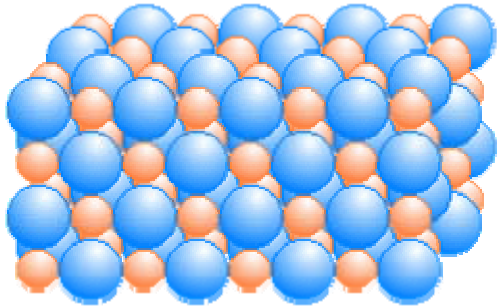
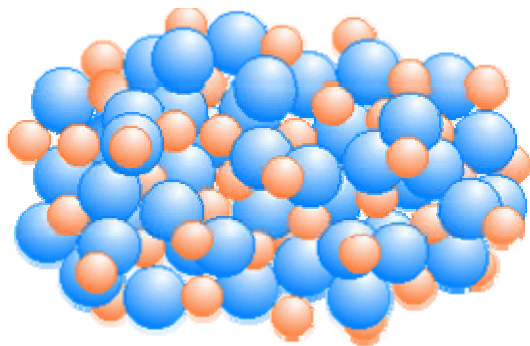


Ciała stałe



Ciała krystaliczne



Ciała amorficzne

Bardzo często mamy do czynienia z ciałami polikrystalicznymi, rzadko monokryształami.

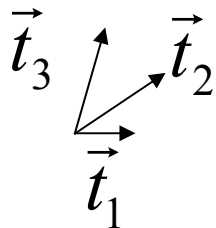
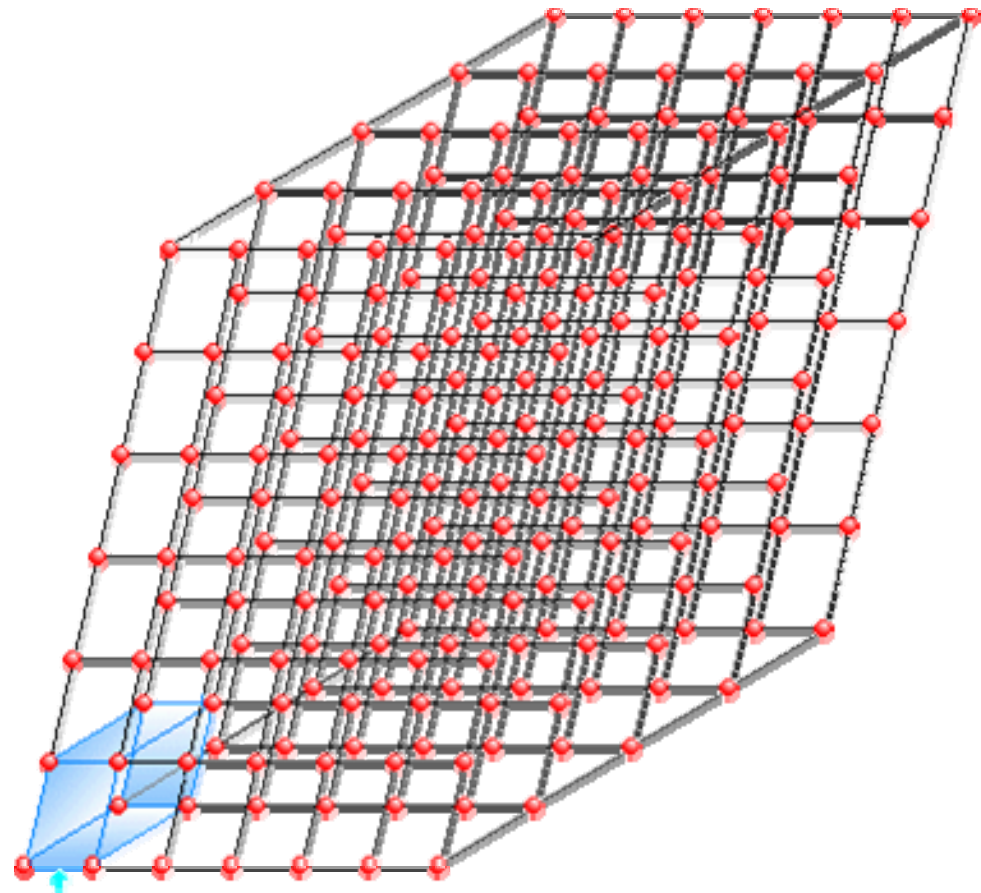
Kryształy rosną przez regularne powtarzanie się identycznych elementów – równoległościanów.

Czy kształt tych cegiełek – równoległościanów może być dowolny?

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

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

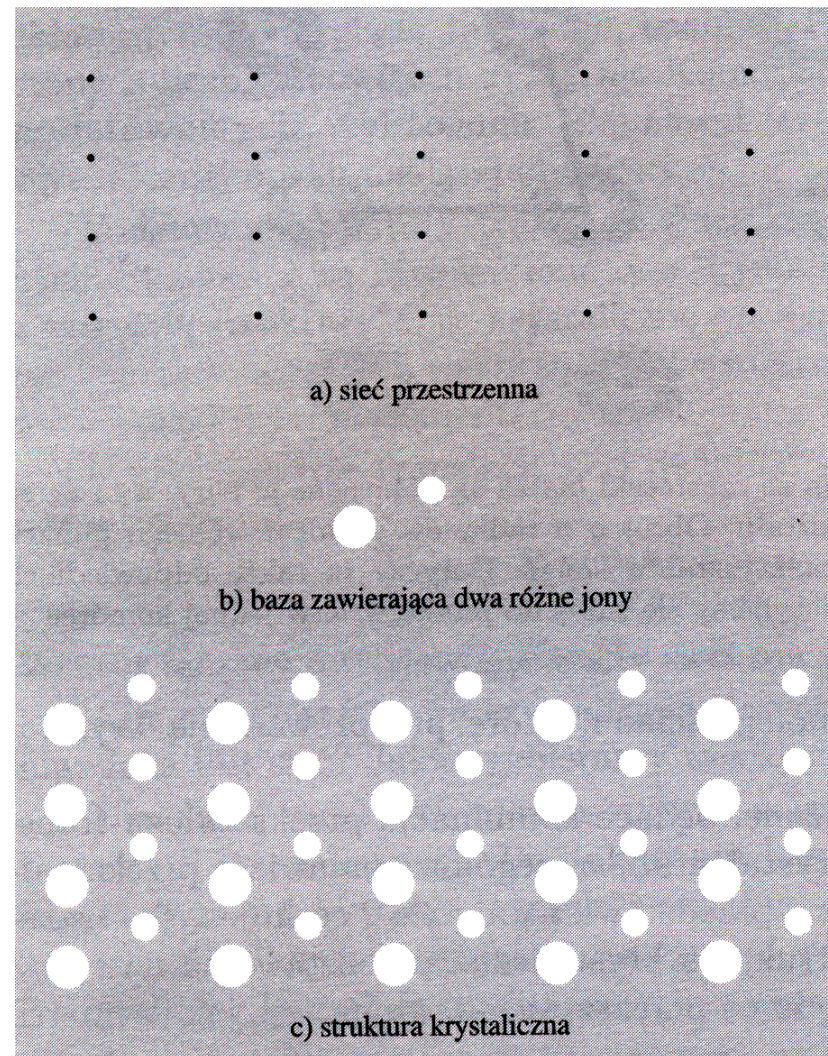
\vec{t}_i - wektory translacji prymitywnych



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.

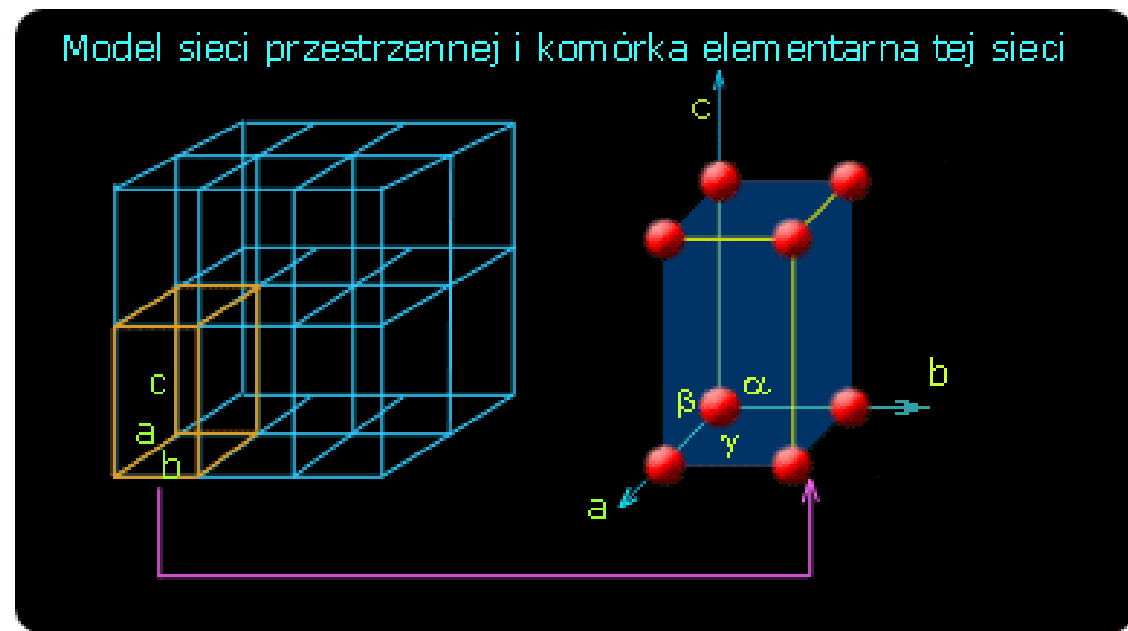
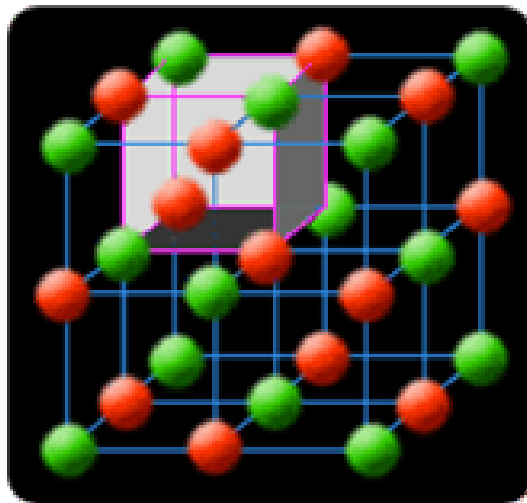
Bazą może być pojedynczy atom, jon, zbiór atomów, np. dla białek 10^5 .

Sieć + baza = struktura krystaliczna



Komórka elementarna

Równoległoscian rozpięty na wektorach translacji prymitywnych



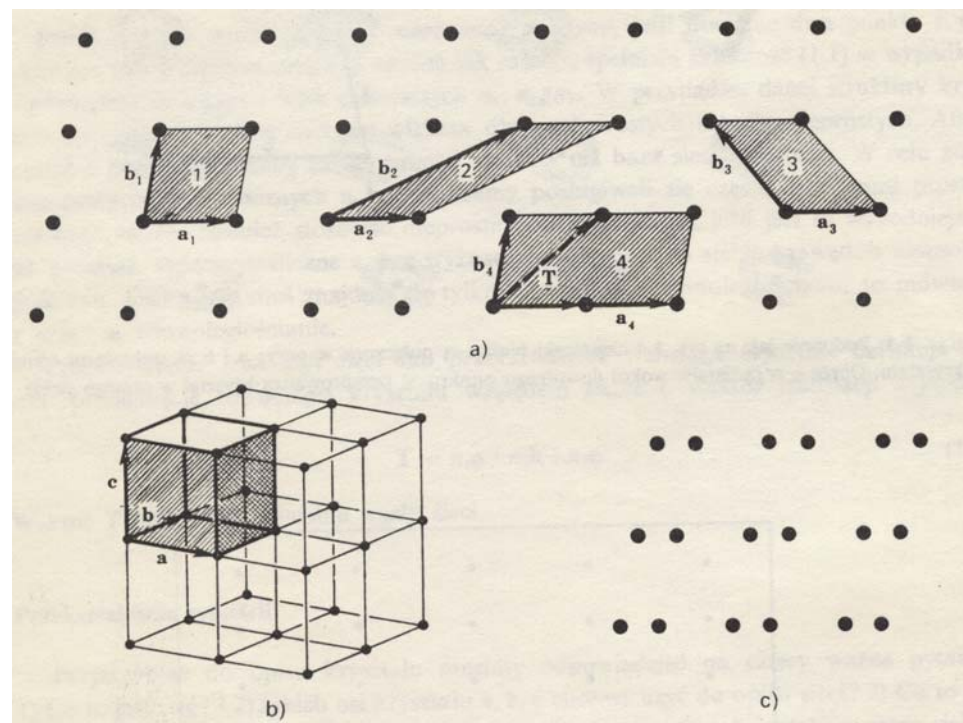
Komórka elementarna

Komórka elementarna stanowi przestrzeń powstałą z przekształceń translacji kryształu.

