

Materia skondensowana

Jacek.Szczytko@fuw.edu.pl
<http://www.fuw.edu.pl/~szczytko/NT>

Podziękowania za pomoc w przygotowaniu zajęć:
 Prof. dr hab. Paweł Kowalczyk
 Prof. dr hab. Dariusz Wasik

Uniwersytet Warszawski 2010

Rodzaje wiązań

Kowalencyjne

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

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

Rodzaje wiązań

Kowalencyjne

Półprzewodniki

Energia wiązania na atom:
 C (diament) 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**

Grupa IV: diament, Si, Ge
Grupy III-V: GaAs, AlAs, InSb, InAs...
Grupy II-VI: ZnSe, CdTe, ZnO, SdS...

Rodzaje wiązań

Nośniki:

dziury + (orange dot)
 elektrony - (blue dot)

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

Grupa IV: diament, Si, Ge
Grupy III-V: GaAs, AlAs, InSb, InAs...
Grupy II-VI: ZnSe, CdTe, ZnO, SdS...

Rodzaje wiązań

Kowalencyjne

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

Rodzaje wiązań

Kowalencyjne

Węgiel

hybrydyzacja sp^3
hybrydyzacja sp^2
hybrydyzacja sp

Odmiany alotropowe węgla: (Wikipedia)
a) diament, b) grafit, c) lonsdaleit
d) fuleren C60 e) fuleren C540 f) fuleren C70
g) węgiel amorficzny, h) nanorurka

Rodzaje wiązań

Kowalencyjne

Grafen

hybrydyzacja sp^3
hybrydyzacja sp^2
hybrydyzacja sp

<http://www.wielkiefizyka.de/files/0245.php?m=423&w=428>

Rodzaje wiązań

Wiązanie 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 przeskoku elektronów na bardziej elektroujemny atom, co prowadzi do powstania wiązania jonowego ($\Delta\chi \geq 1,7$).

NaCl

Tablica 2.4. Wartości elektroujemności (wg Paulinga) dla kilku ważniejszych pierwiastków (dla H przyjęto 2,1)

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

Jonowość ← → Jonowość

Rodzaje wiązań

Wiązanie 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 przeskoku elektronów na bardziej elektroujemny atom, co prowadzi do powstania wiązania jonowego ($\Delta\chi \geq 1,7$).

Umownie:
Wiązanie kowalencyjne $\Delta\chi \leq 0,4$
Wiązanie polarne $0,4 \leq \Delta\chi \leq 1,7$
Wiązanie jonowe $\Delta\chi \geq 1,7$

GaN (0001̄)

<http://www.fh-berlin.de/hf/06/home.htm>

Rodzaje wiązań

Wiązanie 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 przeskoku elektronów na bardziej elektroujemny atom, co prowadzi do powstania wiązania jonowego ($\Delta\chi \geq 1,7$).

NaCl

energia jonizacji: $\text{Na} + 5,14 \text{ eV} \rightarrow \text{Na}^+ + e^-$

energia powinowactwa elektronowego: $e^- + \text{Cl} \rightarrow \text{Cl}^- + 3,61 \text{ eV}$

energia kohezji: $\text{Na}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{NaCl (kryształ)} + 7,9 \text{ eV}$

C. Kittel

Rodzaje wiązań

Wiązanie jonowe

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.

NaCl

Energia wiązania na parę jonów:

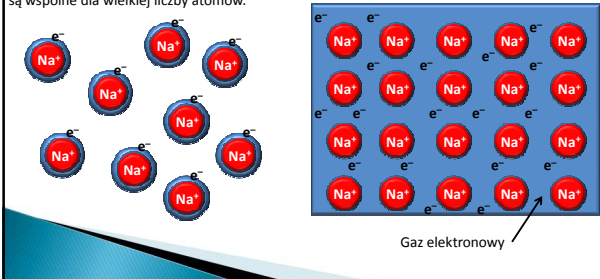
NaCl	7.95 eV
NaI	7.10 eV
KBr	6.92 eV

C. Kittel

Rodzaje wiązań

Wiązanie metaliczne

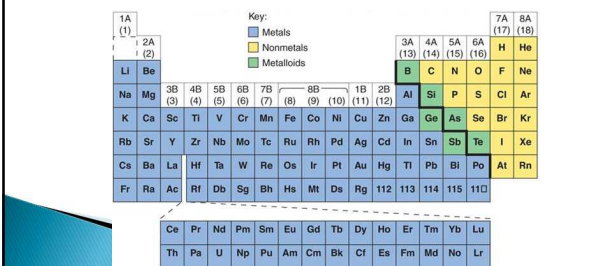
Wiązanie chemiczne w metalach, utworzone w wyniku elektrodynamicznego oddziaływania między dodatnio naładowanymi rdzeniami atomowymi, które znajdują się w węzłach sieci krystalicznej, a ujemnie naładowaną **plazmą elektronową (elektronami zdekalizowanymi, gazem elektronowym)**. Podobne do wiązania kowalencyjnego,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



