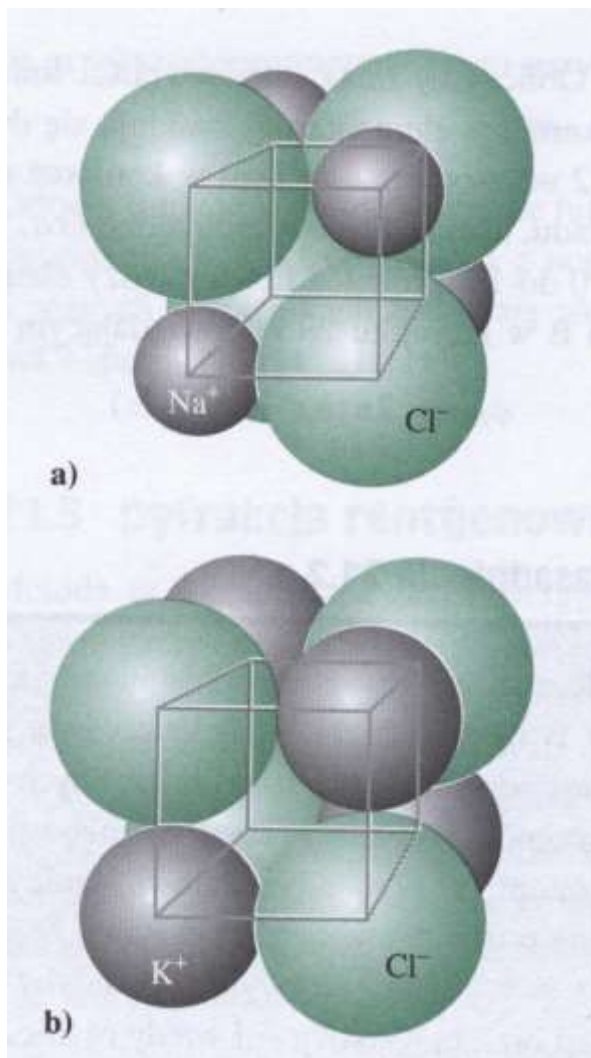
Atomic form factor (*czynnik atomowy*)



Both salts have the same crystal structure, but different diffraction, why?

Crystallography

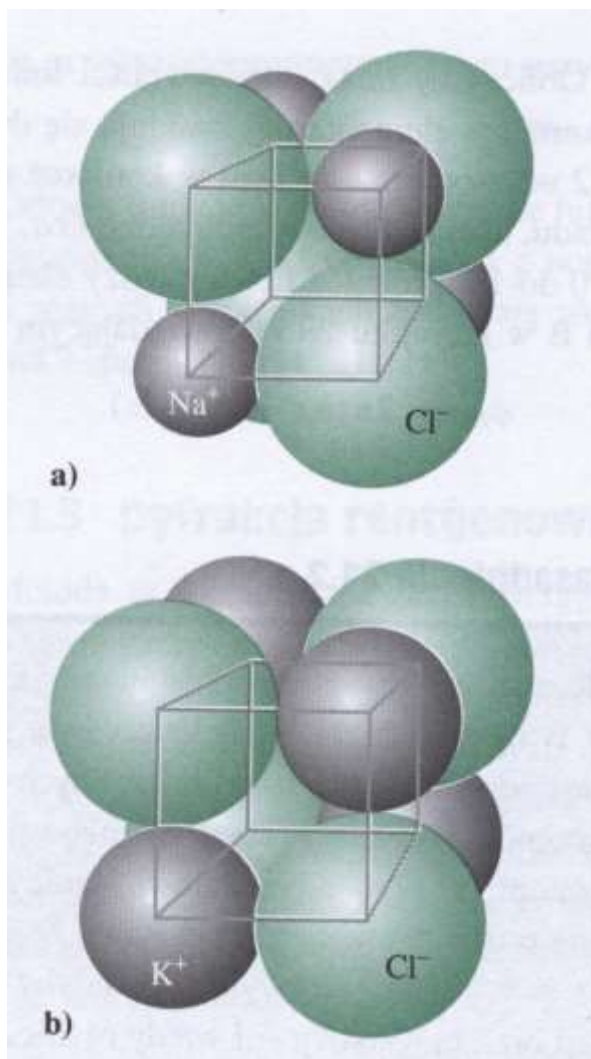
Atomic form factor (*czynnik atomowy*)



Both salts have the same crystal structure, but different diffraction, why?

Crystallography

Atomic form factor (*czynnik atomowy*)



- K^+ and Cl^- have the same number of electrons. They scatter similarly X-rays.
- For certain directions the destructive interference occurs (total extinction)
- Na^+ and Cl^- - waves are scattered by atoms with different electrons, no total extinction.
- Thus there is **atomic form factor**

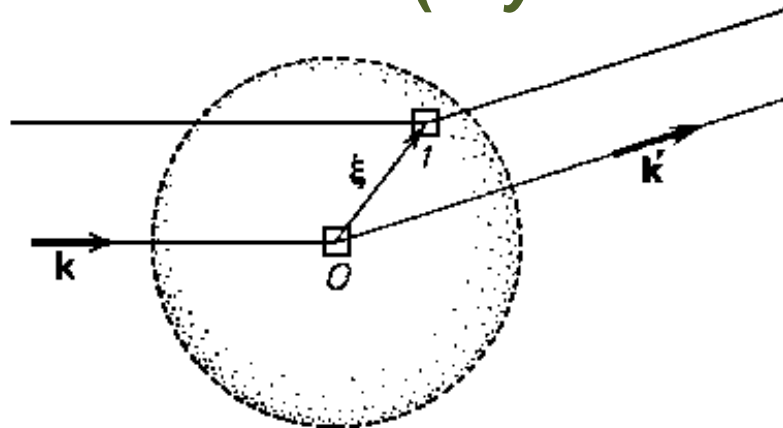
Key:

- 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	116								
		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								