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

- miała możliwie najwyższą symetrię,
- najmniejszą objętość

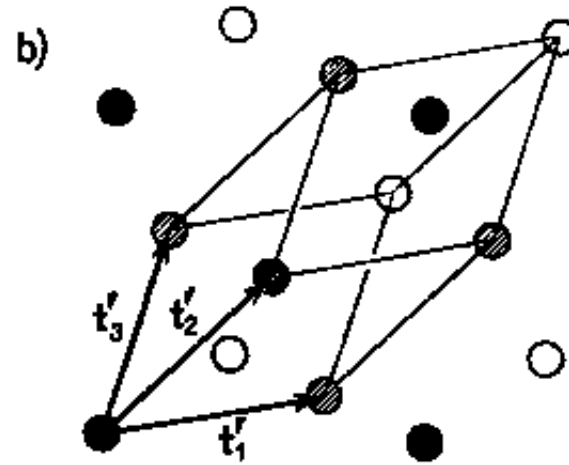
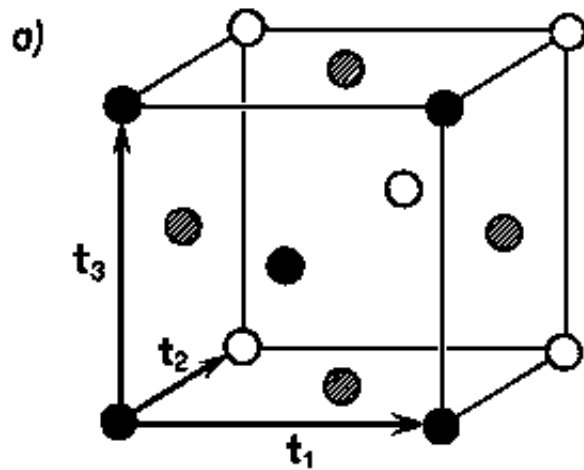
Komórka prosta: komórka elementarna o najmniejszej objętości



C. Kittel

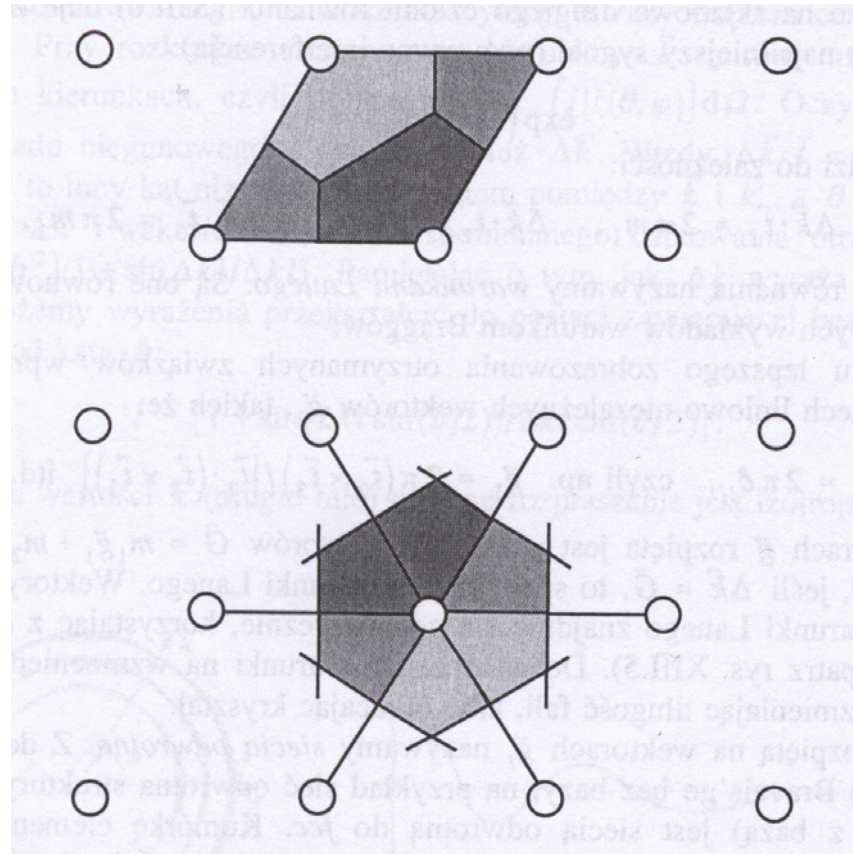
1, 2, 3 i 4 – komórki elementarne
1, 2 i 3 – komórki proste

Wybór komórki elementarnej



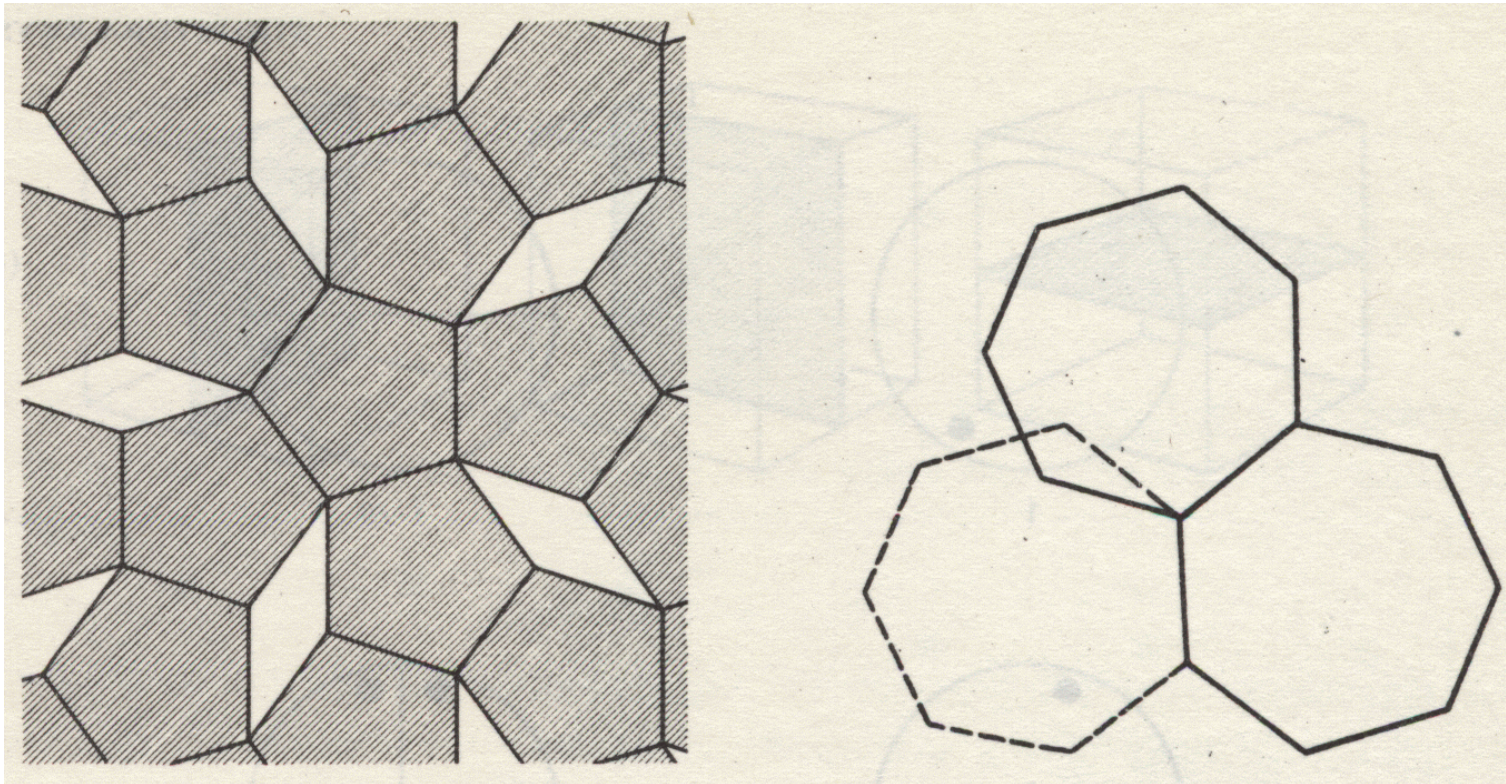
Dwa sposoby wyboru komórki elementarnej w sieci kubicznej centrowanej na ścianach: a) komórka o wysokiej symetrii, b) komórka prosta

Komórka Wignera-Seitza



Jest to komórka prosta

Jakie dozwolone kształty może mieć komórka elementarna?



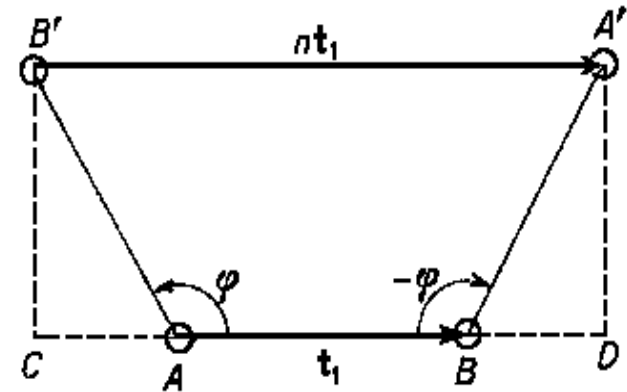
Sieć nie może mieć pięciokrotnej osi symetrii.

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

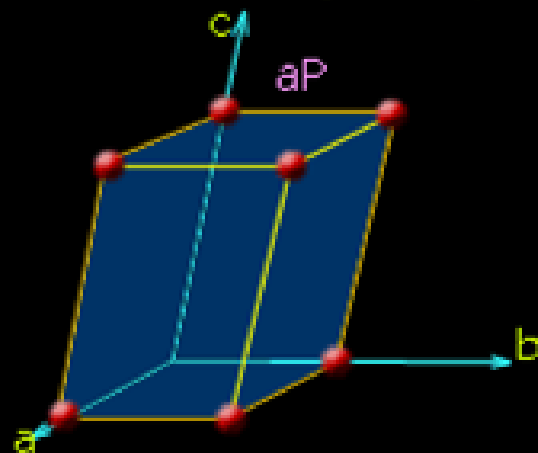


Istnieje 14 możliwych sieci wypełniających przestrzeń. Sieci te noszą nazwę sieci Bravais'go.

Tworzą one 7 układów krystalograficznych.

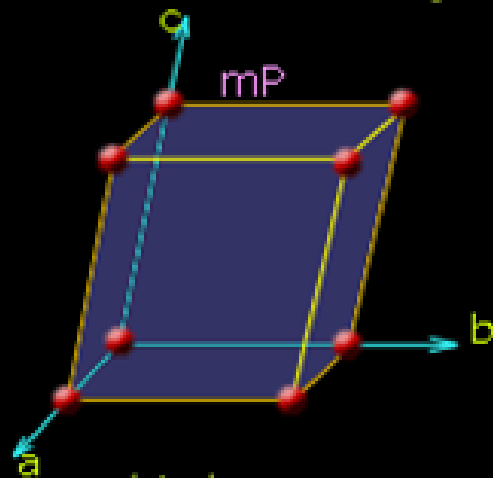
Istnieje 5 sieci dwuwymiarowych.

