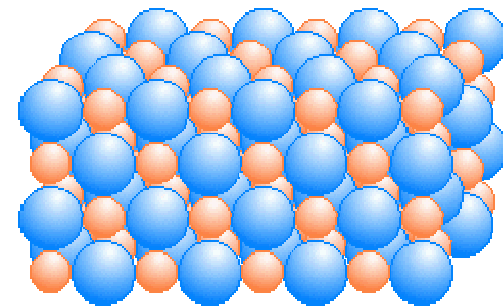
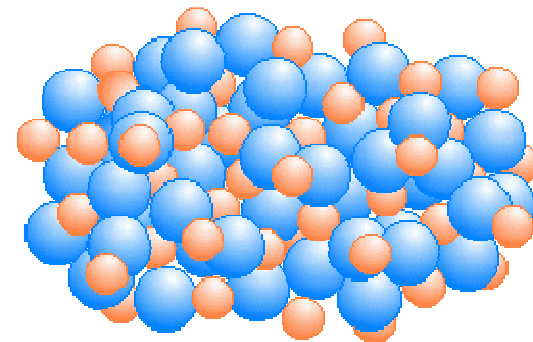


Kryształy - struktura krystaliczna

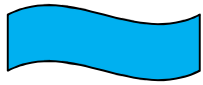


Kryształ



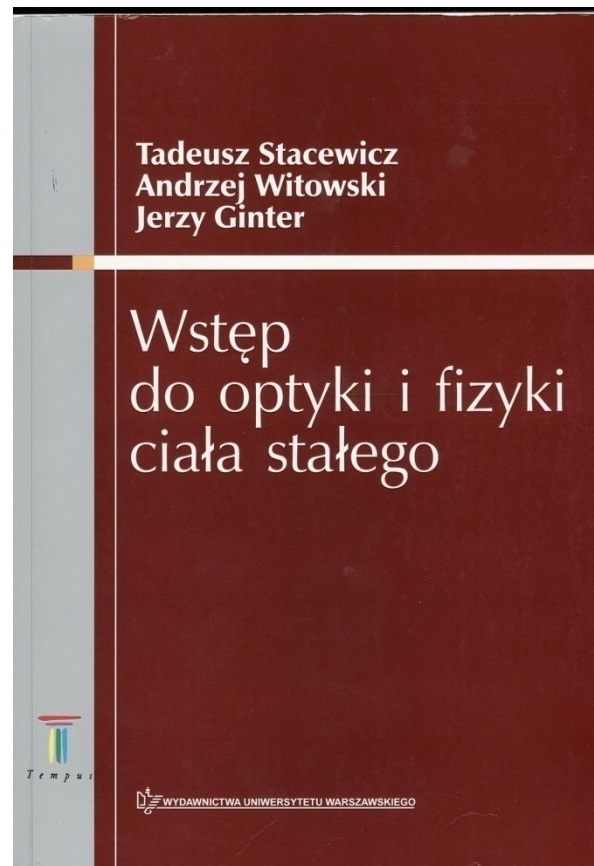
Ciało amorficzne

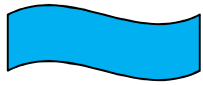
Na podstawie wykładu
Prof. Dariusza Wasika



Wykład 11

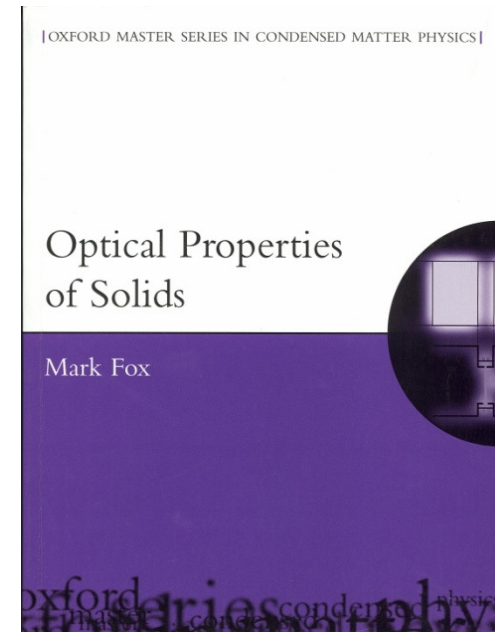
Literatura (do każdego wykładu)

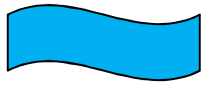




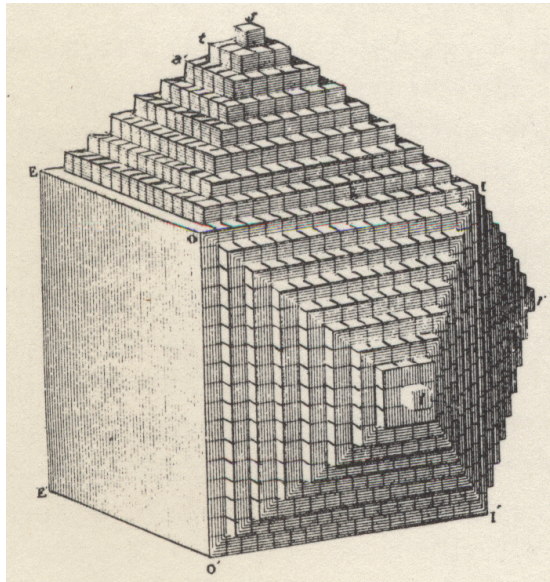
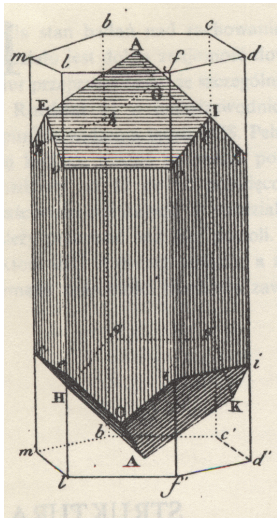
Wykład 11

Wstęp do fizyki materii skondensowanej

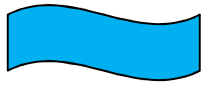




Wykład 11



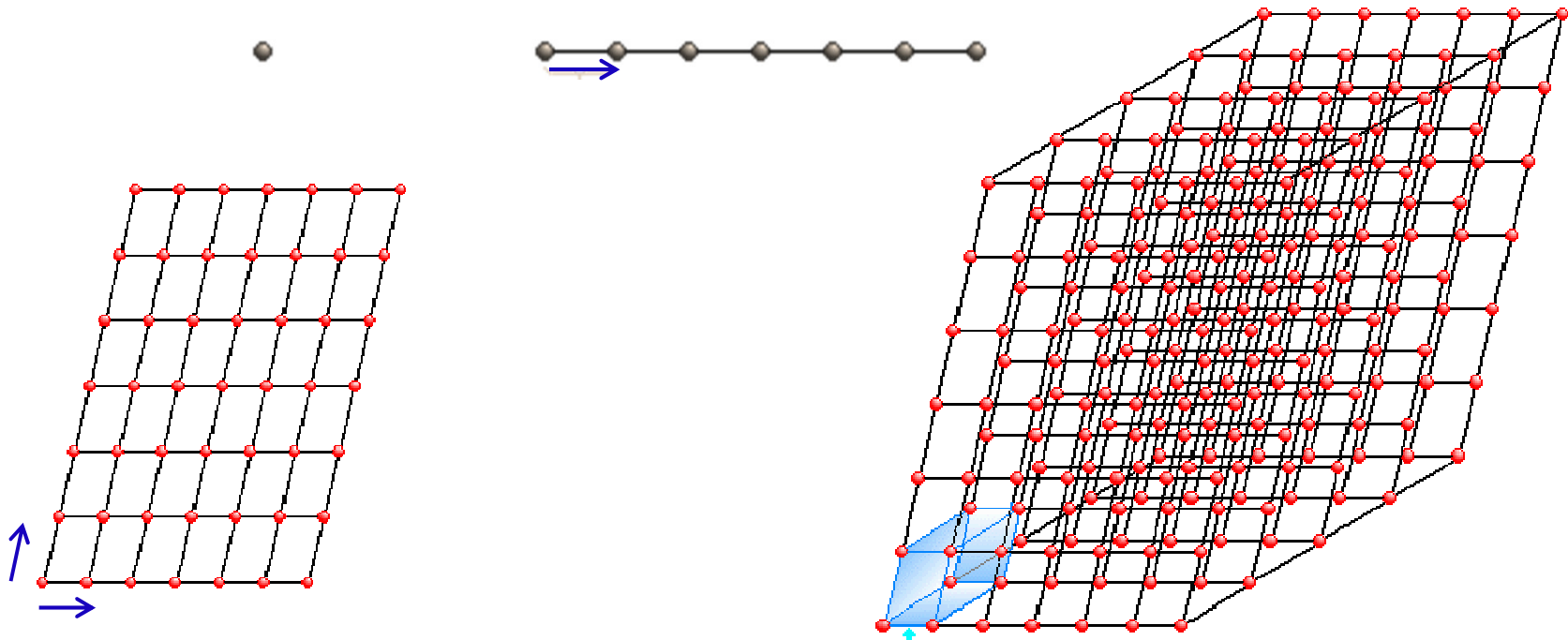
- ▶ VIII w. n.e. Nara (Japonia)
- ▶ XI w. n.e. Chiny
- ▶ 1794, R.J. Haüy, *Essai d'une théorie sur la structure des cristaux.*
- ▶ 1801, R.J. Haüy, *Traité de cristallographie.*
- ▶ 1824, A.L. Seeber, *Annalen der Physik.*
- ▶ 1866, A. Bravais, *Etudes cristallographiques.*
- ▶ 1912, M. Laue, W. Friedrich, P. Knipping, *Bawarska Akademia Nauk*
- ▶ 1913, W.L. Bragg, *Proc. Royal Society.*

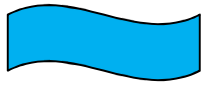


Kryształy

- ▶ Kryształy wzrastają przez regularne powtarzanie się identycznych elementów - równoległościanów.
- ▶ Czy kształt tych cegiełek - równoległościanów może być dowolny?
- ▶ Jeśli nie, to jaki kształt „cegiełek” jest „dozwolony”?

Doskonały kryształ składa się z uporządkowanych atomów w sieci krystalicznej opisanej przez 3 podstawowe wektory translacji.



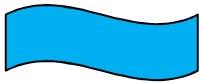


Wektor translacji

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

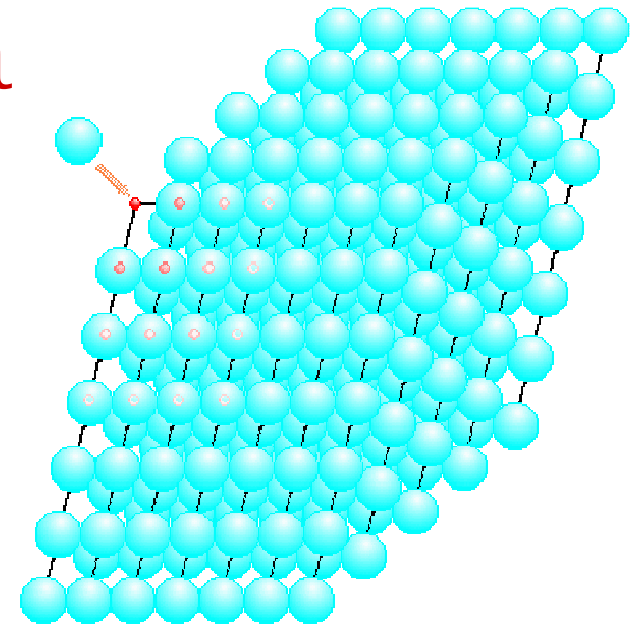
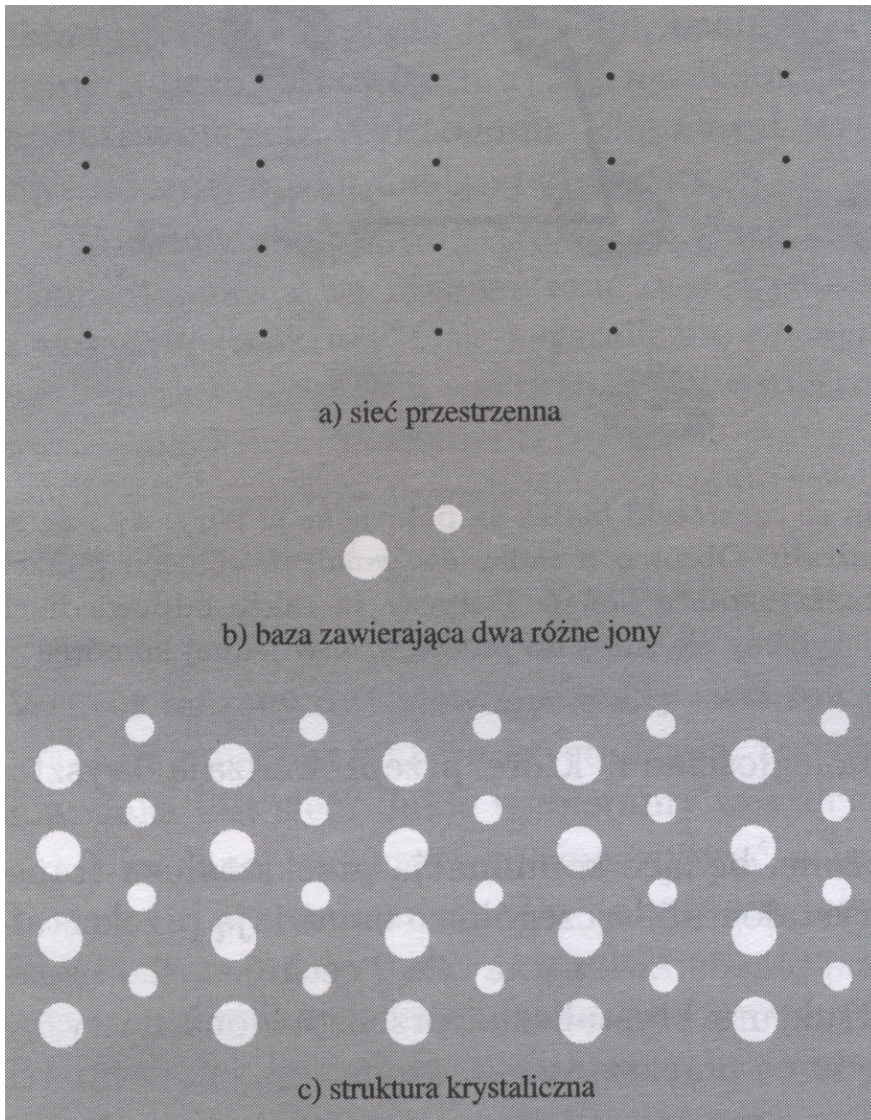
\vec{t}_i - wektory translacji prymitywnych

- 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.
- Bazą może być pojedynczy atom, jon, zbiór atomów, np. dla białek 10^5 .