Krystalografia

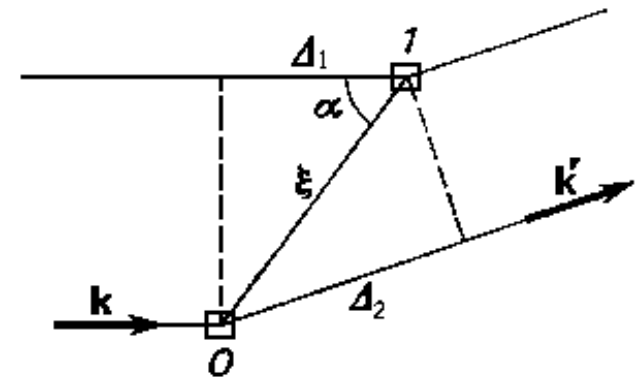
Atomic form factor (czynniki atomowy)



Rys. 8.2. Dyfrakcja fali elektromagnetycznej przez chmurę gęstości ładunku elektronów w atomie

Rozpraszanie elastyczne na gazie atomowym.
Rozprasza chmura elektronowa: i.e. lokalna gęstość elektronów $\rho(\vec{\xi})$

$$|\vec{k}| = |\vec{k}'| = k$$



Rys. 8.3. Oznaczenia używane w obliczeniach

$$\Delta_1 = \xi \cos \alpha = \xi \frac{\vec{k} \cdot \vec{\xi}}{k \xi} = \frac{\vec{k} \cdot \vec{\xi}}{k}$$

$$\Delta_2 = \xi \cos \alpha' = \xi \frac{\vec{k}' \cdot \vec{\xi}}{k \xi} = \frac{\vec{k}' \cdot \vec{\xi}}{k}$$

$$\Delta = (\Delta_2 - \Delta_1) = \frac{(\vec{k}' - \vec{k}) \cdot \vec{\xi}}{k} = \frac{\Delta \vec{k} \cdot \vec{\xi}}{k}$$

$$\varphi = \frac{2\pi\Delta}{\lambda} = k\Delta = \Delta \vec{k} \cdot \vec{\xi}$$

Krystalografia

Atomic form factor (czynnik atomowy)

$$\Delta = (\Delta_2 - \Delta_1) = \frac{(\vec{k}' - \vec{k}) \cdot \vec{\xi}}{k} = \frac{\Delta \vec{k} \cdot \vec{\xi}}{k}$$

$$\varphi = \frac{2\pi\Delta}{\lambda} = k\Delta = \Delta \vec{k} \cdot \vec{\xi}$$

Gęstość ładunku w $\vec{\xi} = 0$

$$\Psi(0) = \frac{A}{r} \exp[i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)] \rho_e(\vec{\xi} = 0)$$

$$\Psi(\vec{\xi}) = \frac{A}{r} \exp[i(\vec{k}\vec{r} - \omega t - \Delta \vec{k} \cdot \vec{\xi})] \rho_e(\vec{\xi})$$

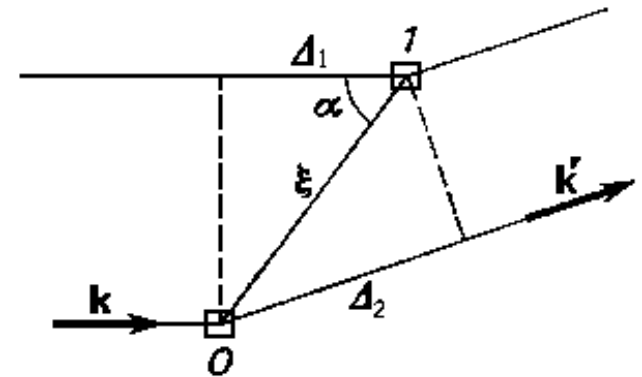
Fala rozproszona

$$\Psi(\vec{\xi}) d\vec{\xi} = \frac{A}{r} \exp[i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)] \rho_e(\vec{\xi}) \exp[-i\Delta \vec{k} \cdot \vec{\xi}] d\vec{\xi}$$

Atomic form factor

$$f = -\frac{1}{e} \int \rho_e(\vec{\xi}) \exp[-i\Delta \vec{k} \cdot \vec{\xi}] d\vec{\xi}$$

Gęstość ładunku



Rys. 8.3. Oznaczenia używane w obliczeniach

Krystalografia

Atomic form factor (*czynnik atomowy*)

Np. rozkład elektronów o symetrii kulistej

$$f = -\frac{1}{e} \int \rho_e(\vec{\xi}) \exp[-i\Delta\vec{k}\vec{\xi}] d\vec{\xi} = -\frac{1}{e} 2\pi \int \rho_e(\xi) \exp[-i\Delta k\xi] \xi^2 d(\cos\theta) d\xi$$
$$= -\frac{2\pi}{e} \int \xi^2 \rho_e(\xi) \frac{\exp[\Delta k\xi] - \exp[-\Delta k\xi]}{i\Delta k\xi} d\xi = -\frac{4\pi}{e} \int \xi^2 \rho_e(\xi) \frac{\sin \Delta k\xi}{\Delta k\xi} d\xi$$

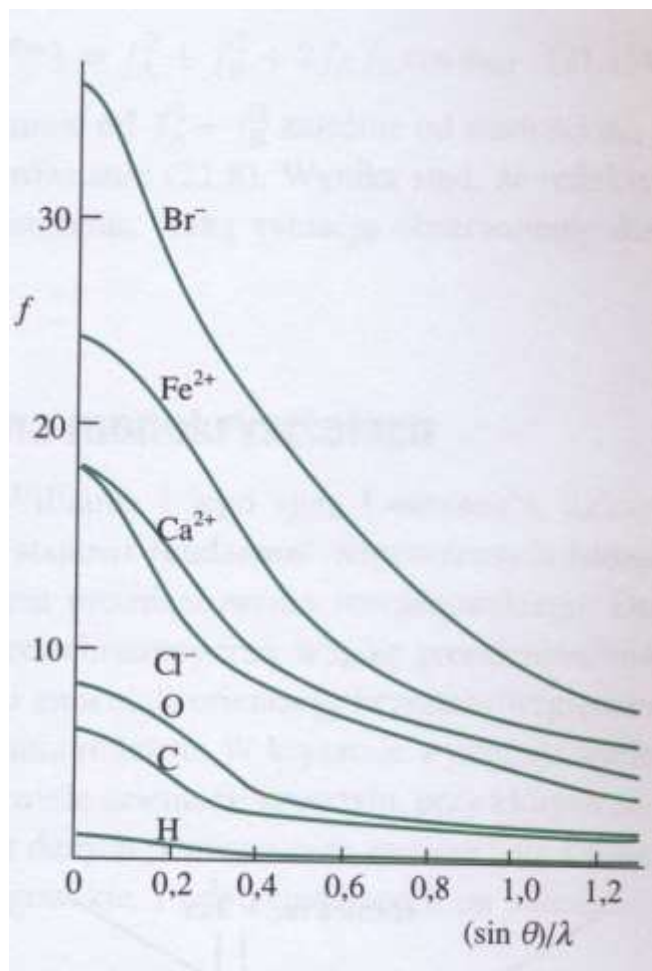
Dla małych kątów rozproszenia $\Delta k\xi \rightarrow 0$ oraz $f = -Z$