Układ trójskośny

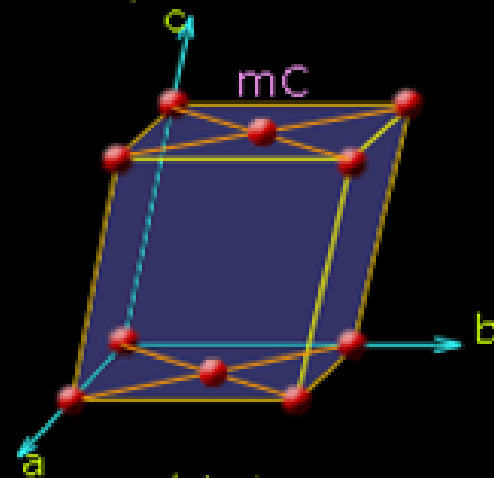


$$a \neq b \neq c$$
$$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$$

Układ jednoskośny

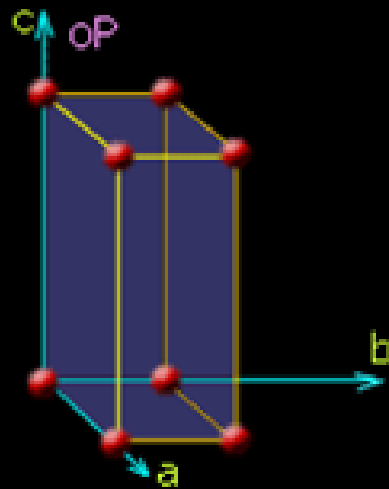


$$a \neq b \neq c$$
$$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$$



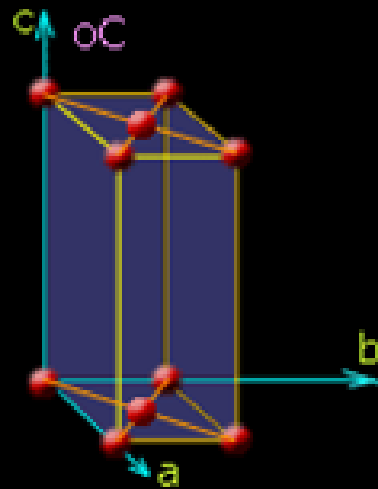
$$a \neq b \neq c$$
$$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$$

Układ rombowy



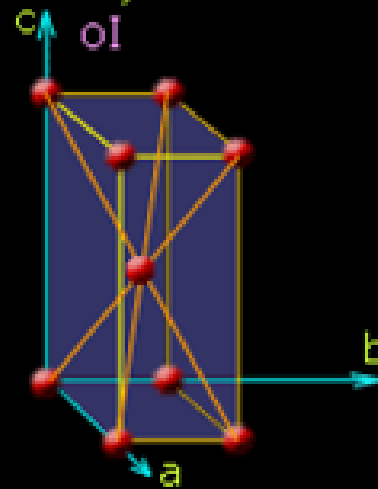
$$a \neq b \neq c$$

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



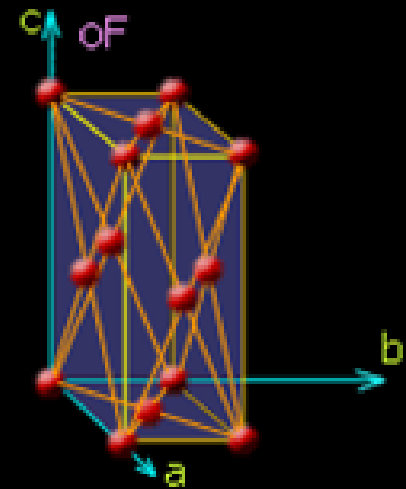
$$a \neq b \neq c$$

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



$$a \neq b \neq c$$

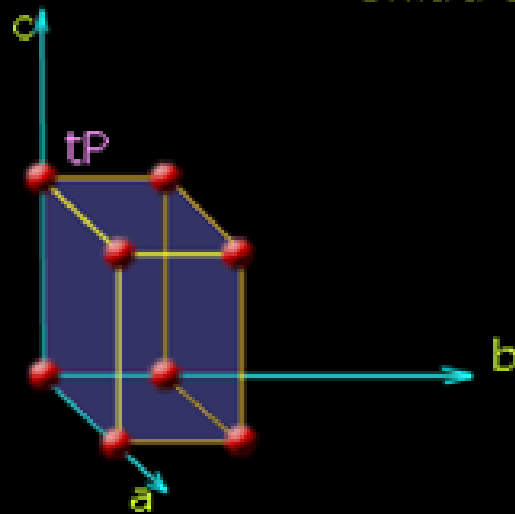
$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$



$$a \neq b \neq c$$

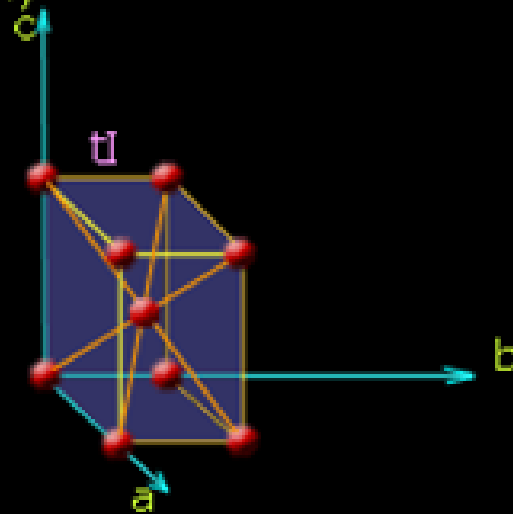
$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

Układ tetragonalny



$$a = b \neq c$$

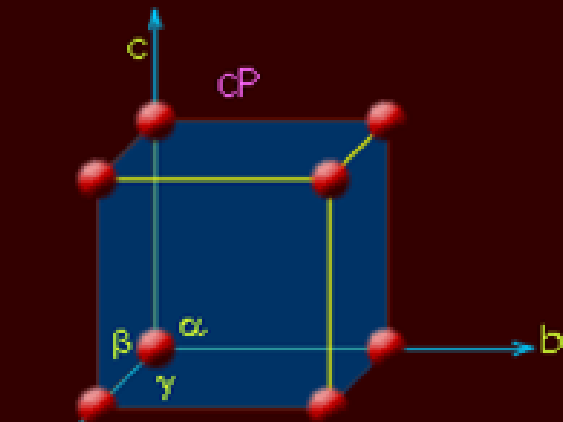
$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$



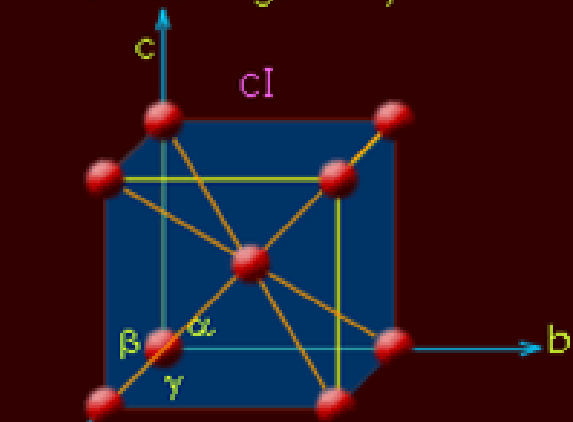
$$a = b \neq c$$

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

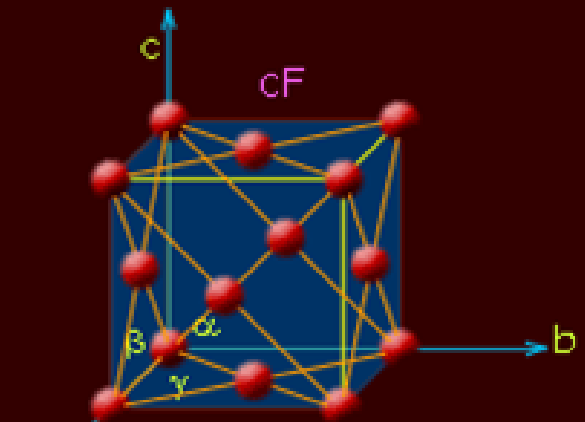
Układ regularny



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

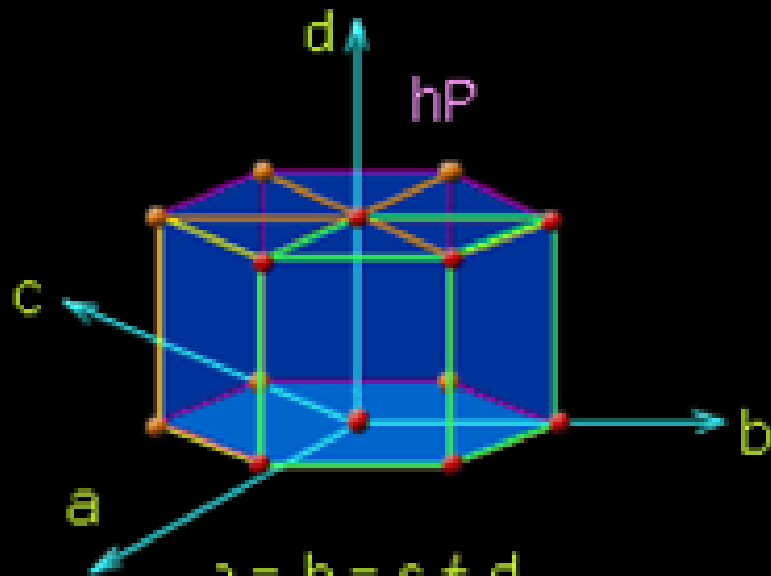


$$a = b = c$$
$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$



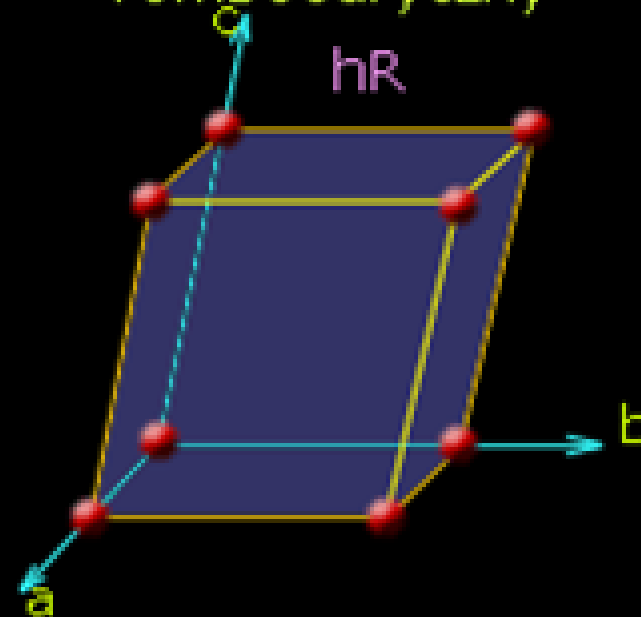
$$a = b = c$$
$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

Układ heksagonalny
i trygonalny nieromboedryczny



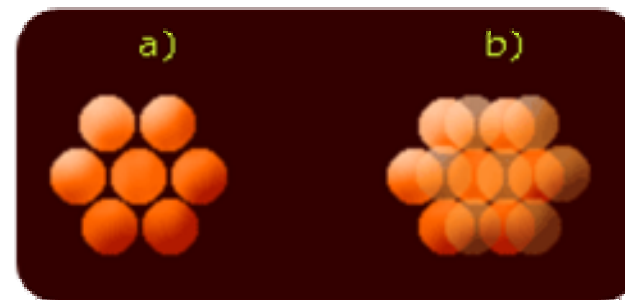
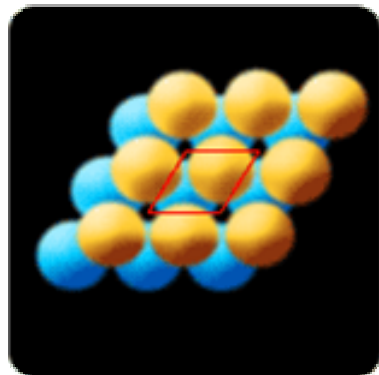
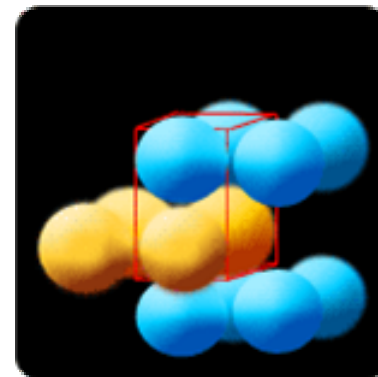
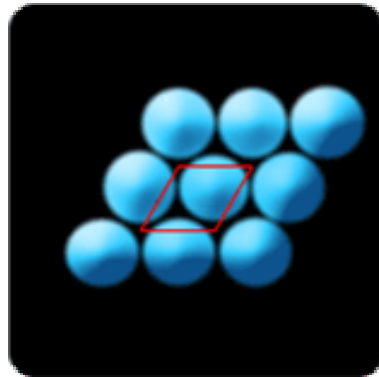
$$a = b = c \neq d$$
$$\alpha = \beta = 90^\circ \quad \gamma = 120^\circ$$

Układ trygonalny
romboedryczny



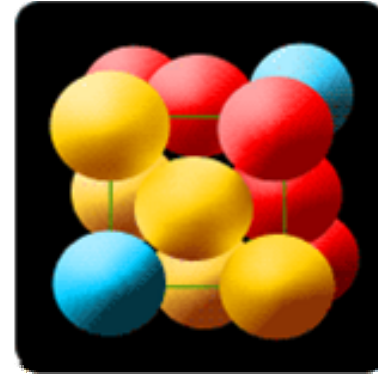
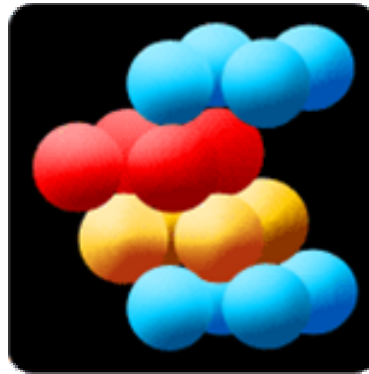
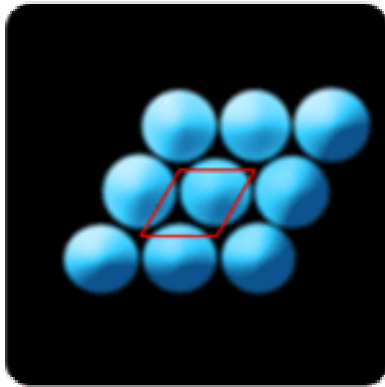
$$a = b = c$$
$$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$$