Wykład 11

Sieć + baza = struktura krystaliczna



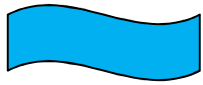
$$\vec{r} = \vec{r}' + \vec{T}$$

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

$$\vec{R}_{nj} = \vec{R}_{0j} + n_1 \vec{t}_1 + n_2 \vec{t}_2 + n_3 \vec{t}_3$$

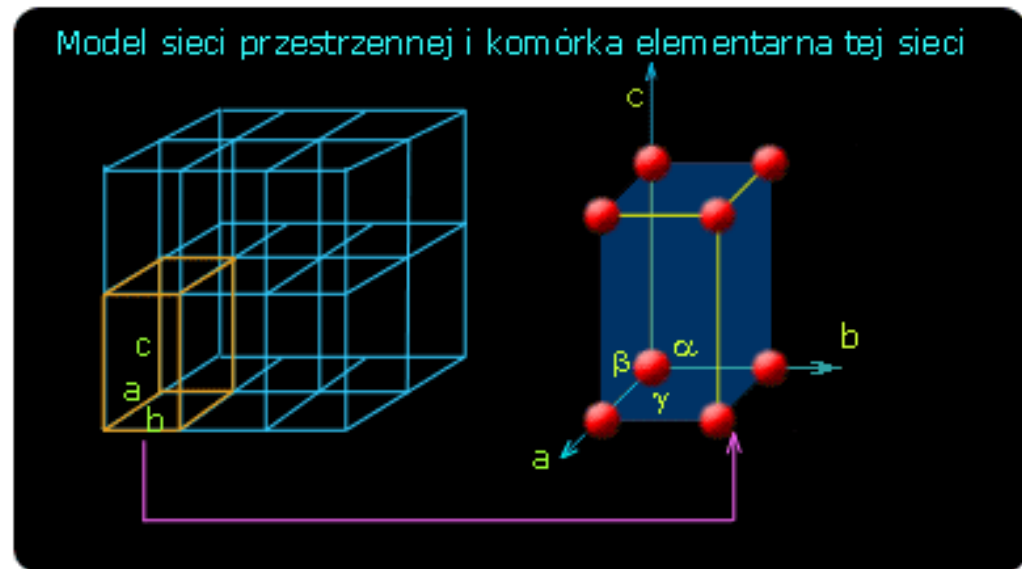
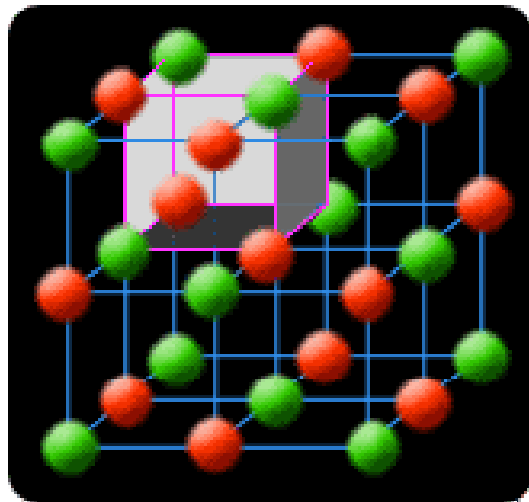
baza

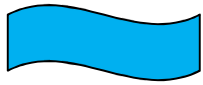
C. Kittel



Komórka elementarna

Równoległościan rozpięty na wektorach translacji prymitywnych



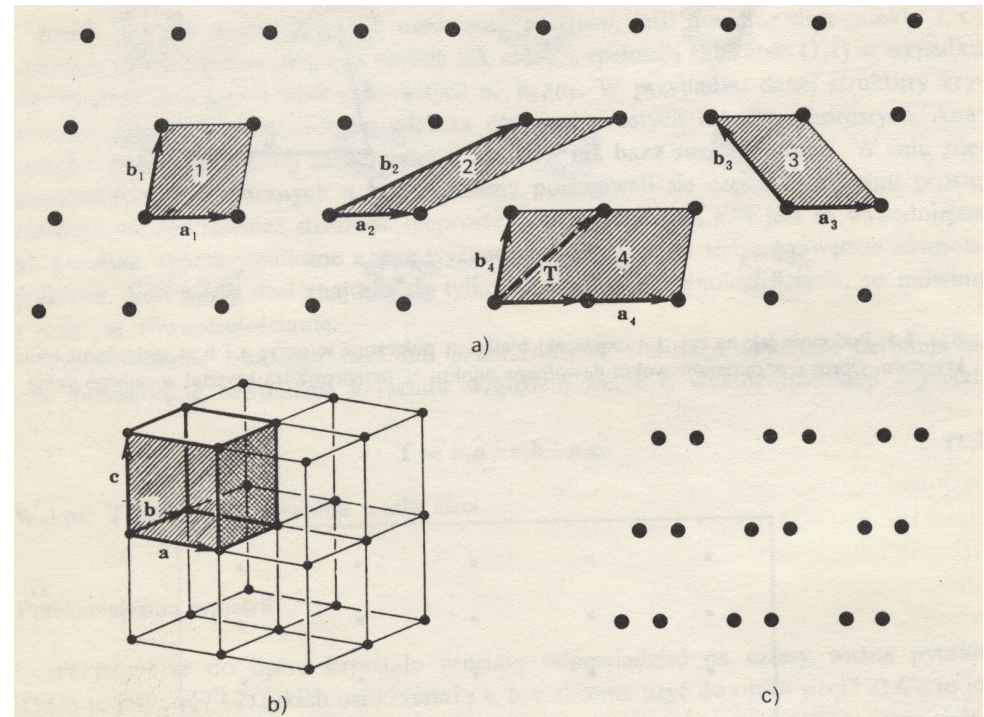


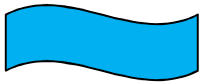
Komórka elementarna

Można na wiele sposobów wybrać komórkę elementarną. Zwykle chcemy, żeby komórka taka:

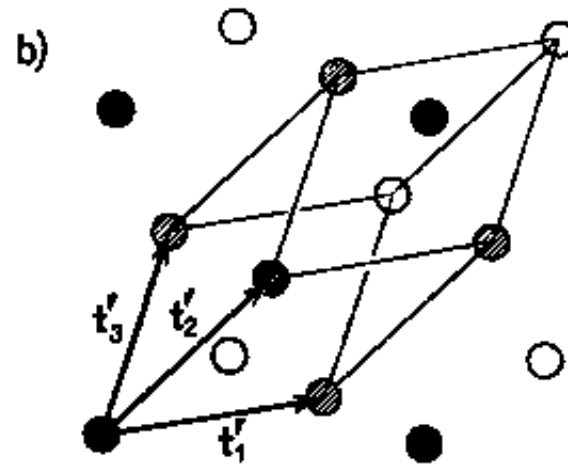
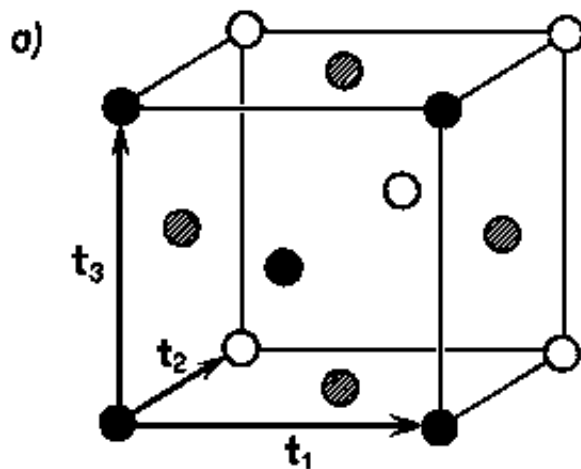
- ▶ miała możliwie najwyższą symetrię,
- ▶ najmniejszą objętość
(czasami oba warunki można spełnić jednocześnie)

Komórka prosta: komórka elementarna o najmniejszej objętości



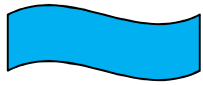


Wybór komórki elementarnej



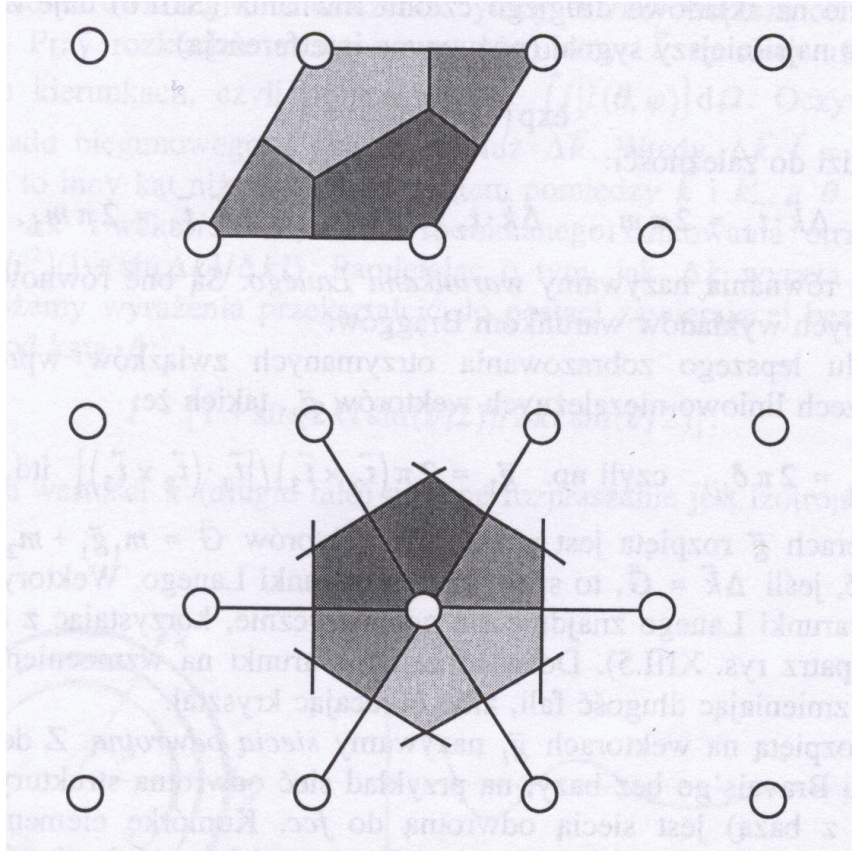
Dwa sposoby wyboru komórki elementarnej w sieci kubicznej centrowanej na ścianach: a) komórka o wysokiej symetrii, b) komórka prosta

(komórka prosta – komórka o najmniejszej objętości)