Atomowy czynnik rozpraszania f oznacza stosunek amplitudy promieniowania rozproszonego przez **rzeczywisty rozkład elektronów** w atomie do amplitudy promieniowania rozproszonego przez **jeden elektron punktowy**.

Atomic form factor $f = -\frac{1}{e} \int \rho_e(\vec{\xi}) \exp[-i\Delta\vec{k}\vec{\xi}] d^3\xi$

Krystalografia

Atomic form factor (*czynnik atomowy*)



For small angles of scattering
 $ef = Q$ (total charge)

Key:

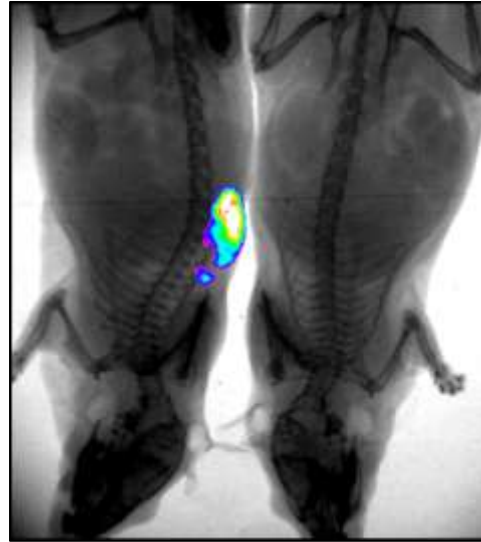
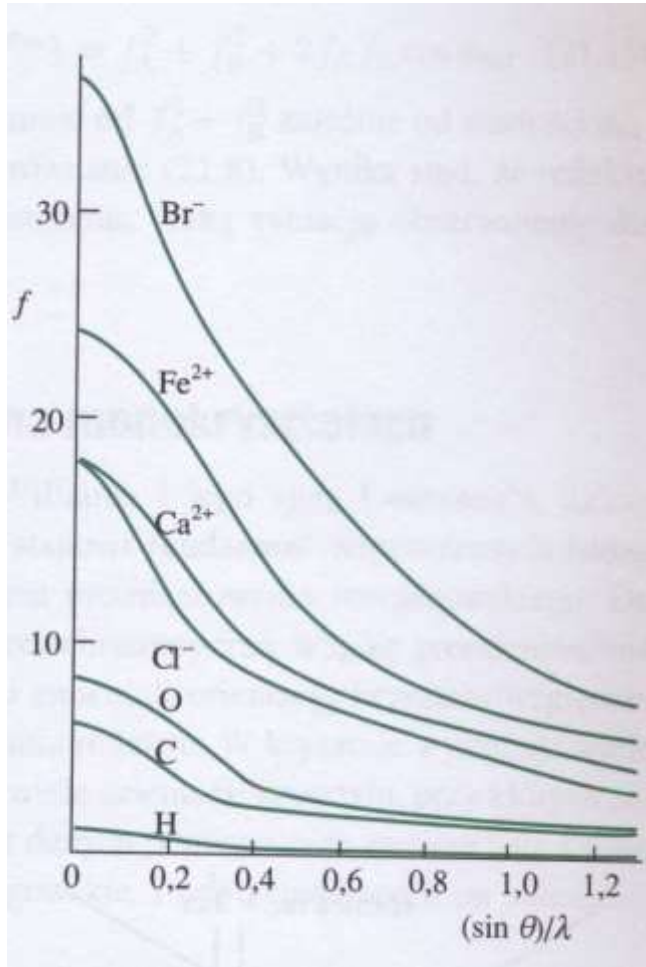
- Metals
- Nonmetals
- Metalloids

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	116																																						
		<table border="1"> <tr> <td>Ce</td><td>Pr</td><td>Nd</td><td>Pm</td><td>Sm</td><td>Eu</td><td>Gd</td><td>Tb</td><td>Dy</td><td>Ho</td><td>Er</td><td>Tm</td><td>Yb</td><td>Lu</td> </tr> <tr> <td>Th</td><td>Pa</td><td>U</td><td>Np</td><td>Pu</td><td>Am</td><td>Cm</td><td>Bk</td><td>Cf</td><td>Es</td><td>Fm</td><td>Md</td><td>No</td><td>Lr</td> </tr> </table>											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													
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																																								

$$f = -\frac{1}{e} \int \rho_e(\vec{\xi}) \exp[-i\Delta\vec{k}\vec{\xi}] d^3\xi$$

Krystalografia

Atomic form factor (*czynnik atomowy*)



