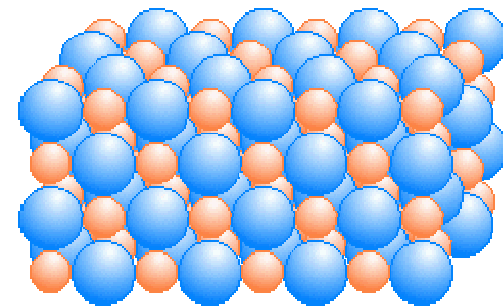
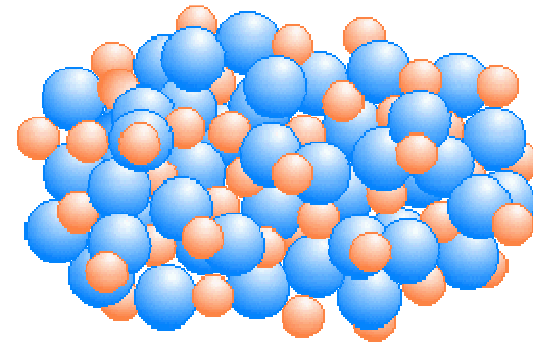


# Kryształy - struktura krystaliczna



Kryształ



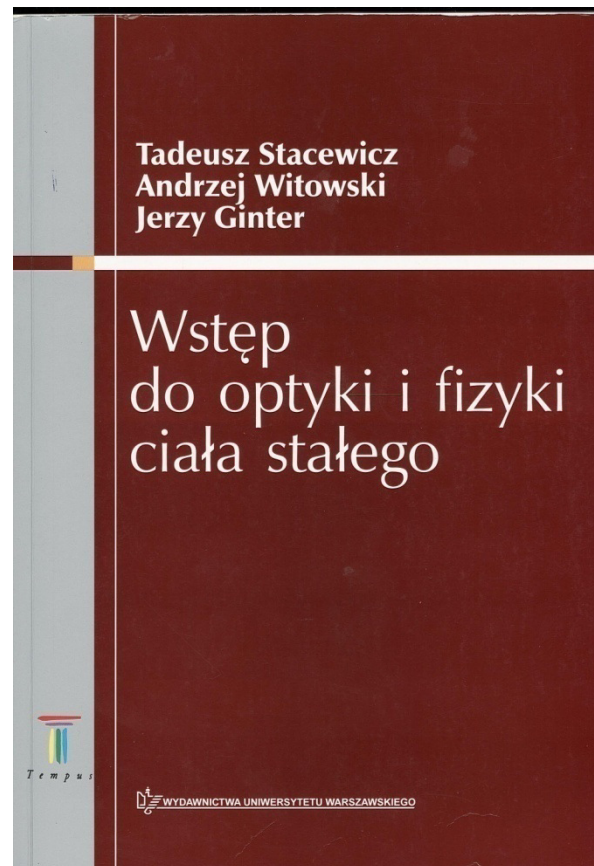
Ciało amorficzne

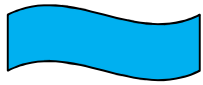
Na podstawie wykładu  
Prof. Dariusza Wasika



## Wykład 11

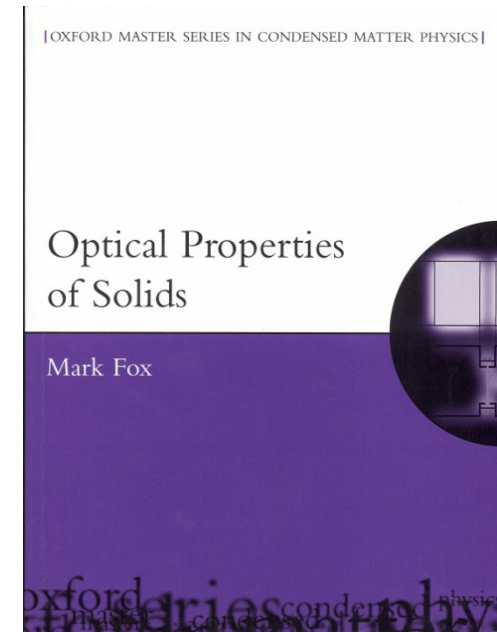
# Literatura (do każdego wykładu)

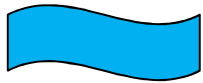




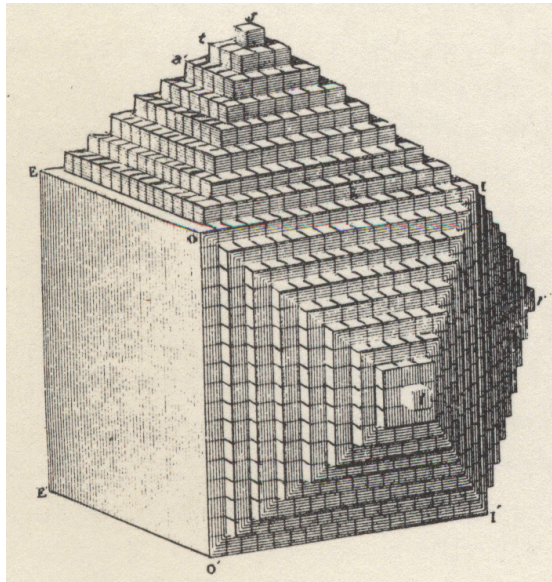
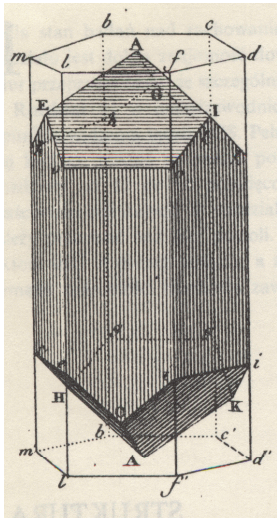
## Wykład 11

# Wstęp do fizyki materii skondensowanej

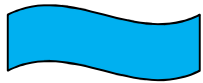




## Wykład 11



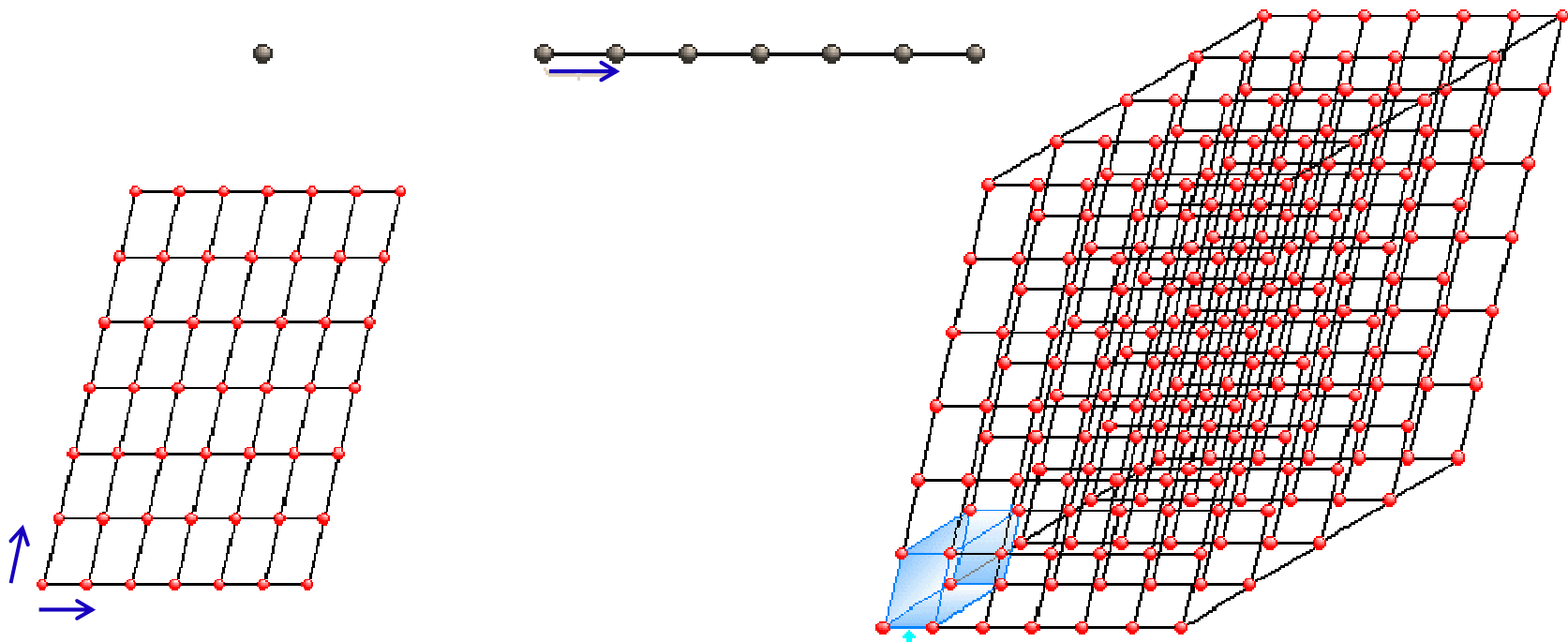
- ▶ VIII w. n.e. Nara (Japonia)
- ▶ XI w. n.e. Chiny
- ▶ 1794, R.J. Haüy, *Essai d'une théorie sur la structure des cristaux.*
- ▶ 1801, R.J. Haüy, *Traité de cristallographie.*
- ▶ 1824, A.L. Seeber, *Annalen der Physik.*
- ▶ 1866, A. Bravais, *Etudes cristallographiques.*
- ▶ 1912, M. Laue, W. Friedrich,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

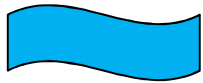


# Kryształy

- ▶ 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.



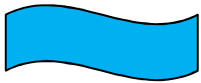


## Wektor translacji

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

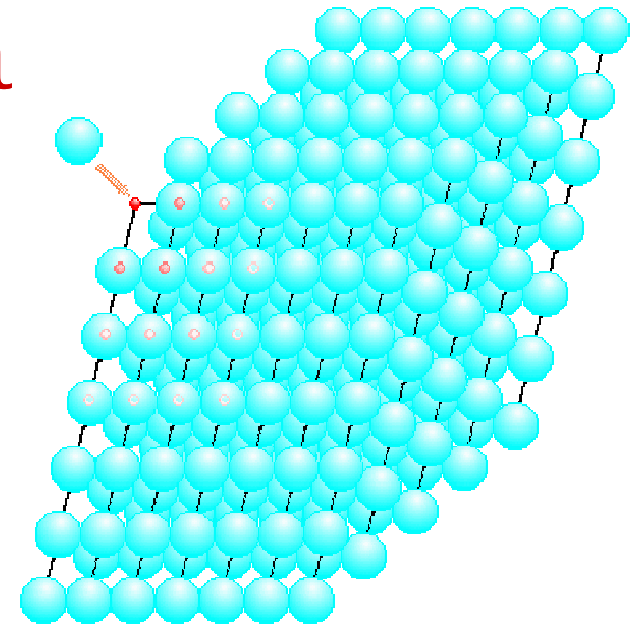
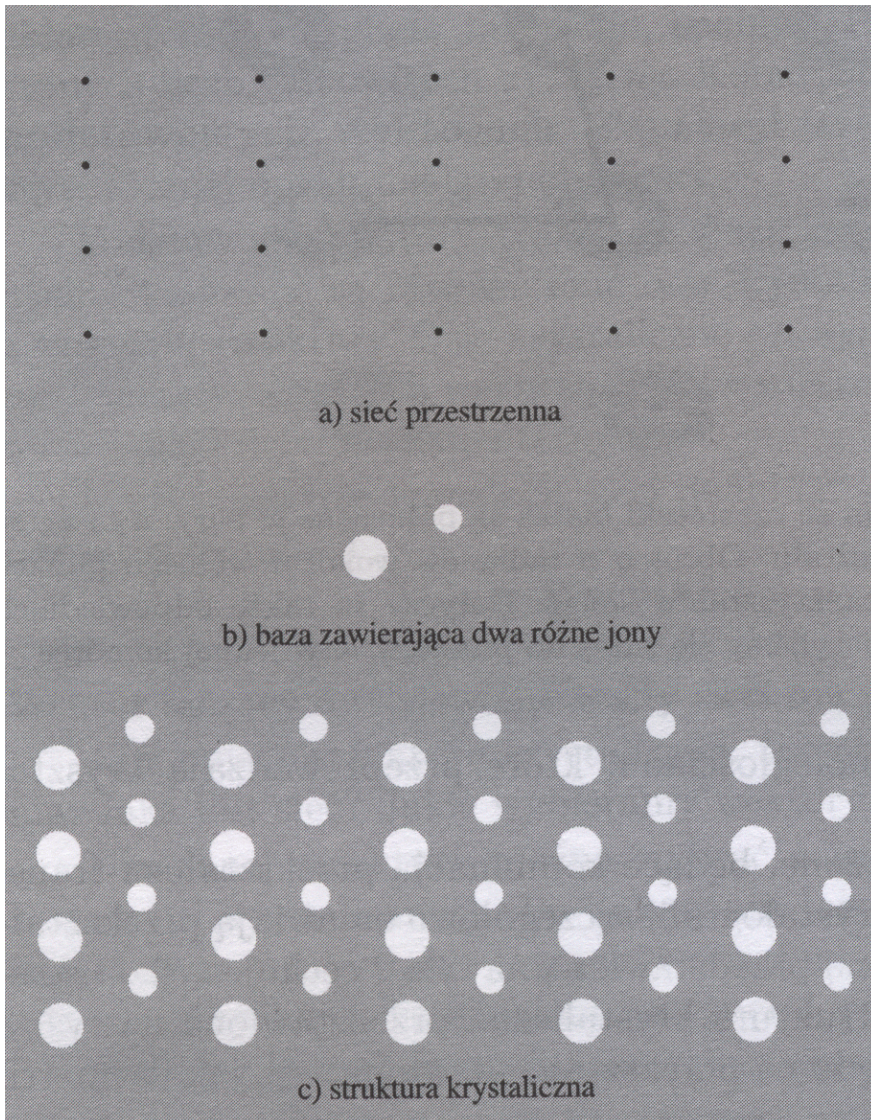
$\vec{t}_i$  - wektory translacji prymitywnych