Kule gęsto upakowane



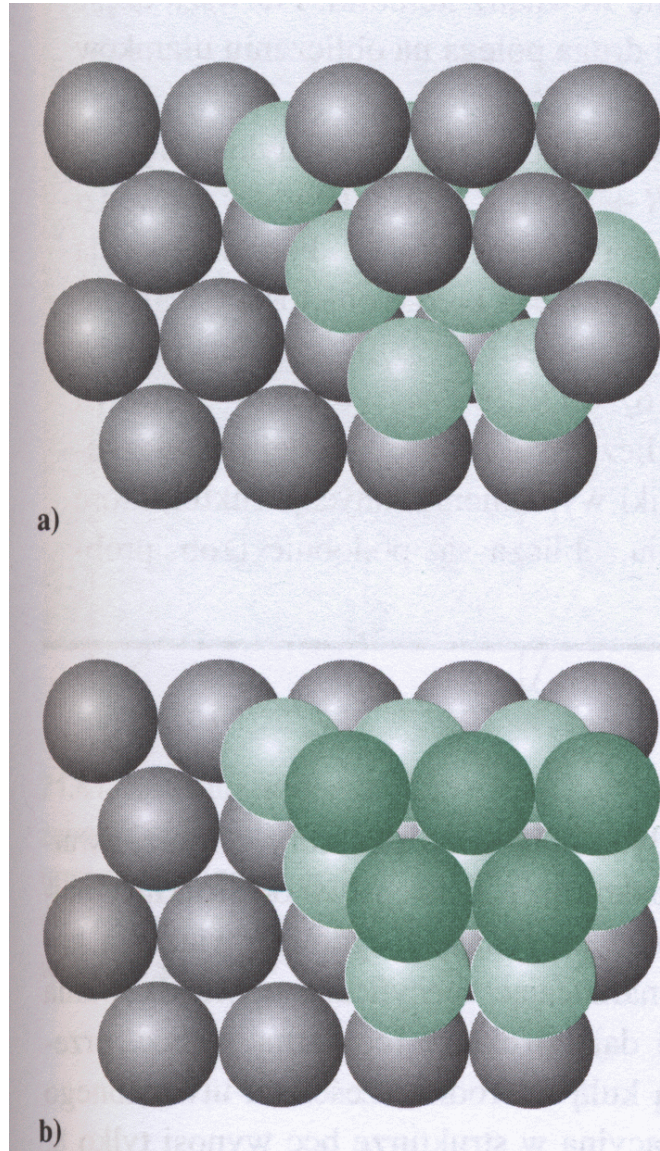
Struktura heksagonalna

Kule gęsto upakowane



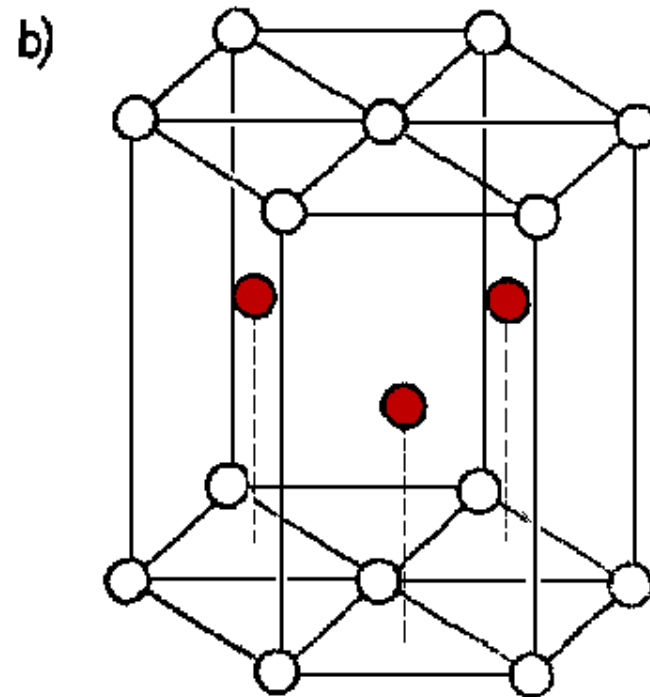
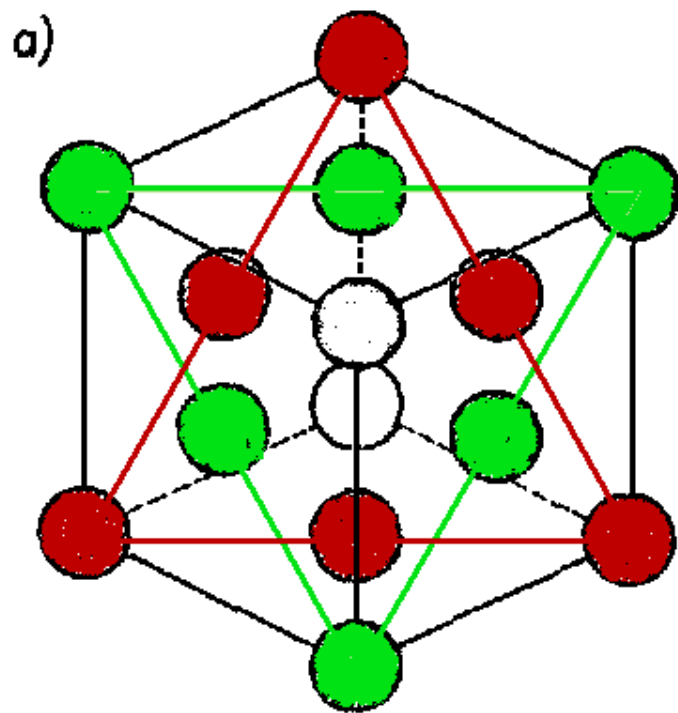
Struktura kubiczna

Kule gęsto upakowane



Struktura heksagonalna

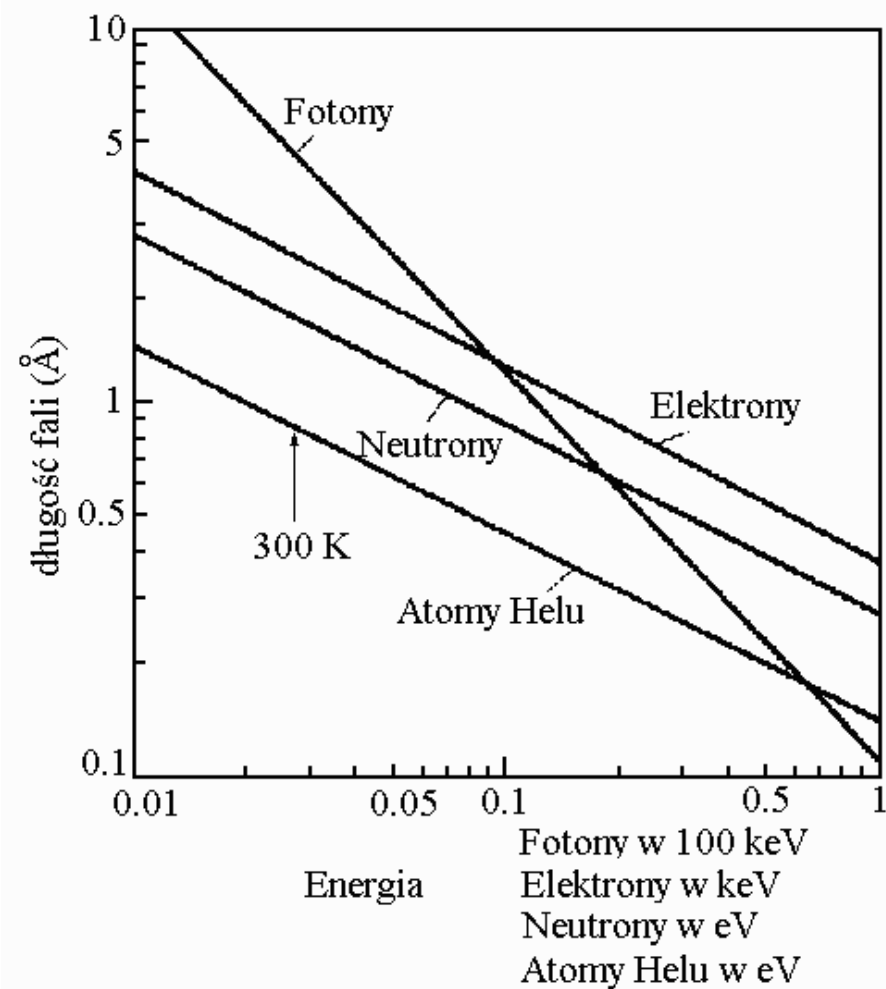
Struktura kubiczna



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

Skąd wiemy jak wyglądają kryształy?

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

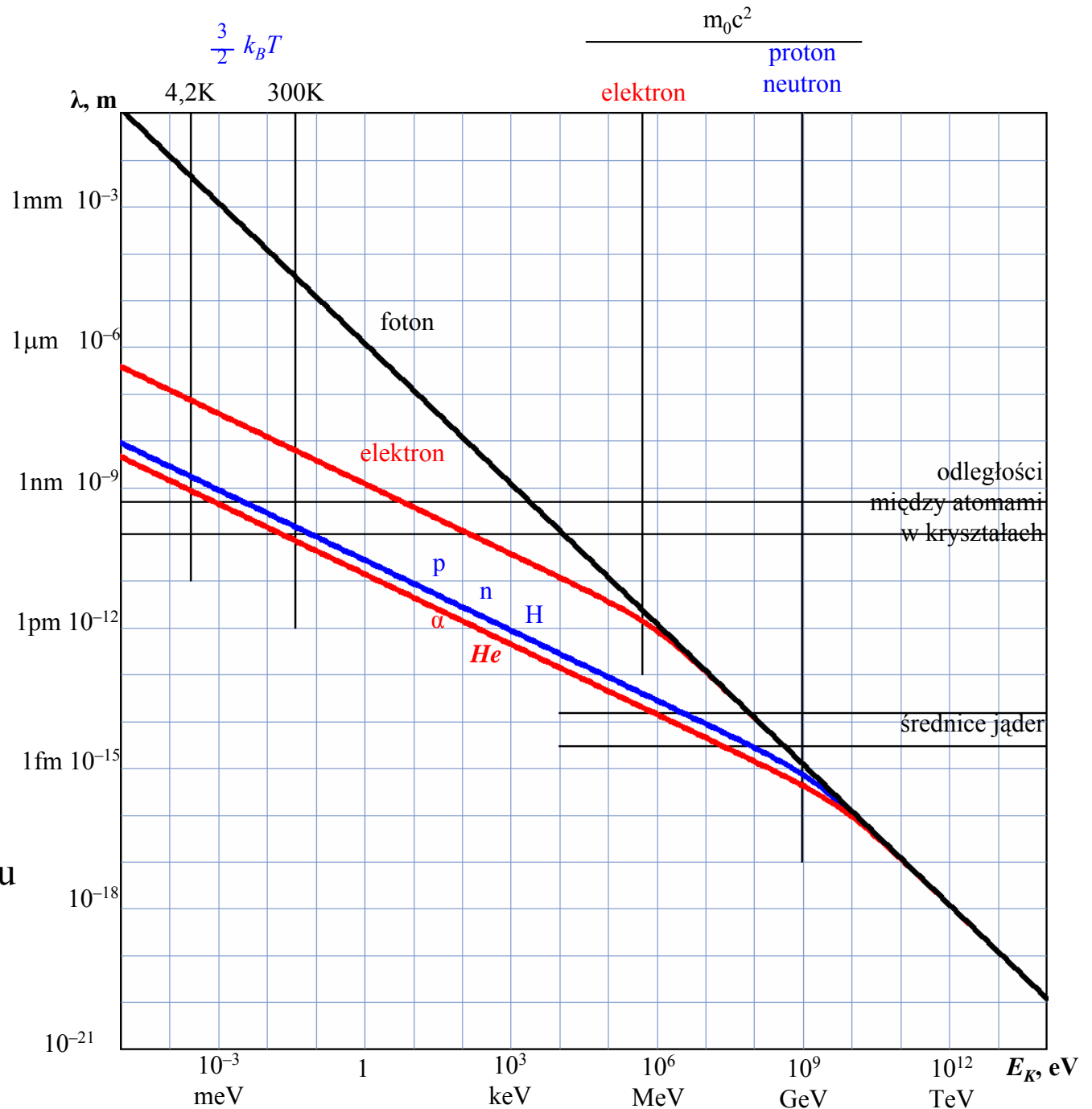


Zależność długości fali od energii kinetycznej cząstki

Warunek
wzmocnienia
dla interferencji:

$$\sin \alpha = n \frac{\lambda}{d}$$

$d = 10\mu\text{m}$, $\lambda \sim 0,1\text{nm}$,
wtedy przy odległości ekranu
 $L=1\text{m}$, prążki co $10\mu\text{m}$