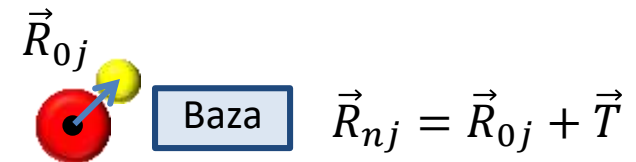
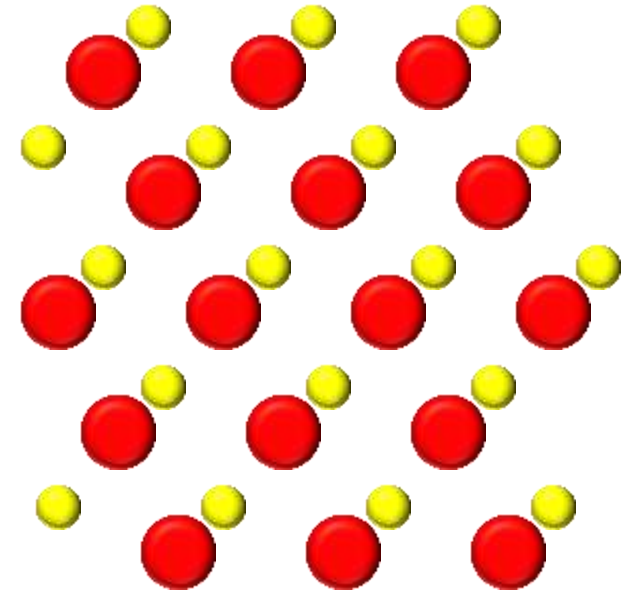
$$f = -\frac{1}{e} \int \rho_e(\vec{\xi}) \exp[-i\Delta\vec{k}\vec{\xi}] d^3\xi$$

Krystalografia

Fala rozproszona na jednym atomie: (j)

$$\Psi = A e^{i(\vec{k}'\vec{r}-\omega t)} f_j$$

Fala rozproszona na wszystkich atomach (w kierunku \vec{k}'):



Krystalografia

Fala rozproszona na jednym atomie: (j)

$$\Psi = A e^{i(\vec{k}'\vec{r}-\omega t)} f_j$$

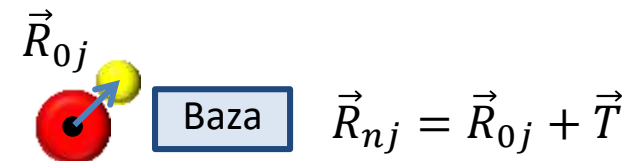
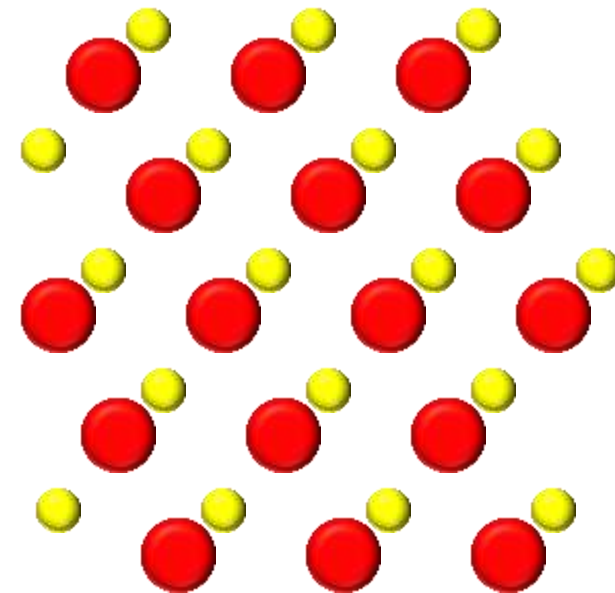
Fala rozproszona na wszystkich atomach (w kierunku \vec{k}'):

$$\Psi = A \sum_n \sum_j e^{i(\vec{k}'\vec{r}-\omega t)} f_j e^{-i\Delta\vec{k}\vec{R}_{nj}}$$

$$\Delta\vec{k} = (\vec{k}' - \vec{k})$$

Atoms in basis

Period of the lattice



Krystalografia

Fala rozproszona na jednym atomie: (j)

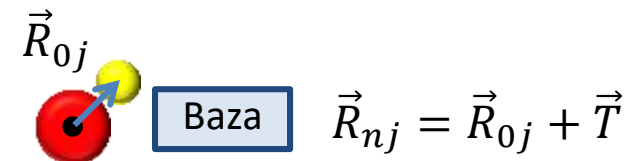
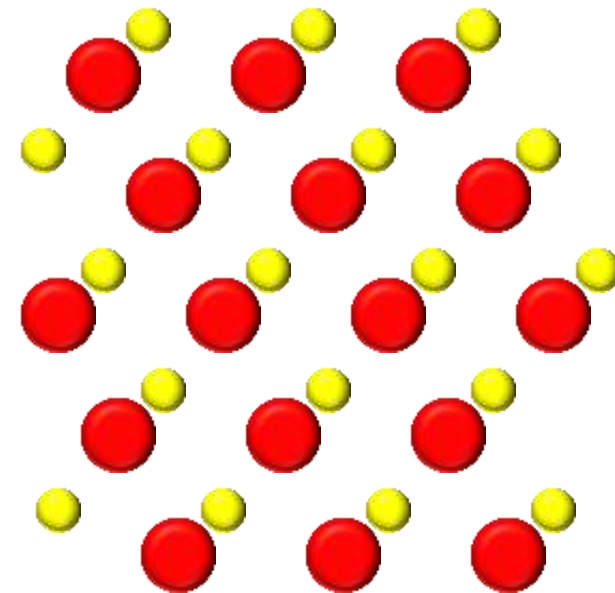
$$\Psi = A e^{i(\vec{k}'\vec{r}-\omega t)} f_j$$

Fala rozproszona na wszystkich atomach (w kierunku \vec{k}'):

$$\Psi = A \sum_n \sum_j e^{i(\vec{k}'\vec{r}-\omega t)} f_j e^{-i\Delta\vec{k}\vec{R}_{nj}}$$