- 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



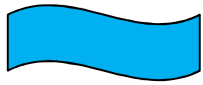
$$\vec{r} = \vec{r}' + \vec{T}$$

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

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

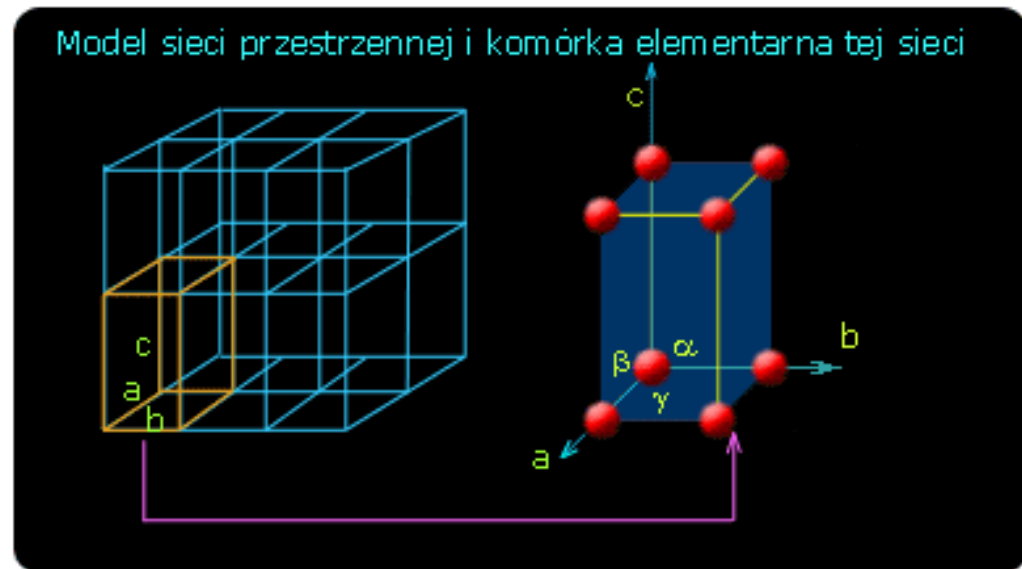
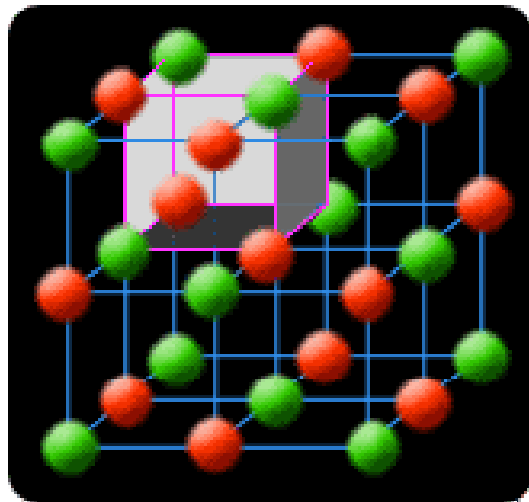
baza

C. Kittel

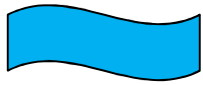


# Komórka elementarna

Równoległoscian rozpięty na wektorach translacji prymitywnych





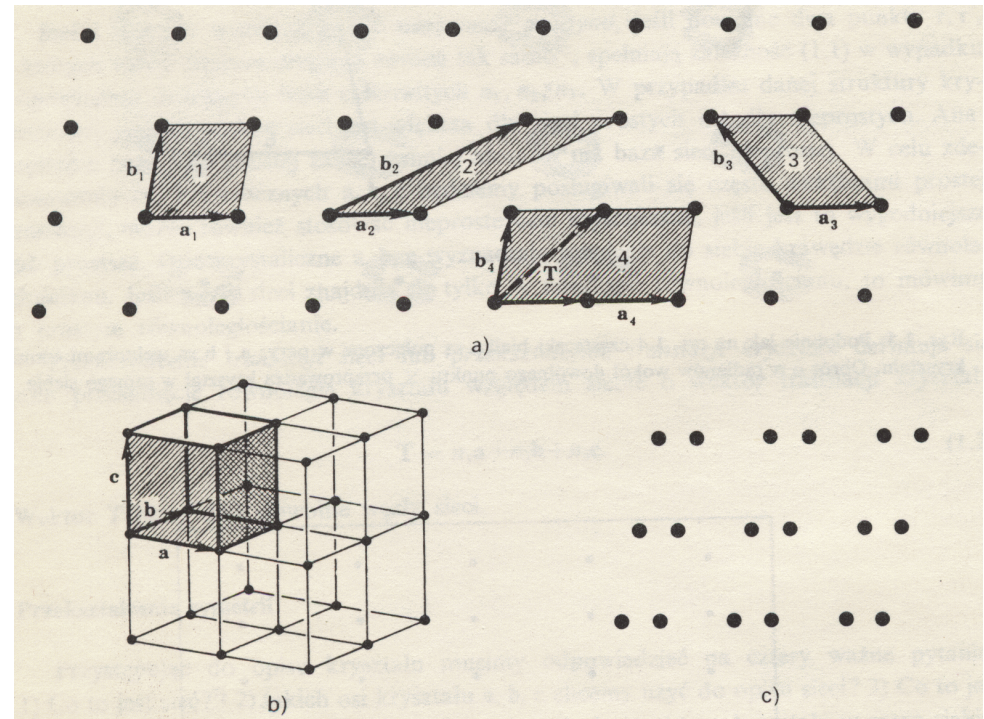


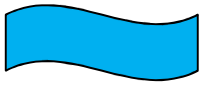
# Komórka elementarna

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

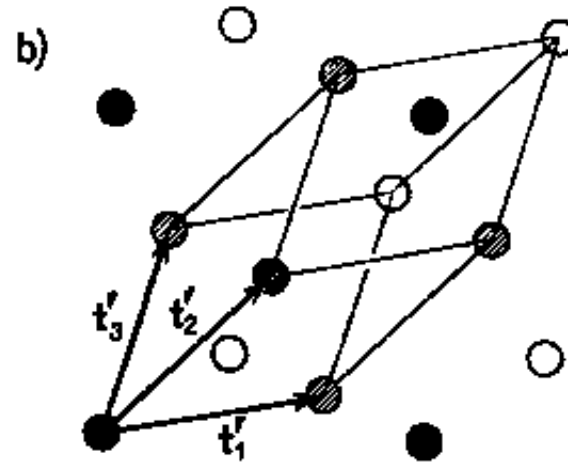
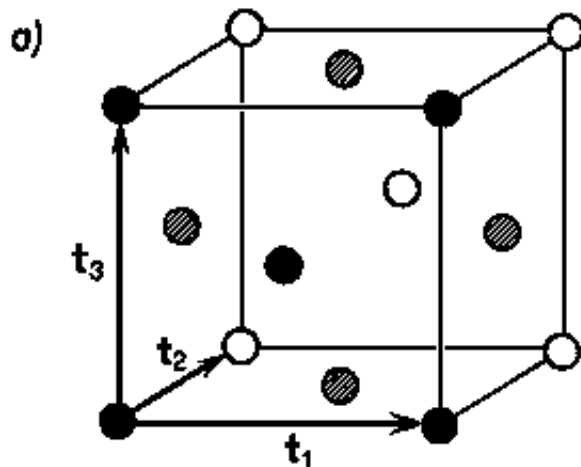
- ▶ miała możliwie najwyższą symetrię,
- ▶ najmniejszą objętość

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

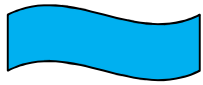




# Wybór komórki elementarnej

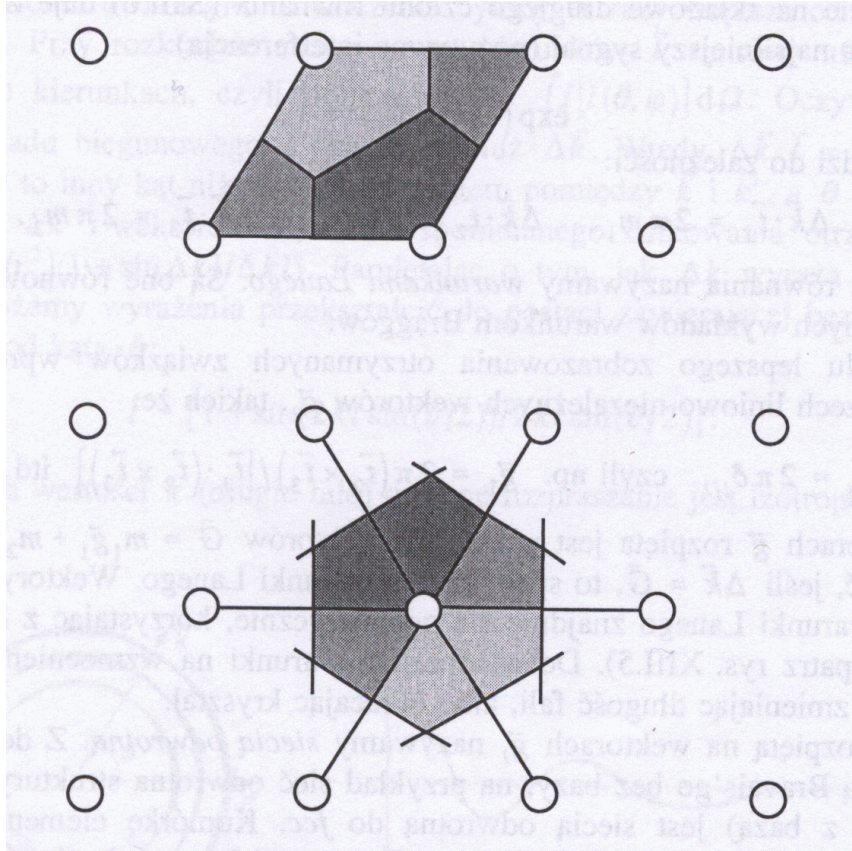


Dwa sposoby wyboru komórki elementarnej w sieci kubicznej centrowanej na ścianach: a) komórka o wysokiej symetrii, b) komórka prosta