Wykład 11

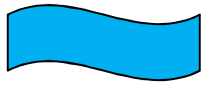
Komórka Wignera-Seitza



Konstrukcja Komórki Wignera-Seitza

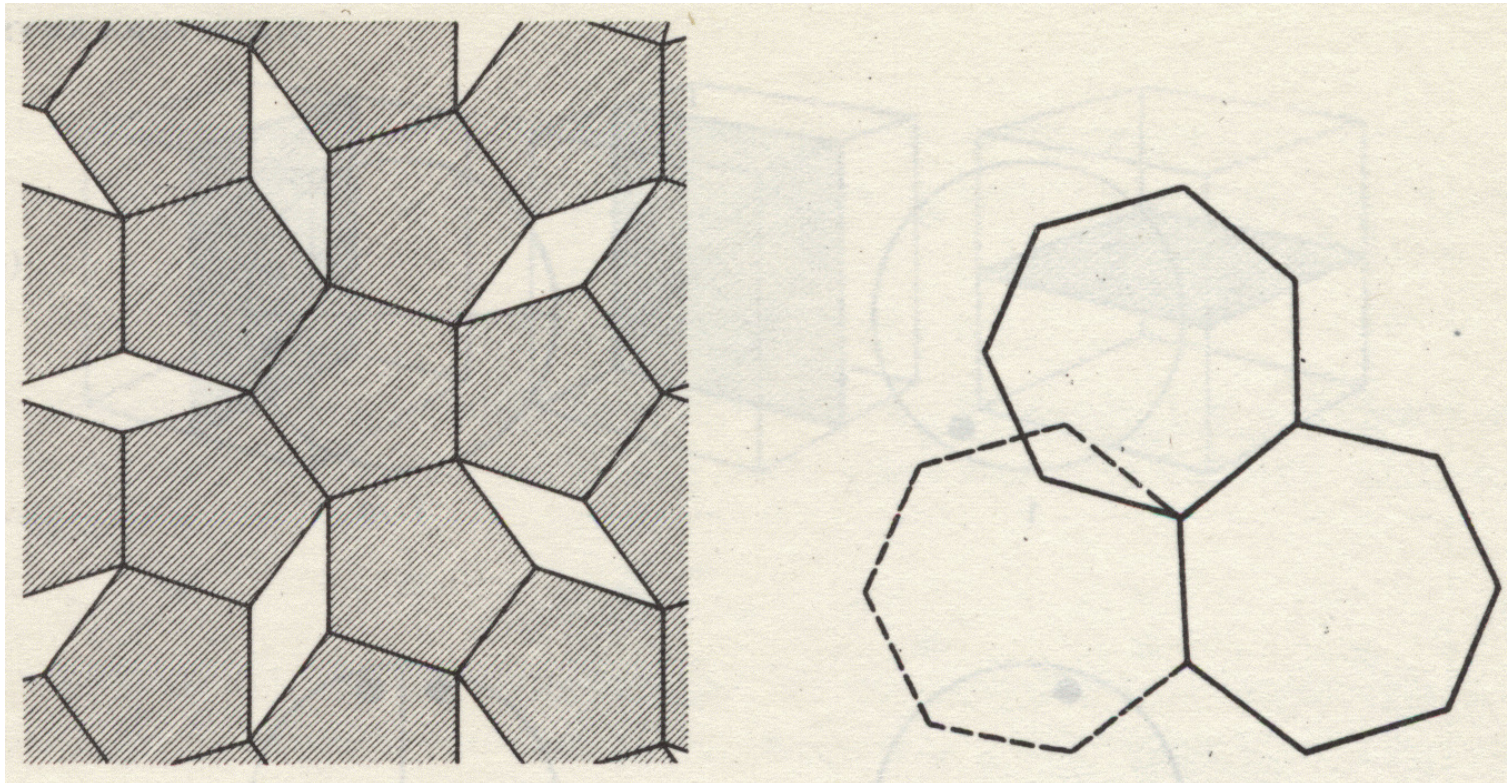
Wokół wybranego węzła sieci wybieramy taki obszar, że każdy zawarty w nim punkt, jest bliższy węzłowi (stanowiącemu środek komórki), niż dowolnemu innemu węzłowi sieci...

J. Ginter



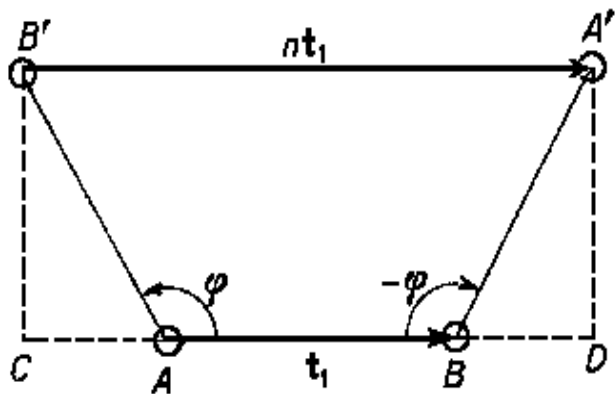
Wykład 11

Jakie dozwolone kształty może mieć komórka elementarna?



C. Kittel

Dopuszczalne obroty

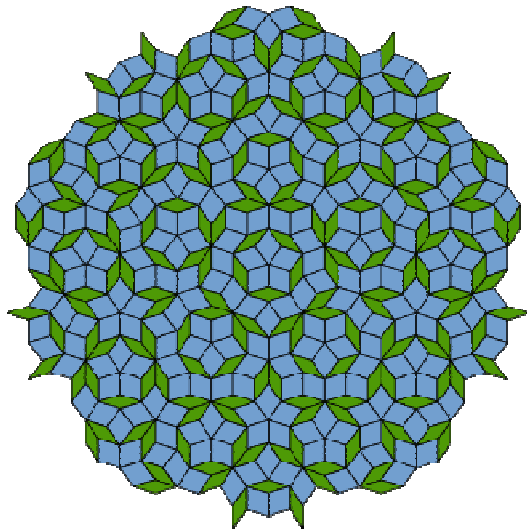


$$B'A' = CD = t_1(1 - 2\cos\varphi)$$

$$\cos\varphi = (1 - n)/2$$

n	$\cos\varphi$	φ	Obrót
-1	1	0°	ε
0	1/2	60°	δ_6
+1	0	90°	δ_4
+2	-1/2	120°	δ_3
+3	-1	180°	δ_2

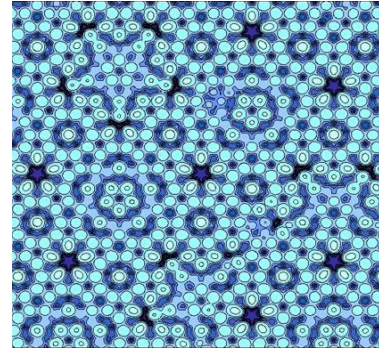
Kafelki Penrosa



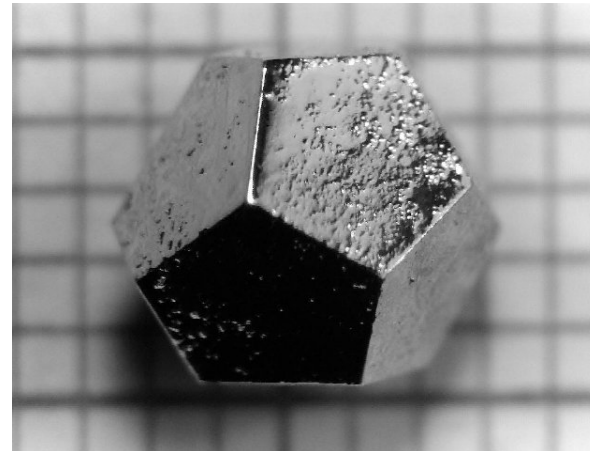
Roger Penrose (1973)
Konstrukcja matematyczna
nieperiodycznego
pokrycia powierzchni...

Kwazikryształy istnieją!

Dan Shechtman Nagroda
Nobla z Chemii 2011

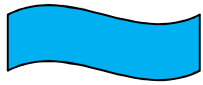


Model struktury atomowej
kwazikryształu Ag-Al



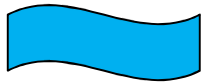
Ho-Mg-Zn

<http://cmp.physics.iastate.edu/canfield/photos.html>



Wykład 11

Istnieje 14 możliwych sieci wypełniających przestrzeń. Sieci te noszą nazwę sieci Bravais' go. Tworzą one 7 układów krystalograficznych.



Wykład 11

Notacja Pearsona

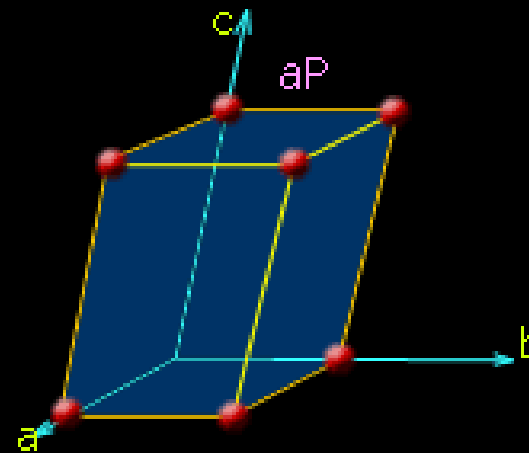
P – komórka prymitywna

C – centrowana na dwóch
przeciwległych powierzchniach

I – centrowana objętościowo

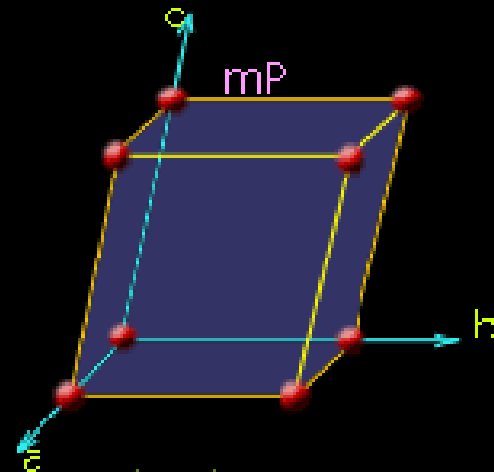
F – centrowana powierzchniowo

Układ trójskośny

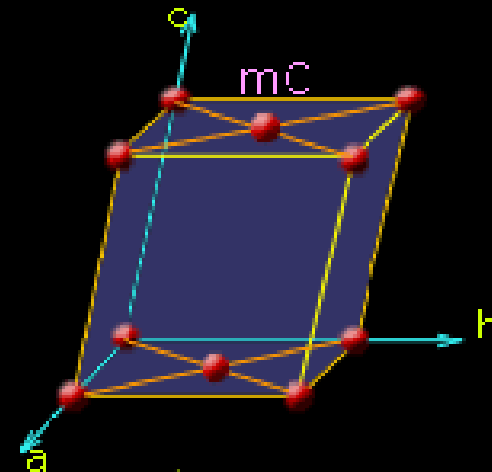


$$a \neq b \neq c$$
$$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$$

Układ jednoskośny

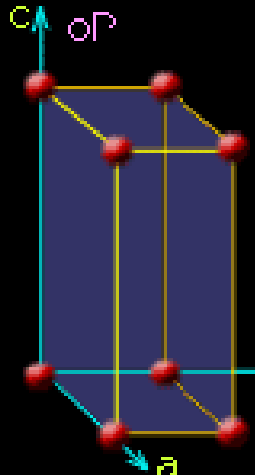


$$a \neq b \neq c$$
$$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$$

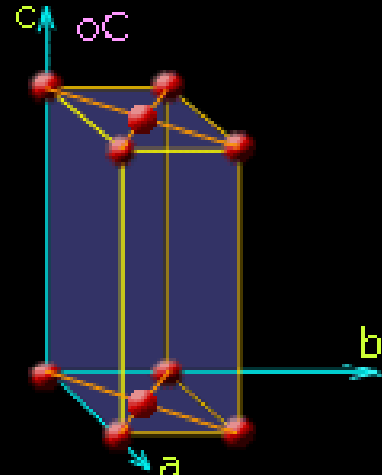


$$a \neq c \neq b$$
$$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$$

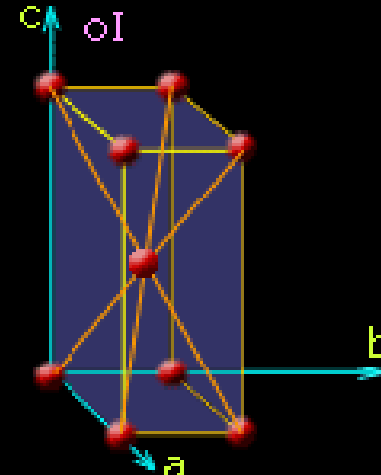
Układ rombowy



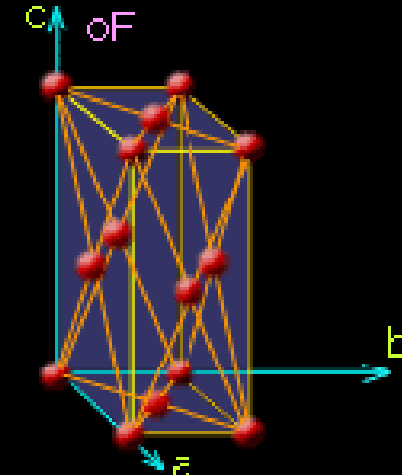
$a \neq b \neq c$
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