Dyfrakcja promieni X

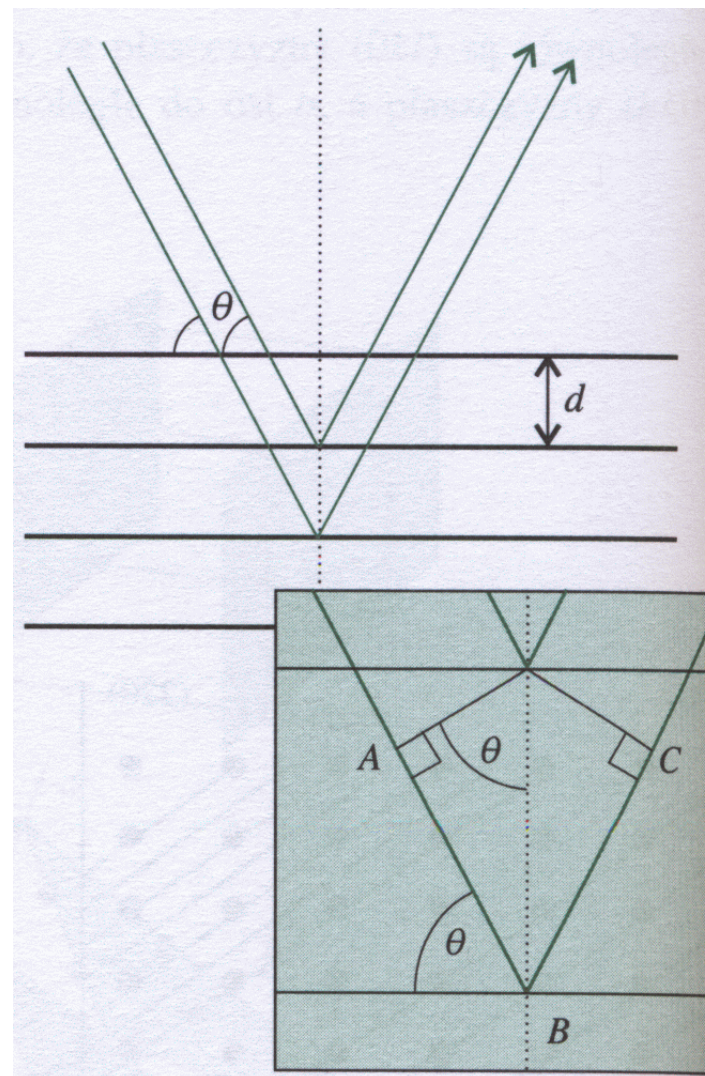
1912 – Max von Laue zauważył, że długości fali promieniowania X są porównywalne z odległościami międzyatomowymi w kryształach – praca „Efekty interferencyjne promieni rentgenowskich” złożona przed Bawarską Akademią Nauk.

Prawo Bragga

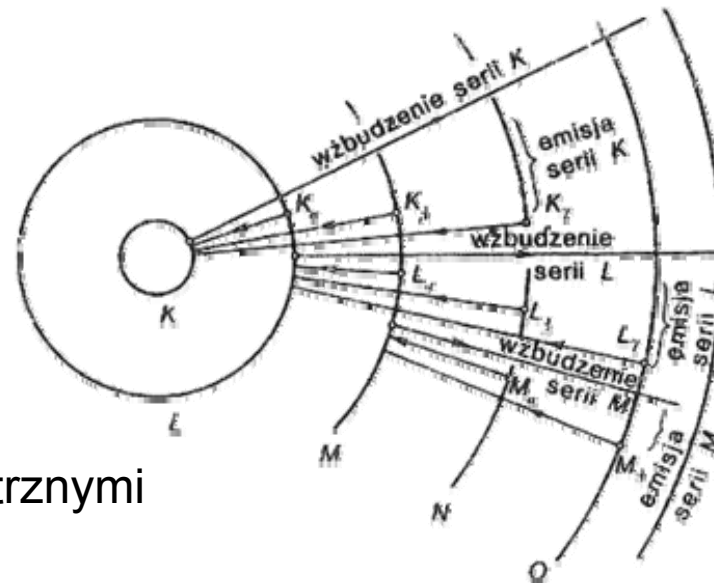
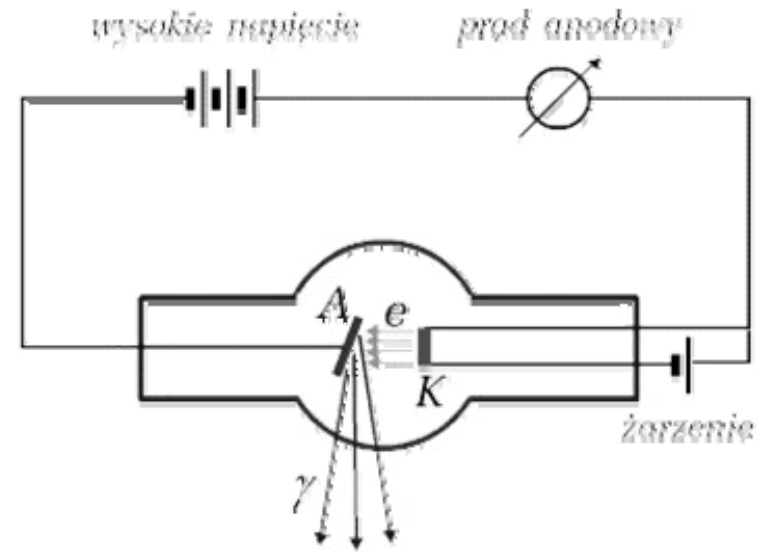
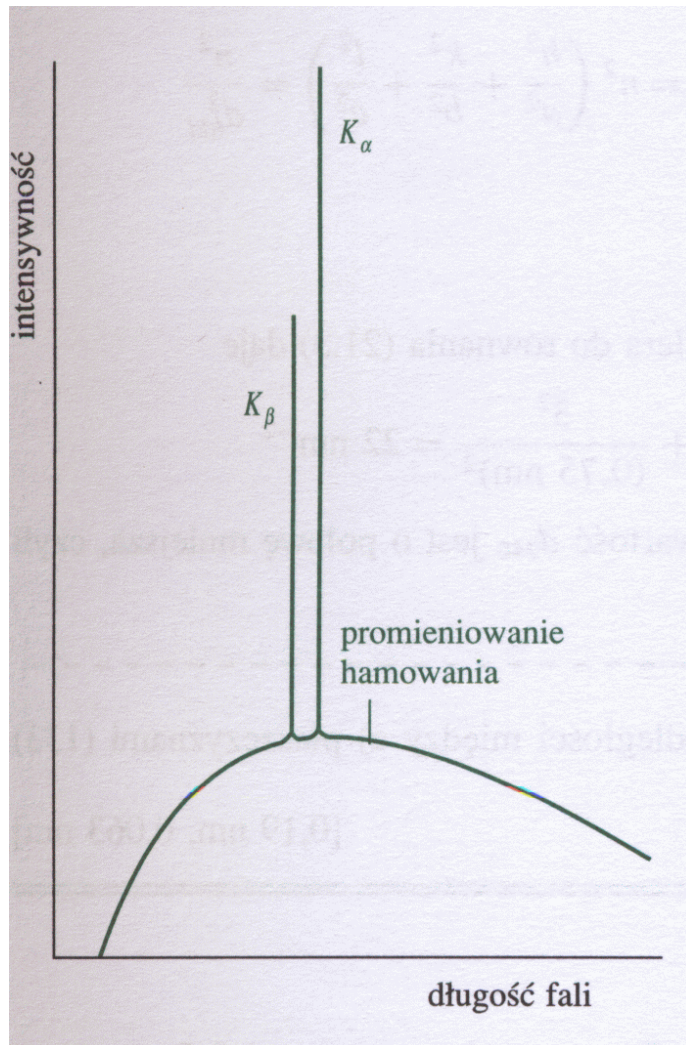
Model kryształu. Zbiór odbijających równoległych płaszczyzn o odległościach między płaszczyznowych d

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

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



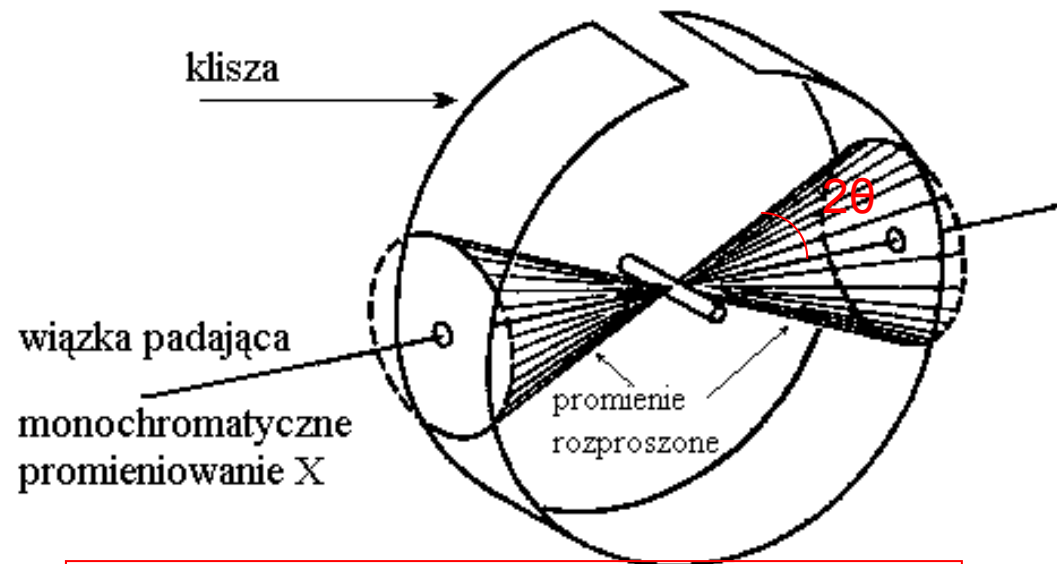
Promieniowanie X



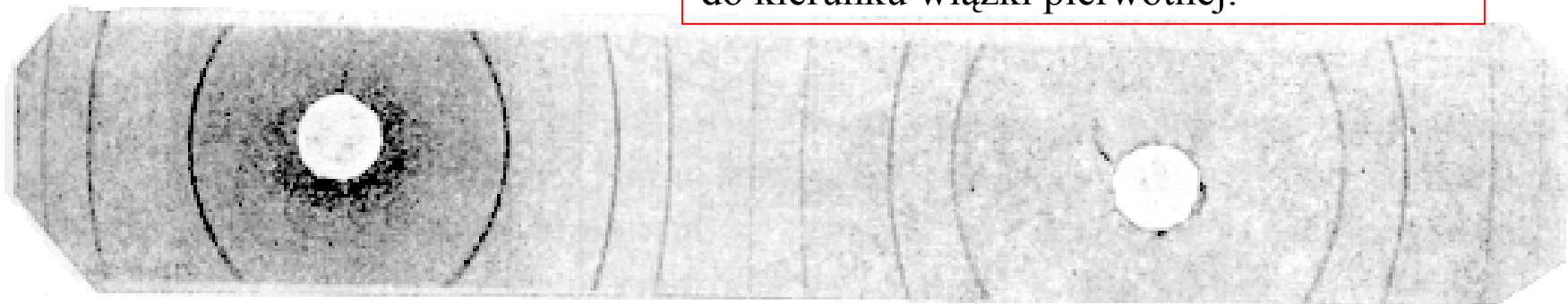
widmo ciągłe – promieniowanie hamowania
widmo dyskretne – przejścia między wewnętrznymi powłokami atomowymi