## Wykład 11

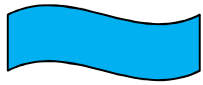
# Komórka Wignera-Seitza



Konstrukcja Komórki Wignera-Seitza

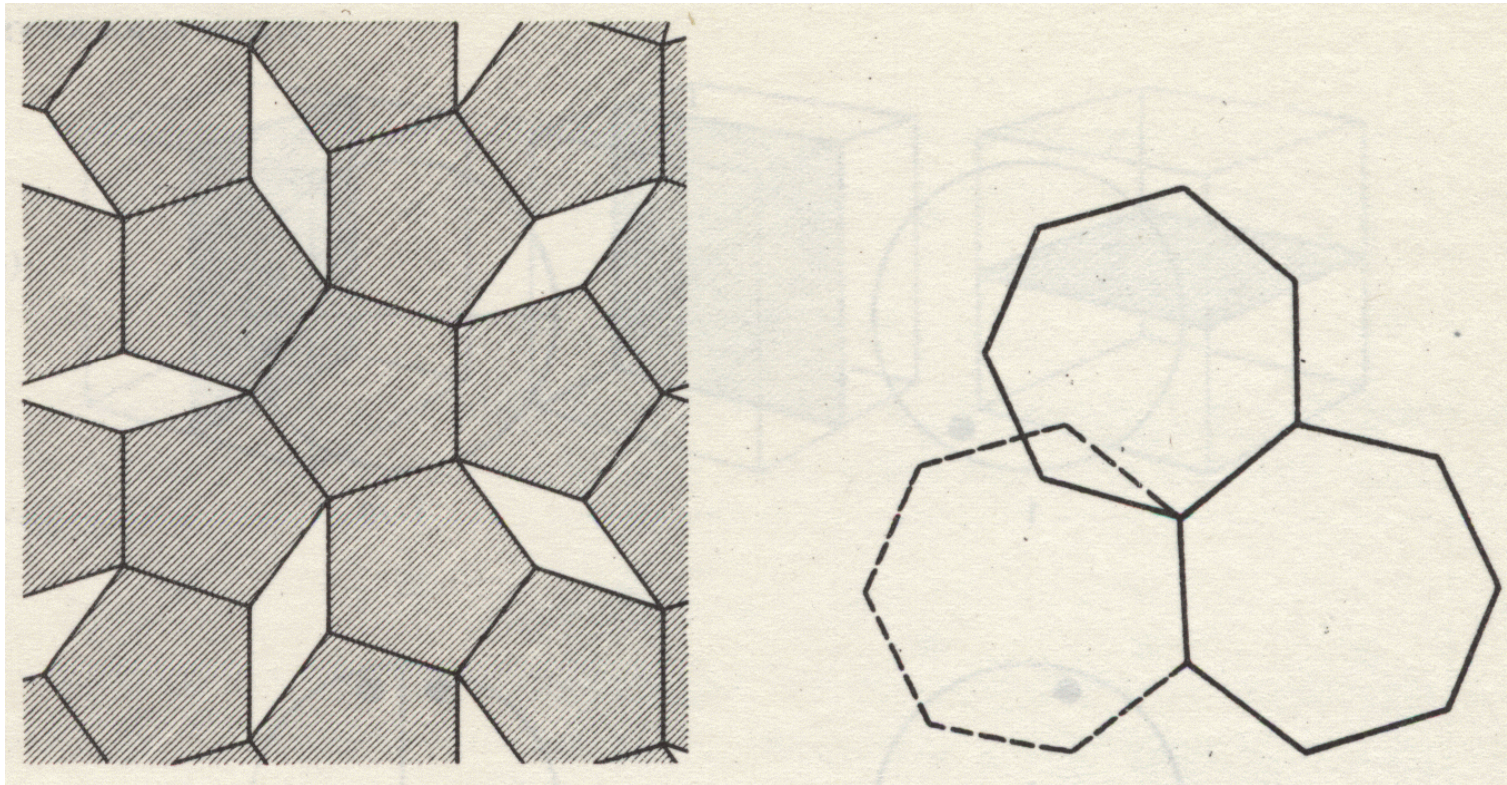
Wokół wybranego węzła sieci wybieramy taki obszar, że każdy zawarty w nim punkt, jest bliższy węzłowi (stanowiącemu jego środek), niż dowolnemu innemu węzłowi sieci...

J. Ginter



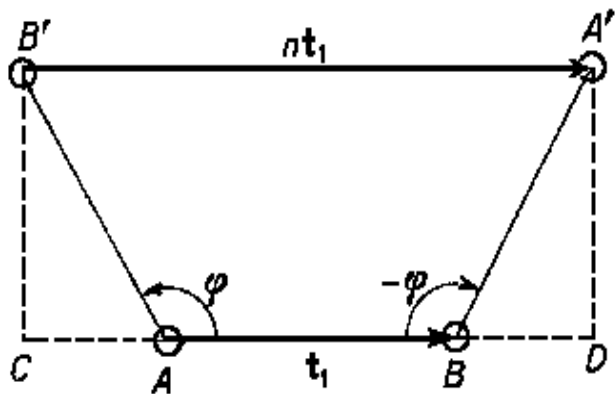
## Wykład 11

Jakie dozwolone kształty może mieć komórka elementarna?



C. Kittel

# Dopuszczalne obroty

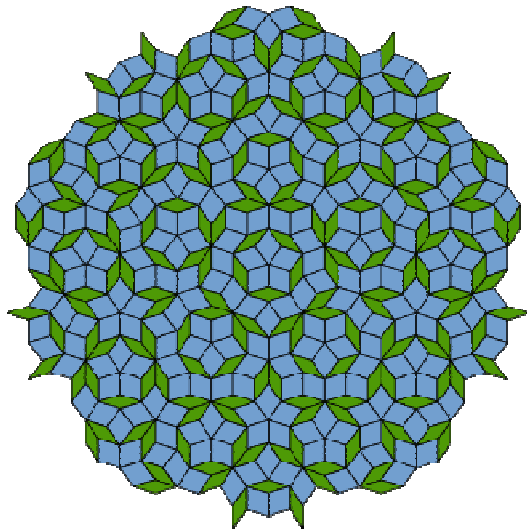


$$B'A' = CD = t_1(1 - 2\cos\varphi)$$

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

$n$	$\cos\varphi$	$\varphi$	Obrót
-1	1	$0^\circ$	$\varepsilon$
0	1/2	$60^\circ$	$\delta_6$
+1	0	$90^\circ$	$\delta_4$
+2	-1/2	$120^\circ$	$\delta_3$
+3	-1	$180^\circ$	$\delta_2$

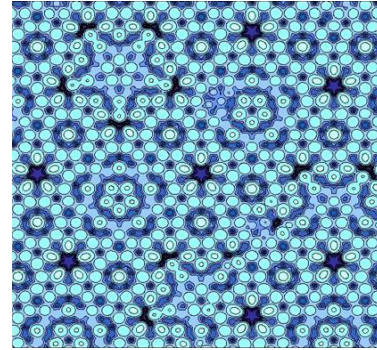
# Kafelki Penrosa



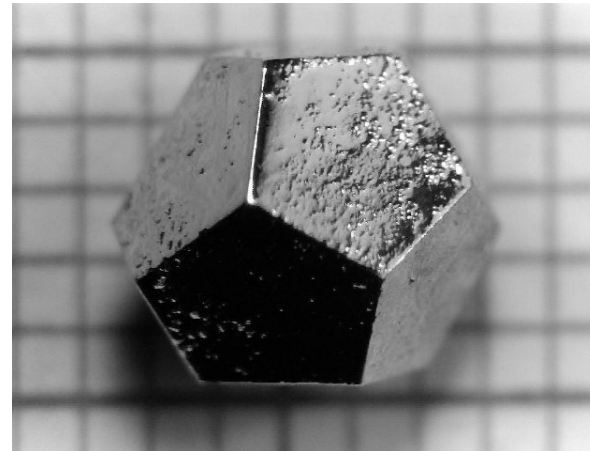
Rogera Penrose (1973)  
Konstrukcja matematyczna  
nieperiodycznego  
pokrycia powierzchni...

## Kwazikryształy istnieją!

Dan Shechtman Nagroda  
Nobla z Chemii 2011

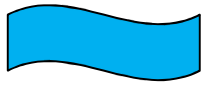


Model struktury atomowej  
kwazikryształu Ag-Al



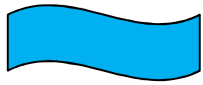
**Ho-Mg-Zn**

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

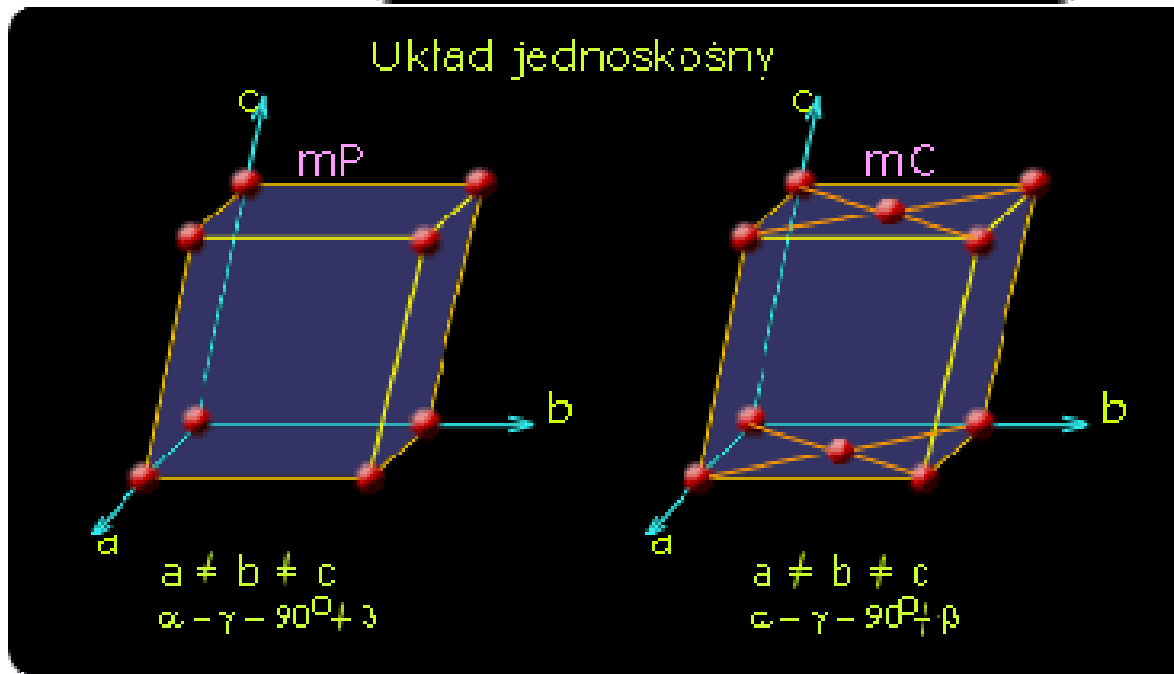
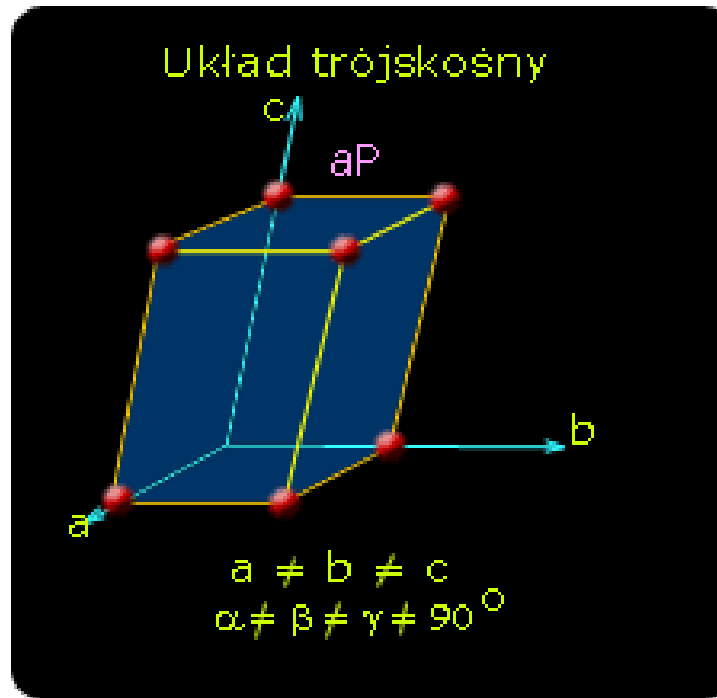