Atomy w bazie

$\Delta\vec{k} = (\vec{k}' - \vec{k})$



Krystalografia

Fala rozproszona na jednym atomie: (j)

$$\Psi = A e^{i(\vec{k}'\vec{r}-\omega t)} f_j$$

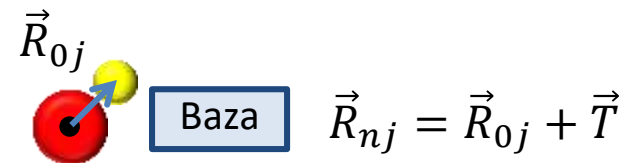
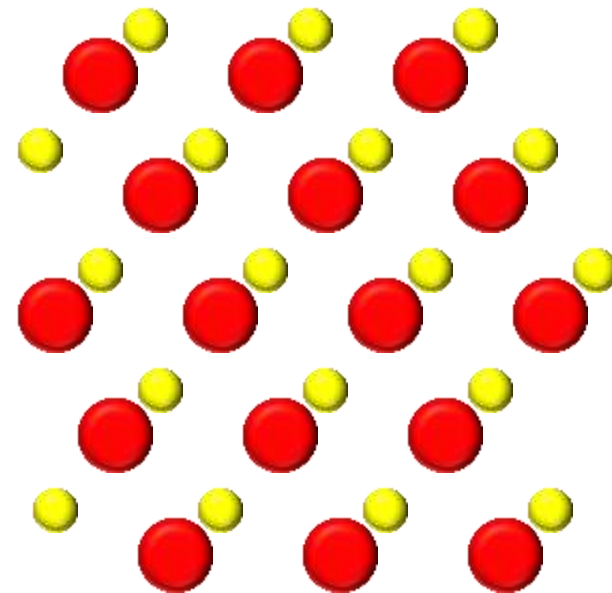
Fala rozproszona na wszystkich atomach (w kierunku \vec{k}'):

$$\Psi = A \sum_n \sum_j e^{i(\vec{k}'\vec{r}-\omega t)} f_j e^{-i\Delta\vec{k}\vec{R}_{nj}}$$

$\Delta\vec{k} = (\vec{k}' - \vec{k})$

Atomy w bazie

Period sieci



Krystalografia

Fala rozproszona na jednym atomie: (j)

$$\Psi = A e^{i(\vec{k}'\vec{r}-\omega t)} f_j$$

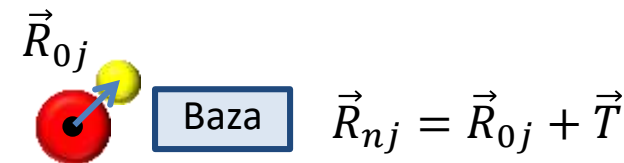
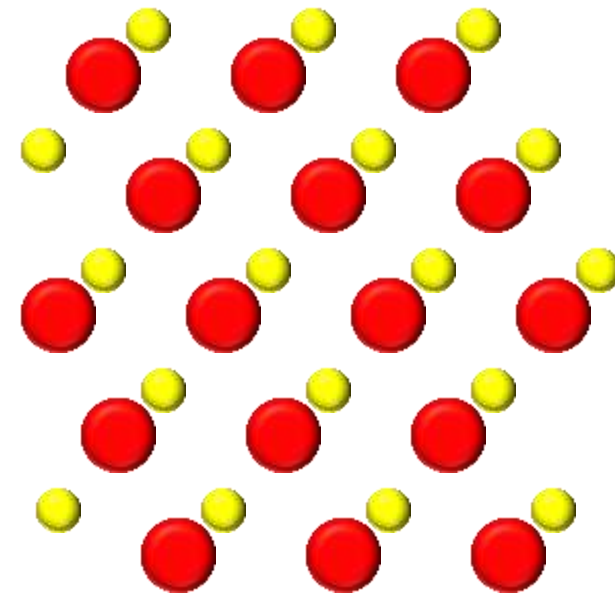
Fala rozproszona na wszystkich atomach (w kierunku \vec{k}'):

$$\Psi = A \sum_n \sum_j e^{i(\vec{k}'\vec{r}-\omega t)} f_j e^{-i\Delta\vec{k}(\vec{R}_{0j}+\vec{T})}$$

Atomy w bazie

Period sieci

$\Delta\vec{k} = (\vec{k}' - \vec{k})$



Krystalografia

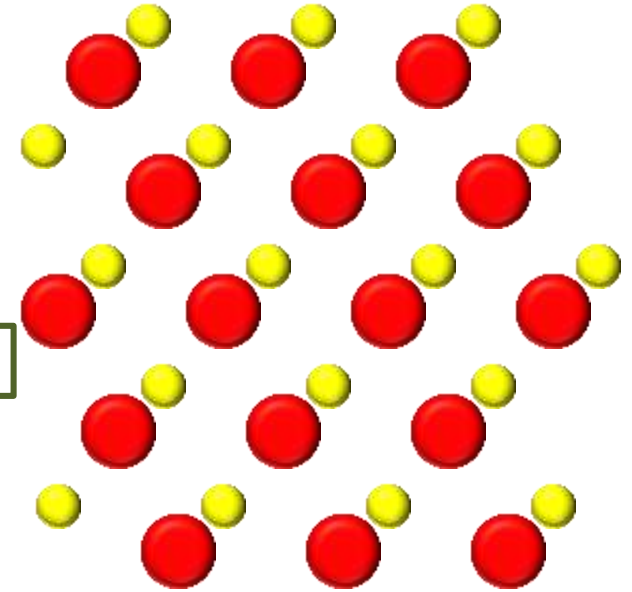
Fala rozproszona na jednym atomie: (j)

$$\Psi = A e^{i(\vec{k}'\vec{r}-\omega t)} f_j$$

Fala rozproszona na wszystkich atomach (w kierunku \vec{k}'):

$$\begin{aligned} \Psi &= A \sum_n \sum_j e^{i(\vec{k}'\vec{r}-\omega t)} f_j e^{-i\Delta\vec{k}(\vec{R}_{0j}+\vec{T})} = \\ &= A e^{i(\vec{k}'\vec{r}-\omega t)} \sum_n \sum_j f_j e^{-i\Delta\vec{k}(\vec{R}_{0j})} e^{-i\Delta\vec{k}(\vec{T})} = \end{aligned}$$