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

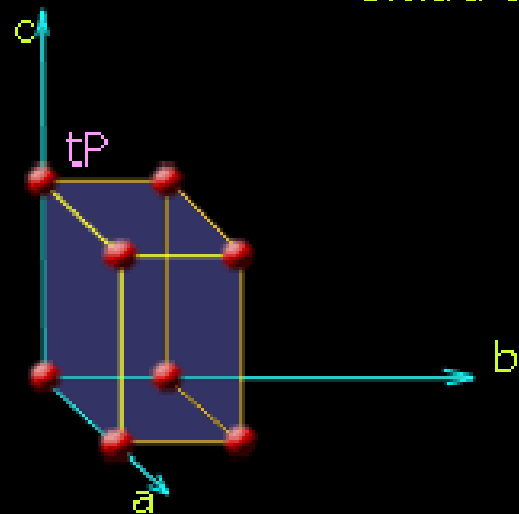


$a \neq b \neq c$
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

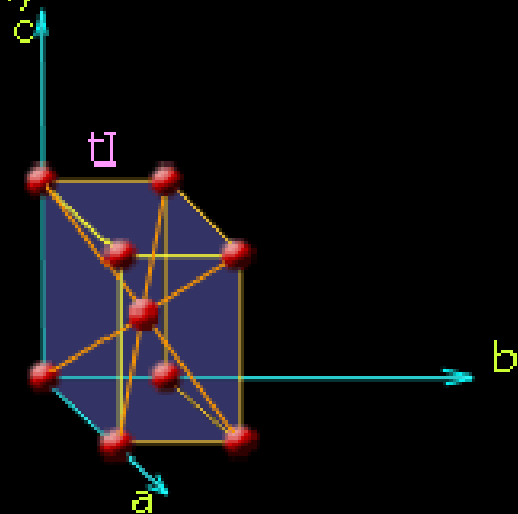


$a \neq b \neq c$
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

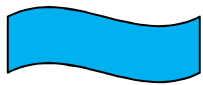
Układ tetragonalny



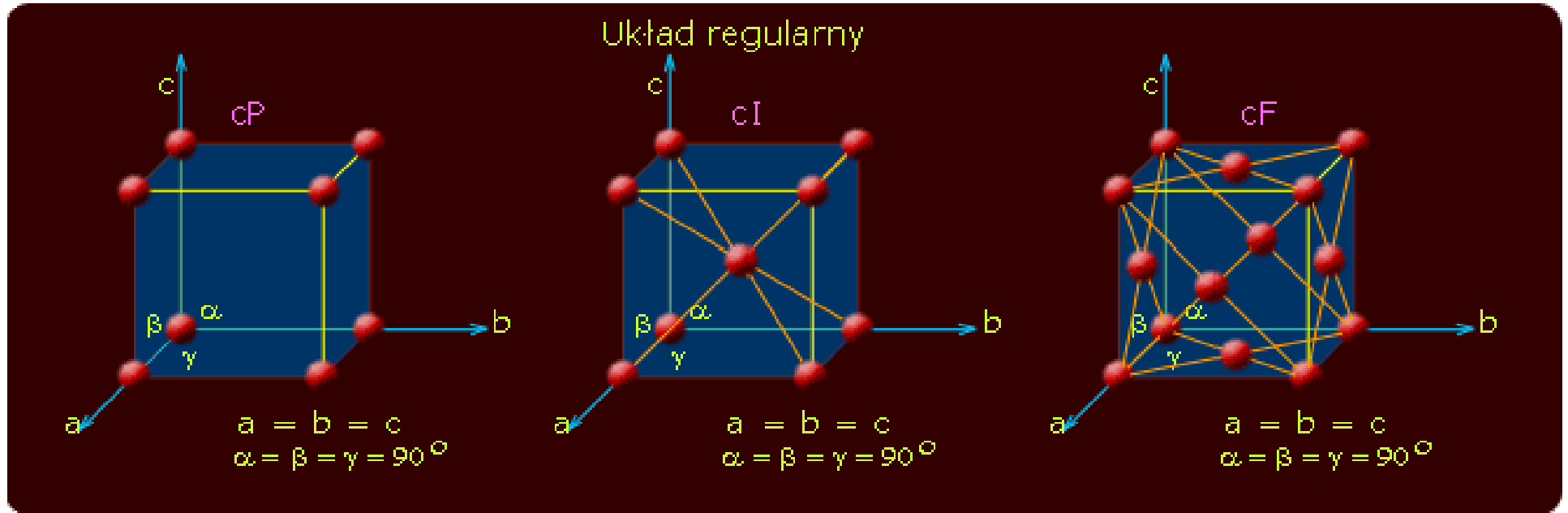
$a = b \neq c$
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

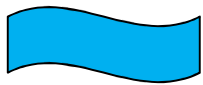


$a = b \neq c$
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



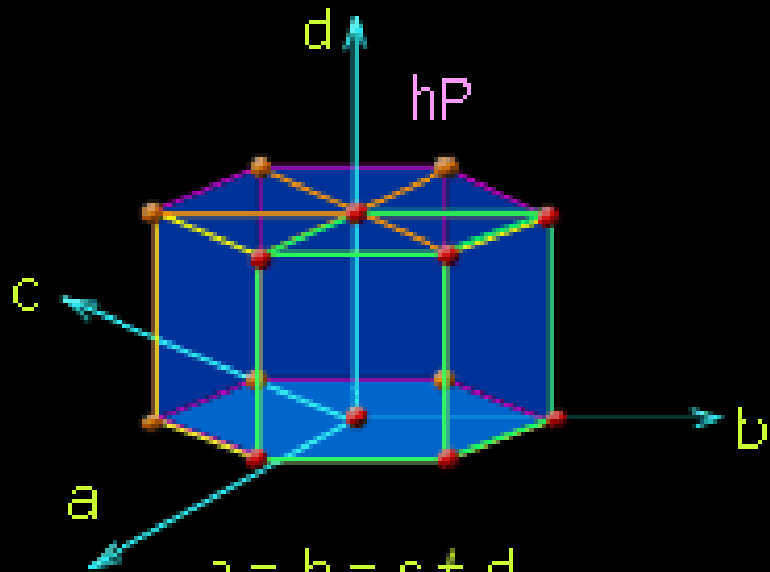
Wykład 11





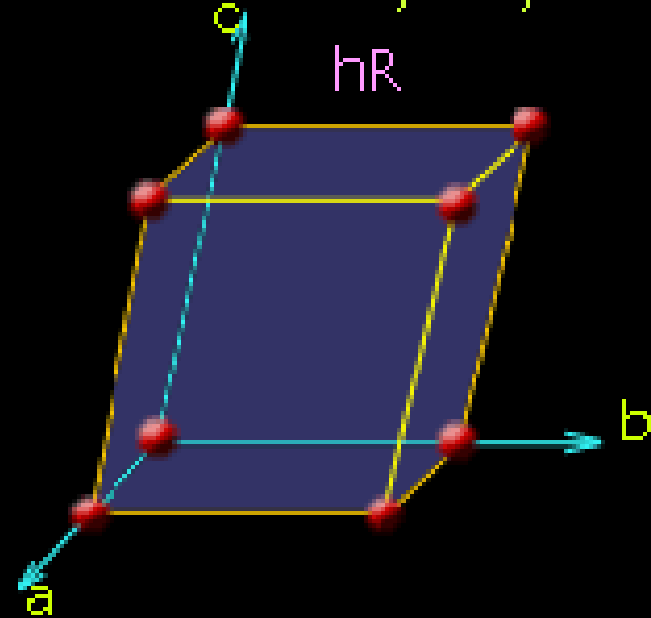
Wykład 11

Układ heksagonalny
i trygonalny nieromboedryczny

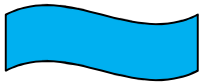


$$a = b = c \neq d$$
$$\alpha = \beta = 90^\circ \quad \gamma = 120^\circ$$

Układ trygonalny
romboedryczny

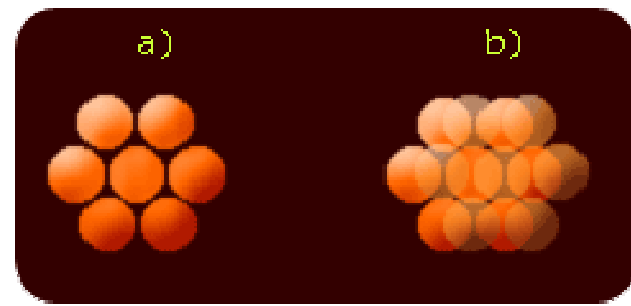
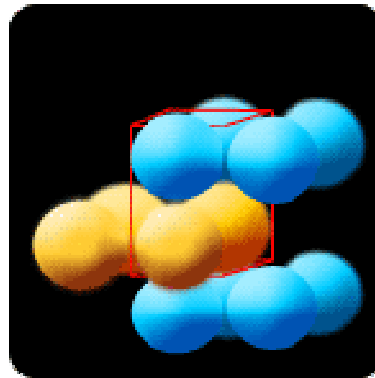
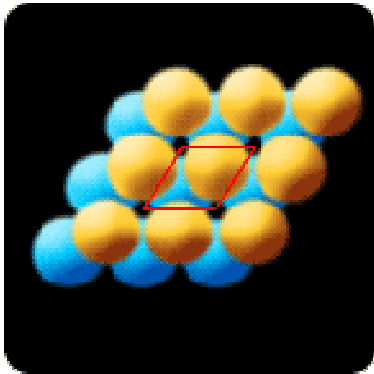
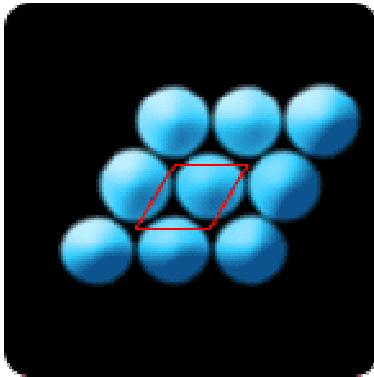


$$a = b = c$$
$$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$$



Kule gęsto upakowane

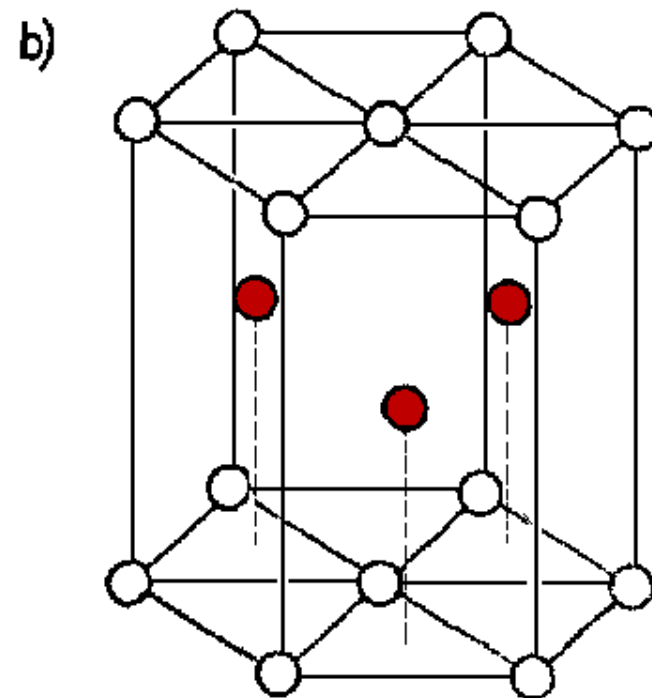
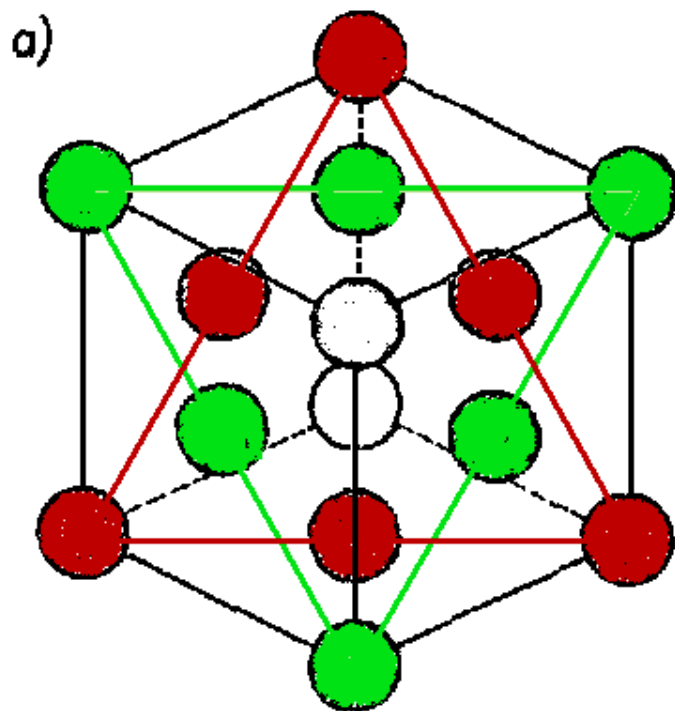
Układ heksagonalny



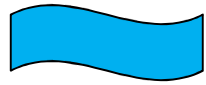
Układ regularny powierzchniowo centrowany



Struktury ścisłego upakowania

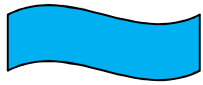


Struktura ścisłego upakowania: a) kubiczna centrowana na ścianach, b) heksagonalna



Przykłady

- ▶ Sieć regularna powierzchniowo centrowana – złoto, srebro, miedź, neon, ...
- ▶ Sieć heksagonalna – tytan, kobalt, hel, ...
- ▶ Sieć regularna przestrzennie centrowana – cez, lit, potas, sód, żelazo, wolfram,
- ▶ Sieć regularna prosta – polon.



Wykład 11

Skąd wiemy jak zbudowane są krysztaly?