## Wykład 11

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

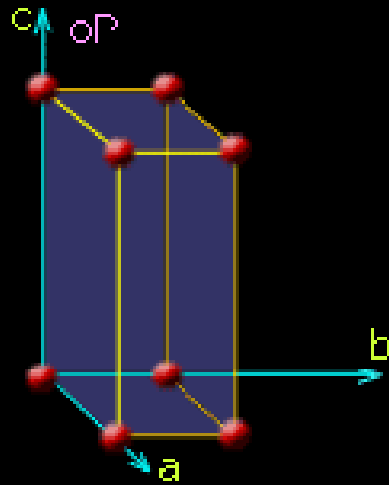


# Wykład 11



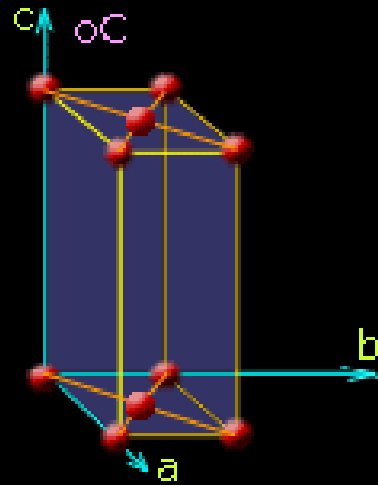


## Układ rombowy



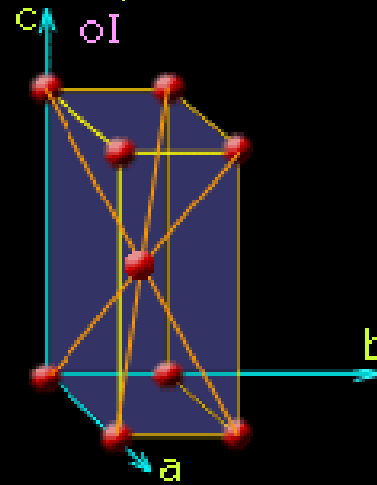
$$a \neq b \neq c$$

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



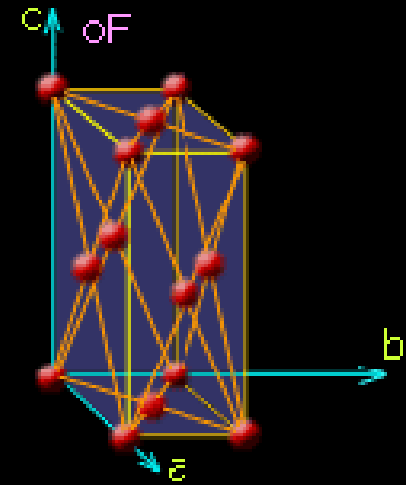
$$a \neq b \neq c$$

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



$$a \neq b \neq c$$

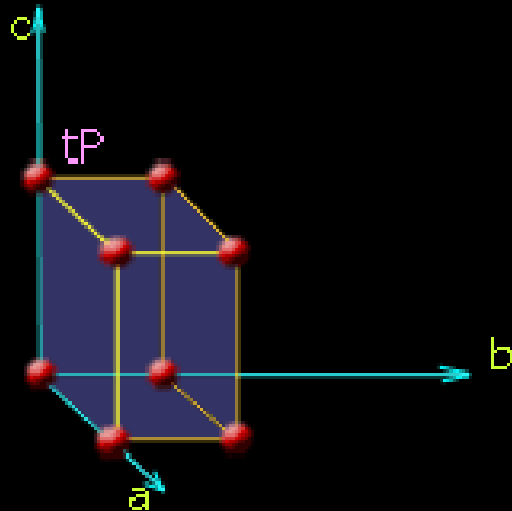
$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$



$$a \neq b \neq c$$

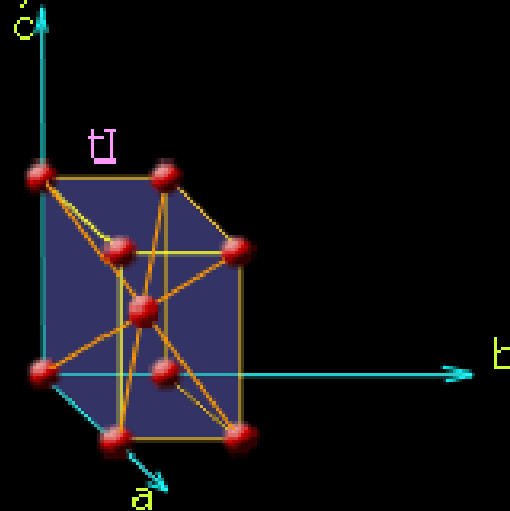
$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

## Układ tetragonalny



$$a = b \neq c$$

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

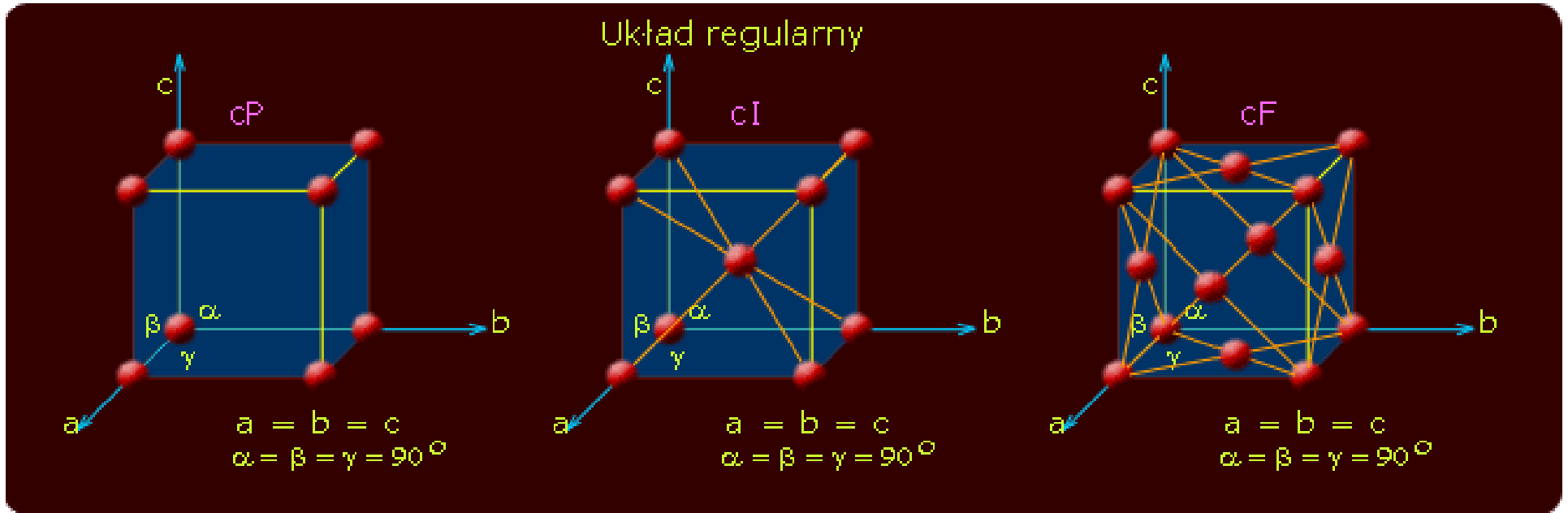


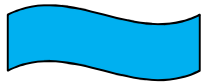
$$a = b \neq c$$

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



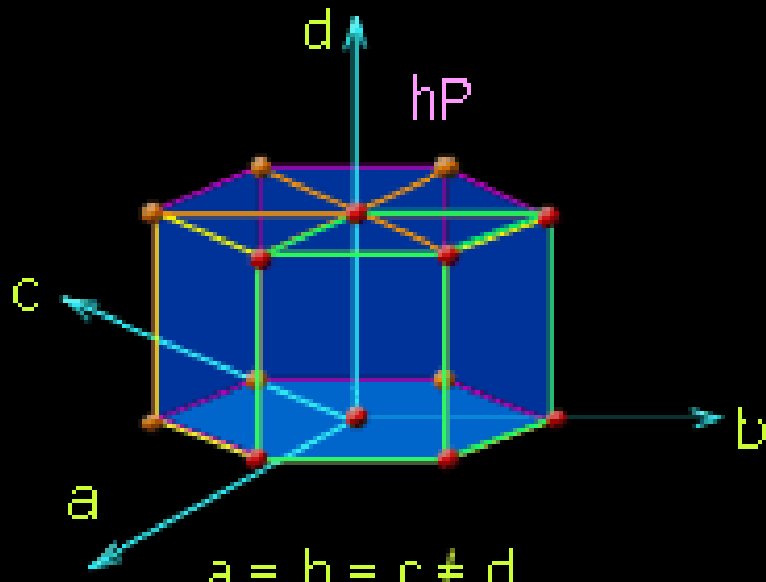
# Wykład 11





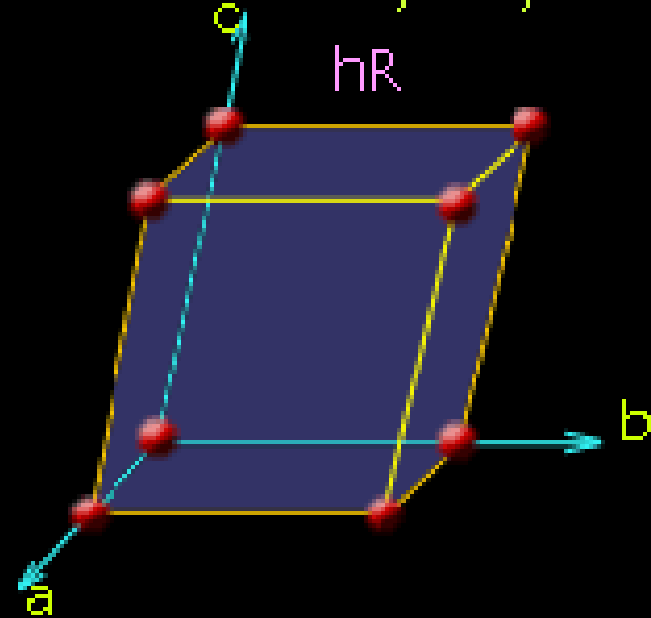
# Wykład 11

Układ heksagonalny  
i trygonalny nieromboedryczny

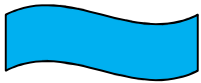


$$a = b = c \neq d$$
$$\alpha = \beta = 90^\circ \quad \gamma = 120^\circ$$

Układ trygonalny  
romboedryczny

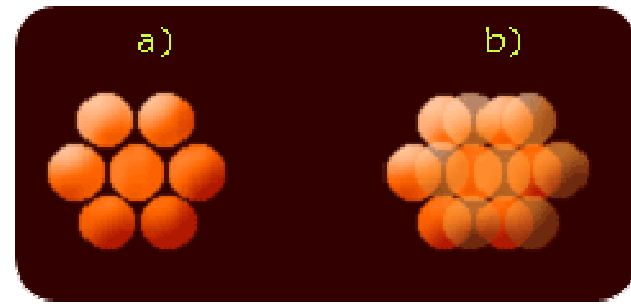
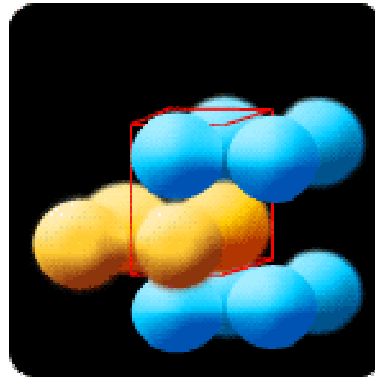
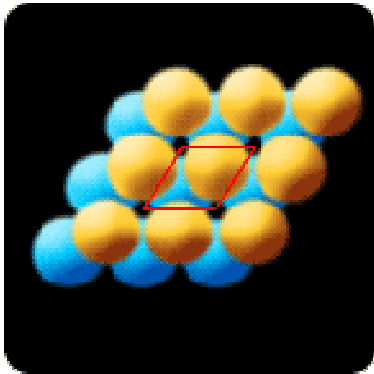
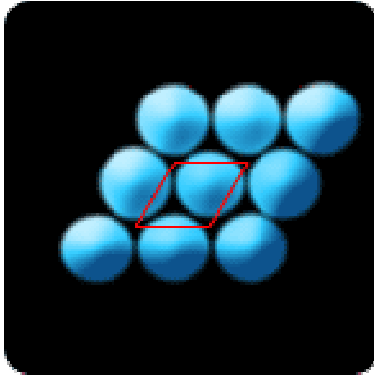