Rodzaje wiązań

Wiązanie metaliczne

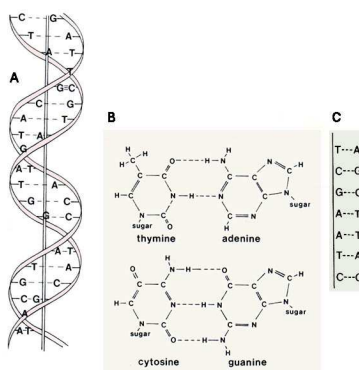
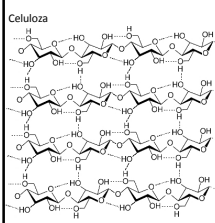
Wiązanie chemiczne w metalach, utworzone w wyniku elektrodynamicznego oddziaływania między dodatnio naładowanymi rdzeniami atomowymi, które znajdują się w węzłach sieci krystalicznej, a ujemnie naładowaną **plazmą elektronową (elektronami zdekalizowanymi, gazem elektronowym)**. Podobne do wiązania kowalencyjnego,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



Rodzaje wiązań

Wiązanie wodorowe

Uwspólnienie wodoru



Rodzaje wiązań

Wiązanie van der Waals

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



Struktura krystaliczna

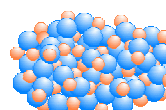
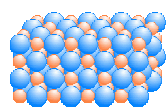
Kryształy

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

wektory translacji prymitywnych

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

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



Struktura krystaliczna

Kryształy

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

wektory translacji prymitywnych



Struktura krystaliczna

Kryształy

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

wektory translacji prymitywnych

Struktura krystaliczna

Kryształy

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

wektory translacji prymitywnych

- Wektory translacji prymitywnych nie są wybrane jednoznacznie!

Struktura krystaliczna

Kryształy

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

wektory translacji prymitywnych

- Wektory translacji prymitywnych nie są wybrane jednoznacznie!

Struktura krystaliczna

Kryształy

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

wektory translacji prymitywnych

- 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

Struktura krystaliczna

Kryształy

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

wektory translacji prymitywnych

Komórka Wignera-Seitza

C. Kittel

Struktura krystaliczna

Kryształy

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

wektory translacji prymitywnych

Bazą może być pojedynczy atom, jon, zbiór atomów, np. dla białek 10⁵.

Struktura krystaliczna

Kryształy

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

wektory translacji prymitywnych

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

Bazą może być pojedynczy atom, jon, zbiór atomów, np. dla białek 10⁵.

Struktura krystaliczna

Kryształy

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

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

n	cos φ	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

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

wektory translacji prymitywnych

a) b)

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

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

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

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

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

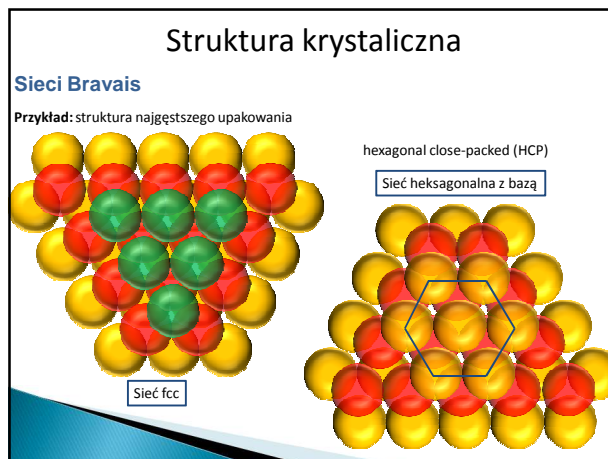
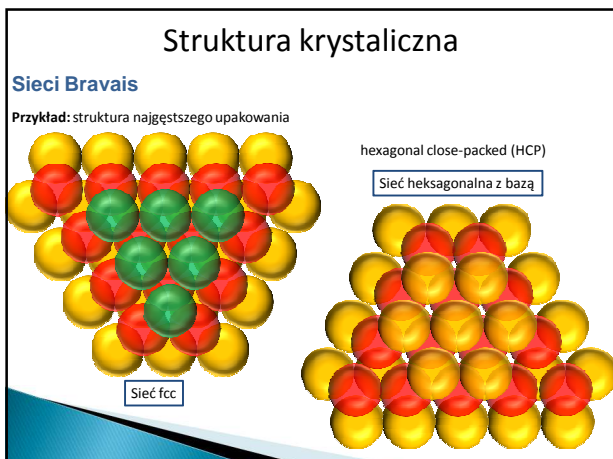
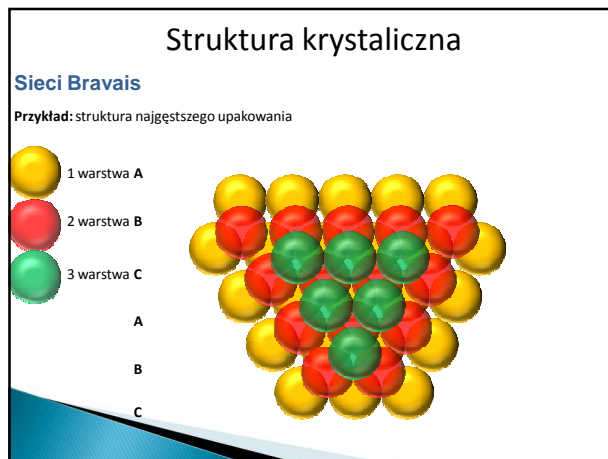
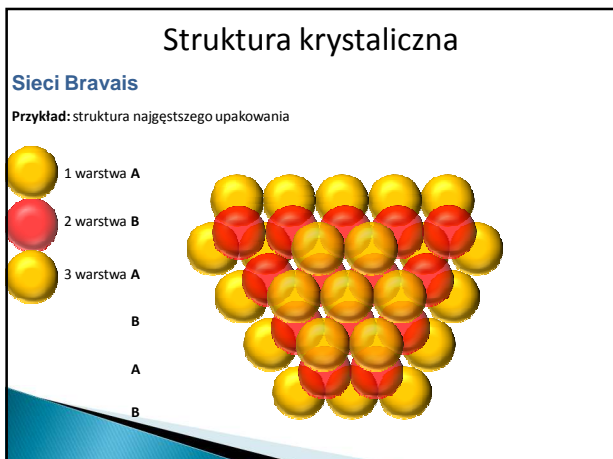
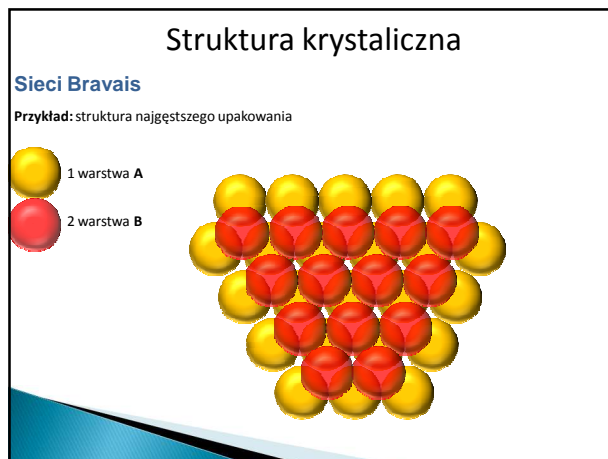
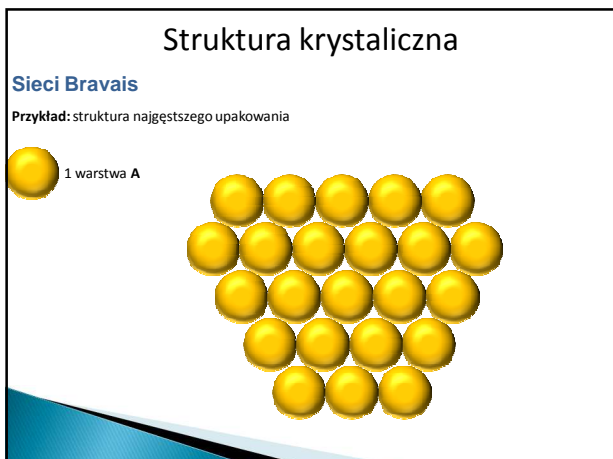
Trójskośna $a \neq b \neq c$
 $\alpha \neq \beta \neq \gamma$

