

Fizyka Materii Skondensowanej



Wydział Fizyki UW
Jacek.Szczytko@fuw.edu.pl




Projekt: POKL 04.01.01-00-100/10-00 "Chemia, fizyka i biologia na potrzeby społeczeństwa XXI wieku: nowe makroierunki studiów I, II i III stopnia"

Fizyka materii skondensowanej

Wykład: Jacek.Szczytko@fuw.edu.pl
 Poniedziałki 13:15-16:00
 Sala 108 , Pasteura 7
 Obecność na wykładzie w zasadzie nie jest obowiązkowa, ale wiedza jest.

Ćwiczenia: Konrad.Dziatkowski@fuw.edu.pl
 Środy 15:15-18:00
 Sala S3, Smyczkowa
 Obecność w zasadzie obowiązkowa (max. 2 nieobecności, patrz regulamin studiów na Wydziale Fizyki)

2013-06-02 2

Fizyka materii skondensowanej

Zadania rozwiązywane na ćwiczeniach oraz ogólna aktywność w trakcie zajęć 10 pkt.

- 2 kolokwia (na ćwiczeniach), 4 zadania 20 pkt.
- Zaliczenie ćwiczeń: minimum 10 pkt. oraz nie więcej niż 2 nieusprawdliwione nieobecności
- Brak zaliczenia – sesja poprawkowa
- Egzamin ustny (3 pytania)
- Ostateczny wynik zależy od wszystkich powyższych elementów

2013-06-02 3

Fizyka materii skondensowanej

Trzeba znać:
 Mechanikę kwantową
 Fizykę statystyczną
 Wstęp do fizyki materii skondensowanej IN / Wstęp do optyki i fizyki ciała stałego
 Współczesne metody doświadczalne fizyki materii skondensowanej i optyki
 Wybrane aspekty nanotechnologii

Przedmioty bliźniacze:
 Fizyka materii skondensowanej i struktur półprzewodnikowych 1101-4FS22
<http://www.fuw.edu.pl/~baj>
 Michał Baj, Wojciech Pacuski

prof. R. Stępniewski - skrypt do wykładu „Podstawy Fizyki Półprzewodników”:
<http://www.fuw.edu.pl/~stepniew/PFP.pdf>

2013-06-02 4

Fizyka materii skondensowanej

Literatura:

- Ch. Kittel, „Wstęp do fizyki ciała stałego”,
- H. Ibach, H. Lüth, „Solid state physics”, 4th edition,
- P.Y. Yu, M. Cardona, „Fundamentals of Semiconductors”,
- N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, „Fizyka Ciała Stałego”

2013-06-02

5

Fizyka materii skondensowanej

Niezwykle bogactwo świata materii skondensowanej, pod względem:

1. **morfologicznym** – ciecze, ciała stałe niekryształiczne (np. amorficzne, szkła), ciała kryształiczne, polikryształy, materiały nanokryształiczne, nanokompozyty, grafen, nanorurki, materiały biologiczne etc.
2. **funkcjonalnym** – piezoelektryki, ferroelektryki, ferromagnetyki, multiferroiki, materiały funkcjonalizowane etc.
3. **zjawisk fizycznych** w nich występujących

2013-06-02

6

Fizyka materii skondensowanej

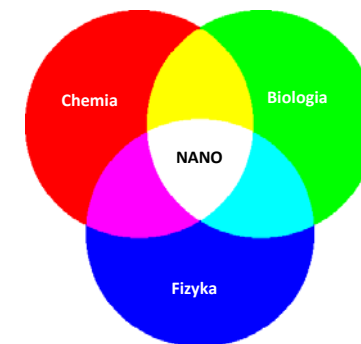
Gryplan:

- Kondensacja, bliski i daleki porządek. Ciecze i kryształy
- Wiązania, poprawki relatywistyczne – spin-orbita (rentgenografia?)
- Kryształ, symetrie i reprezentacje. Przybliżenie jednoelektronowe, funkcje Blocha. Model metalu Drudego i Sommerfelda.
- Potencjał periodyczny, model prawie swobodnych elektronów.
- Metoda ciasnego wiązania. Przybliżenie **kp**. Masa efektywna, gęstość stanów i struktura pasmowa
- Dynamika elektronów i dziur w ciele stałym.
- Statystyka elektronów w kryształach. Domieszki i defekty.
- Płytkie i głębokie stany domieszkowe. Obsadzenie poziomów domieszkowych/defektowych w stanie równowagi termodynamicznej
- Własności sprężyste ciał stałych – tensor odkształceń. Fonony. Pojemność ciepła sieci kryształicznej
- Transport elektronowy i dziurowy. Równanie Boltzmanna, transport dyfuzyjny, czas relaksacji.
- Zjawiska galwanomagnetyczne, tensor przewodnictwa, efekt Halla, magnetoopór.
- Zjawiska termoelektryczne – siła termoelektryczna. Efekt Peltier. Efekt Gunna.
- Zjawiska transportu w strukturach niskowymiarowych.
- Ekscytyny i polaritony. Kondensacja Bosego-Einsteina.