$$a = b = c$$
$$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$$

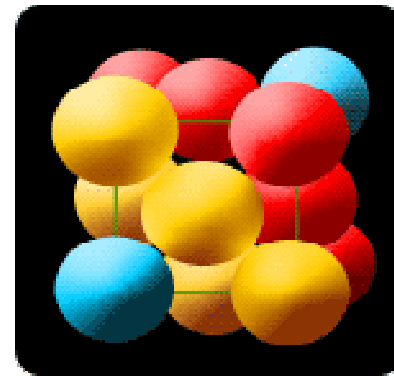


# Kule gęsto upakowane

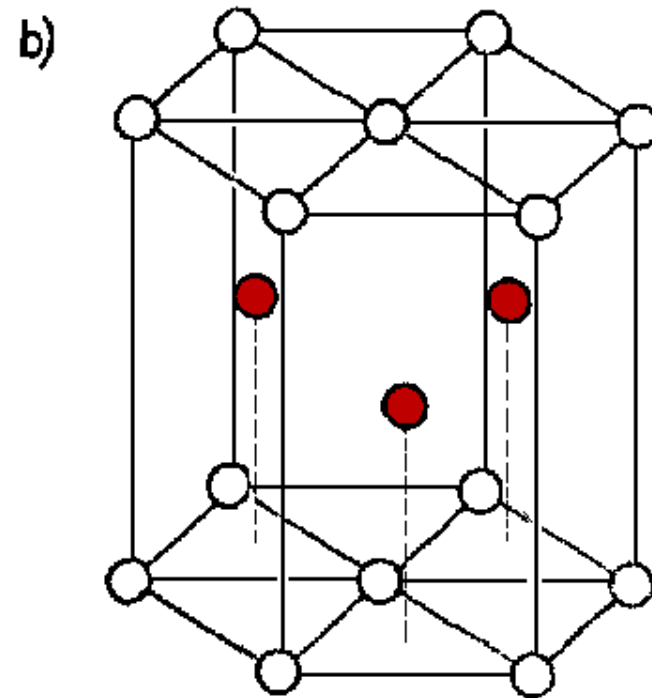
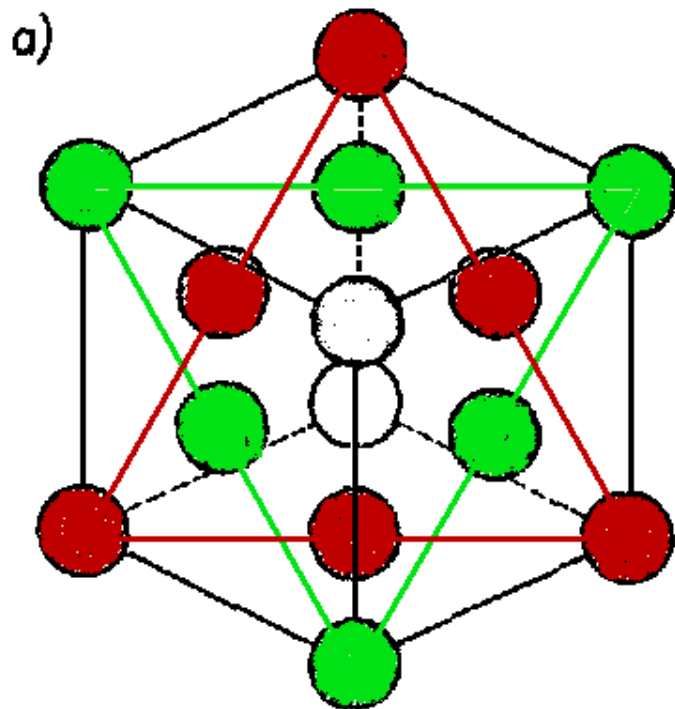
Układ heksagonalny



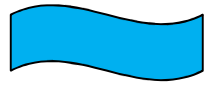
Układ regularny powierzchniowo centrowany



# Struktury ścisłego upakowania

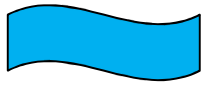


Struktura ścisłego upakowania: a) kubiczna centrowana na ścianach, b) heksagonalna



## 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 kruształy?

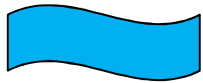


Monokruształ kwarcu

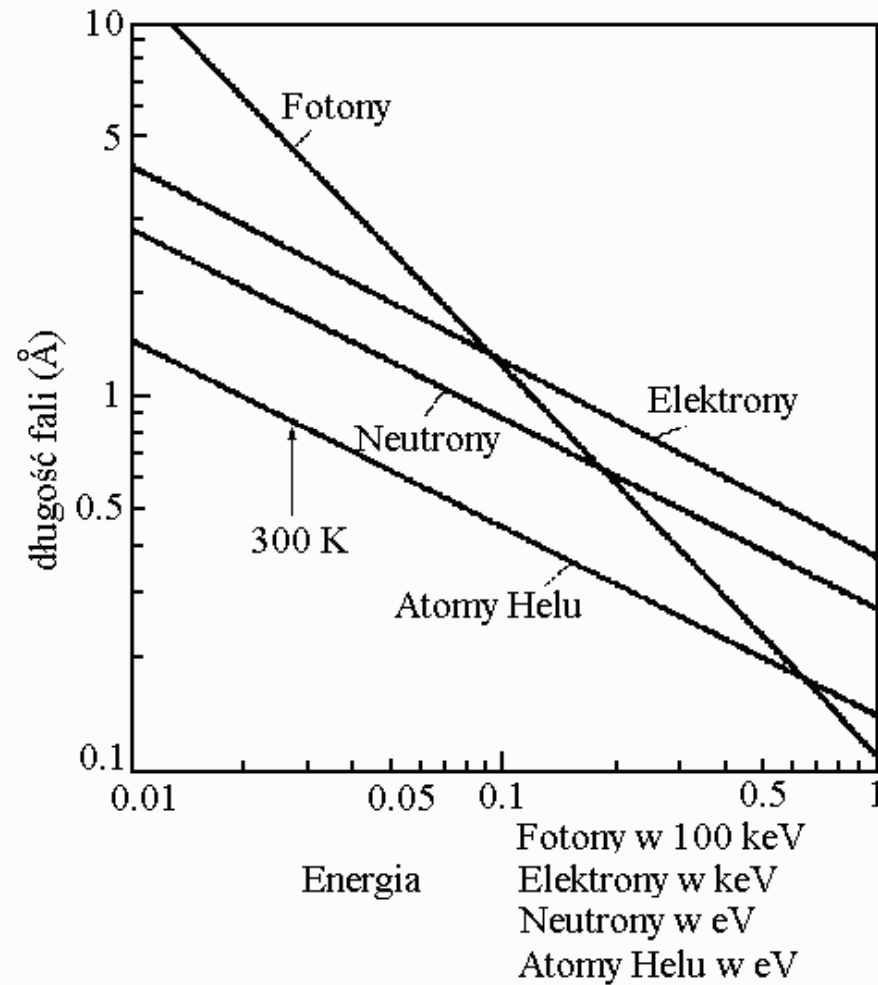


Polikruształiczny kwarc

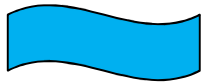
Strukturę krystaliczną badamy za pomocą dyfrakcji fotonów, neutronów, elektronów lub innych lekkich cząsteczek



# 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

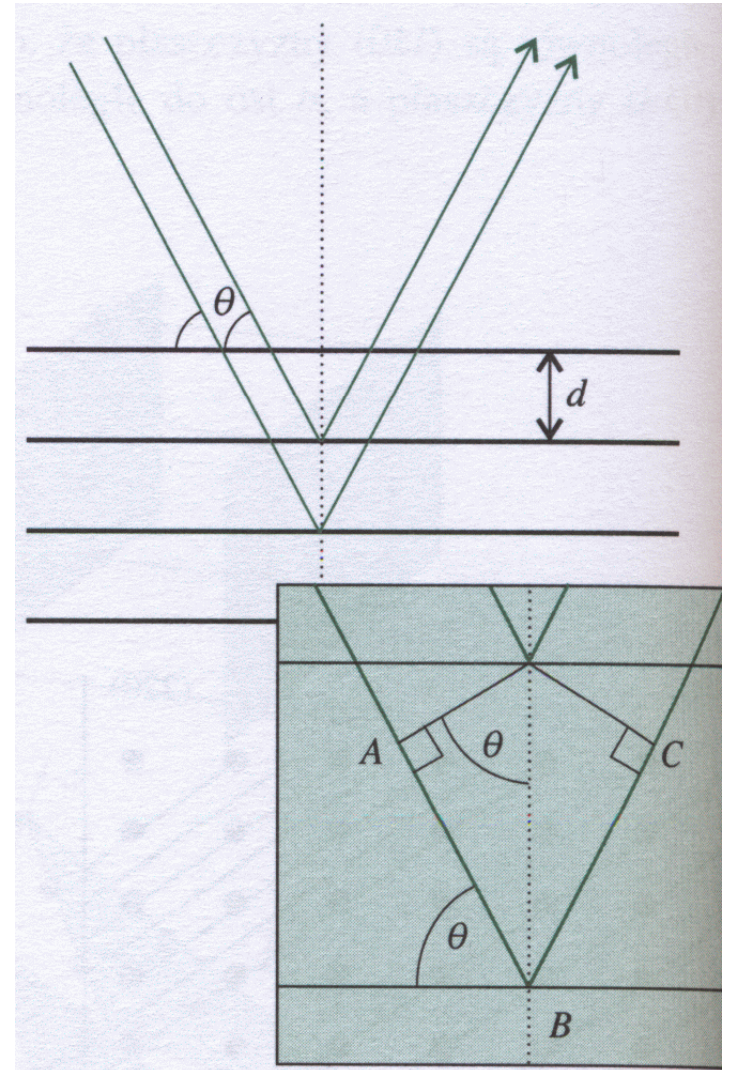


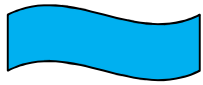
# Prawo Bragga

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

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

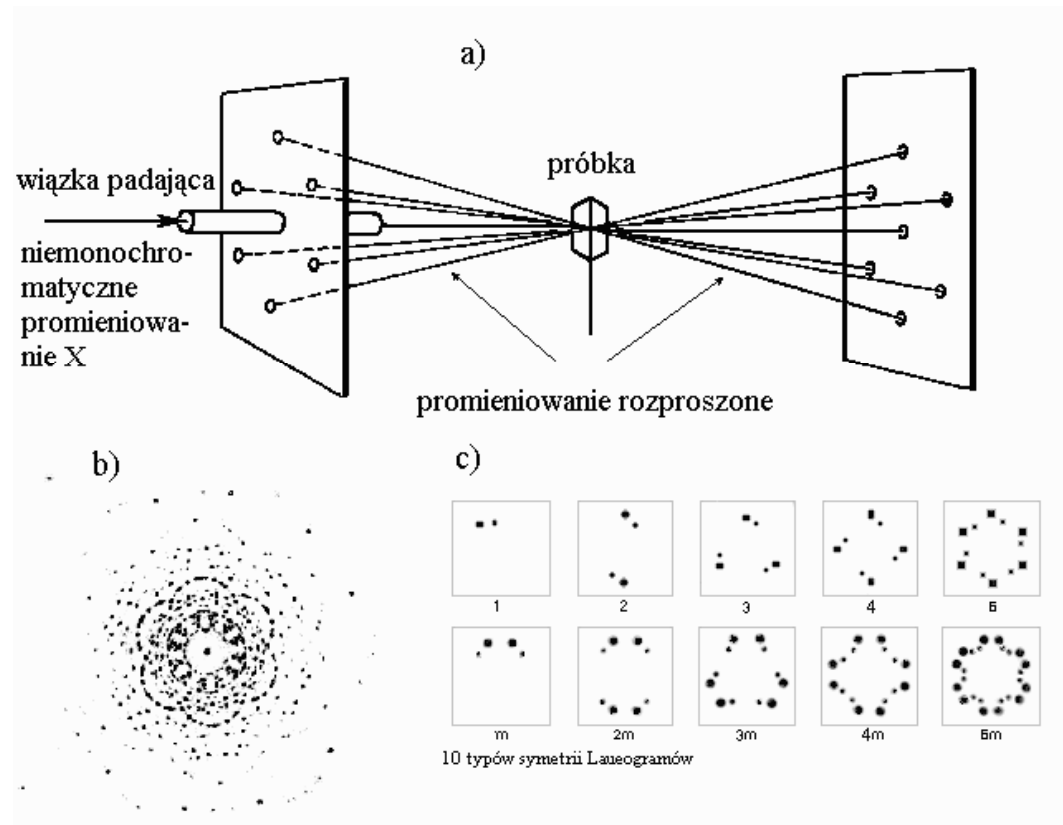
np.  $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ,  $a = 4 \text{ \AA}$ , kryształ o symetrii regularnej, pierwszy refleks  $\theta = 11^\circ$