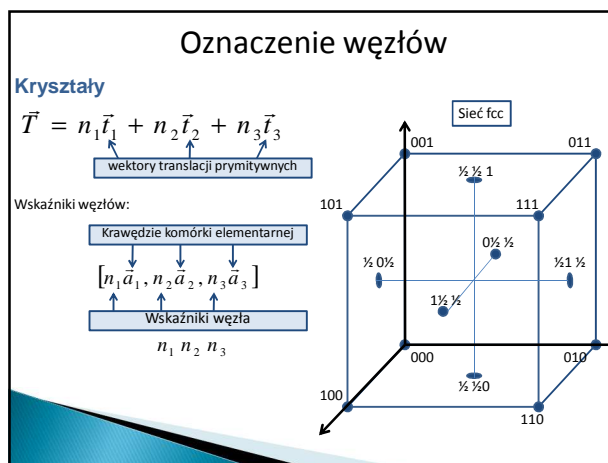
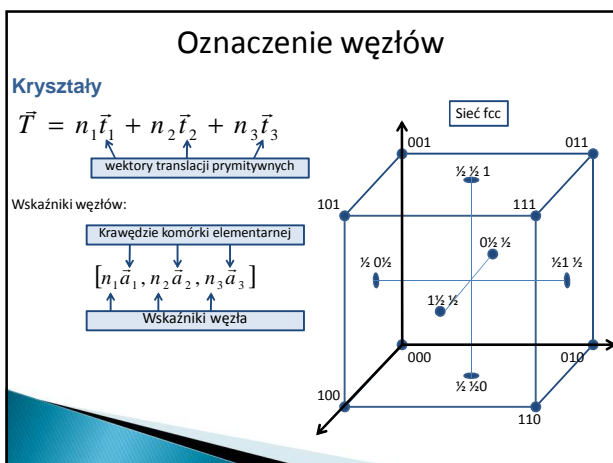
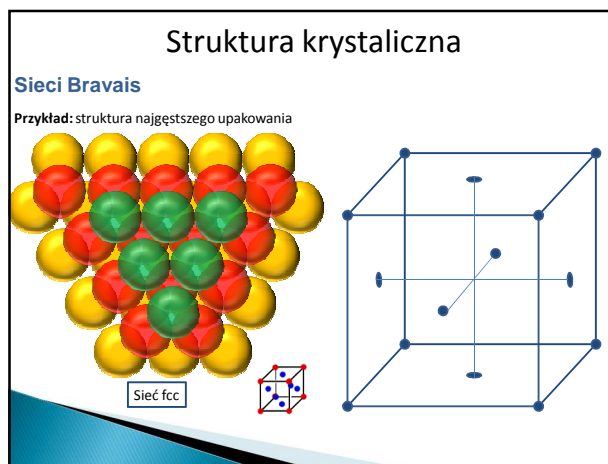
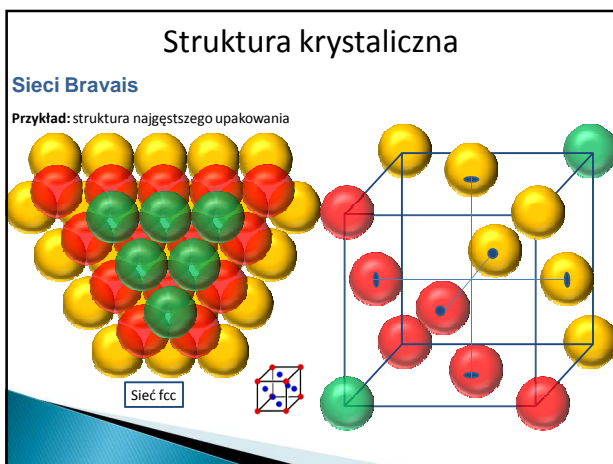
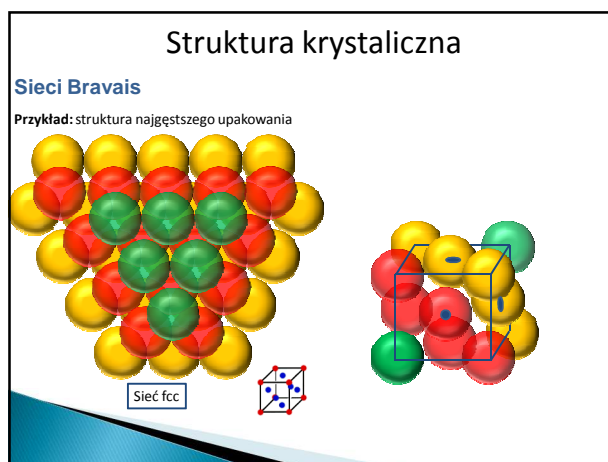
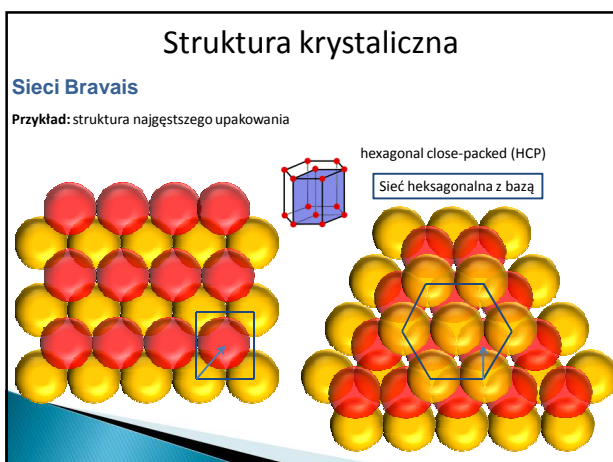
Romboedryczna $a = b = c$
 $\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ \neq 90^\circ$