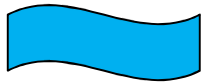


Monokryształ kwarcu

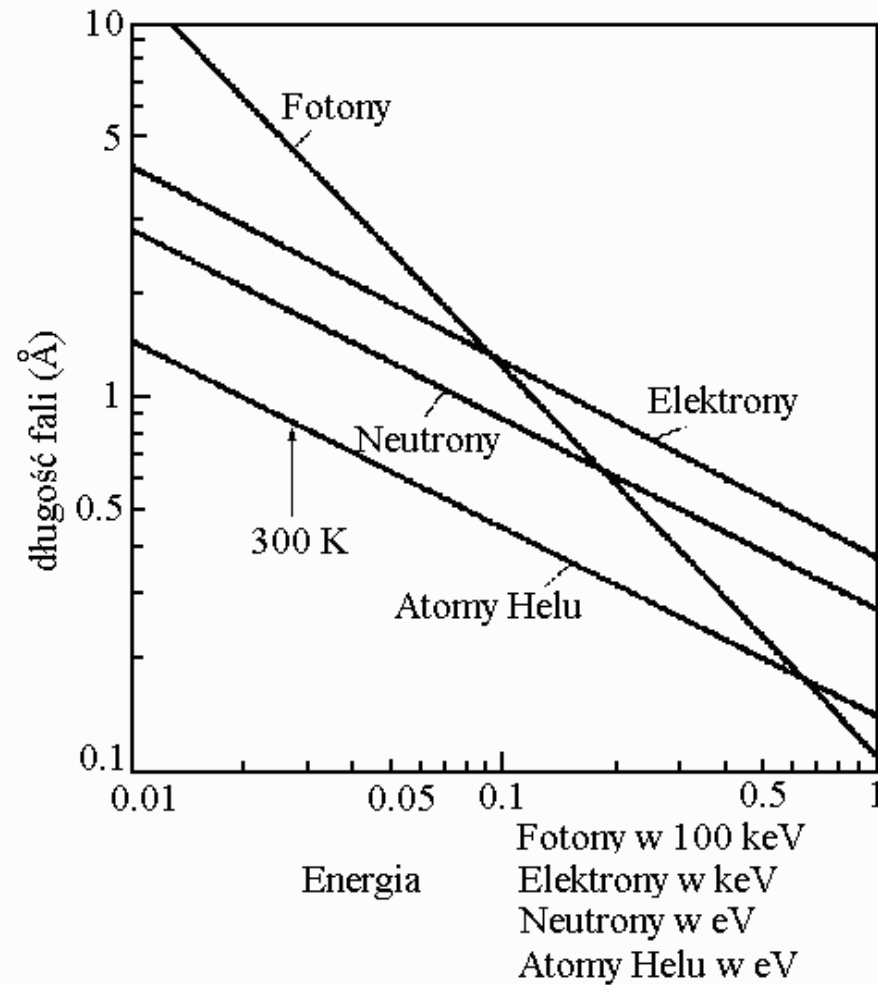


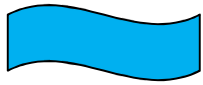
Polikrystaliczny kwarc

Strukturę krystaliczną badamy za pomocą dyfrakcji fotonów, neutronów, elektronów lub innych lekkich cząsteczek



Dyfrakcja na kryształach



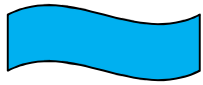


Dyfrakcja promieni X

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

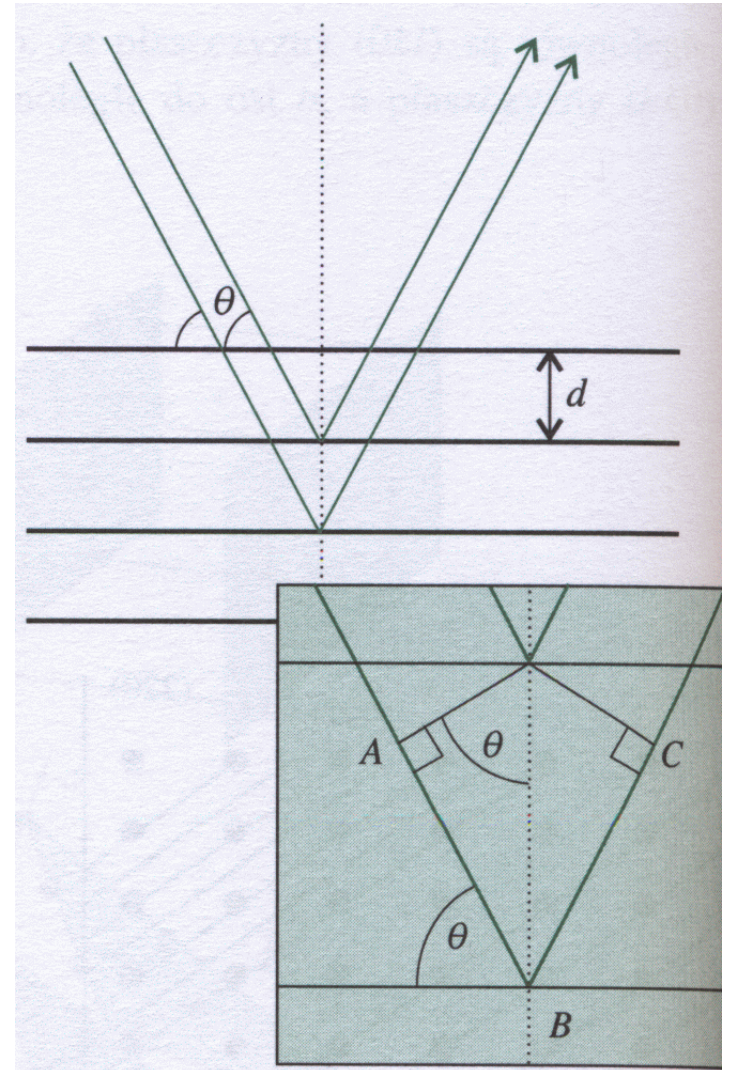


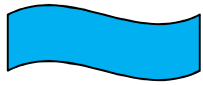
Prawo Bragga

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

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

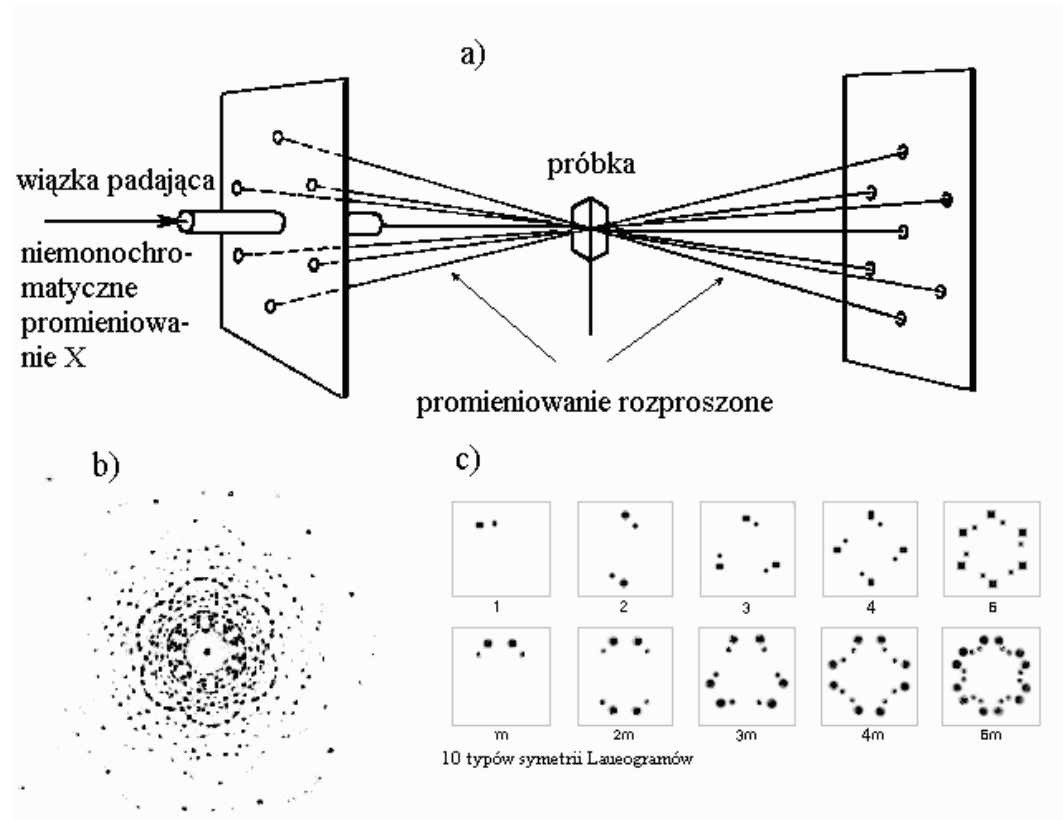
np. $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$, $a = 4 \text{ \AA}$, kryształ o symetrii regularnej, pierwszy refleks $\theta = 11^\circ$





Metoda Lauego

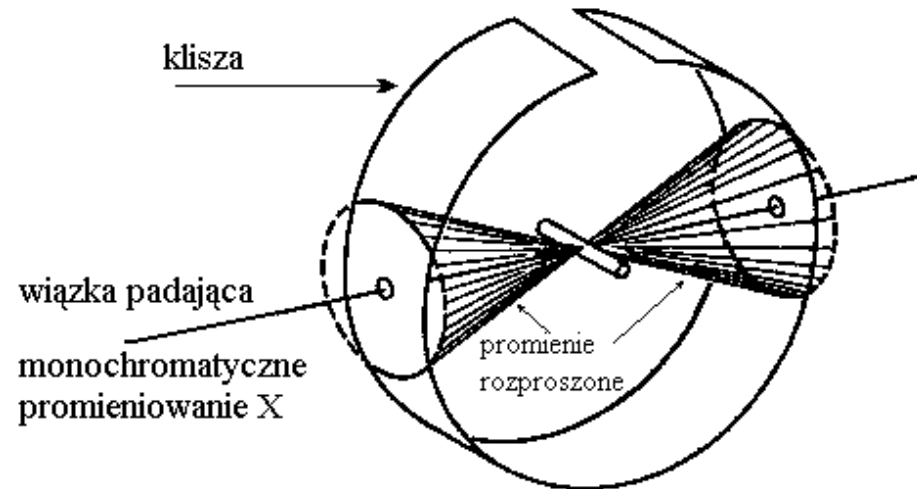
- ▶ **Kryształ** oświetlony jest **światłem białym**.
- ▶ W wyniku rozproszenia fale o różnych długościach zostają rozproszone w różnych kierunkach. Otrzymujemy na kliszy różne punkty dla różnych kolorów (długości fali).
- ▶ Układ plamek ma symetrię taką jak kierunek w kryształach, wzdłuż którego pada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



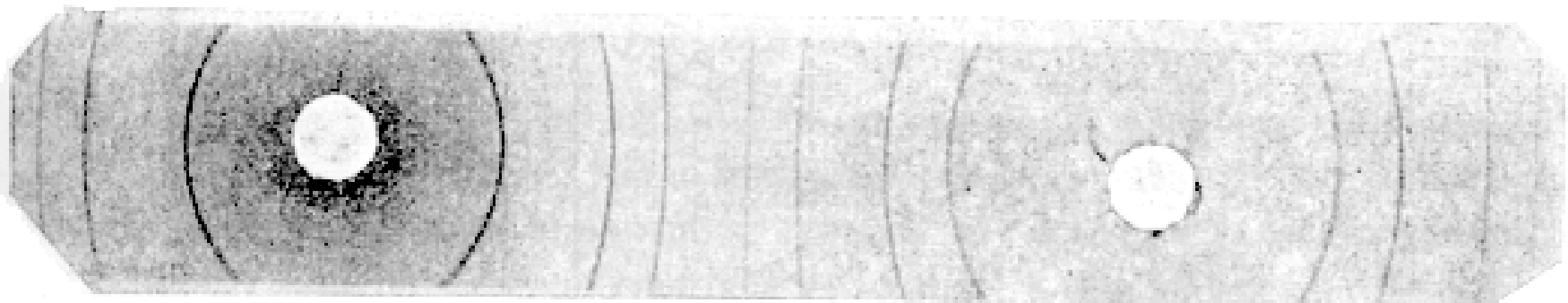
$$2d \sin \theta_i = n\lambda_i$$

Metoda Debye' a - Scherera

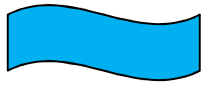
- ▶ **Badanym ośrodkiem jest proszek** z chaotyczną orientacją kryształów w przestrzeni. Oświetla się go falą **monochromatyczną**. Rozproszenie na różnie zorientowanych kryształach powoduje powstanie na kliszy łuków odpowiadających płaszczyznom, na których możliwe było ugięcie promienia



T. Stacewicz & A. Witowski

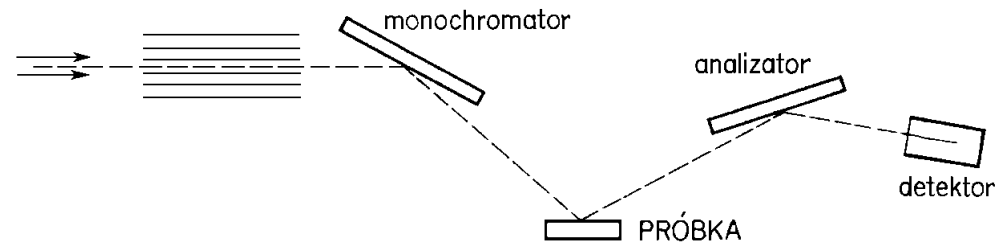
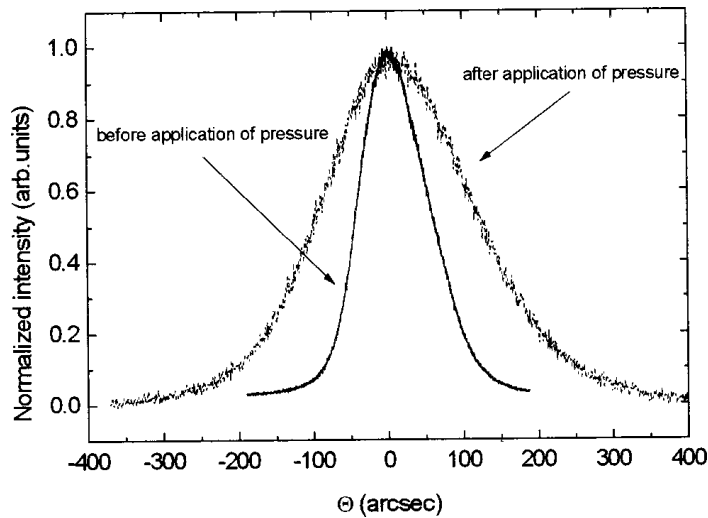


Typowy debajogram

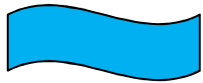


Układy „uniwersalne”

- ▶ Układ pozwala badać położenie refleksów oraz szerokość poszczególnych linii (jakość kryształów).