# Metoda Lauego

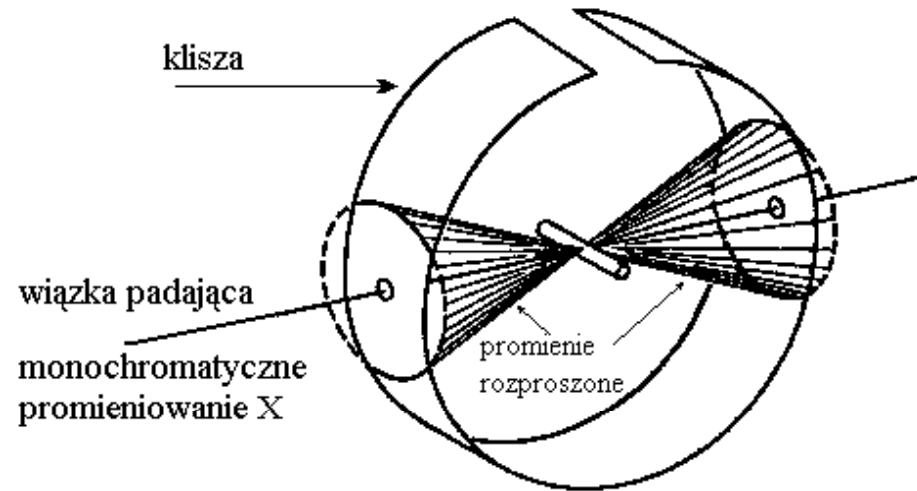
- ▶ Kryształ oświetlony jest światłem białym.
- ▶ W wyniku rozproszenia fale o różnych długościach zostają rozproszone w różnych kierunkach. Otrzymujemy na kliszy różne punkty dla różnych kolorów (długości fali).
- ▶ Układ plamek ma symetrię taką jak kierunek w kryształach, wzdłuż którego pada fala



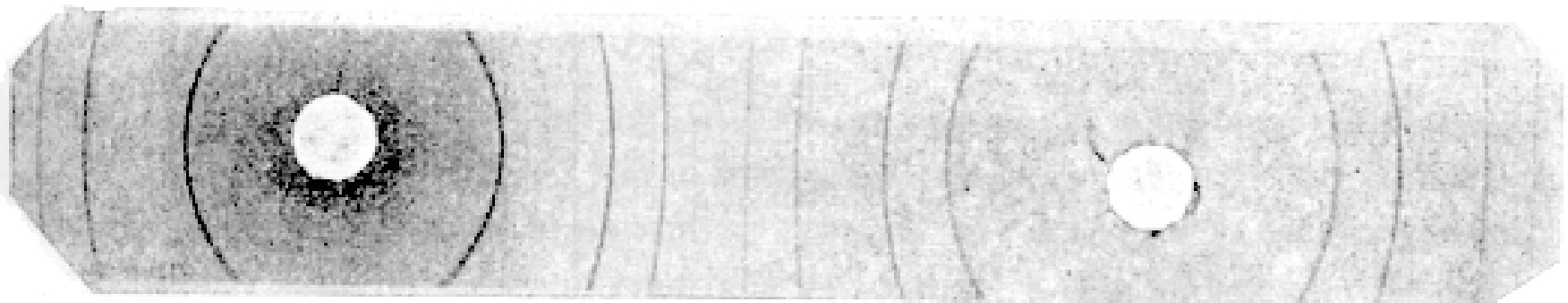
## Wykład 11

# Metoda Debye' a - Scherera

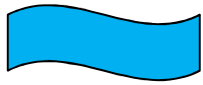
- ▶ Badanym ośrodkiem jest proszek z chaotyczną orientacją kryształów w przestrzeni. Oświetla się go falą monochromatyczną. Rozproszenie na różnie zorientowanych kryształach powoduje powstanie na kliszy łuków odpowiadających płaszczyznom, na których możliwe było ugięcie promienia



T. Stacewicz & A. Witowski

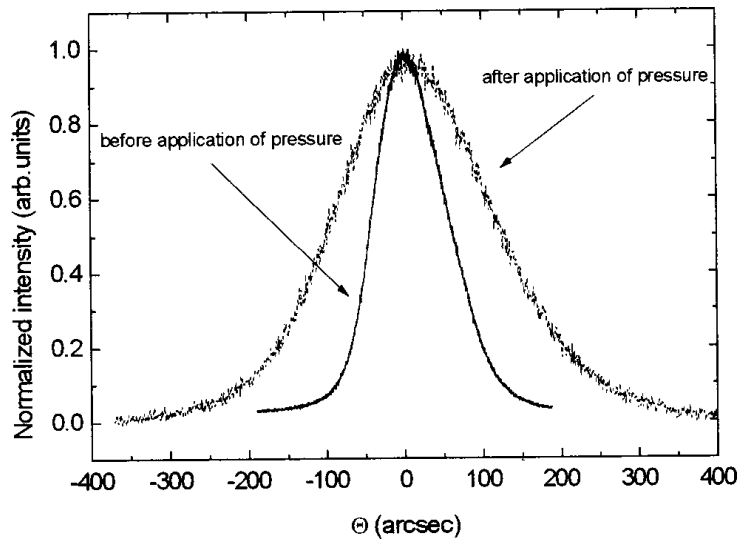


Typowy debajogram

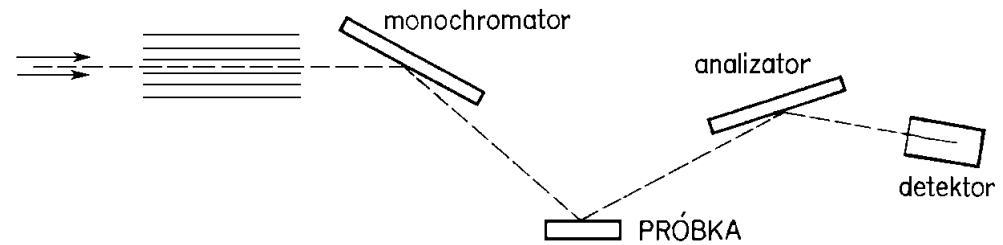


# Układy „uniwersalne”

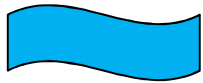
- ▶ Układ pozwala badać położenie refleksów oraz szerokość poszczególnych linii (jakość kryształów).



J. Appl. Phys. 2001



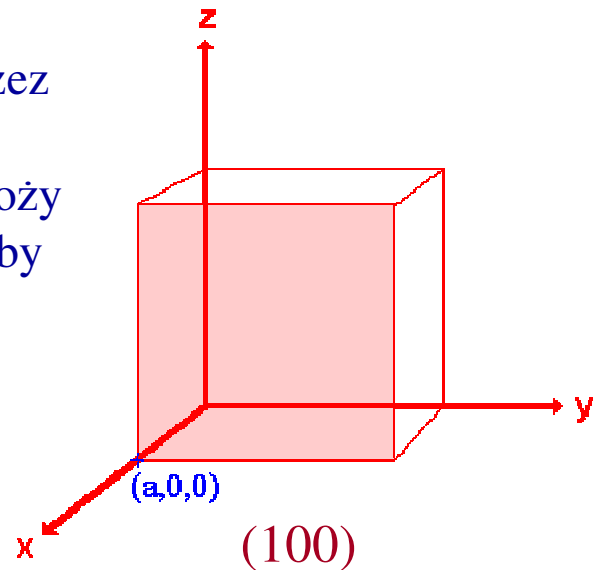
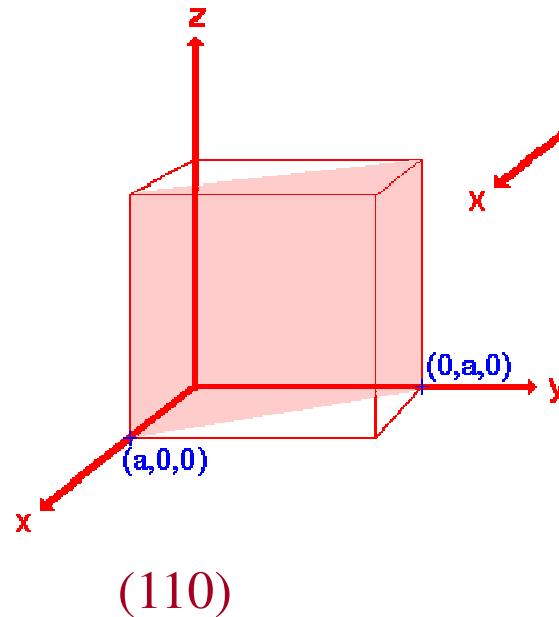
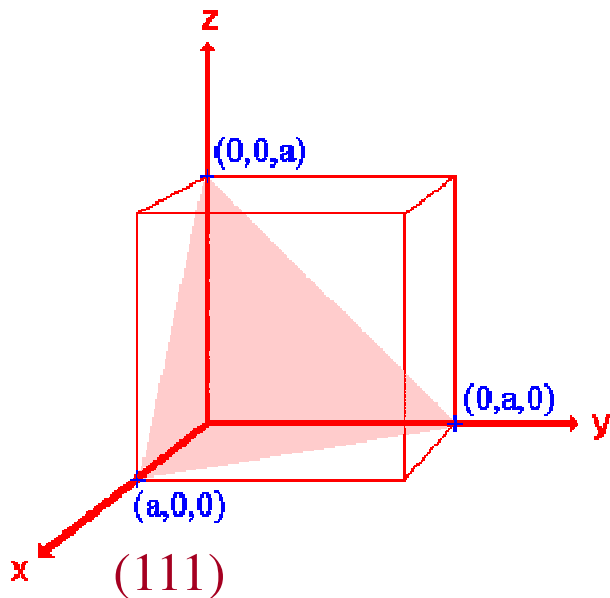
T. Stacewicz & A. Witowski