Struktura krystaliczna

Sieci Bravais

Przykład: struktura najgęstszego upakowania



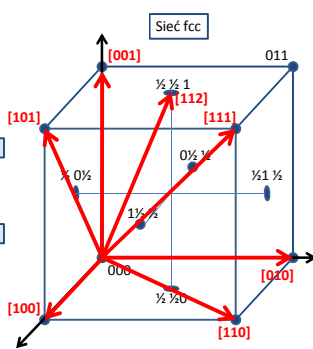
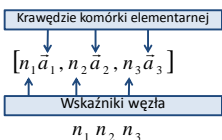


Oznaczenie kierunków

Kryształy

Wskaźniki kierunków: $[u \ v \ w]$

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.

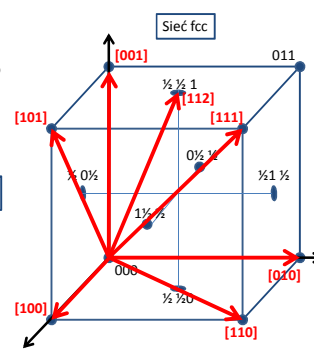
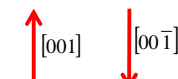
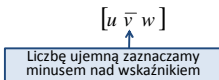


Oznaczenie kierunków

Kryształy

Wskaźniki kierunków: $[u \ v \ w]$

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.



Oznaczenie płaszczyzn

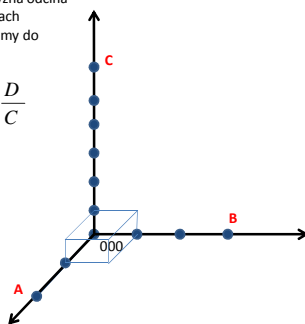
Kryształy

Należy podać trzy odcinki A, B, C , które płaszczyzna odcina na osiach sieci. Odcinki te wyrażamy w jednostkach osiowych i zapisujemy $1/A, 1/B, 1/C$ i sprowadzamy do najmniejszego wspólnego mianownika D .

$$(h \ k \ l) \quad h = \frac{D}{A}, k = \frac{D}{B}, l = \frac{D}{C}$$

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

W domu: obliczyć odległości między kolejnymi płaszczyznami o symbolu (h, k, l) .