2013-06-02

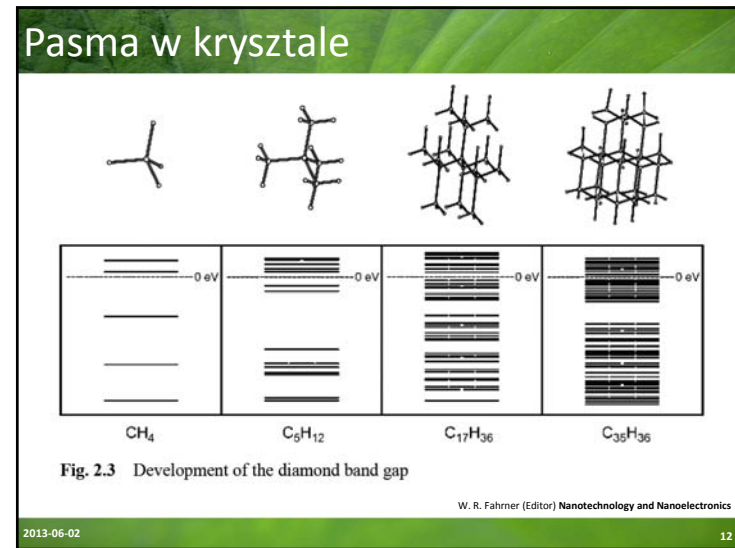
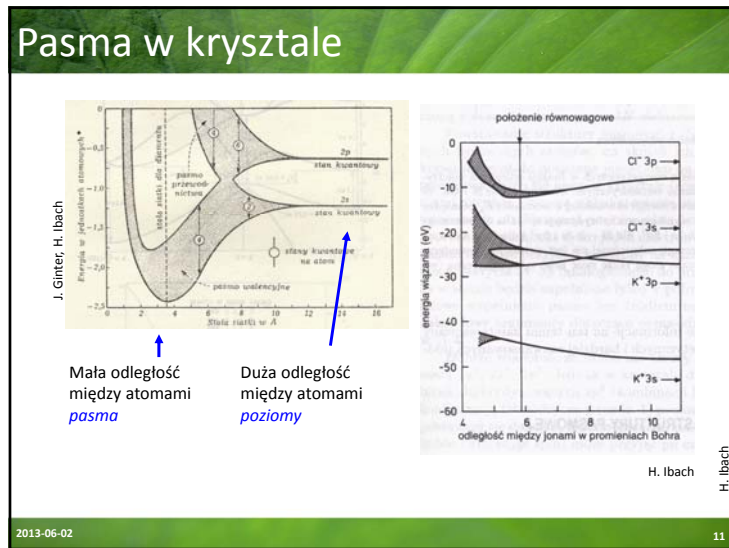
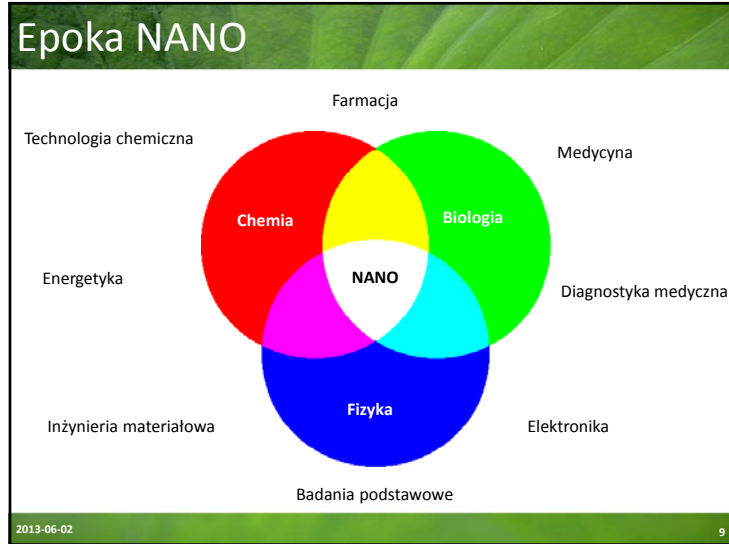
7