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



Krystalografia

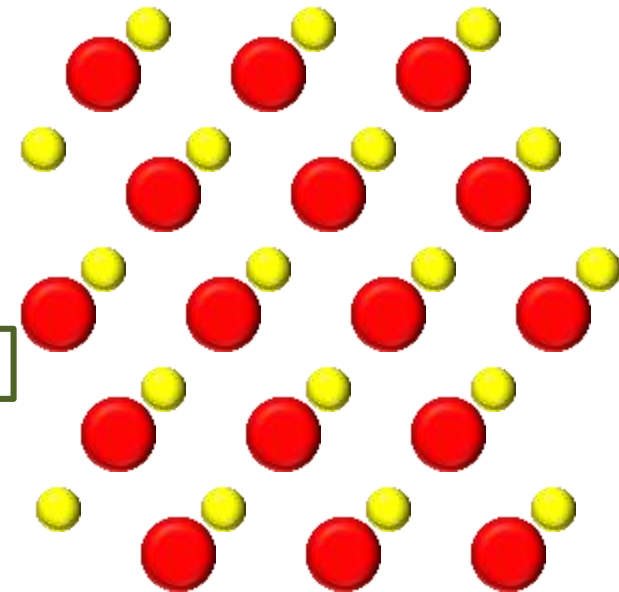
Fala rozproszona na jednym atomie: (j)

$$\Psi = A e^{i(\vec{k}'\vec{r}-\omega t)} f_j$$

Fala rozproszona na wszystkich atomach (w kierunku \vec{k}'):

$$\begin{aligned}\Psi &= A \sum_n \sum_j e^{i(\vec{k}'\vec{r}-\omega t)} f_j e^{-i\Delta\vec{k}(\vec{R}_{0j}+\vec{T})} = \\ &= A e^{i(\vec{k}'\vec{r}-\omega t)} \sum_n \sum_j f_j e^{-i\Delta\vec{k}(\vec{R}_{0j})} e^{-i\Delta\vec{k}(\vec{T})} = \\ &= A e^{i(\vec{k}'\vec{r}-\omega t)} \sum_j f_j e^{-i\Delta\vec{k}(\vec{R}_{0j})} \sum_n e^{-i\Delta\vec{k}(n_1\vec{t}_1+n_2\vec{t}_2+n_3\vec{t}_3)} =\end{aligned}$$

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



Krystalografia

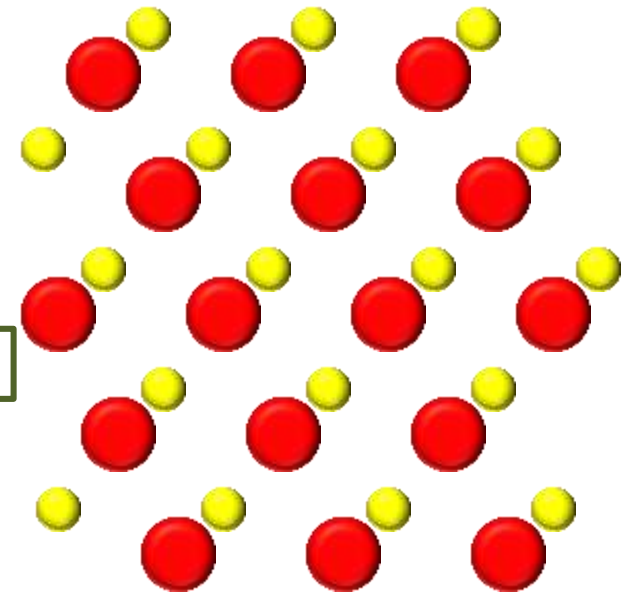
Fala rozproszona na jednym atomie: (j)

$$\Psi = A e^{i(\vec{k}'\vec{r}-\omega t)} f_j$$

Fala rozproszona na wszystkich atomach (w kierunku \vec{k}'):

$$\begin{aligned}\Psi &= A \sum_n \sum_j e^{i(\vec{k}'\vec{r}-\omega t)} f_j e^{-i\Delta\vec{k}(\vec{R}_{0j}+\vec{T})} = \\ &= A e^{i(\vec{k}'\vec{r}-\omega t)} \sum_n \sum_j f_j e^{-i\Delta\vec{k}(\vec{R}_{0j})} e^{-i\Delta\vec{k}(\vec{T})} = \\ &= A e^{i(\vec{k}'\vec{r}-\omega t)} \sum_j f_j e^{-i\Delta\vec{k}(\vec{R}_{0j})} \sum_n e^{-i\Delta\vec{k}(n_1\vec{t}_1+n_2\vec{t}_2+n_3\vec{t}_3)} = \\ &= A e^{i(\vec{k}'\vec{r}-\omega t)} \left[\sum_j f_j e^{-i\Delta\vec{k}(\vec{R}_{0j})} \right] \left[\sum_{n_1} e^{-i\Delta\vec{k}(n_1\vec{t}_1)} \right] \left[\sum_{n_2} e^{-i\Delta\vec{k}(n_2\vec{t}_2)} \right] \left[\sum_{n_3} e^{-i\Delta\vec{k}(n_3\vec{t}_3)} \right]\end{aligned}$$

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



Krystalografia

Fala rozproszona na jednym atomie: (j)

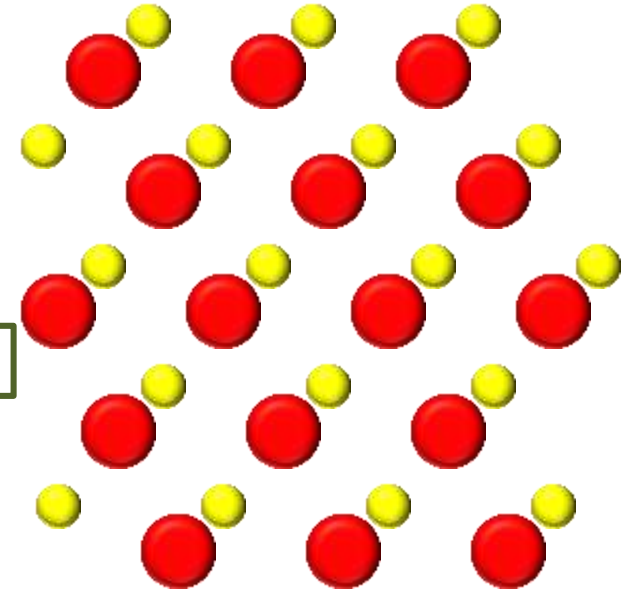
$$\Psi = A e^{i(\vec{k}'\vec{r}-\omega t)} f_j$$