Oznaczenie płaszczyzn

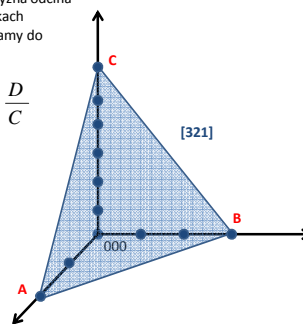
Kryształy

Należy podać trzy odcinki A, B, C , które płaszczyzna odcina na osiach sieci. Odcinki te wyrażamy w jednostkach osiowych i zapisujemy $1/A, 1/B, 1/C$ i sprowadzamy do najmniejszego wspólnego mianownika D .

$$(h \ k \ l) \quad h = \frac{D}{A}, k = \frac{D}{B}, l = \frac{D}{C}$$

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

W domu: obliczyć odległości między kolejnymi płaszczyznami o symbolu (h, k, l) .



Oznaczenie płaszczyzn

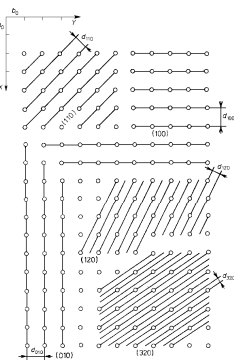
Kryształy

Należy podać trzy odcinki A, B, C na osiach sieci. Odcinki te wyrażamy w jednostkach osiowych i zapisujemy $1/A, 1/B, 1/C$ i sprowadzamy do najmniejszego wspólnego mianownika D .

$$(h \ k \ l) \quad h = \frac{D}{A}, k = \frac{D}{B}, l = \frac{D}{C}$$

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

W domu: obliczyć odległości między kolejnymi płaszczyznami o symbolu (h, k, l) .



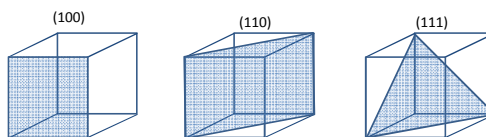
Rys. 1.27. Kilka rodzin płaszczyzn (hkl) i ich odległości międzypłaszczyznowe d_{hkl} w rzucie na płaszczyznę (001) prostokątnej sieci przestrzennej

Oznaczenie płaszczyzn

Kryształy

Należy podać trzy odcinki A, B, C , które płaszczyzna odcina na osiach sieci. Odcinki te wyrażamy w jednostkach osiowych i zapisujemy $1/A, 1/B, 1/C$ i sprowadzamy do najmniejszego wspólnego mianownika D .

$$(h \ k \ l) \quad h = \frac{D}{A}, k = \frac{D}{B}, l = \frac{D}{C}$$



Oznaczenie płaszczyzn

Kryształy

Oznaczenie płaszczyzn

Kryształy

http://pl.wikipedia.org/wiki/Wskaźniki_Millera

Krystalografia

Kryształy

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

T. Staciewicz & A. Witowski

Krystalografia

Kryształy

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

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 $\theta = 11^\circ$

Max von Laue
1879 - 1960

P. Atkins

Krystalografia

Kryształy

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

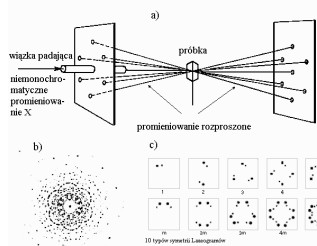
Krystalografia

Kryształy

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



T. Stacewicz & A. Witowski

Krystalografia

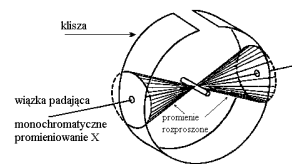
Metoda Debaye'a-Scherera



Peter Joseph Debye
1884 – 1966



Paul Scherrer
1890 - 1969



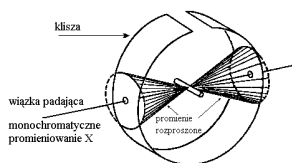
Typowy debajogram

T. Stacewicz & A. Witowski

Krystalografia

Metoda Debaye'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

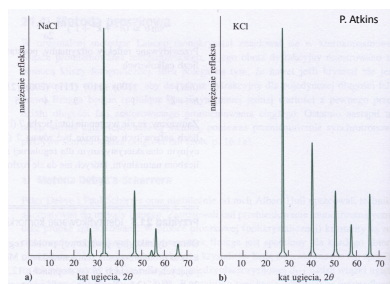
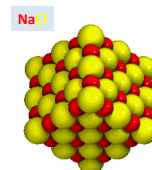


Typowy debajogram

T. Stacewicz & A. Witowski

Krystalografia

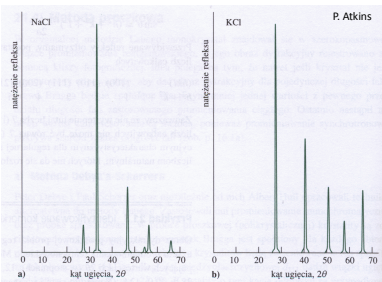
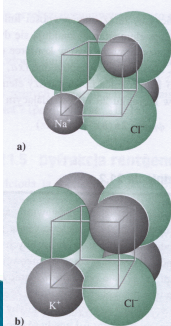
Czynnik atomowy