Epoka NANO



2013-06-02

8



Pasma w kryształach

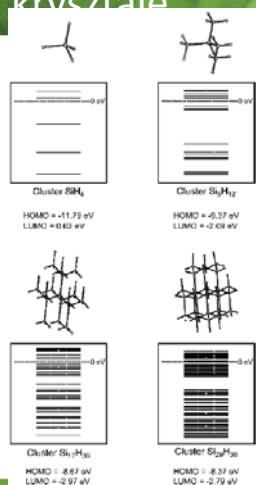


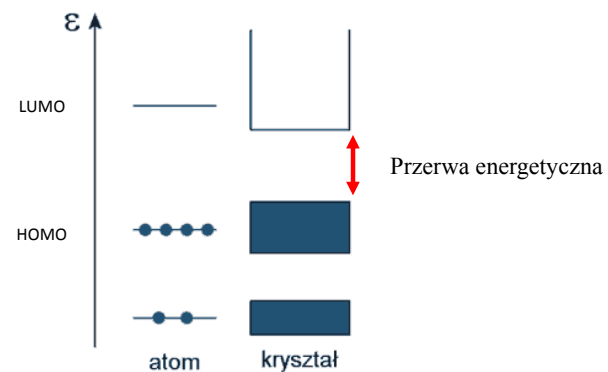
Fig. 2.4 Development of the Si band gap

W. R. Fahrner (Editor) Nanotechnology and Nanoelectronics

2013-06-02

13

Teoria pasmowa ciał stałych.

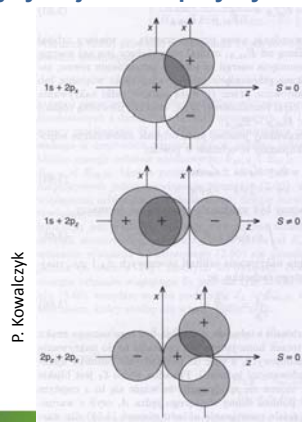


2013-06-02

14

Wiązania

Hybrydyzacja i całki przykrycia



P. Kowalczyk

<http://sparkcharts.sparknotes.com/chemistry/organicchemistry/section2.php>

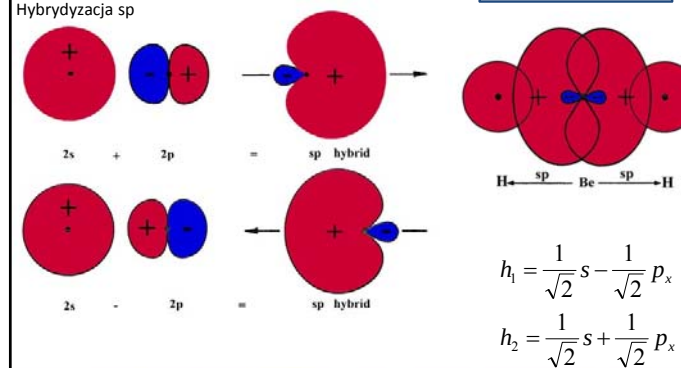
Atomic orbitals combined	Hybrid orbitals formed	Bonding electron pairs and lone pairs around central atom	VSEPR geometry
1 s orbital & 1 p orbital	sp hybrid (2 orbitals)	2	Linear
1 s orbital & 2 p orbitals	sp ² hybrid (3 orbitals)	3	Trigonal planar
1 s orbital & 3 p orbitals	sp ³ hybrid (4 orbitals)	4	Tetrahedral
1 s orbital & 3 p orbitals & 1 d orbital	dsp ² hybrid (5 orbitals)	5	Trigonal bipyramidal
1 s orbital & 3 p orbitals & 2 d orbitals	d ² sp ³ hybrid (6 orbitals)	6	Octahedral

Wiązania

Hybrydyzacja sp i całki przykrycia

Kąty między wiązaniami wodoru wynoszą 180°.

Hybrydyzacja sp

Wodorek Berylu BeH_2 

2013-06-02

16

Cząsteczki

Hybrydyzacja sp^2 i całki przykrycia

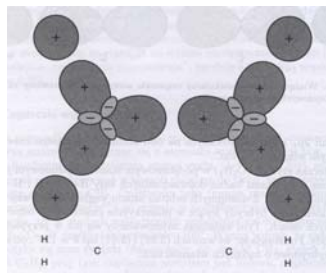
Kąty między wiązaniami wodoru wynoszą 120° .
Hybrydyzacja sp^2