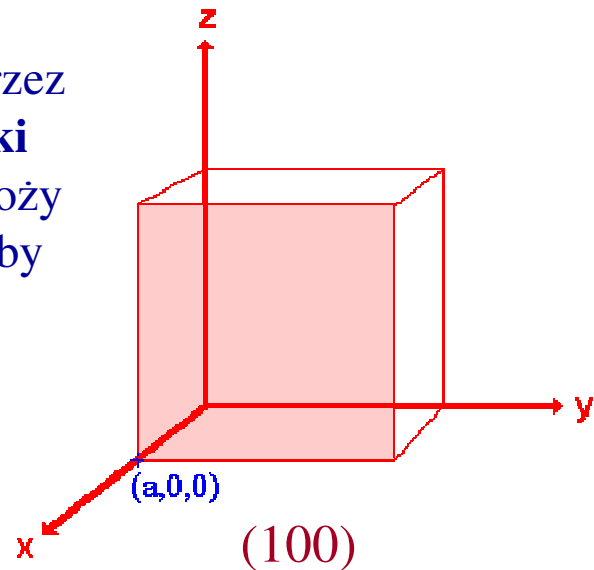
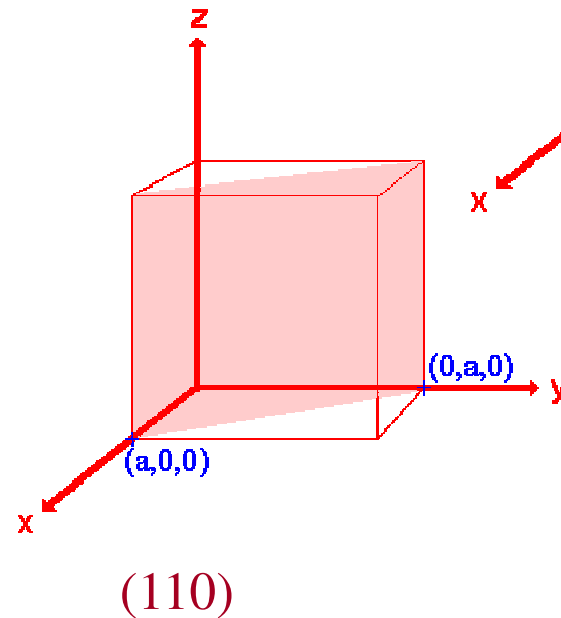
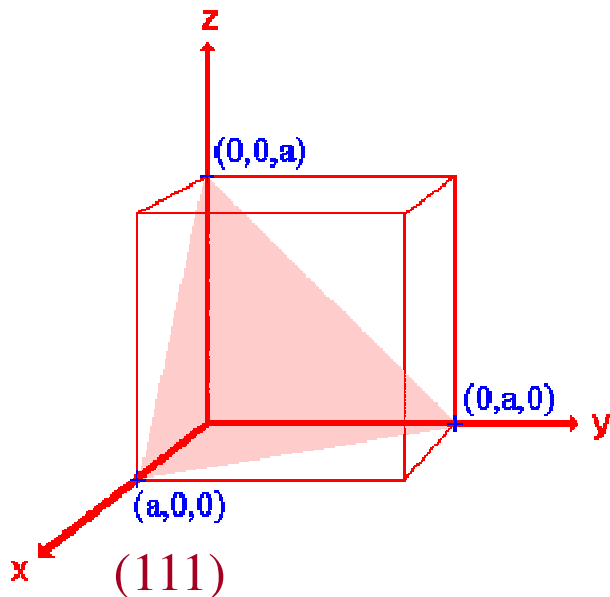
T. Stacewicz & A. Witowski

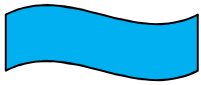


Wykład 11

W jaki sposób oznaczamy (wskaźnikujemy) płaszczyzny?

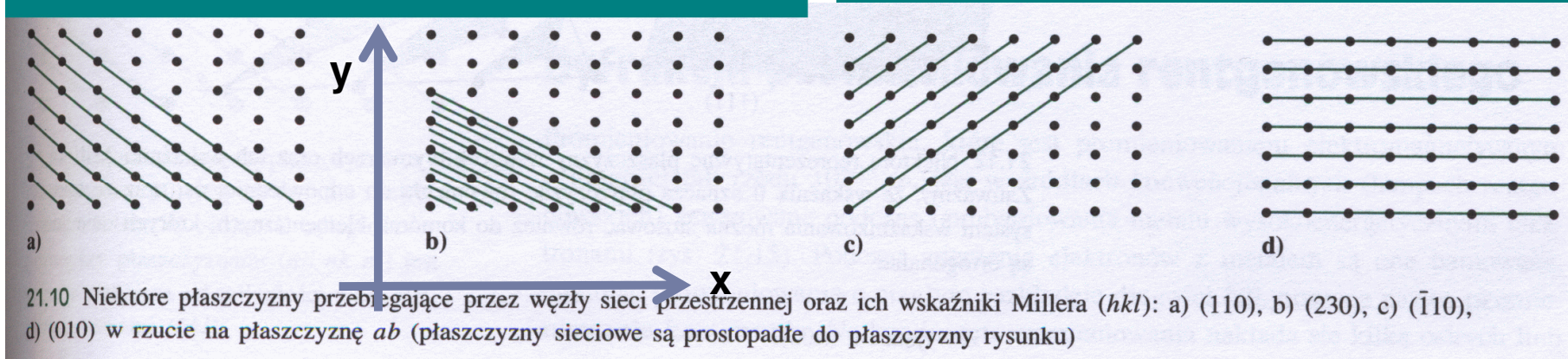
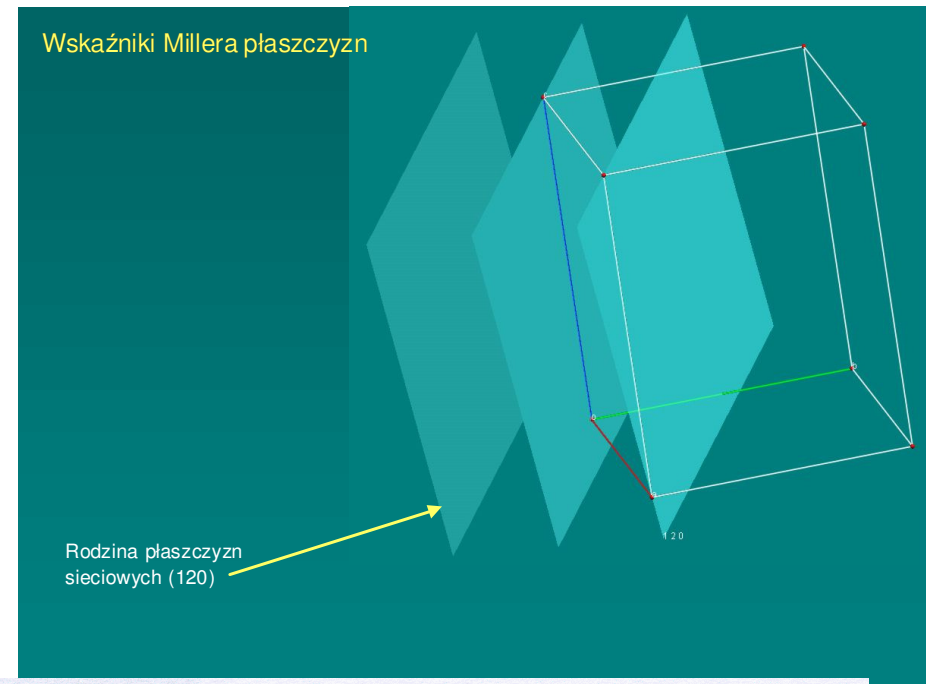
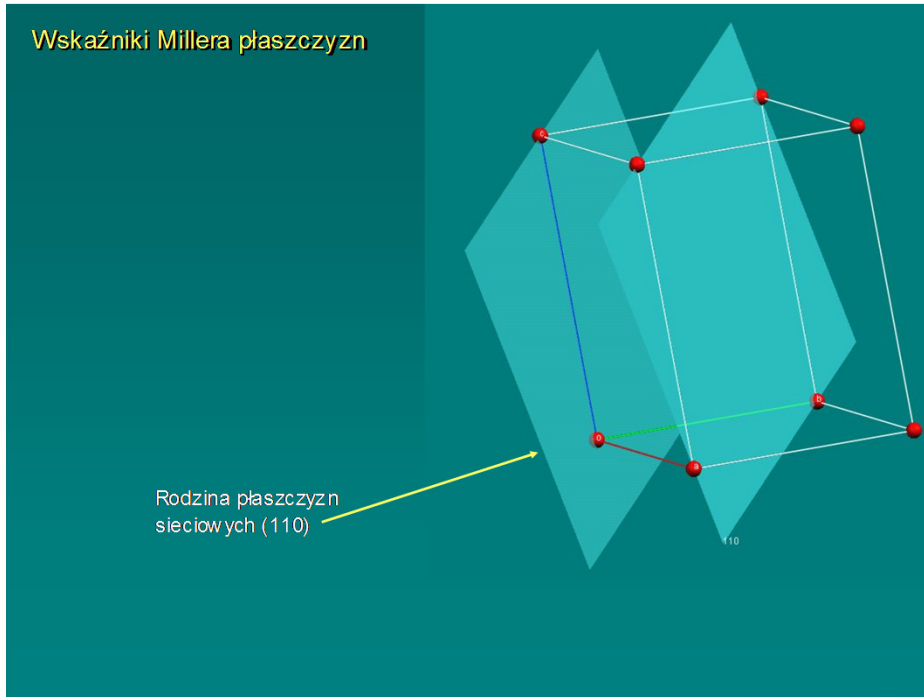
- ▶ **Wskaźniki Millera (hkl)** – liczby całkowite, określające **ile razy odcinki** odcięte na osiach układu przez płaszczyznę **mieszczą się w długości krawędzi komórki elementarnej** (jeśli pojawią się ułamki, to wskaźniki mnoży się przez odpowiedni czynnik tak aby je zmienić na liczby całkowite).





Wykład 11

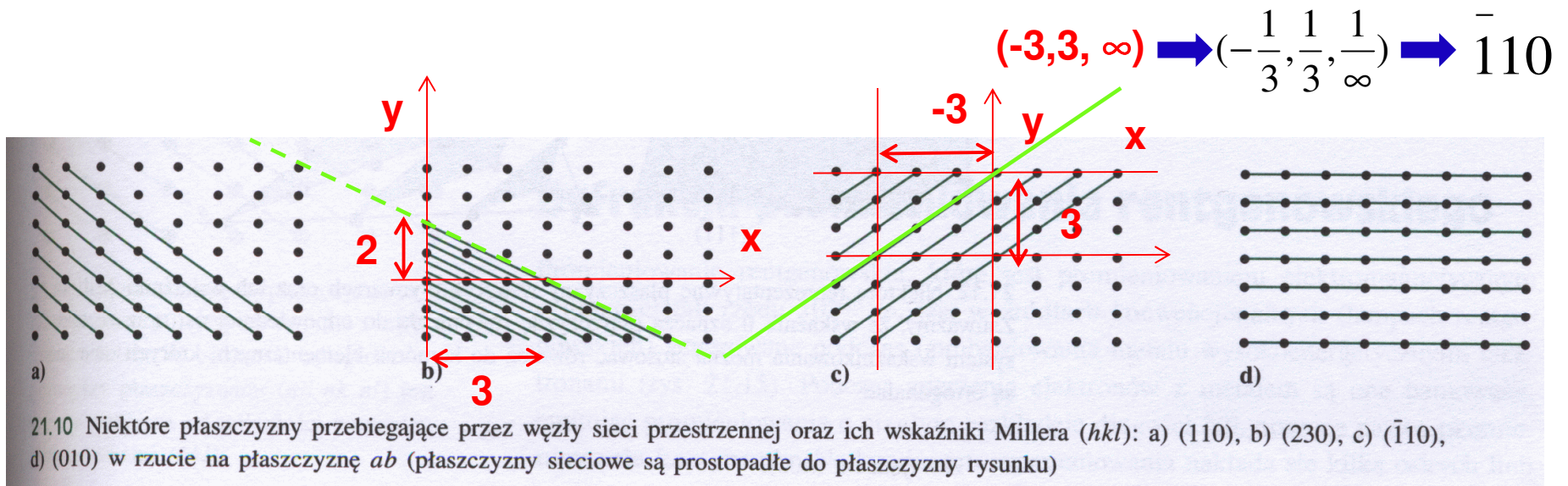
Wskaźniki Millera (hkl)



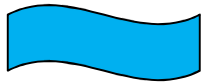
W jaki sposób oznaczamy (wskazujemy) płaszczyzny?