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

Krystalografia

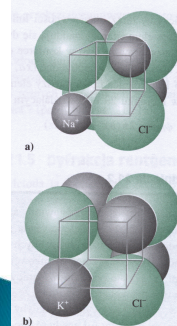
Czynnik atomowy



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

Krystalografia

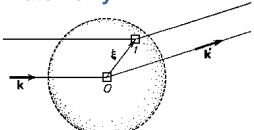
Czynnik atomowy



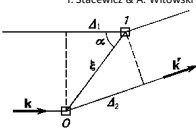
- K^+ i Cl^- mają taką samą liczbę elektronów. Podobnie rozpraszają.
- Dla pewnych kierunków występuje interferencja destrukcyjna (całkowite wygaszenie)
- Na^+ i Cl^- - ponieważ fale są różnie rozproszone przez różne atomy, brak jest całkowitego wygaszenia.
- Pojawia się więc czynnik atomowy

Krystalografia

Czynnik atomowy



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



T. Staciewicz & A. Witowski
Rys. 8.3. Oznaczenia używane w obliczeniach

Rozpraszanie na gazie atomowym.
Rozprasza chmura elektronowa.

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

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

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

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

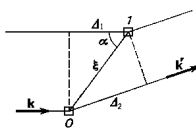
$$\varphi = -\Delta \vec{k} \cdot \vec{\xi}$$

Krystalografia

Czynnik atomowy

gęstość ładunku

$$\Psi_0 = \frac{A}{r} \exp[i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)] \rho_e(\vec{\xi} = 0)$$

$$\Psi_1 = \frac{A}{r} \exp[i(\vec{k}\vec{r} - \omega t - \Delta \vec{k} \cdot \vec{\xi})] \rho_e(\vec{\xi})$$


Rys. 8.3. Oznaczenia używane w obliczeniach

Fala rozproszona

$$\Psi = \frac{A}{r} \exp[i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)] \int \rho_e(\vec{\xi}) \exp(-i\Delta \vec{k} \cdot \vec{\xi}) d^3 \xi$$

Atomowy czynnik rozpraszania

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

Krystalografia

Czynnik atomowy

Np. rozkład elektronów o symetrii kulistej

gęstość ładunku

$$f = -\frac{1}{e} \int \rho_e(\vec{\xi}) \exp(-i\Delta \vec{k} \cdot \vec{\xi}) d^3 \xi = -\frac{1}{e} 2\pi \int \xi^2 \rho_e(\xi) \exp(-i\Delta k \xi \cos \theta) d\xi d(\cos \theta)$$

$$= -\frac{2\pi}{e} \int \xi^2 \rho_e(\xi) \frac{\exp(i\Delta k \xi) - \exp(-i\Delta k \xi)}{i\Delta k \xi} d\xi = -\frac{4\pi}{e} \int \xi^2 \rho_e(\xi) \frac{\sin(\Delta k \xi)}{\Delta k \xi} d\xi$$

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

Atomowy czynnik rozpraszania

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

Krystalografia

Czynnik atomowy

Np. rozkład elektronów o symetrii kulistej

gęstość ładunku

$$f = -\frac{1}{e} \int \rho_e(\vec{\xi}) \exp(-i\Delta \vec{k} \cdot \vec{\xi}) d^3 \xi = -\frac{1}{e} 2\pi \int \xi^2 \rho_e(\xi) \exp(-i\Delta k \xi \cos \theta) d\xi d(\cos \theta)$$

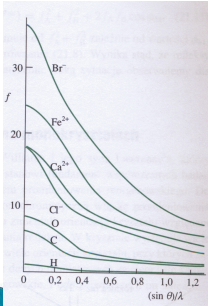
$$= -\frac{2\pi}{e} \int \xi^2 \rho_e(\xi) \frac{\exp(i\Delta k \xi) - \exp(-i\Delta k \xi)}{i\Delta k \xi} d\xi = -\frac{4\pi}{e} \int \xi^2 \rho_e(\xi) \frac{\sin(\Delta k \xi)}{\Delta k \xi} d\xi$$

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

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

Krystalografia

Czynnik atomowy



Dla małych kątów rozproszenia $ef = Q$ (całkowity ładunek)

Atomowy czynnik rozpraszania

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

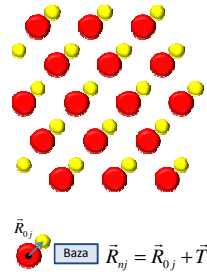
Krystalografia

Geometryczny czynnik strukturalny

Fala rozproszona na jednym atomie:

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

Fala rozproszona na wszystkich atomach:

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


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

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

Krystalografia

Geometryczny czynnik strukturalny

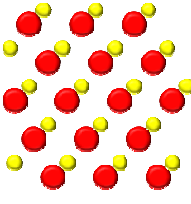
Fala rozproszona na jednym atomie:

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


Fala rozproszona na wszystkich atomach:

$$\Psi = A \sum_n \sum_j f_j e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} e^{-i\Delta\vec{k} \cdot \vec{R}_{0j}}$$

Atomy w bazie



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



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

Krystalografia

Geometryczny czynnik strukturalny

Fala rozproszona na jednym atomie:

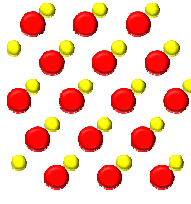
$$\Psi = Ae^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} f$$

Fala rozproszona na wszystkich atomach:


$$\Psi = A \sum_n \sum_j f_j e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} e^{-i\Delta\vec{k} \cdot \vec{R}_{0j}}$$

Atomy w bazie

Period sieci



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



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

Krystalografia

Geometryczny czynnik strukturalny

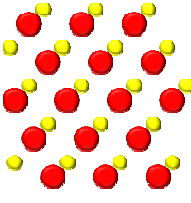
Fala rozproszona na jednym atomie:

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

Fala rozproszona na wszystkich atomach:

$$\Psi = A \sum_n \sum_j f_j e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} e^{-i\Delta\vec{k} \cdot \vec{R}_{0j}} =$$

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

$$Ae^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} \left[\sum_j f_j e^{-i\Delta\vec{k} \cdot \vec{R}_{0j}} \right] \left[\sum_{n_1} e^{-i\Delta k_1 n_1} \right] \left[\sum_{n_2} e^{-i\Delta k_2 n_2} \right] \left[\sum_{n_3} e^{-i\Delta k_3 n_3} \right]$$


Krystalografia

Geometryczny czynnik strukturalny

$$\left[\sum_{n_1} e^{-i\Delta k_1 n_1} \right] \left[\sum_{n_2} e^{-i\Delta k_2 n_2} \right] \left[\sum_{n_3} e^{-i\Delta k_3 n_3} \right]$$

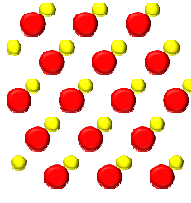
Czynnik ten osiąga maksymalną wartość gdy:

$$e^{-i\Delta k_j} = 1$$

Są to warunki Lauego, równoważne warunkowi Bragga

$$\Delta k_1 \vec{t}_1 = 2\pi m_1$$

$$\Delta k_2 \vec{t}_2 = 2\pi m_2$$

$$\Delta k_3 \vec{t}_3 = 2\pi m_3$$


Krystalografia

Geometryczny czynnik strukturalny

Wygodnie jest wprowadzić 3 wektory niewspółpłaszczyznowe

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

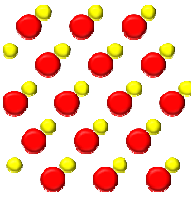
$$g_1 = 2\pi \frac{\vec{t}_2 \times \vec{t}_3}{\vec{t}_1 (\vec{t}_2 \times \vec{t}_3)}$$

$$\Delta k_1 \vec{t}_1 = 2\pi h$$

$$\Delta k_2 \vec{t}_2 = 2\pi k$$

$$\Delta k_3 \vec{t}_3 = 2\pi l$$

Dowolny wektor: $\vec{G} = h\vec{g}_1 + k\vec{g}_2 + l\vec{g}_3$
 spełnia warunki Lauego, zatem, refleksy występują gdy:
 $\Delta \vec{k} = \vec{G}$



Krystalografia

Geometryczny czynnik strukturalny

Wygodnie jest wprowadzić 3 wektory niewspółpłaszczyznowe

$$e^{-i\Delta k_j} = e^{-i\vec{G} \cdot \vec{t}_j}$$

$$\vec{G} \vec{t} = (h\vec{g}_1 + k\vec{g}_2 + l\vec{g}_3) (n_1 \vec{t}_1 + n_2 \vec{t}_2 + n_3 \vec{t}_3)$$

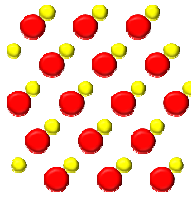
$$\vec{G} \vec{t} = 2\pi(n_1 h + n_2 k + n_3 l)$$

Geometryczny czynnik strukturalny

$$F(hkl) = \sum_j f_j \exp(-i2\pi(n_1 h + n_2 k + n_3 l))$$

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

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

$$g_1 = 2\pi \frac{\vec{t}_2 \times \vec{t}_3}{\vec{t}_1 (\vec{t}_2 \times \vec{t}_3)}$$


Krystalografia

Geometryczny czynnik strukturalny

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


$r_1 = (0,0,0)$

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

$F(hkl) = \sum_j f_j \exp(-i2\pi(n_1h + n_2k + n_3l))$

$F_{Li}(hkl) = f_{Li} \exp(-i2\pi(0+0+0)) + f_{Li} \exp\left(-i2\pi\left(\frac{1}{2}h + \frac{1}{2}k + \frac{1}{2}l\right)\right)$

$F_{TlBr}(hkl) = f_{Tl} \exp(-i2\pi(0+0+0)) + f_{Br} \exp\left(-i2\pi\left(\frac{1}{2}h + \frac{1}{2}k + \frac{1}{2}l\right)\right)$



Body-centered cubic

Krystalografia

Geometryczny czynnik strukturalny

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

$r_1 = (0,0,0)$

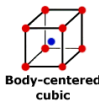
$r_2 = \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$

$F(hkl) = \sum_j f_j \exp(-i2\pi(n_1h + n_2k + n_3l))$

$F_{Li}(hkl) = f_{Li} \exp(-i2\pi(0+0+0)) + f_{Li} \exp\left(-i2\pi\left(\frac{1}{2}h + \frac{1}{2}k + \frac{1}{2}l\right)\right)$

$F_L(hkl) = f_L(1 + \exp i\pi(h+k+l))$

- nieparzyste
- parzyste



Body-centered cubic

Krystalografia

Geometryczny czynnik strukturalny

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


$r_1 = (0,0,0)$

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

$F(hkl) = \sum_j f_j \exp(-i2\pi(n_1h + n_2k + n_3l))$

$F_{TlBr}(hkl) = f_{Tl} \exp(-i2\pi(0+0+0)) + f_{Br} \exp\left(-i2\pi\left(\frac{1}{2}h + \frac{1}{2}k + \frac{1}{2}l\right)\right)$