Etylen C_2H_4

$$h_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}s - \frac{1}{\sqrt{2}}p_x - \frac{1}{\sqrt{6}}p_z$$

$$h_2 = \frac{1}{\sqrt{3}}s + \frac{1}{\sqrt{2}}p_x - \frac{1}{\sqrt{6}}p_z$$

$$h_3 = \frac{1}{\sqrt{3}}s + \frac{2}{\sqrt{6}}p_z$$



P. Kowalczyk

2013-06-02

17

Cząsteczki

Hybrydyzacja sp^3 i całki przykrycia

Kąty między wiązaniami wodoru wynoszą $109,5^\circ$.
Hybrydyzacja sp^3

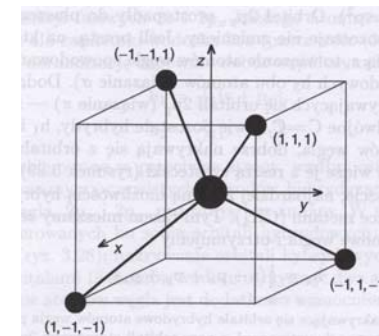
Metan CH_4

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

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

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

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



P. Kowalczyk

Cząsteczki

Hybrydyzacja i całki przykrycia

Kąty między wiązaniami wodoru wynoszą $109,5^\circ$.
Hybrydyzacja sp^3

Metan CH_4

Amoniak NH_3

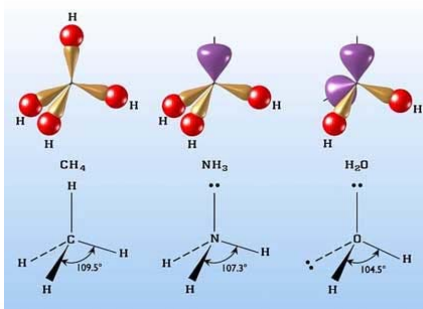
Woda H_2O

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

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

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

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



http://pau.edu.pl/dydaktyka/chemia/1_3_budowa_materii/01_04_03_2b.htm

Cząsteczki

Hybrydyzacja i całki przykrycia

Kąty między wiązaniami wodoru wynoszą $109,5^\circ$.
Hybrydyzacja sp^3

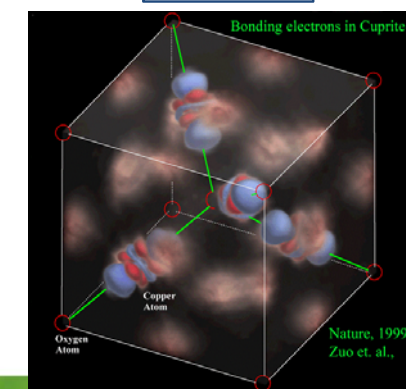
CuO

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

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

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

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



2013-06-02

20

Cząsteczki

Hybrydyzacja i całki przykrycia

Węgiel

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

2013-06-02

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

http://sparkcharts.sparknotes.com/chemistry/organicchemistry/section2.php

Cząsteczki

Hybrydyzacja i całki przykrycia

A summary of hybrid orbitals, valence bond theory, VSEPR, resonance structures, and octet rule.

Linear	Trigonal planar	Tetrahedral	Trigonal bipyramidal	Octahedral
sp	sp ²	sp ³	dsp ³	d ² sp ³
BeH ₂	BH ₃	CH ₄	PF ₅	SF ₆
BeF ₂	BF ₃	CF ₄	PCl ₅	IOF ₅
CO ₂	CH ₂ O	CCl ₄	PFCl ₄	PF ₆ ⁻
HCN	>C=O	CH ₃ Cl	:SF ₄	SiF ₆ ²⁻
	:C≡C:	NH ₄ ⁺	:TeF ₄	:BrF ₅
	CO ₃ ²⁻	:NH ₃	:ClF ₃	:IF ₅
	benzene	:PF ₃	:BrF ₃	:XeF ₄
	graphite	:SOF ₂	::XeF ₂	
	fullerenes	::OH ₂	::I ₃ ⁻	
	•NO ₂	::SF ₂	(::I ₂)	
	N ₃ ⁻	SiO ₄ ⁴⁻	::ICl ₂ ⁻	
	:OO ₂ (O ₃)	PO ₄ ³⁻		
	:SO ₂	SO ₄ ²⁻		
	SO ₃	ClO ₄ ⁻		

• a lone odd electron : a lone electron pair

http://www.science.uwaterloo.ca/~cchieh/cact/c120/hybrid.html

http://sparkcharts.sparknotes.com/chemistry/organicchemistry/section2.php

Cząsteczki

Cząsteczka benzenu

Wiązania σ (sp²) są „zlokalizowane” i tworzą sztywny szkielet, natomiast elektrony tworzące wiązania π są zdelokalizowane.

$$\Psi_k = \frac{1}{\sqrt{6}} \sum_{n=1}^6 e^{(2\pi i / 6)kn} p_{z,n}$$

$$E_k = \alpha + 2\beta \cos(2\pi k / 6)$$

$$k = 0, \pm 1, \pm 2, 3$$

Funkcje falowe tej postaci pokazują, że sześć orbitali atomowych 2p_z daje równoprawny wkład do wszystkich orbitali molekularnych.