Inny sposób

1. Znaleźć punkty przecięcia na trzech osiach podstawowych wyrażone w stałych sieci.
2. Wziąć odwrotności powyższych liczb i następnie sprowadzić do najmniejszych trzech liczb całkowitych.



$$(3, 2, \infty) \rightarrow \left(\frac{1}{3} \frac{1}{2} \frac{1}{\infty} \right) \rightarrow \left(\frac{1}{3} \frac{1}{2} \frac{1}{\infty} \right) \times 6 \rightarrow (230)$$



Odległości między płaszczyznami

- ▶ sieć regularna

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

$$\sin \theta = \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \frac{\lambda}{2a}$$

- ▶ Przewidywane refleksy:

▶ (hkl) (100) (110) (111) (200) (210) (211) (220) (300) (221) (310)

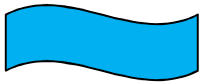
▶ $h^2+k^2+l^2$ 1 2 3 4 5 6 8 9 9 10

- ▶ Zauważmy, że nie występują liczby 7, 15, ... ponieważ suma kwadratów trzech liczb nie może być równa 7, 15, ...

- ▶ Tak więc w obrazie dyfrakcyjnym dla sieci regularnej brak refleksów odpowiadających liczbom naturalnym.

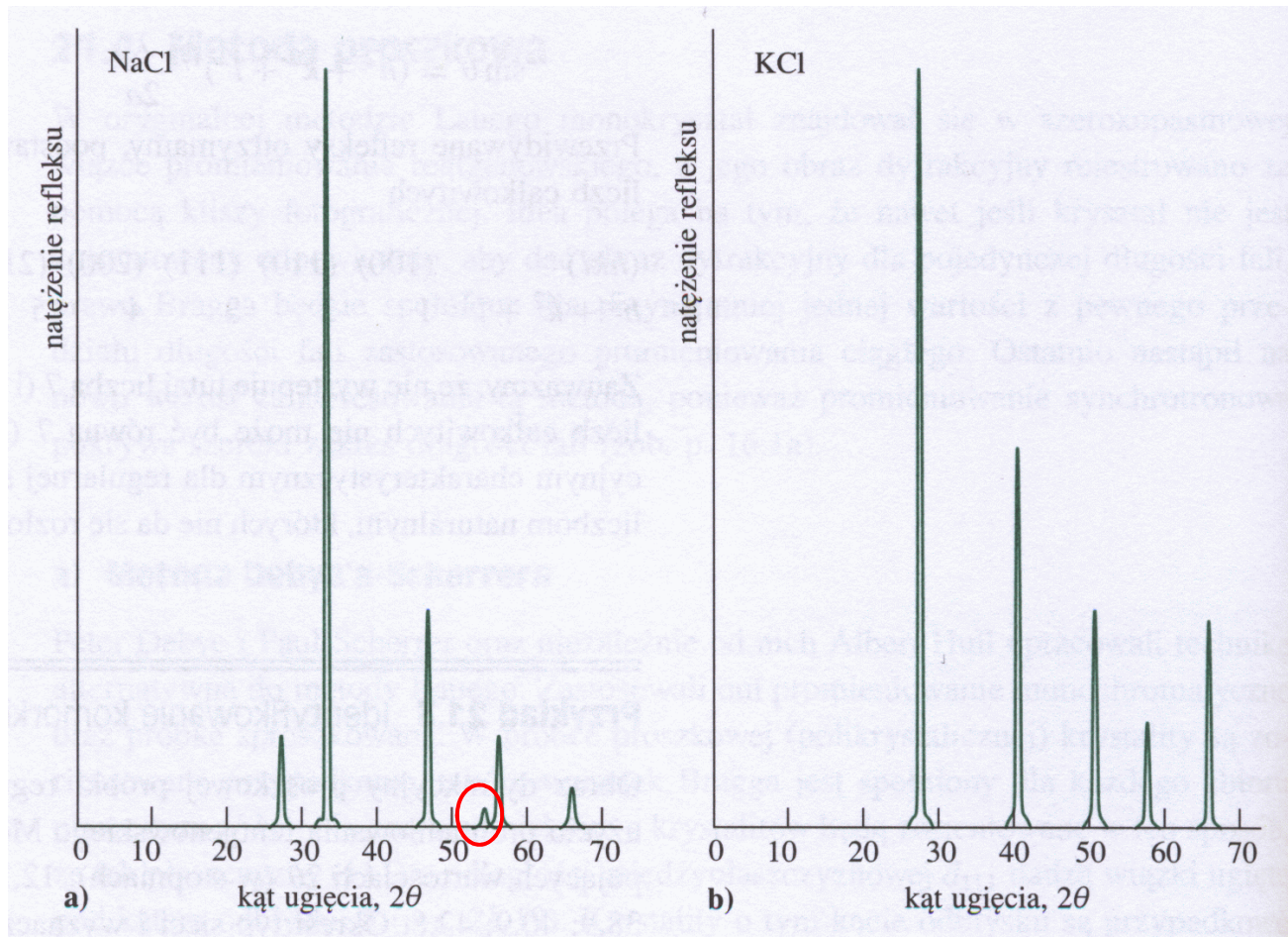
- ▶ **Od czego zależy intensywność refleksu ?**

Ważne jest ile w każdym atomie mamy elektronów oraz gęstości atomów w płaszczyźnie spełniającej warunki dyfrakcji: struktura krystaliczna = sieć + baza!



Wykład 11

Dyfraktogram NaCl i KCl

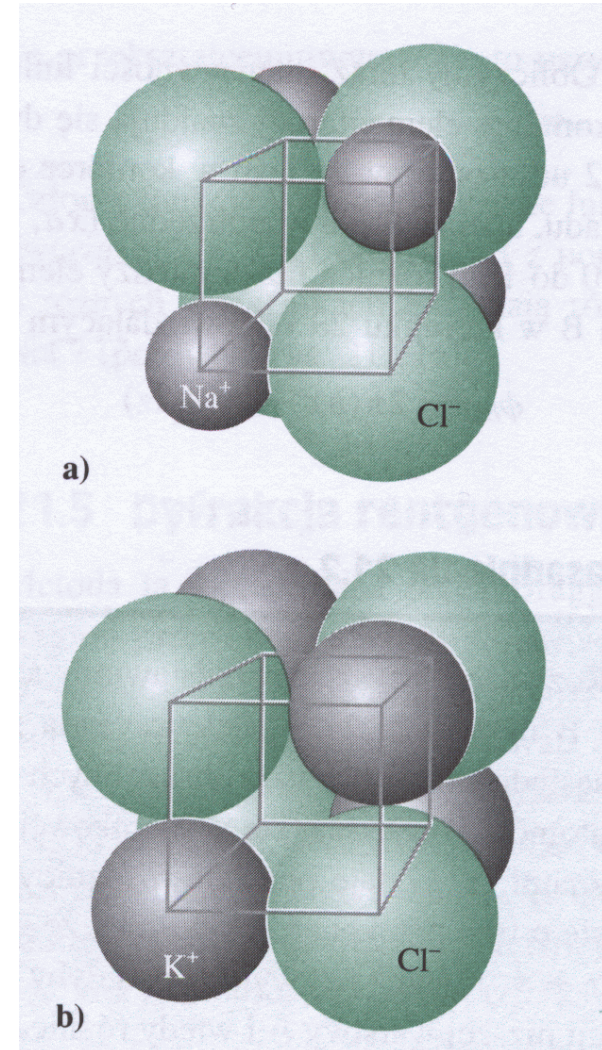


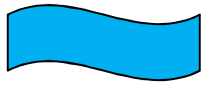
P. Atkins

- ▶ Obie sole mają tę samą strukturę krystaliczną, dlaczego dyfraktogramy różnią się?

Różne zdolności rozpraszania przez różne atomy

- K^+ i Cl^- mają taką samą liczbę elektronów (po 18). Podobnie rozpraszają.
- Dla pewnych kierunków występuje interferencja destruktywna (całkowite wygaszenie)
- Na^+ i Cl^- - ponieważ fale są różnie rozpraszane przez różne atomy, brak jest całkowitego wygaszania (Na^+ - 10 elektronów).
- **Pojawia się więc czynnik atomowy**



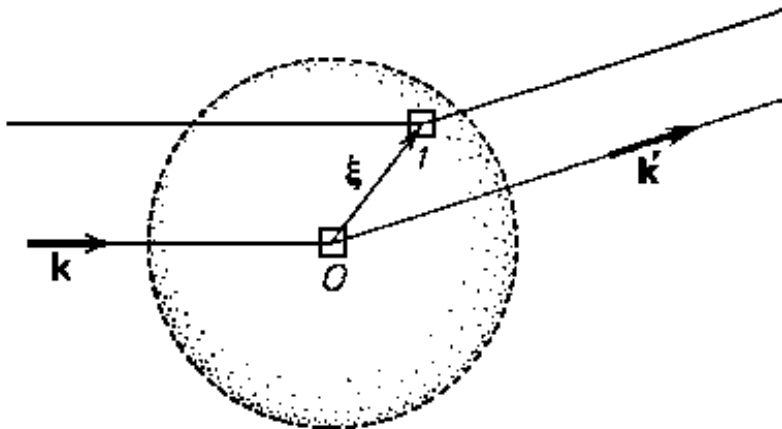


Trochę teorii rozpraszania elastycznego

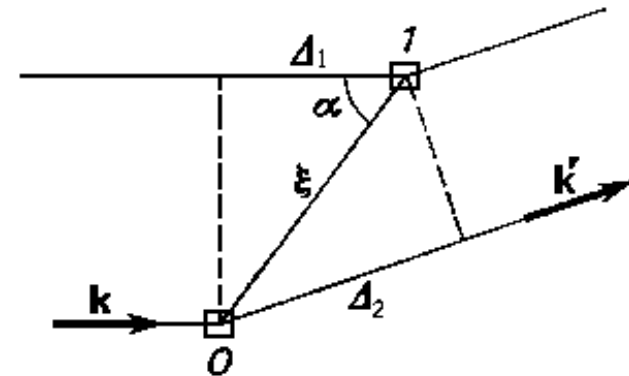
- ▶ Rozpraszanie na gazie atomowym.
- ▶ Rozprasza chmura elektronowa.

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

T. Stacewicz & A. Witowski



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



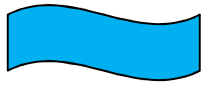
Rys. 8.3. Oznaczenia używane w obliczeniach

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

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

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

$$\varphi = -\Delta \vec{k} \cdot \vec{\xi}$$



Trochę teorii rozpraszania

$$\Psi_0 \propto \frac{A}{r} \exp[i(\vec{k}' \cdot \vec{r} - \omega t)] \rho_e(\vec{\xi} = 0)$$

...

$$\Psi_1 \propto \frac{A}{r} \exp[i(\vec{k}' \cdot \vec{r} - \omega t - \Delta \vec{k} \cdot \vec{\xi})] \rho_e(\vec{\xi})$$



$\rho_e(\vec{\xi})$ – gęstość ładunku
w punkcie $\vec{\xi}$

Sumaryczna fala rozproszona

$$\Psi \propto \frac{A}{r} \exp[i(\vec{k}' \cdot \vec{r} - \omega t)] \int \rho_e(\vec{\xi}) \exp(-i\Delta \vec{k} \cdot \vec{\xi}) d^3 \xi$$

Czynnik atomowy (ang. form factor)

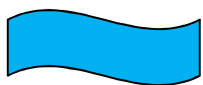
$$\Psi = \frac{A}{r} \exp[i(\vec{k}' \cdot \vec{r} - \omega t)] f$$

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

Dla małych kątów rozpraszania $-ef = Q$ (całkowity ładunek)