$F_L(hkl) = f_{Tl} + f_{Br} \exp i\pi(h+k+l)$



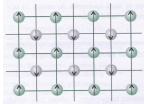
Body-centered cubic

Krystalografia

Neutrony

Neutrony – generowane w reaktorze są spowalniane w wyniku zderzeń z moderatorem (grafitem) do $v = 4 \text{ km/s}$, co odpowiada energii $E=0.08 \text{ eV}$ a energia ta odpowiada $\lambda = 1 \text{ \AA}$

Neutrony oddziałują z :
jądrami (można wyznaczyć gęstość prawdopodobieństwa znalezienia jąder), wyznaczyć krzywe dyspersyjne fononów momentami magnetycznymi jąder.

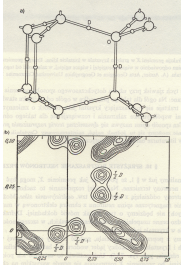


$$E = \frac{\hbar^2}{2M\lambda^2}$$

$M = 1.675 \times 10^{-24} \text{ g}$

$$\lambda(\text{\AA}) = \frac{0.28}{\sqrt{E(\text{eV})}}$$

1 \AA dla E=0,08 eV



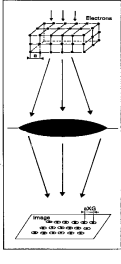
J. Ginter

Krystalografia

Elektrony

Elektrony mają ładunek elektryczny i oddziałują silnie z materią, wnikają bardzo płytko.

Zjawisko ugięcia elektronów pozwala na badania strukturalne powierzchni oraz bardzo cienkich warstw



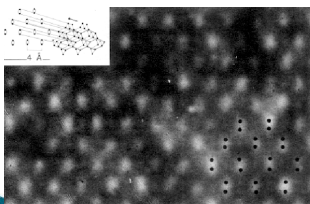
$$E = \frac{\hbar^2}{2M\lambda^2}$$

$M = 0,911 \times 10^{-27} \text{ g}$

$$\lambda(\text{\AA}) = \frac{12}{\sqrt{E(\text{eV})}}$$

1 \AA dla E=144 eV

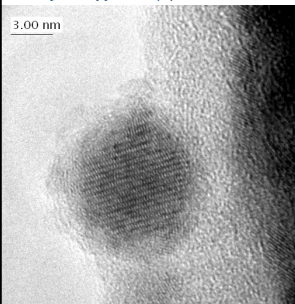
T. Stacewicz & A. Witowski



Krystalografia

Elektrony

Elektrony mają ładunek elektryczny i oddziałują silnie z materią, wnikają bardzo płytko.




Krystalografia

Elektrony

Rafał Dunin-Borkowski

Magnetic domains in a thin cobalt film The colors in the image show the different directions of the magnetic field in a layer of polycrystalline cobalt that has a thickness of only 20 nm. The field of view is approximately 200 microns



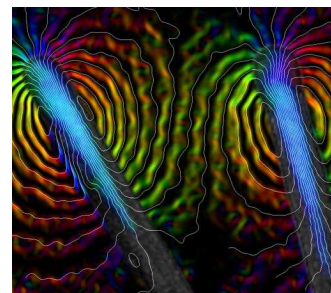
<http://www.rafałdb.com/pictures-micrographs/index.html>

Krystalografia

Elektrony

Rafał Dunin-Borkowski

Magnetic nanotubes. The nanotubes were fabricated in the University of Cambridge Engineering department by Yasuhiko Hayashi, who grew them using a Cobalt-Palladium catalyst. This alloy remains present in the ends of the nanotubes, and is magnetic. The nanotubes you see here have a 70-100 nm diameter.



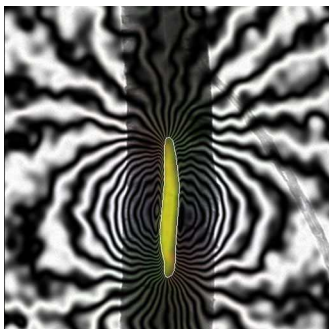
<http://www.rafałdb.com/pictures-micrographs/index.html>

Krystalografia

Elektrony

Rafał Dunin-Borkowski

This image won First Prize in the "Science Close-Up" category in the Daily Telegraph Visions of Science competition. The image shows a **multi-walled carbon nanotube**, approximately 190 nm in diameter, containing a 35-nm-diameter **iron crystal** encapsulated inside it. Electron holography has been used to obtain a map of the magnetic field surrounding the iron particle, at a spatial resolution of approximately 5 nm.



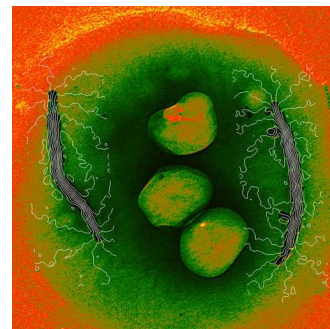
<http://www.rafałdb.com/pictures-micrographs/index.html>

Krystalografia

Elektrony

Rafał Dunin-Borkowski

The image shows the magnetic field lines in a single **magnetosome chains** in a **bacterial cell**. The fine white lines are the magnetic field lines in the cell, which were measured using off-axis electron holography.



<http://www.rafałdb.com/pictures-micrographs/index.html>