Fala rozproszona na wszystkich atomach (w kierunku \vec{k}'):

$$\begin{aligned} \Psi &= A \sum_n \sum_j e^{i(\vec{k}'\vec{r}-\omega t)} f_j e^{-i\Delta\vec{k}(\vec{R}_{0j}+\vec{T})} = \\ &= A e^{i(\vec{k}'\vec{r}-\omega t)} \sum_n \sum_j f_j e^{-i\Delta\vec{k}(\vec{R}_{0j})} e^{-i\Delta\vec{k}(\vec{T})} = \\ &= A e^{i(\vec{k}'\vec{r}-\omega t)} \sum_j f_j e^{-i\Delta\vec{k}(\vec{R}_{0j})} \sum_n e^{-i\Delta\vec{k}(n_1\vec{t}_1+n_2\vec{t}_2+n_3\vec{t}_3)} = \\ &= A e^{i(\vec{k}'\vec{r}-\omega t)} \left[\sum_j f_j e^{-i\Delta\vec{k}(\vec{R}_{0j})} \right] \left[\sum_{n_1} e^{-i\Delta\vec{k}(n_1\vec{t}_1)} \right] \left[\sum_{n_2} e^{-i\Delta\vec{k}(n_2\vec{t}_2)} \right] \left[\sum_{n_3} e^{-i\Delta\vec{k}(n_3\vec{t}_3)} \right] \end{aligned}$$

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

Czynnik struktury S_G $S_G = \int_{cell} dV \rho(\vec{R}) e^{-i\Delta\vec{k}\vec{R}}$



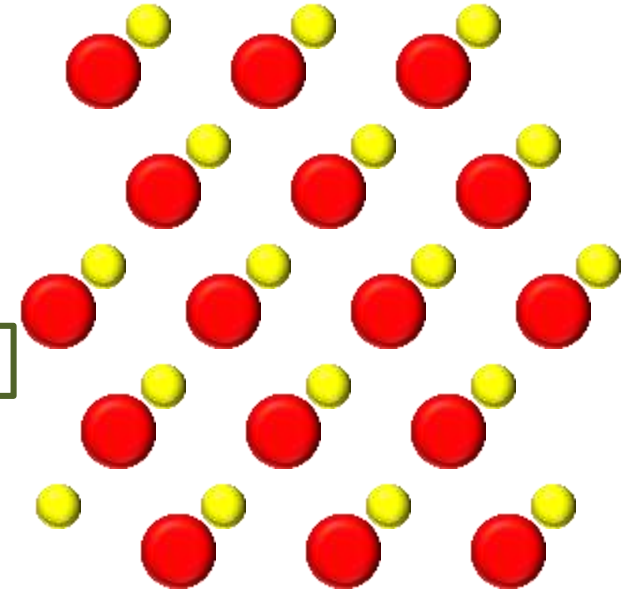
Krystalografia

Maksymalna intensywność

$$\left[\sum_{n_1} e^{-i\Delta\vec{k}(n_1\vec{t}_1)} \right] \left[\sum_{n_2} e^{-i\Delta\vec{k}(n_2\vec{t}_2)} \right] \left[\sum_{n_3} e^{-i\Delta\vec{k}(n_3\vec{t}_3)} \right]$$

Kiedy?

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



Krystalografia

Maksymalna intensywność

$$\left[\sum_{n_1} e^{-i\Delta\vec{k}(n_1\vec{t}_1)} \right] \left[\sum_{n_2} e^{-i\Delta\vec{k}(n_2\vec{t}_2)} \right] \left[\sum_{n_3} e^{-i\Delta\vec{k}(n_3\vec{t}_3)} \right]$$

Kiedy $e^{-i\Delta\vec{k}(n_1\vec{t}_1)} = 1$

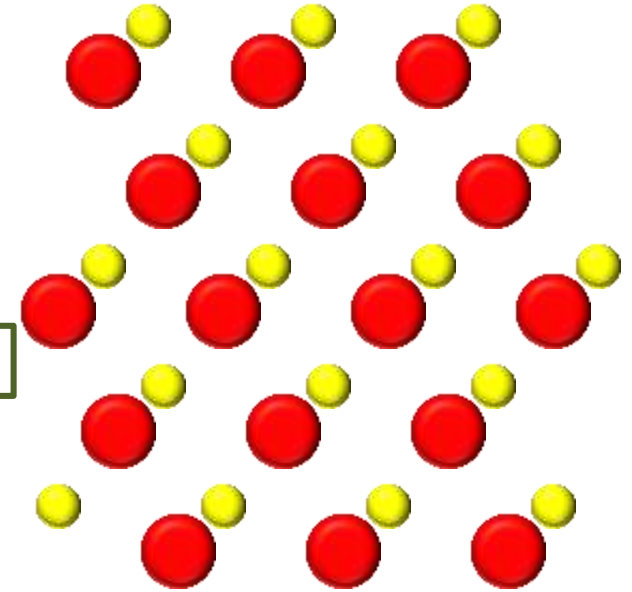
$$\Delta\vec{k}\vec{t}_1 = 2\pi h$$

$$\Delta\vec{k}\vec{t}_2 = 2\pi k$$

$$\Delta\vec{k}\vec{t}_3 = 2\pi l$$

Warunki Lauego

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



Krystalografia

Maksymalna intensywność

$$\left| \sum_{n_1} e^{-i\Delta\vec{k}(n_1\vec{t}_1)} \right| \left| \sum_{n_2} e^{-i\Delta\vec{k}(n_2\vec{t}_2)} \right| \left| \sum_{n_3} e^{-i\Delta\vec{k}(n_3\vec{t}_3)} \right|$$