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



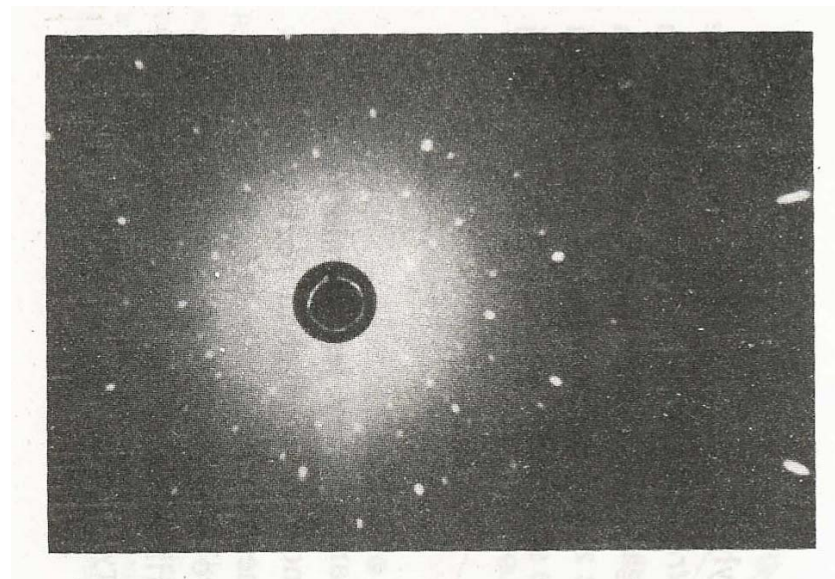
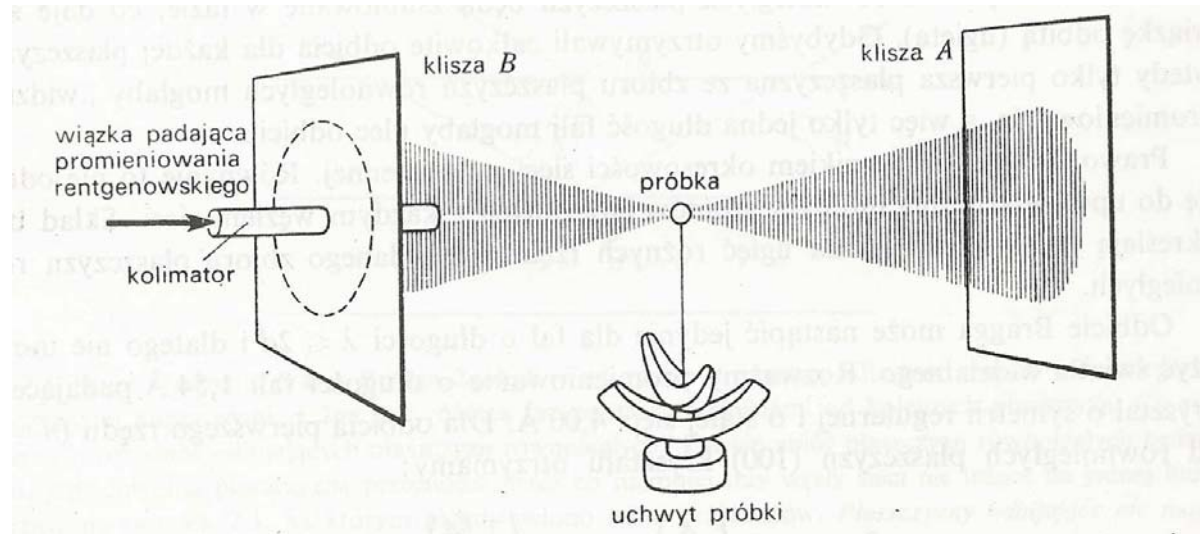
Tworzące stożków nachylone pod kątem 2θ do kierunku wiązki pierwotnej.



Typowy debajogram

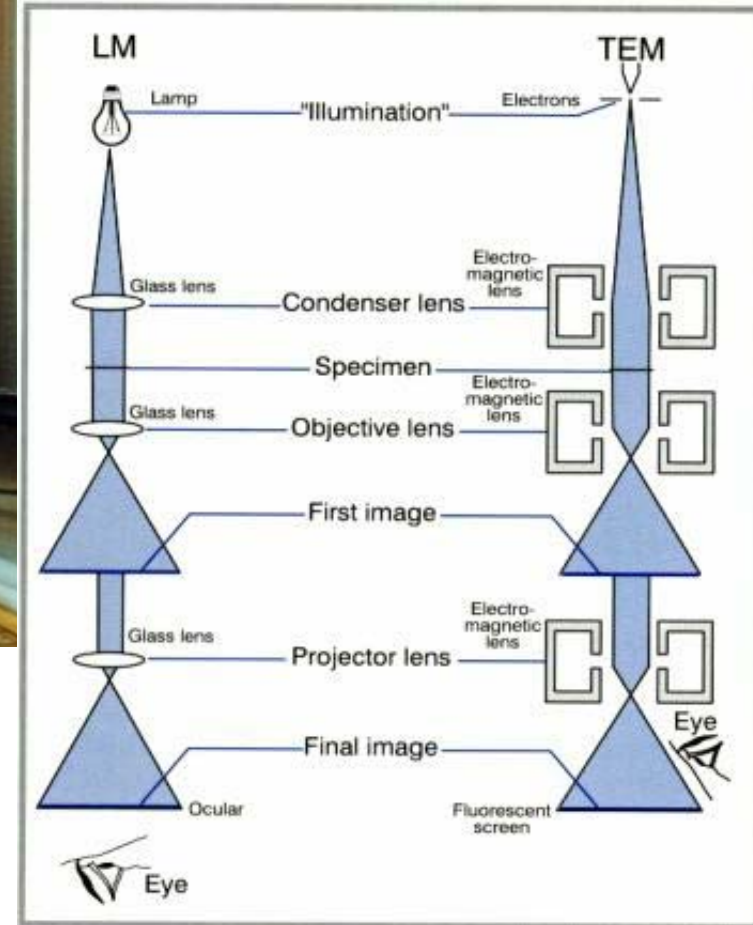
Metoda Lauego

Kryształ oświetlony jest promieniowaniem rentgenowskim o ciągłym rozkładzie widmowym. 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 kryształe, wzdłuż którego pada fala.



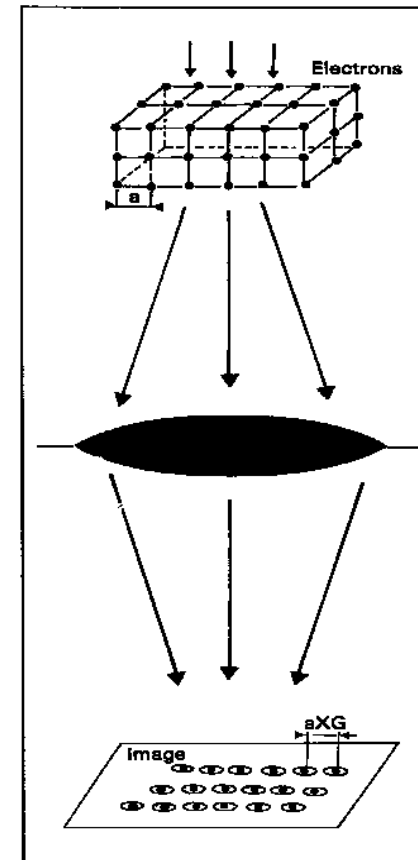
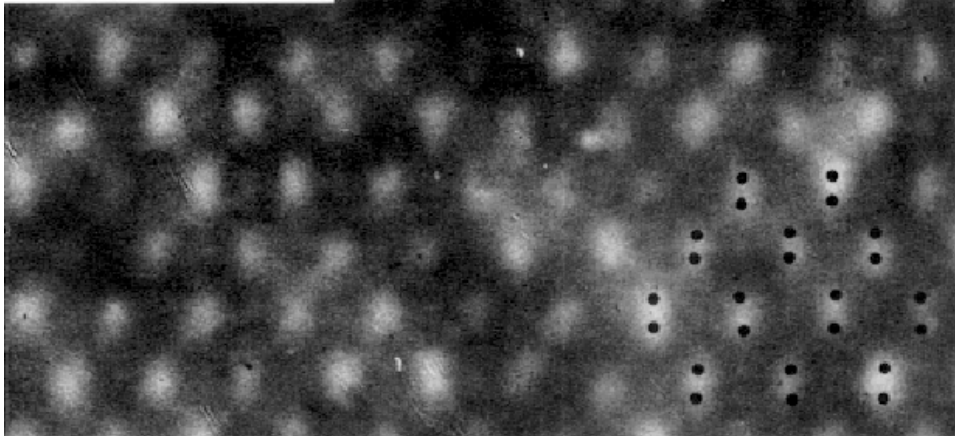
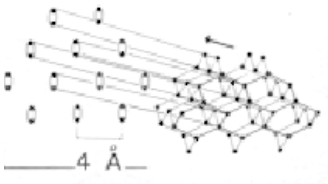
Typowy laueogram

Mikroskop elektronowy



Elektrony

- Elektrony mają ładunek elektryczny i oddziałują silnie z materia, wnikają bardzo płytko.
- Zjawisko ugięcia elektronów pozwala na badania strukturalne powierzchni oraz bardzo cienkich warstw



T. Stacewicz & A. Witowski

Siły odpowiedzialne za wiązanie atomów, jonów i cząsteczek w kryształach

- Oddziaływanie elektrostatyczne z przewagą przyciągających między ujemnymi ładunkami elektronów a dodatnimi ładunkami jąder.
- Oddziaływanie magnetyczne – bardzo mały wpływ na wiązanie.
- Oddziaływanie grawitacyjne – całkowicie do zaniedbania.

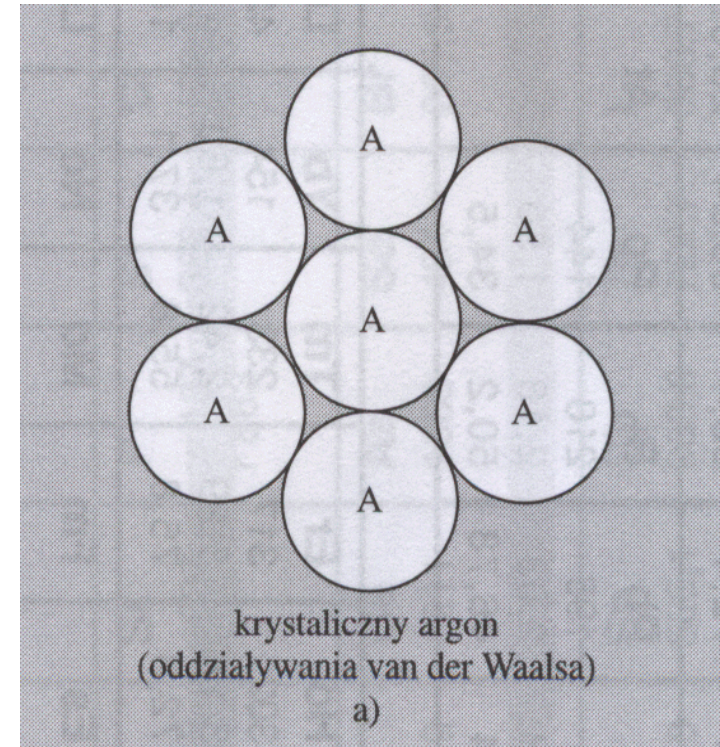
Energia wiązania = Energia atomów swobodnych – energia kryształu.