Funkcje te odpowiadają falam biegnącym wokół pierścienia atomów węgla, w przeciwnych kierunkach dla dodatnich i ujemnych wartości k

Benzen

2013-06-02

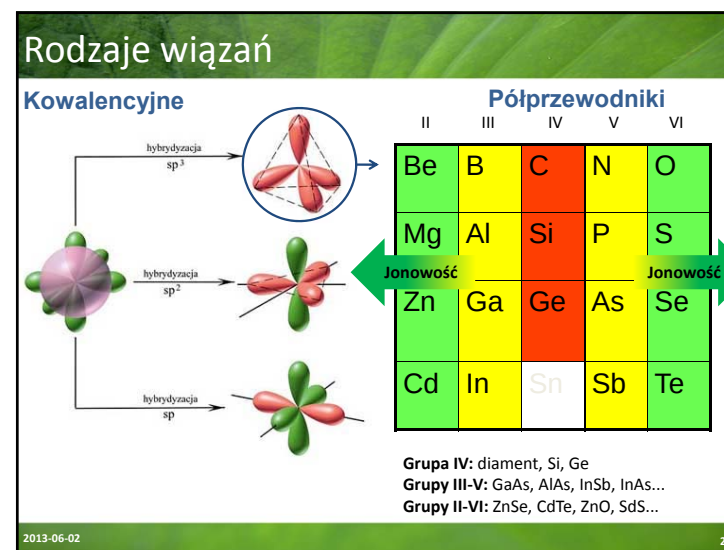
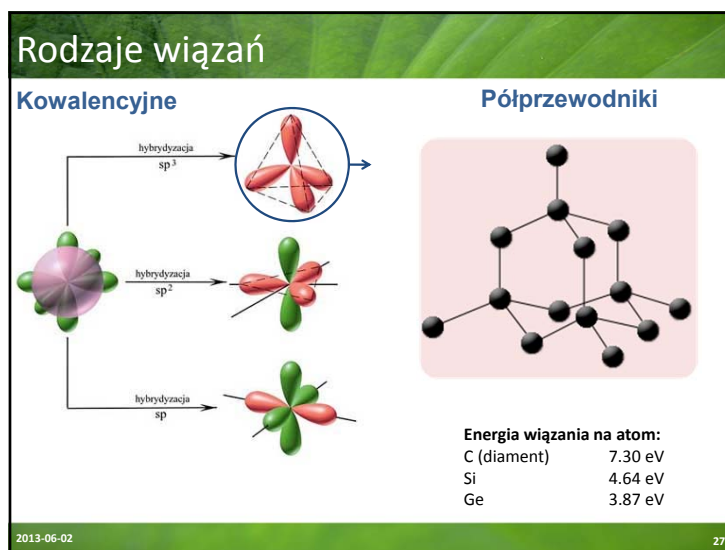
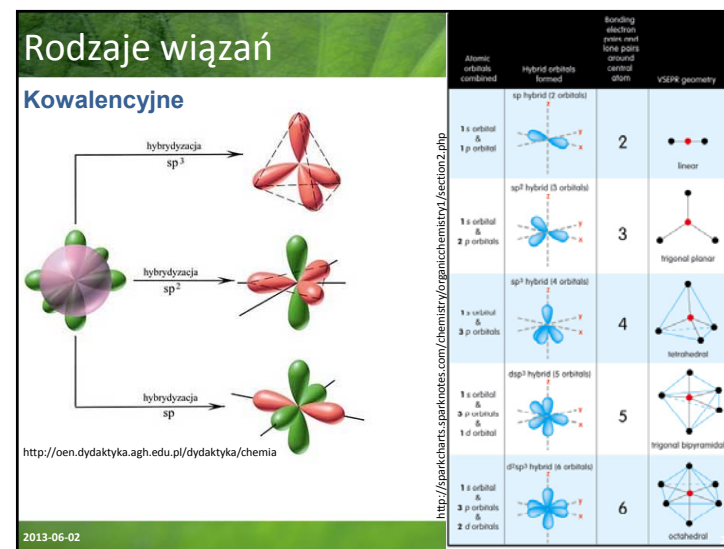
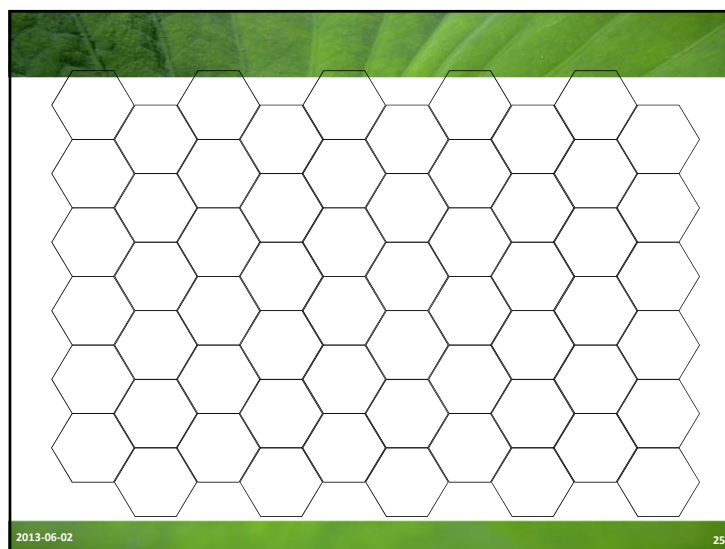
Wiązanie rezonansowe