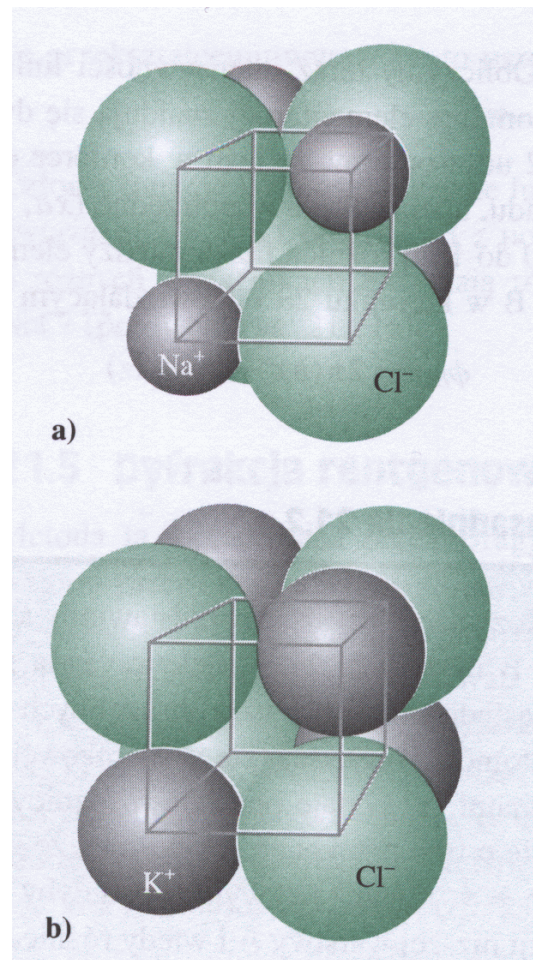
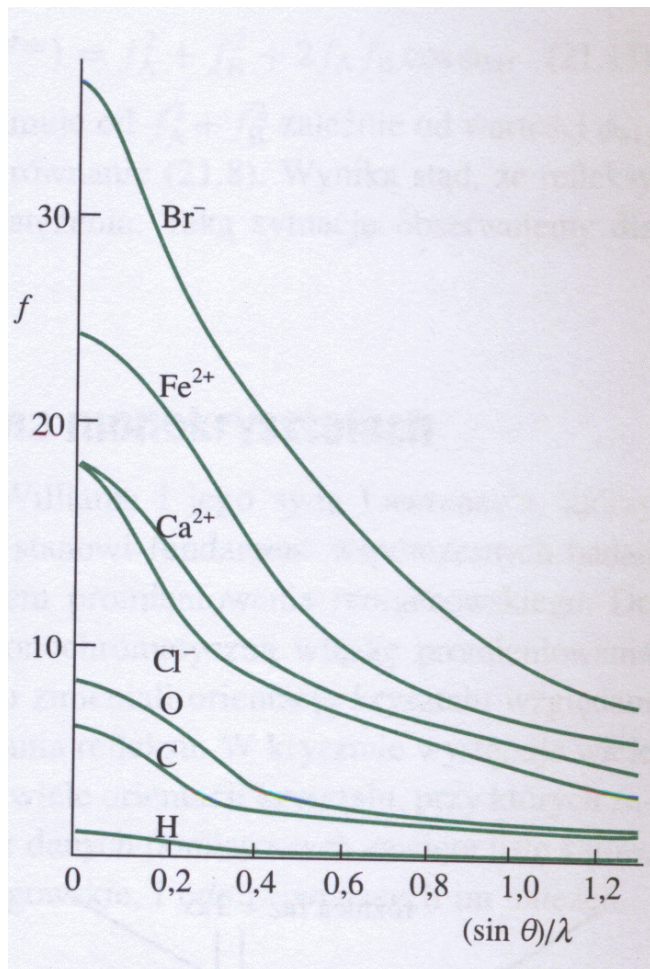
Natężenie fali rozproszonej: $I \propto |\Psi|^2$

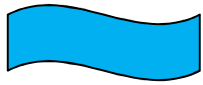
Czynnik atomowy opisuje efekty interferencyjne związane z rozpraszaniem fal elektromagnetycznych na chmurze elektronowej jednego atomu



Wykład 11

Czynnik atomowy





Rozpraszanie na strukturach periodycznych

- ▶ Fala rozproszona na jednym atomie

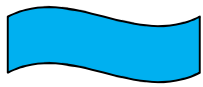
$$\Psi = \frac{A}{r} e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} f$$

- ▶ Fala rozproszona na wszystkich atomach $\vec{R}_{nj} = \vec{R}_{0j} + n_1 \vec{t}_1 + n_2 \vec{t}_2 + n_3 \vec{t}_3$

$$\Psi = \frac{A}{r} \sum_n \sum_j f_j e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} e^{-i\Delta\vec{k} \cdot \vec{R}_{nj}} =$$

$$\frac{A}{r} e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} \left[\sum_j f_j e^{-i\Delta\vec{k} \cdot \vec{R}_{0j}} \right] \left[\sum_n e^{-i\Delta\vec{k} \cdot (n_1 \vec{t}_1 + n_2 \vec{t}_2 + n_3 \vec{t}_3)} \right] =$$

$$\frac{A}{r} e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} \left[\sum_j f_j e^{-i\Delta\vec{k} \cdot \vec{R}_{0j}} \right] \left[\sum_{n_1} e^{-i\Delta\vec{k} \cdot n_1 \vec{t}_1} \right] \left[\sum_{n_2} e^{-i\Delta\vec{k} \cdot n_2 \vec{t}_2} \right] \left[\sum_{n_3} e^{-i\Delta\vec{k} \cdot n_3 \vec{t}_3} \right]$$



Wykład 11 Geometryczny czynnik strukturalny

$$\frac{A}{r} e^{i(\vec{k}'\vec{r}-\omega t)} \left[\sum_j f_j e^{-i\Delta\vec{k}\vec{R}_{0j}} \right] \left[\sum_{n_1} e^{-i\Delta\vec{k}n_1\vec{t}_1} \right] \left[\sum_{n_2} e^{-i\Delta\vec{k}n_2\vec{t}_2} \right] \left[\sum_{n_3} e^{-i\Delta\vec{k}n_3\vec{t}_3} \right]$$

$$\phi = \sum_j f_j e^{-i\Delta\vec{k}\vec{R}_{0j}}$$

np. $\Delta\vec{k} = (0, 0, \frac{2\pi}{a})$

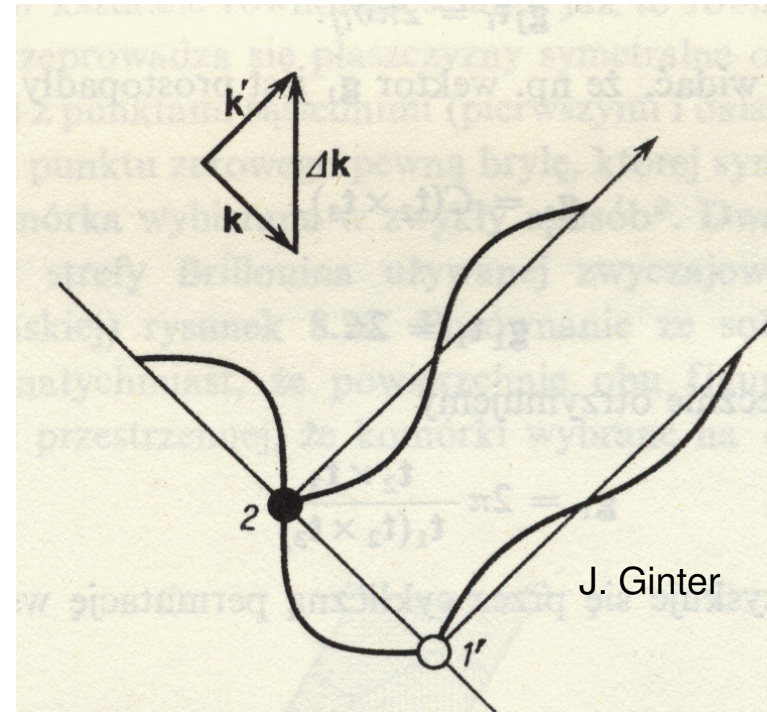
$$R_{oK^+} = (0, 0, 0)$$

$$R_{oCl^-} = \left(\frac{a}{2}, \frac{a}{2}, \frac{a}{2} \right)$$

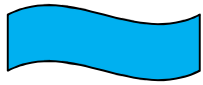


$$\phi = f_{oK^+} - f_{oCl^-} = 0$$

$$\phi = f_{oNa^+} - f_{oCl^-} \neq 0$$



Geometryczny czynnik strukturalny opisuje efekty interferencyjne związane z rozpraszaniem fal elektromagnetycznych na chmurze elektronowej atomów bazy



Wykład 11

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

Czynnik ten osiąga maksymalną wartość gdy:

$$e^{-i\Delta\vec{k}\vec{t}_j} = 1$$

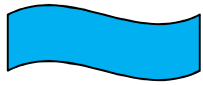
Są to warunki Lauego
(równoważne warunkowi Bragga)

$$\Delta\vec{k}\vec{t}_1 = 2\pi m_1$$

$$\Delta\vec{k}\vec{t}_2 = 2\pi m_2$$

$$\Delta\vec{k}\vec{t}_3 = 2\pi m_3$$

Jak inaczej zinterpretować te warunki?



Wykład 11

Sieć odwrotna

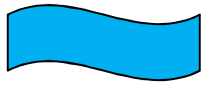
Wygodnie jest wprowadzić 3 wektory niewspółpłaszczyznowe

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

$$\vec{g}_1 = 2\pi \frac{\vec{t}_2 \times \vec{t}_3}{\vec{t}_1 (\vec{t}_2 \times \vec{t}_3)}$$

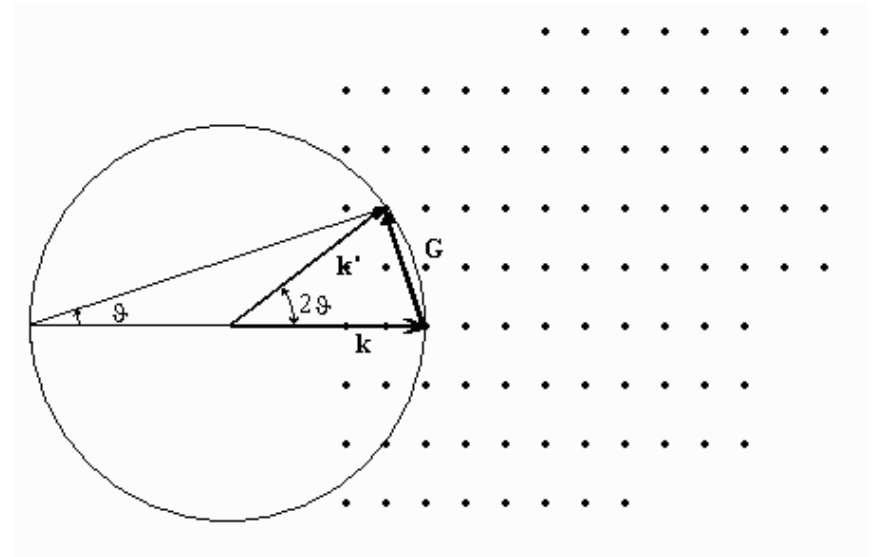
Dowolny wektor: $\vec{G} = m_1 \vec{g}_1 + m_2 \vec{g}_2 + m_3 \vec{g}_3$ spełnia warunki Lauego

Zatem, refleksy występują gdy: $\Delta \vec{k} = \vec{G}$

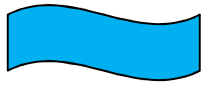


Konstrukcja Ewalda

- ▶ Wektory G wyznaczają sieć przestrzenną o wymiarach odwrotności długości.
- ▶ Sieć tę nazywamy siecią odwrotną.
- ▶ Sieć ta jest siecią Bravais' go. Można wybrać komórkę prymitywną. Taką komórkę nazywamy strefą Brillouina.
- ▶ W sposób analogiczny można badać rozpraszanie „innych fal” o długościach porównywalnych z odległościami międzyatomowymi.

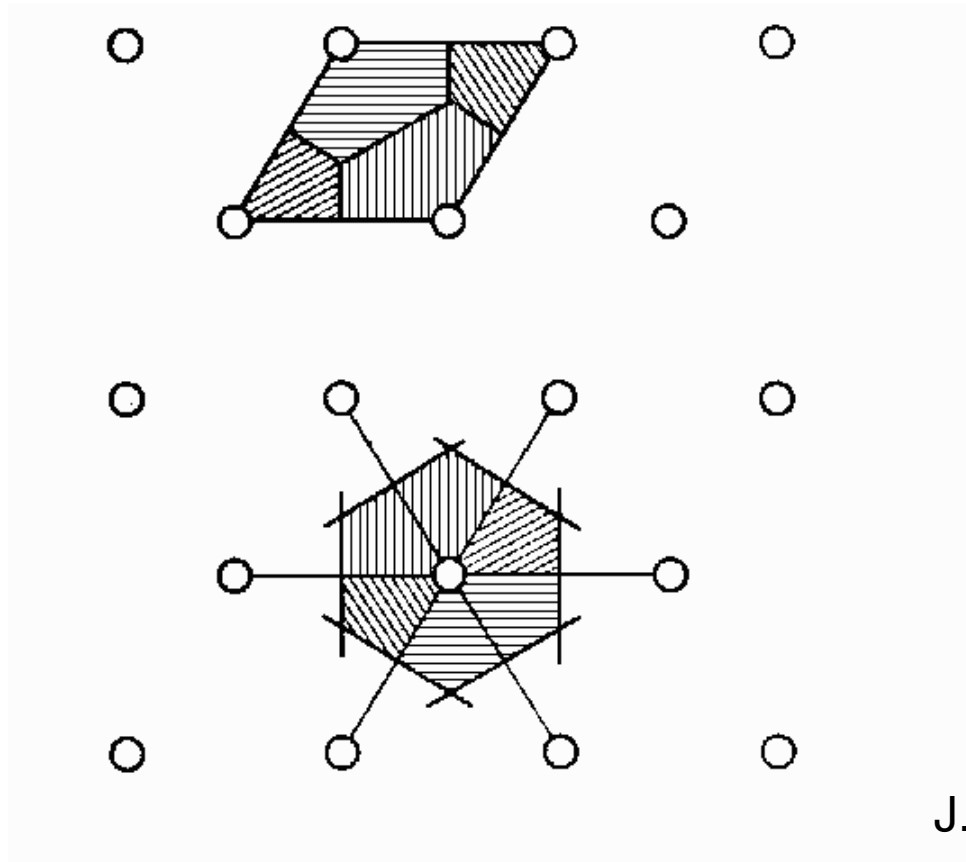


$$\Delta \vec{k} = \vec{G}$$



Wykład 11

Strefa Brillouina – komórka prymitywna Wignera-Seitzza sieci odwrotnej (odzwierciedla symetrię kryształu)



J. Ginter