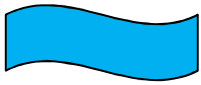


## Wykład 11

# W jaki sposób oznaczamy (wskaźnikujemy) płaszczyzny?

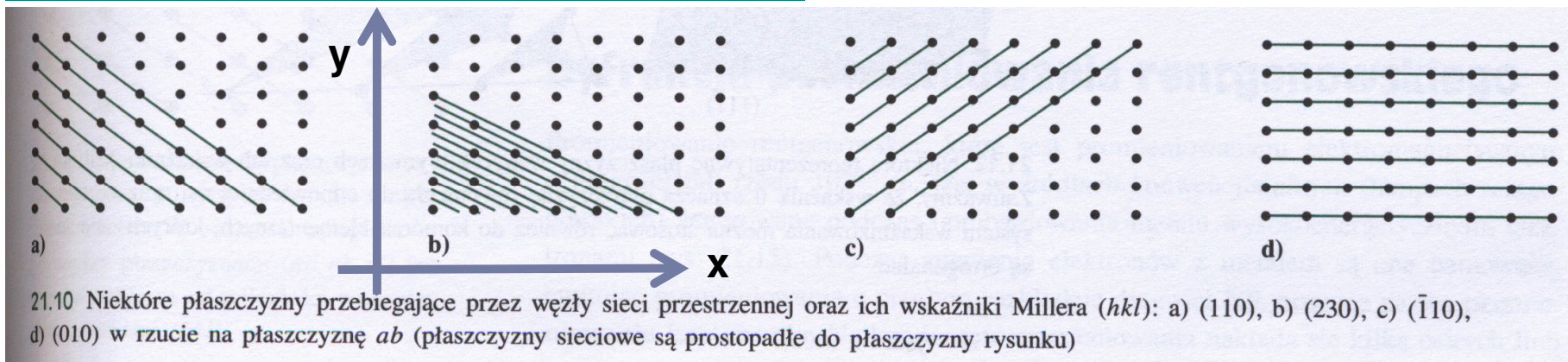
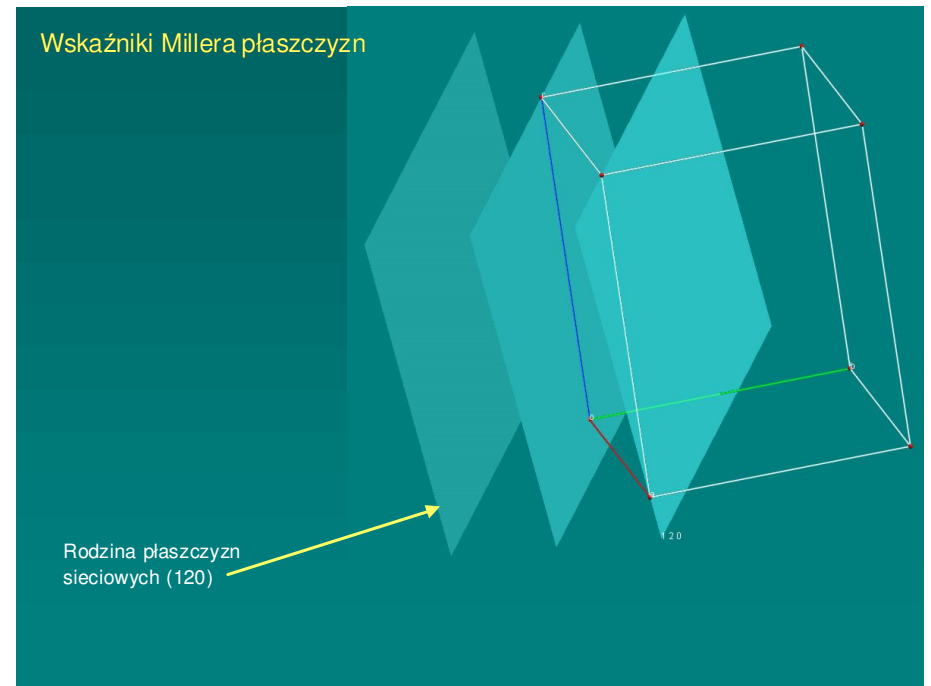
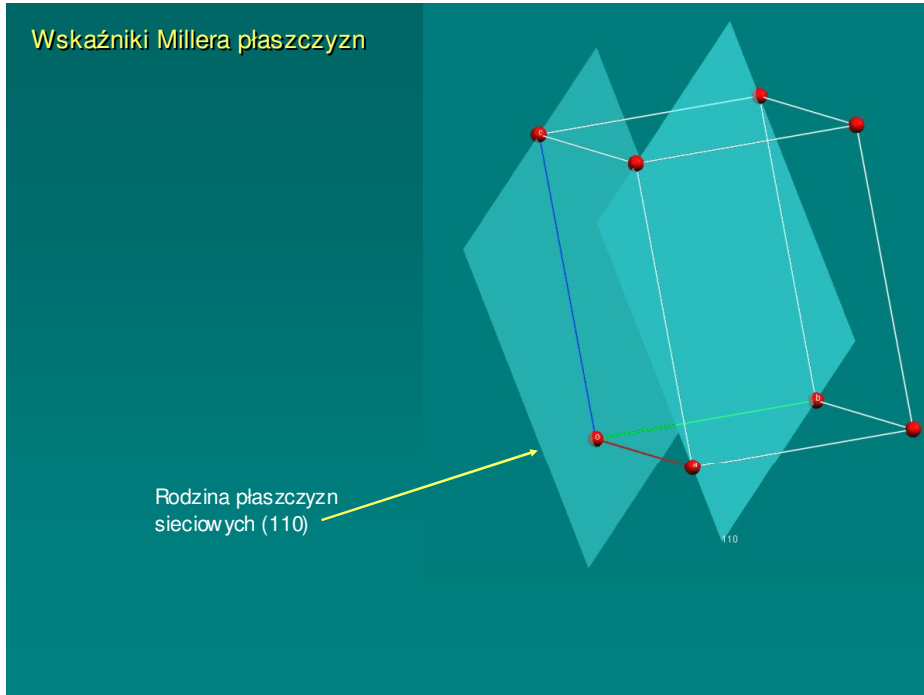
- ▶ **Wskaźniki Millera (hkl)** – liczby całkowite, określające ile razy odcinki odcięte na osiach układu przez płaszczyzną mieszczą się w długości krawędzi komórki elementarnej (jeśli pojawią się ułamki, to wskaźniki mnoży się przez odpowiedni czynnik tak aby je zmienić na liczby całkowite).

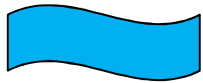




# Wykład 11

## Wskaźniki Millera ( $hkl$ )





# Odległości między płaszczyznami

- ▶ sieć regularna

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

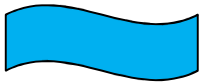
$$\sin \theta = \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \frac{\lambda}{2a}$$

- ▶ 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

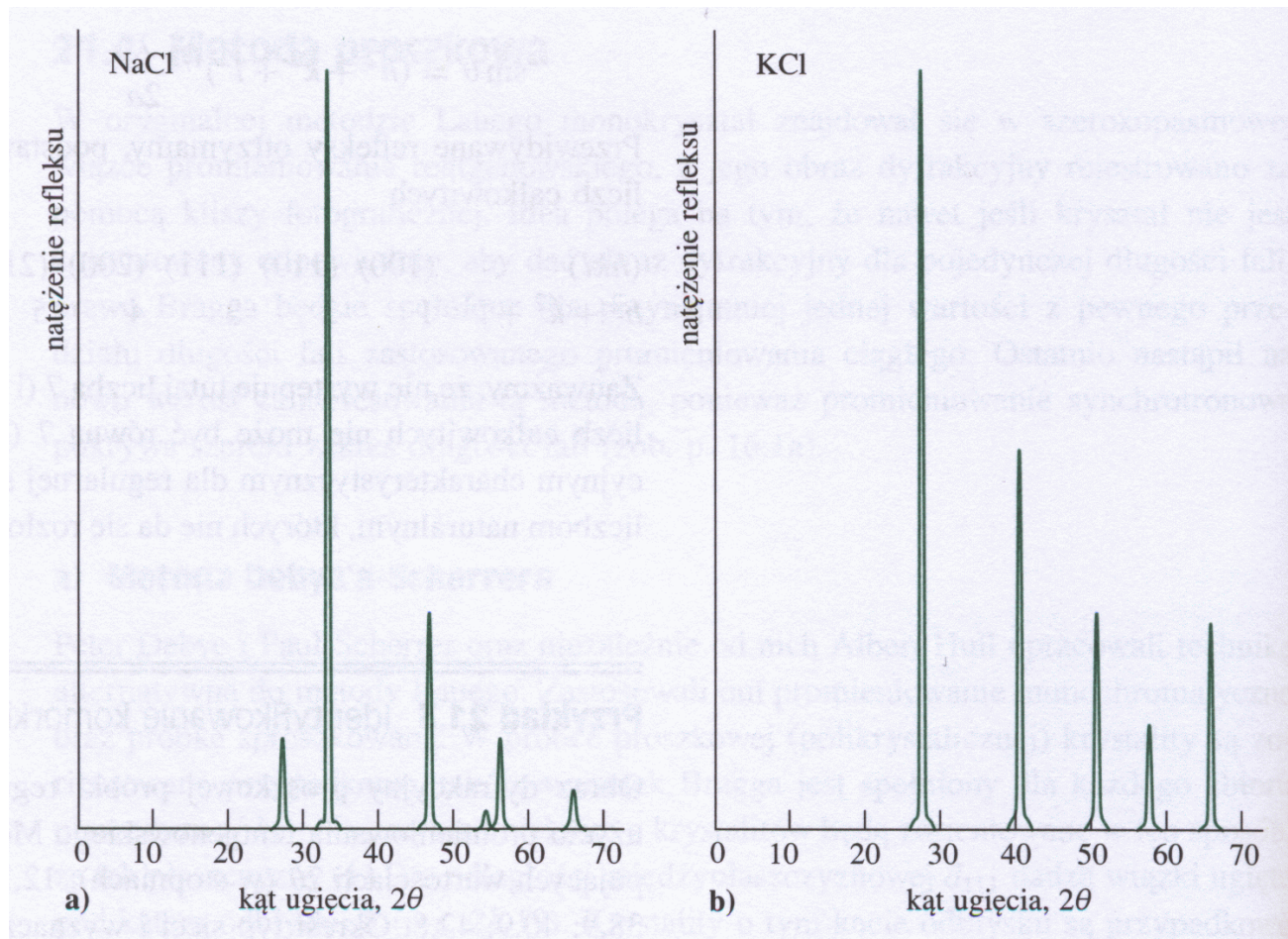
- ▶ Zauważmy, że nie występują liczby 7, 15, ... ponieważ suma kwadratów trzech liczb nie może być równa 7, 15, ...
- ▶ **Tak więc w obrazie dyfrakcyjnym dla sieci regularnej brak refleksów odpowiadających liczbom naturalnym.**





## Wykład 11

# Dyfraktogram NaCl i KCl



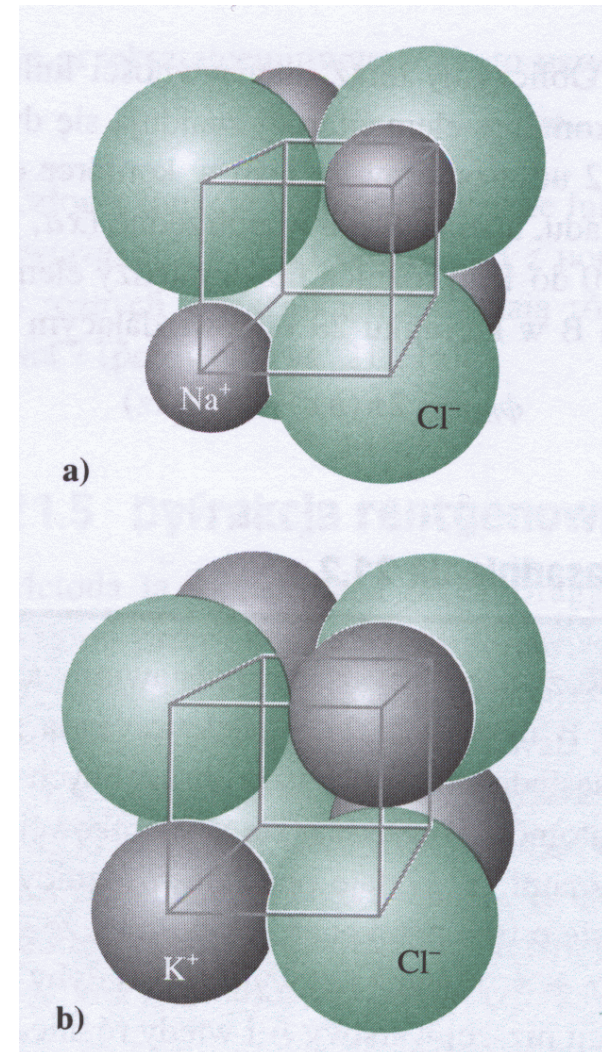
P. Atkins

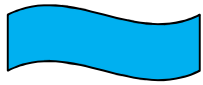
- ▶ Obie sole mają tę samą strukturę krystaliczną, dlaczego dyfraktogramy różnią się?

## Wykład 11

# Różne zdolności rozpraszania przez różne atomy

- $K^+$  i  $Cl^-$  mają taką samą liczbę elektronów. 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.
- Pojawia się więc **czynnik atomowy**



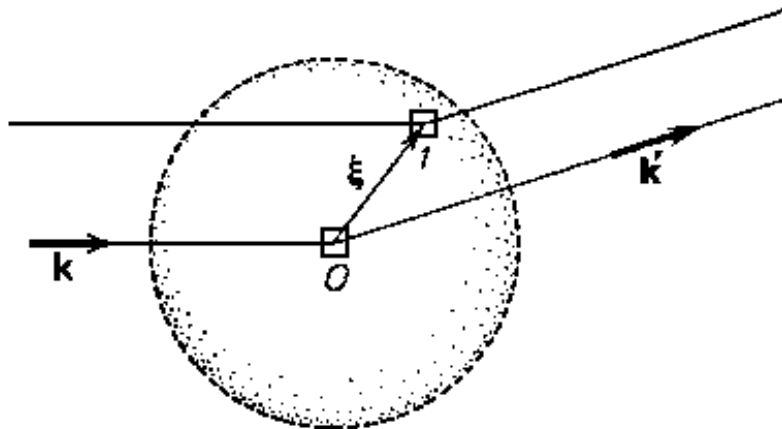


# Trochę teorii rozpraszania elastycznego

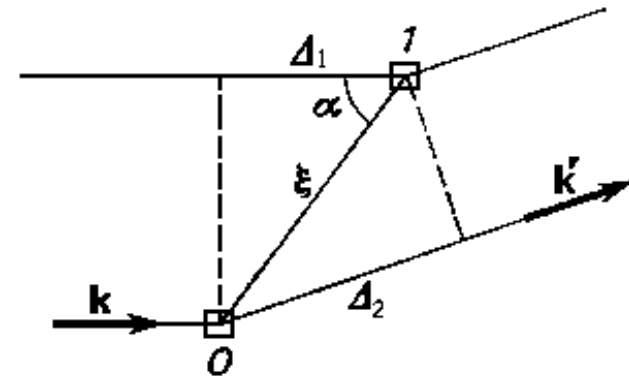
- ▶ Rozpraszanie na gazie atomowym.
- ▶ Rozprasza chmura elektronowa.