Kiedy $e^{-i\Delta\vec{k}(n_1\vec{t}_1)} = 1$

$$\Delta\vec{k}\vec{t}_1 = 2\pi h$$

$$\Delta\vec{k}\vec{t}_2 = 2\pi k$$

$$\Delta\vec{k}\vec{t}_3 = 2\pi l$$

Warunki Lauego

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

$$\Delta\vec{k} \equiv G = h\vec{g}_1 + k\vec{g}_2 + l\vec{g}_3$$

$$\vec{g}_i\vec{t}_j = 2\pi\delta_{ij}$$

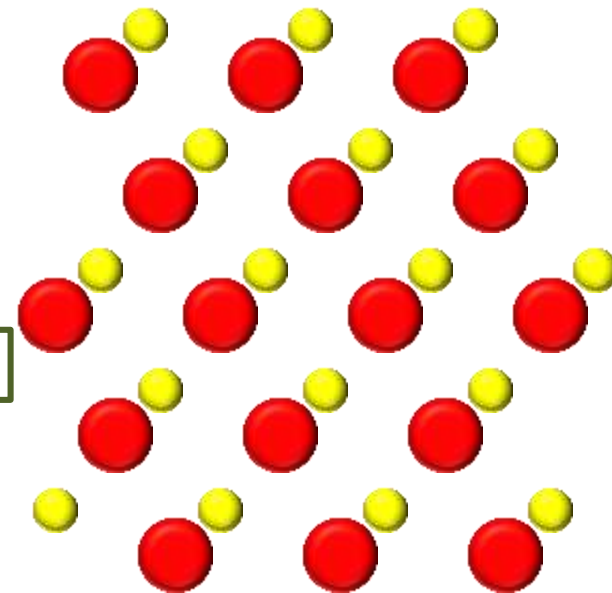
$$|\vec{g}_i| = \frac{2\pi}{a_i}$$

$$\vec{g}_i = 2\pi \frac{\vec{t}_j \times \vec{t}_k}{\vec{t}_i(\vec{t}_j \times \vec{t}_k)}$$

Sieć odwrotna

Structure factor S_G

$$S_G = \int_{cell} dV \rho(\vec{R}) e^{-i\vec{G}\vec{R}}$$



Krystalografia

$$\begin{aligned}\Delta\vec{k}\vec{t}_1 &= 2\pi h \\ \Delta\vec{k}\vec{t}_2 &= 2\pi k \\ \Delta\vec{k}\vec{t}_3 &= 2\pi l\end{aligned}$$

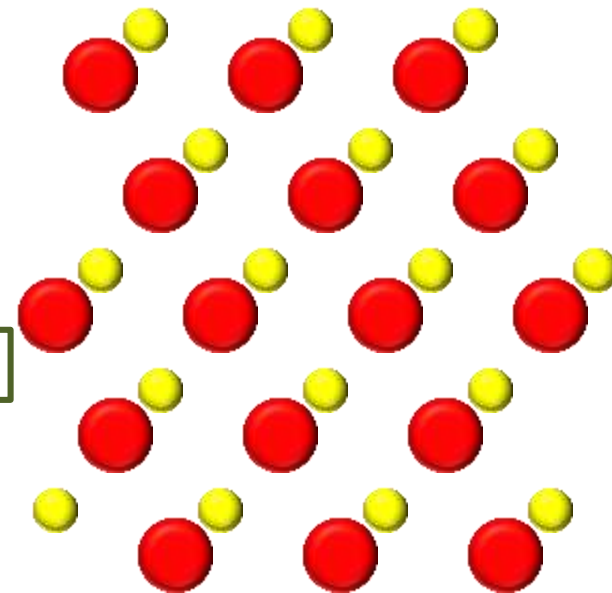
Warunki Lauego

$$\Delta\vec{k} \equiv G = h\vec{g}_1 + k\vec{g}_2 + l\vec{g}_3$$

sieć odwrotna

$$\vec{g}_i\vec{t}_j = 2\pi\delta_{ij}$$

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



$$\text{Czynnik struktury } S_G = \int_{\text{cell}} dV \rho(\vec{R}) e^{-i\vec{G}\vec{R}}$$

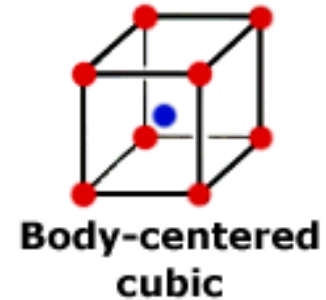
Geometryczny czynnik strukturalny S_G

$$\left[\sum_j f_j e^{-i\Delta\vec{k}(\vec{R}_{0j})} \right] = \left[\sum_j f_j e^{-i\vec{G}(\vec{R}_{0j})} \right] = \sum_j f_j e^{-i2\pi(n_1h+n_2k+n_3l)}$$

Krystalografia

Geometryczny czynnik strukturalny

$$F(h, k, l) = \sum_j f_j e^{-i2\pi(n_1 h + n_2 k + n_3 l)}$$



Przykład: Dla kryształu Li i kryształu TlBr (sieci typu bcc – regularna przestrzennie centrowana) znaleźć możliwe wartości geometrycznego czynnika strukturalnego.

$$r_1 = (0, 0, 0) \quad r_2 = \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$$

$$F_{Li}(h, k, l) = \sum_j f_j e^{-i2\pi(n_1 h + n_2 k + n_3 l)} = f_{Li} e^{-i2\pi(0+0+0)} + f_{Li} e^{-i2\pi\left(\frac{1}{2}h + \frac{1}{2}k + \frac{1}{2}l\right)}$$

$$F_{Li}(h, k, l) = f_{Li} (1 + e^{-i\pi(h+k+l)})$$

odd

even

$$F_{TlBr}(h, k, l) = \sum_j f_j e^{-i2\pi(n_1 h + n_2 k + n_3 l)} = f_{Tl} e^{-i2\pi(0+0+0)} + f_{Br} e^{-i2\pi\left(\frac{1}{2}h + \frac{1}{2}k + \frac{1}{2}l\right)}$$

$$F_{TlBr}(h, k, l) = f_{Tl} + f_{Br} e^{-i\pi(h+k+l)}$$

odd

even