Rodzaje wiązań

1. Siły van der Waalsa
2. Wiązania jonowe
3. Wiązania kowalencyjne
4. Wiązania metaliczne

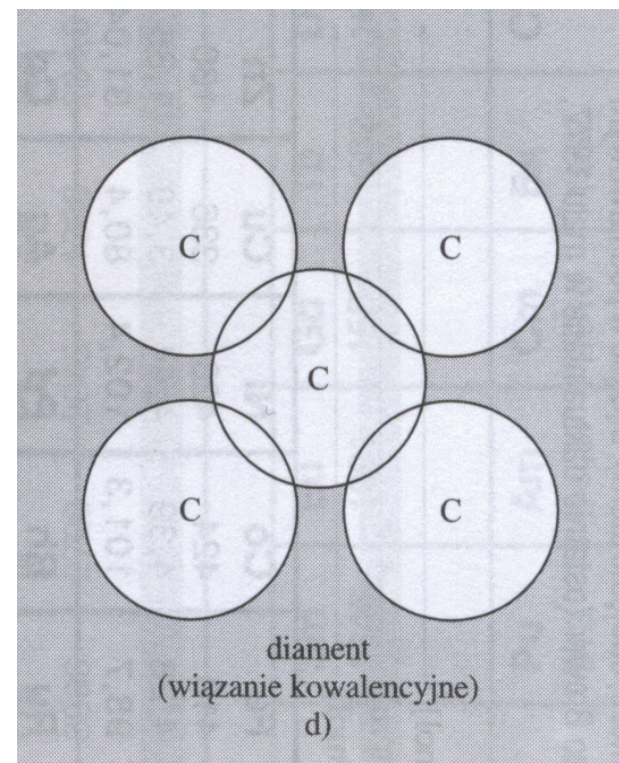
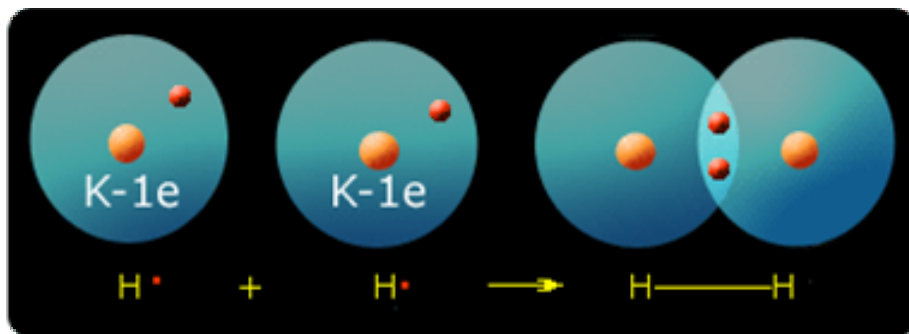
Siły van der Waalsa

- Gazy szlachetne.
- Całkowicie zamknięte powłoki
- Struktura o możliwie najgęstszym upakowaniu (siły van der Waalsa – oddziaływanie dipoli)
- Energia wiązania:
neon 0.02 eV
ksenon 0.17 eV



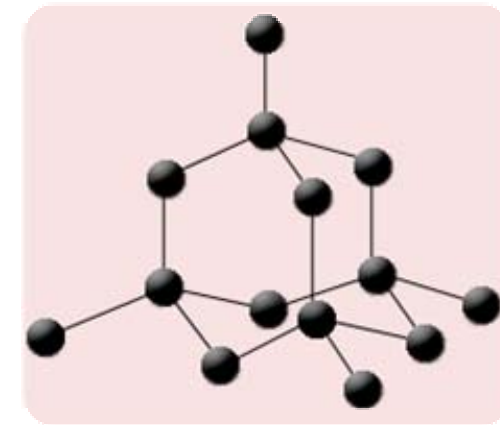
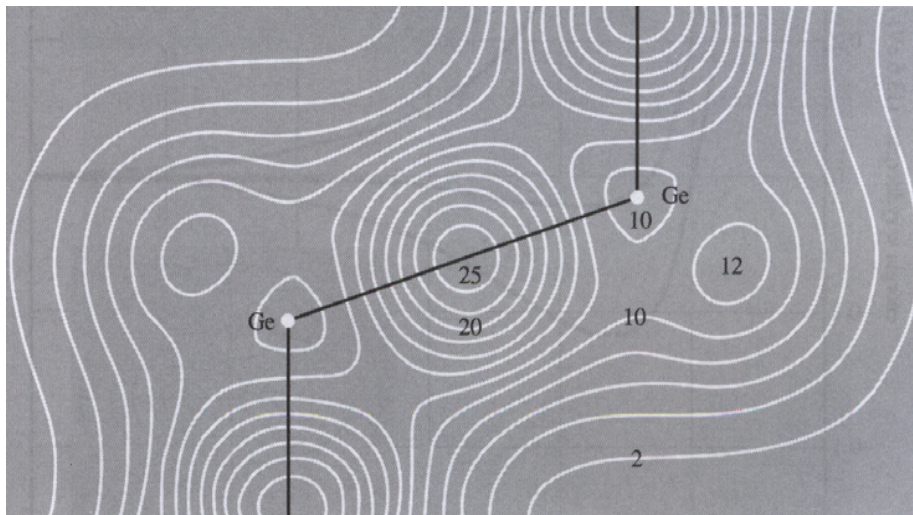
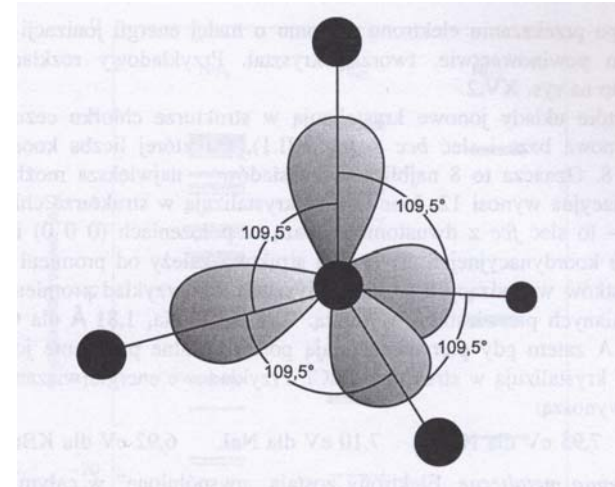
Wiązania kowalencyjne

- Wiązanie kowalencyjne związane jest z „nagromadzeniem” ładunku pomiędzy atomami tworzącymi cząsteczkę lub ciało stałe. Tak samo jak w cząsteczce wodoru.

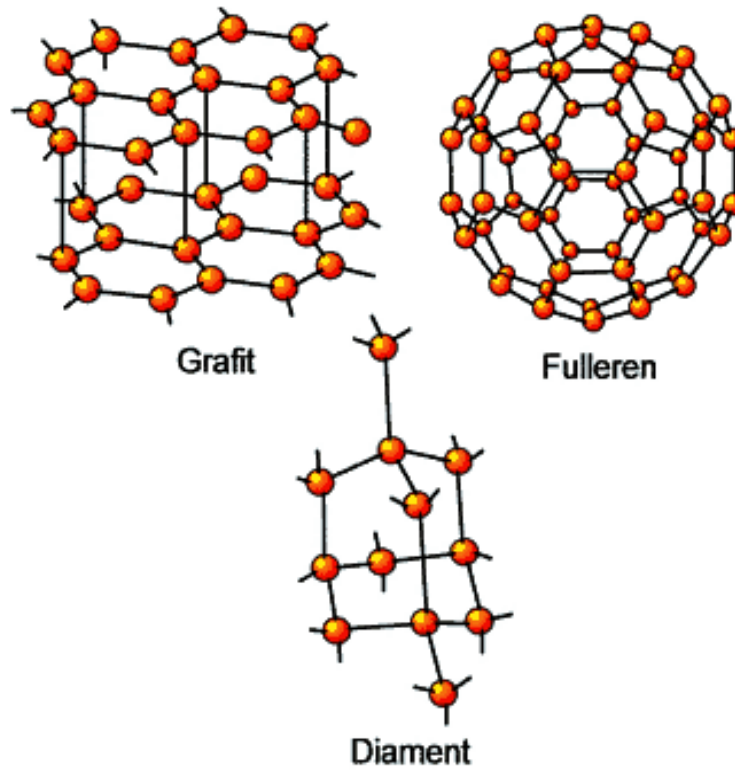


Wiązania kowalencyjne

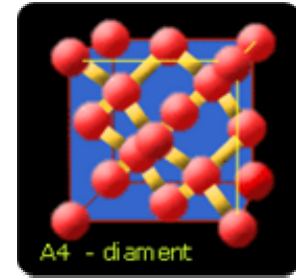
- W kryształach najczęściej występuje wiązanie typu sp^3 .
- Przykład: diament, Si, Ge, $A_{III}B_V$ i $A_{II}B_{VI}$



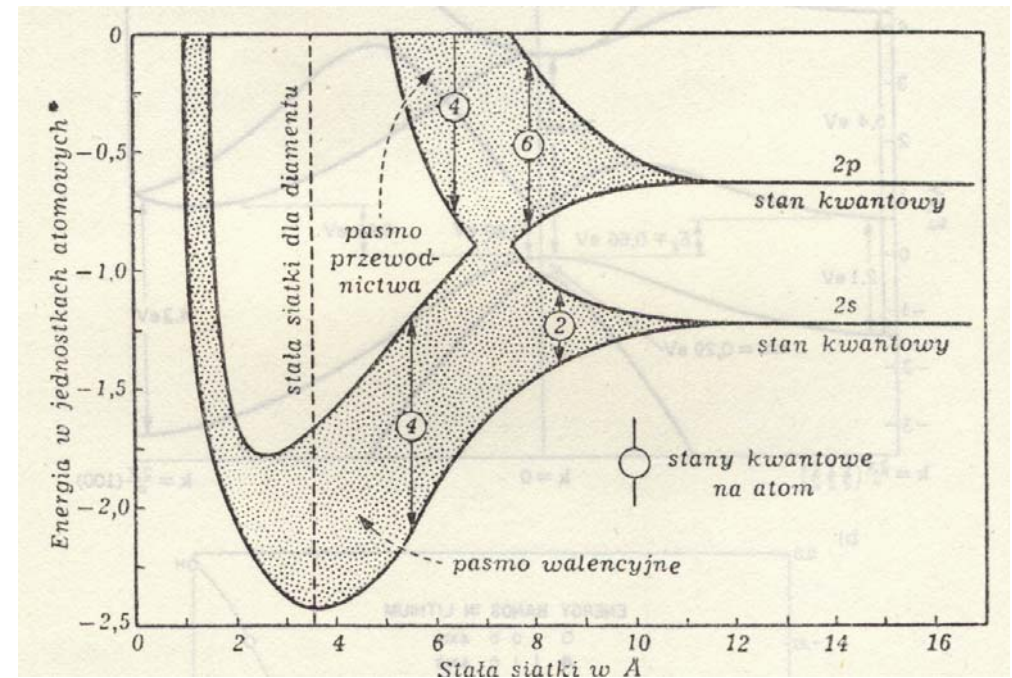
Węgiel



Diament



- W sphybrydyzowanym stanie sp^3 wszystkie elektrony umieszczone są na orbitach wiążących. W wyniku tego mamy jedno pasmo (walencyjne) całkowicie zajęte, które oddzielone jest przerwą energetyczną, od leżącego wyżej pasma (przewodnictwa).
- W niskich temperaturach ciała stałe o wiązaniach kowalencyjnych są nieprzewodzące.
- Dla materiałów zbudowanych z różnych atomów wiązanie to ma częściowo charakter jonowy.
- Energia wiązania na atom:
 - C (diament) 7.30 eV
 - Si 4.64 eV
 - Ge 3.87 eV