sp²

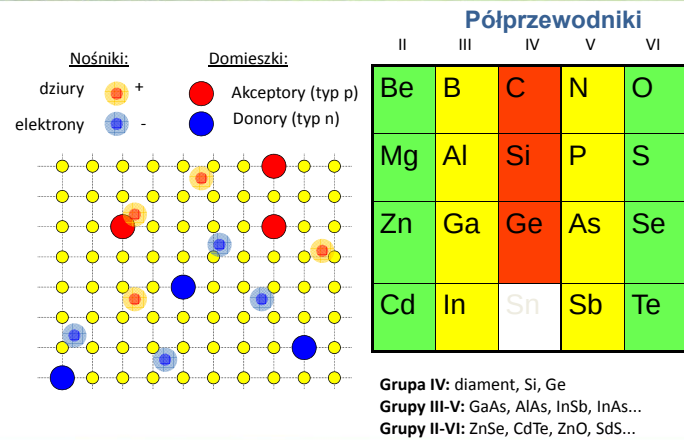
Friedrich August Kekule 1829 - 1896

Rys. Wikipedia

2013-06-02



Rodzaje wiązań

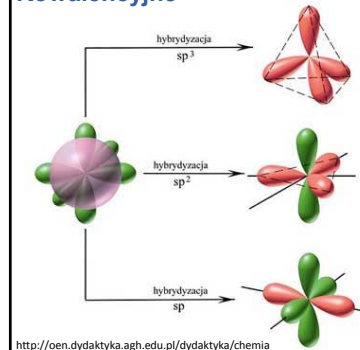


2013-06-02

29

Rodzaje wiązań

Kowalencyjne

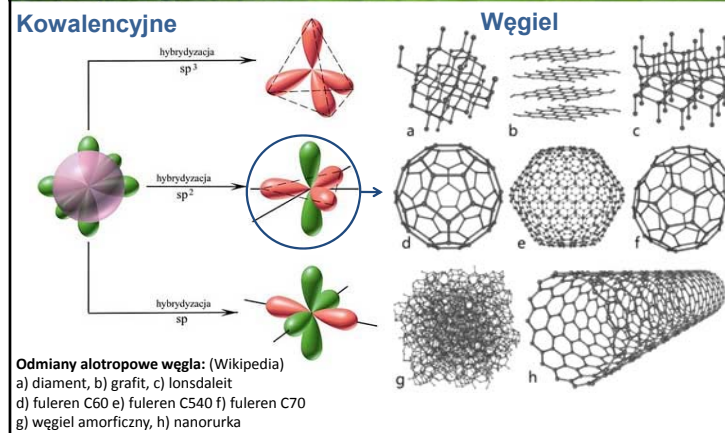


2013-06-02

30

Rodzaje wiązań

Kowalencyjne

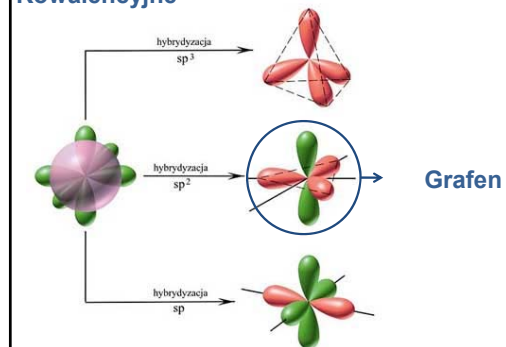


2013-06-02

31

Rodzaje wiązań

Kowalencyjne



2013-06-02

32

Rodzaje wiązań

Wiązanie jonowe

Elektroujemność (ozn. χ) - zdolność atomu w cząsteczce do przyciągania (przyłączania) elektronu. W skrajnym przypadku, gdy elektroujemności obu pierwiastków bardzo się różnią (np. Li i F), dochodzi do pełnego przeskoiku elektronów na bardziej elektroujemny atom, co prowadzi do powstania wiązania jonowego ($\Delta\chi \geq 1,7$).

NaCl



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

2013-06-02

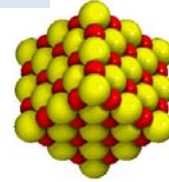
33

Rodzaje wiązań

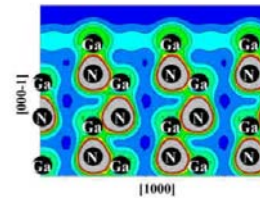
Wiązanie jonowe

Elektroujemność (ozn. χ) - zdolność atomu w cząsteczce do przyciągania (przyłączania) elektronu. W skrajnym przypadku, gdy elektroujemności obu pierwiastków bardzo się różnią (np. Li i F), dochodzi do pełnego przeskoiku elektronów na bardziej elektroujemny atom, co prowadzi do powstania wiązania jonowego ($\Delta\chi \geq 1,7$).