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

T. Stacewicz & A. Witowski



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



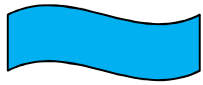
Rys. 8.3. Oznaczenia używane w obliczeniach

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

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

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

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



# Trochę teorii rozpraszania

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

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

$\rho_e$  – gęstość ładunku

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)

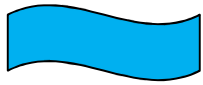
$$\Psi = \frac{A}{r} \exp[i(\vec{k}' \cdot \vec{r} - \omega t)] f$$

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

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

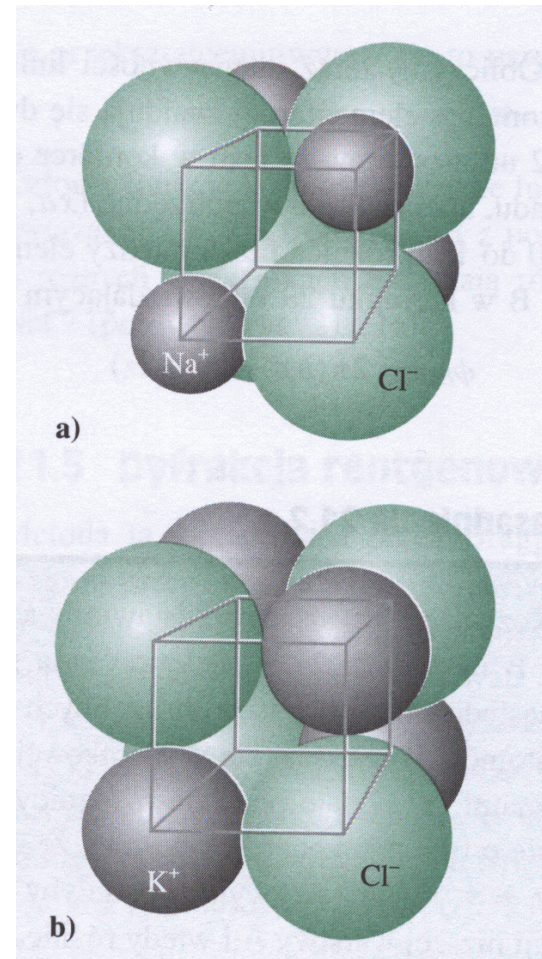
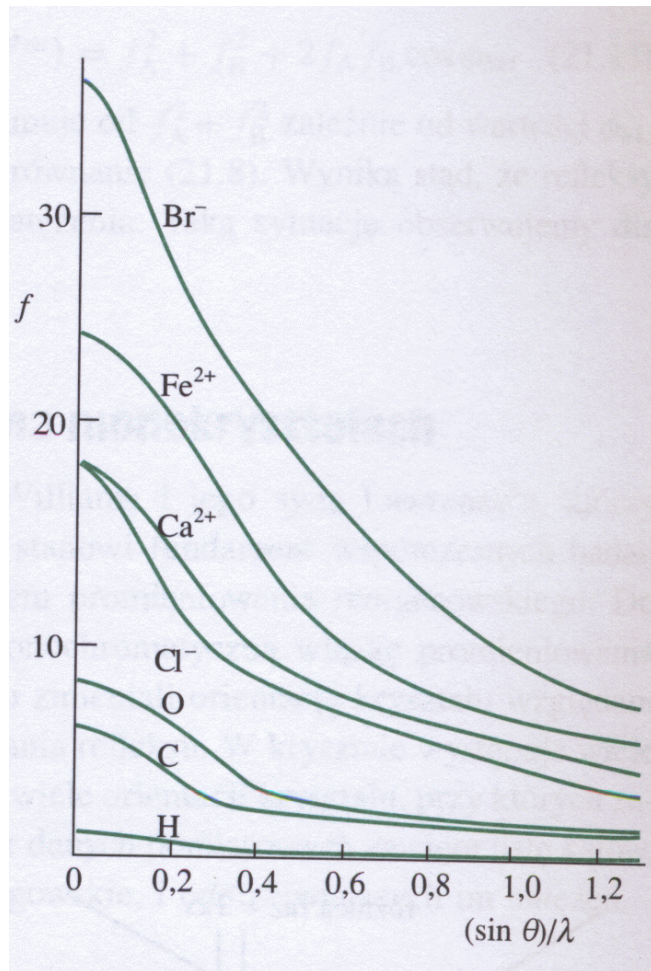
Natężenie fali rozproszonej:  $I \propto |\Psi|^2$

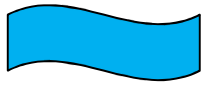
**Czynnik atomowy opisuje efekty interferencyjne związane z rozpraszaniem fal elektromagnetycznych na chmurze elektronowej jednego atomu**



## Wykład 11

# Czynnik atomowy





# Rozpraszanie na strukturach periodycznych

- ▶ Fala rozproszona na jednym atomie

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

- ▶ Fala rozproszona na wszystkich atomach

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

## Wykład 11

# Geometryczny czynnik strukturalny

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

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

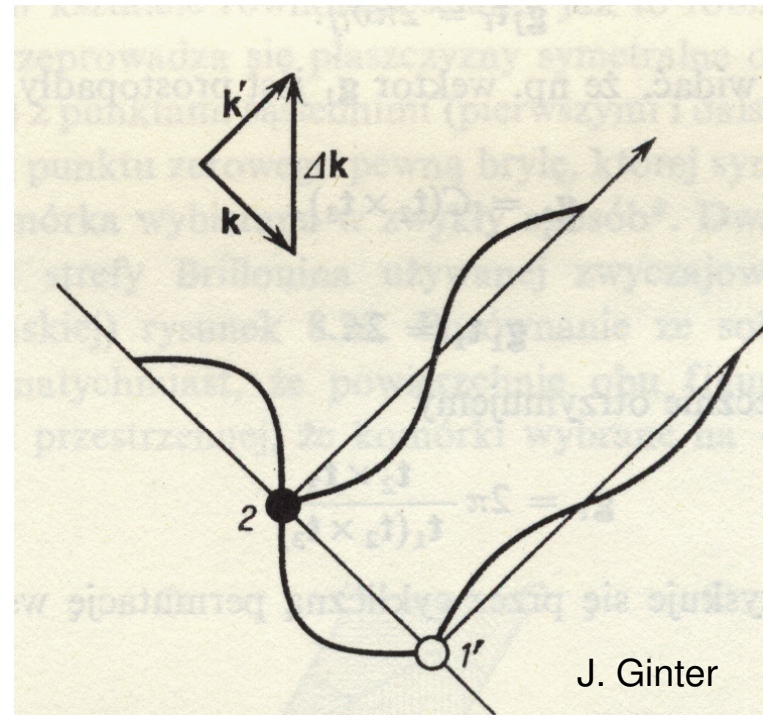
$$R_{oK^+} = (0, 0, 0)$$

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

↓

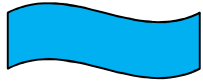
$$\phi = f_{oK^+} - f_{oCl^-} = 0$$

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



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





## Wykład 11

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

- ▶ Czynniki te osiąga maksymalną wartość gdy:

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

Są to warunki Lauego, równoważne warunkowi Bragga

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

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

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



## Wykład 11

# Sieć odwrotna

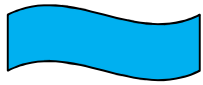
- ▶ Wygodnie jest wprowadzić 3 wektory niewspółpłaszczyznowe

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

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

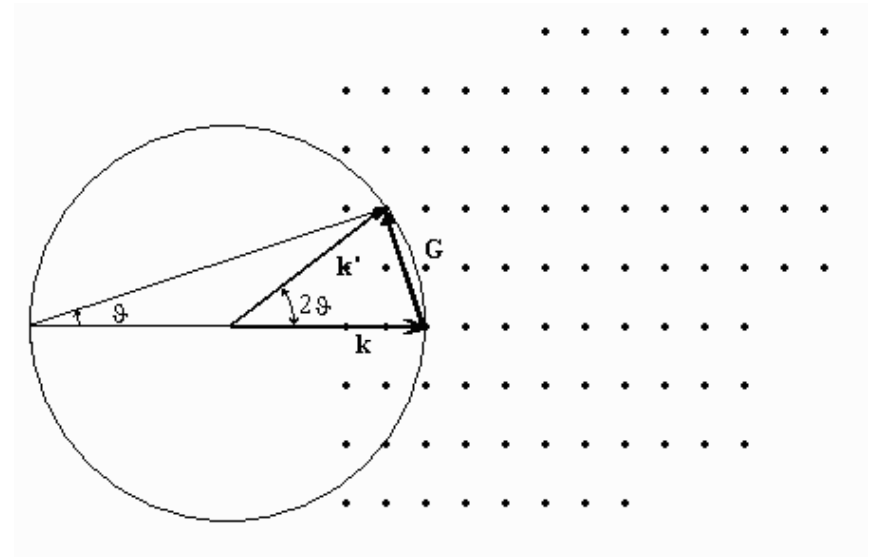
Dowolny wektor:  $\vec{G} = m_1 \vec{g}_1 + m_2 \vec{g}_2 + m_3 \vec{g}_3$  spełnia warunki Lauego

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

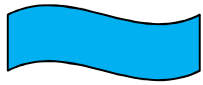


## Konstrukcja Ewalda

- ▶ 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.

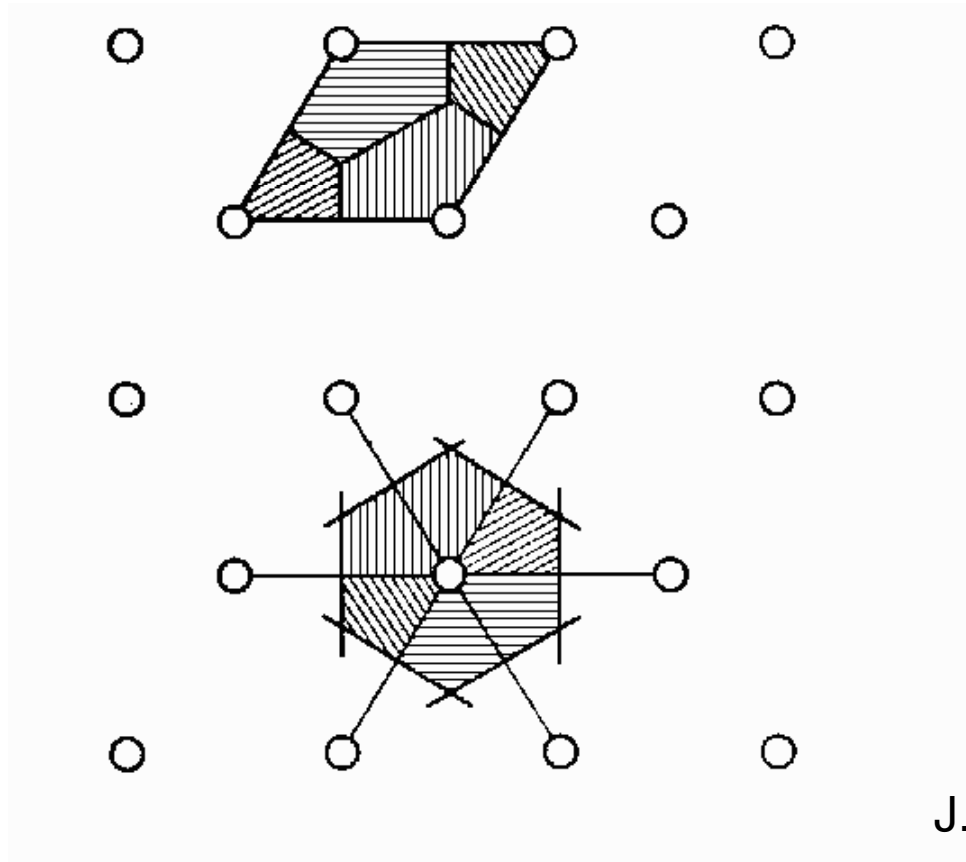


$$\Delta \vec{k} = \vec{G}$$



## Wykład 11

# Strefa Brillouina – komórka prymitywna sieci odwrotnej



J. Ginter