J. Ginter

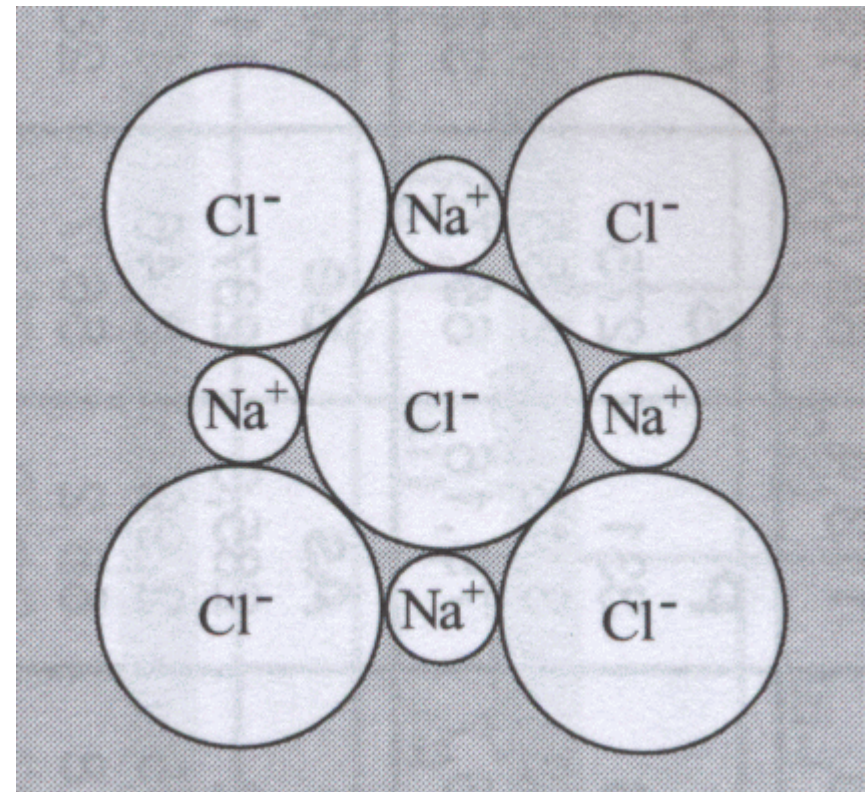
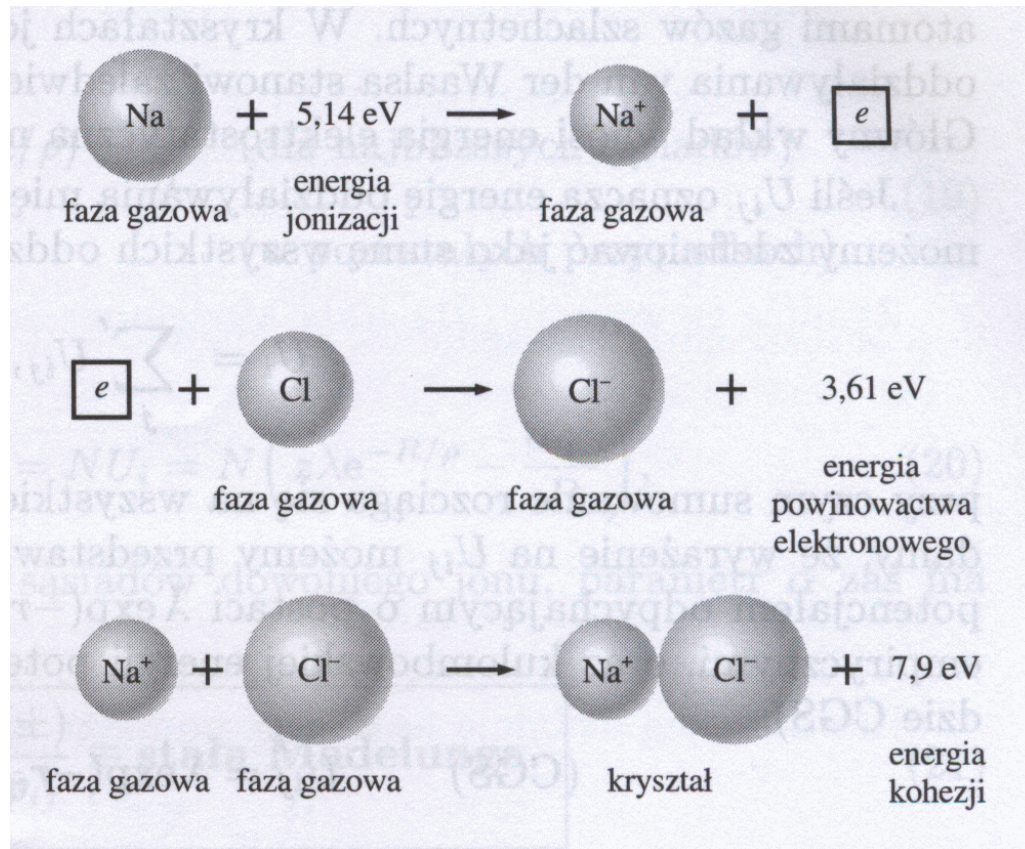
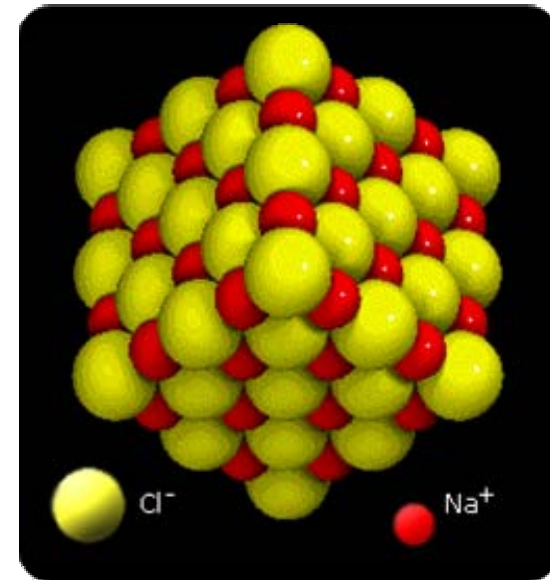
Wiązania jonowe

- **Energia jonizacji** – energia, którą trzeba dostarczyć, żeby usunąć elektron z neutralnego jonu.
- **Powinowactwo elektronowe** – energia, która jest uzyskiwana gdy dodatkowy elektron zostaje związany przez neutralny atom.
- Wiązanie takie tworzy się, gdy pierwiastek o stosunkowo małej energii jonizacji łączy się z pierwiastkiem o dużym powinowactwie elektronowym.

Wiązania jonowe

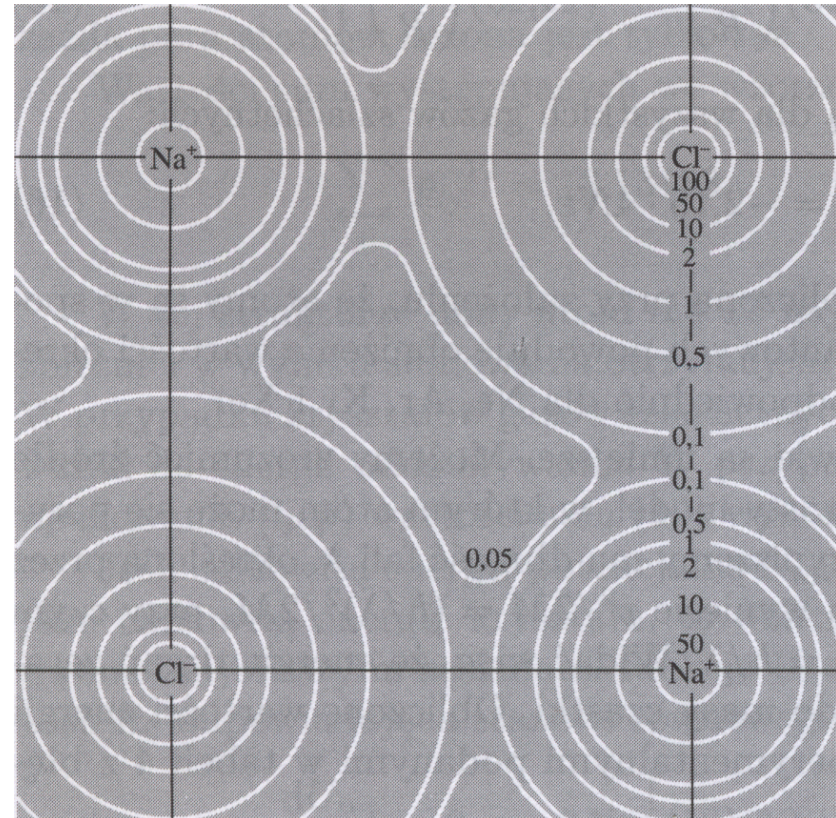
Pierwiastek	Energia powinowactwa elektronowego	Pierwiastek	Energia powinowactwa elektronowego
H	0,7542 eV	Si	1,39 eV
Li	0,62	P	0,74
C	1,27	S	2,08
O	1,46	Cl	3,61
F	3,40	Br	3,36
Na	0,55	I	3,06
Al	0,46	K	0,50

NaCl



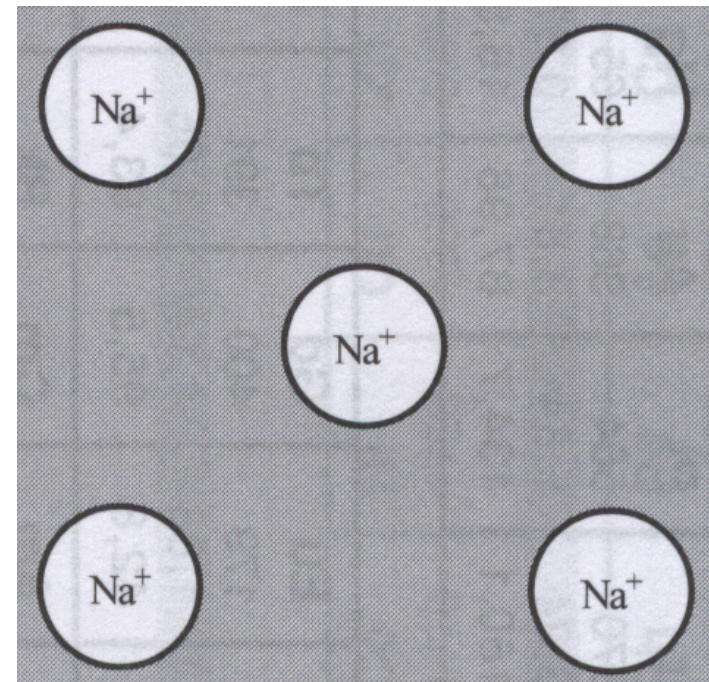
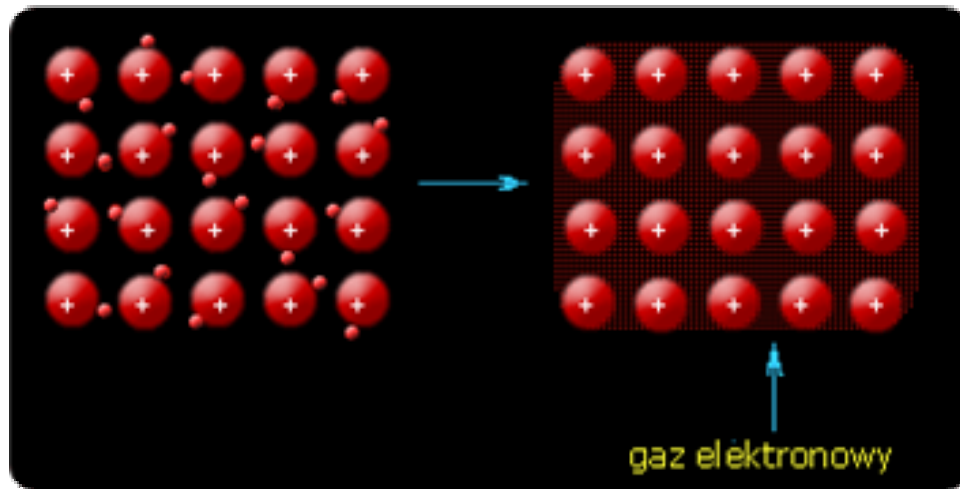
Wiązania jonowe

- Energia wiązania na parę jonów:
- NaCl 7.95 eV
- NaI 7.10 eV
- KBr 6.92 eV
- W kryształach jonowych jest niemożliwe, żeby elektrony poruszały się prawie swobodnie pomiędzy jonami, chyba że dostarczymy dużą energię. Dlatego ciała stałe o wiązaniach jonowych są nieprzewodzące.
- W wysokich temperaturach – przewodnictwo jonowe.



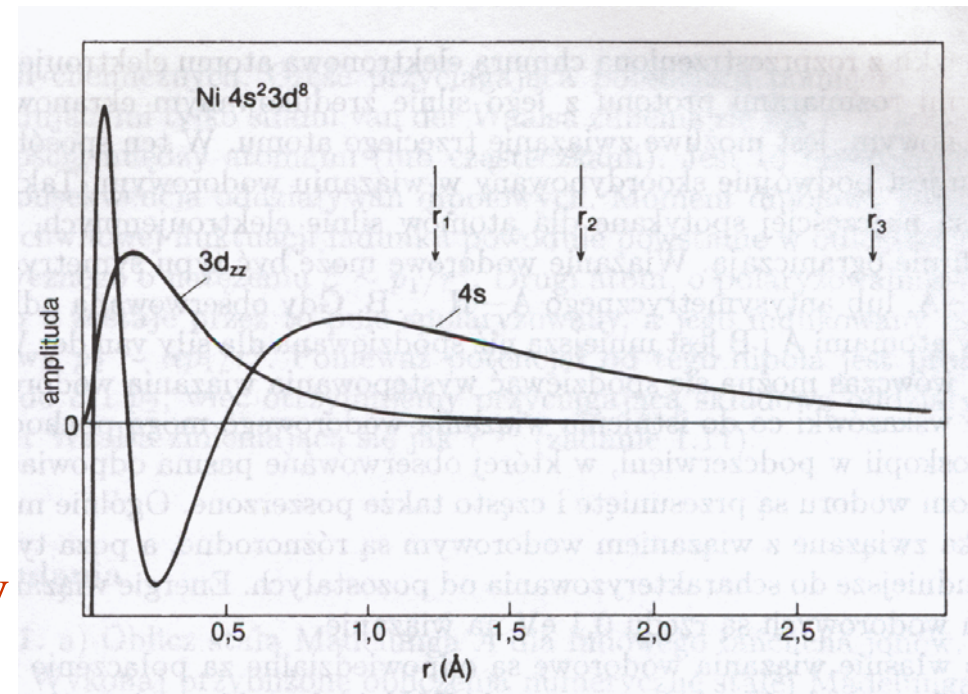
Wiązania metaliczne

- Elektrony zostają „uwspólnione” w całym kryształcie. Są zdelokalizowane i tworzą izotropowy rozkład ładunku.
- Jony dodatnie są zanurzone w morzu gęstości ładunku ujemnego.



Wiązania metaliczne

- Metale alkaliczne: Li, Na, K, Rb, Cs – powłoka s jest zajmowana przez 1 elektron.
- Wapniowce: Be, Mg, Ca, Sr, Ba – przekrywanie pasma s (zajętego przez 2 elektrony) i pustego pasma p.
- Metale przejściowe – niezapełniona powłoka d. Elektrony z powłoki d tworzą „kwalencyjną ramę” (dodatkowe siły wiązania)
- Ni $4s^2 3d^8$



W. Ibach

Rodzaje wiązań