NaCl



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 (000 $\bar{1}$)
<http://www.fh-berlin.org/de/bu/ig/home.htm>

2013-06-02

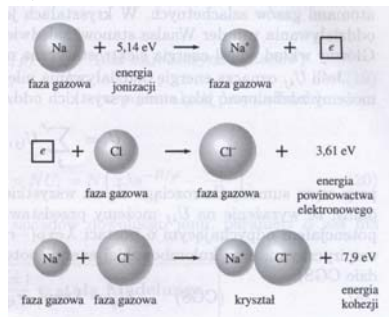
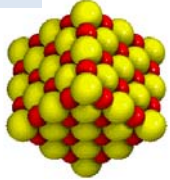
34

Rodzaje wiązań

Wiązanie jonowe

Elektroujemność (ozn. χ) - zdolność atomu w cząsteczce do przyciągania (przyłączania) elektronu. W skrajnym przypadku, gdy elektroujemności obu pierwiastków bardzo się różnią (np. Li i F), dochodzi do pełnego przeskoiku elektronów na bardziej elektroujemny atom, co prowadzi do powstania wiązania jonowego ($\Delta\chi \geq 1,7$).

NaCl



2013-06-02

C. Kittel

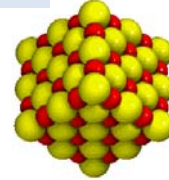
35

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



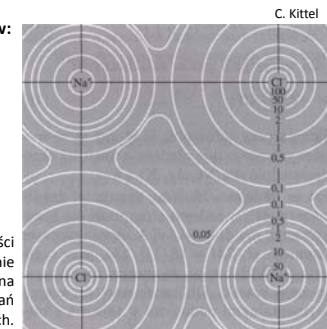
Energia wiązania na parę jonów:

NaCl 7.95 eV

NaI 7.10 eV

KBr 6.92 eV

Rozkład gęstości ładunku w płaszczyźnie podstawowej NaCl na podst. badań rentgenowskich.



C. Kittel

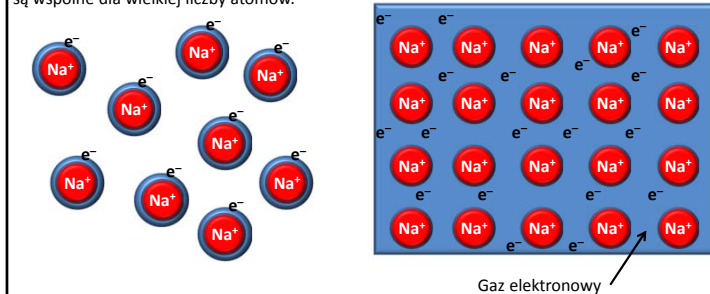
2013-06-02

36

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.



2013-06-02

37

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.

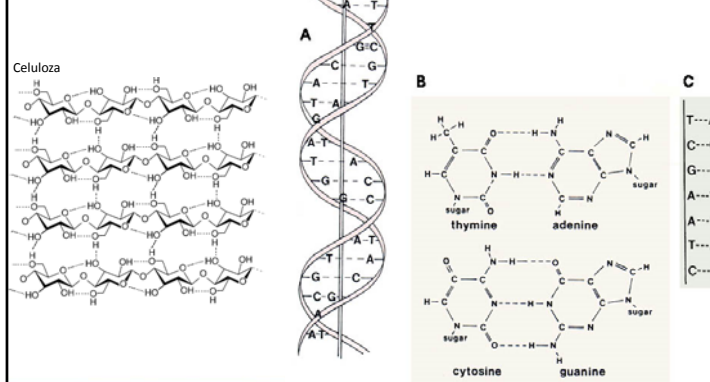
2013-06-02

38

Rodzaje wiązań

Wiązanie wodorowe

Uwspólnienie wodoru



2013-06-02

39

Rodzaje wiązań

Wiązanie van der Waals

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

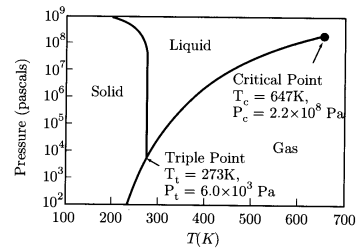


2013-06-02

40

Materia skondensowana

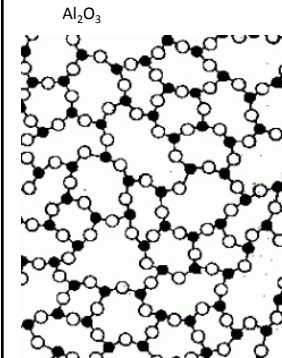
Condensation is the change of the physical state of matter from gaseous phase into liquid phase, and is the reverse of vaporization. When the transition happens from the gaseous phase into the solid phase directly, the change is called deposition. (Wikipedia)



2013-06-02

41

Porządek bliskiego zasięgu



Bliski porządek: ciała bezpostaciowe (amorficzne), przeschłodzone ciecze

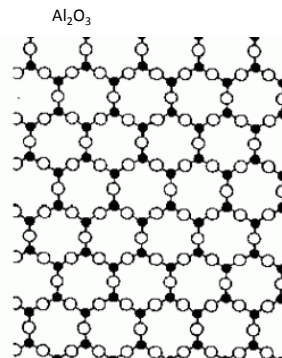
- każdy „biały” atom ma 2 czarnych sąsiadów
- każdy „czarny” atom ma 3 białych sąsiadów
- brak symetrii translacyjnej

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

2013-06-02

42

Porządek dalekiego zasięgu



Daleki porządek, kryształ (także ciekły!)

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

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

2013-06-02

43

Funkcja korelacji

Operator gęstości (*number density operator*) – czyli ilości cząstek w jednostkowej objętości w miejscu $\mathbf{x} = (x, y, z)$:

$$n(\mathbf{x}) \equiv \sum_{\alpha} \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_{\alpha})$$

Gęstość średnia to $\langle n(\mathbf{x}) \rangle$. W przypadku cieczy izotropowych i jednorodnych $\langle n(\mathbf{x}) \rangle$ nie zależy od $\mathbf{x}$.

$$\langle n(\mathbf{x}) \rangle \equiv \left\langle \sum_{\alpha} \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_{\alpha}) \right\rangle$$

Jednak sam operator średniej gęstości nie odróżni np. cieczy i ciała stałego, potrzebna jest inna wielkość

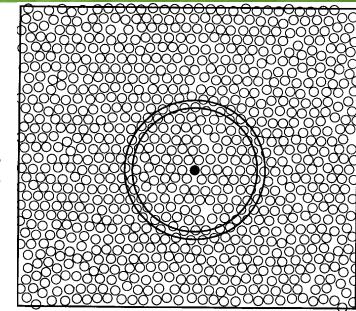


Fig. 2.3.1. Typical atomic configuration in a hard-sphere fluid. The pair distribution function can be obtained by choosing an arbitrary particle as the origin and counting the number of atoms whose centers lie within a distance dr of a circle of radius r of the origin.

P.M. Chaikin, T.C. Lubensky - *Principles of condensed matter physics*

2013-06-02

44

Lokalna gęstość stanów

Gęstość stanów (ogólnie) można zdefiniować jako:

$$N(E) = \sum_n \delta(E - \varepsilon_n)$$

Jak widać po scałkowaniu:

$$\int_{E_1}^{E_2} N(E) dE = \int_{E_1}^{E_2} \sum_n \delta(E - \varepsilon_n) dE = \sum_n \int_{E_1}^{E_2} \delta(E - \varepsilon_n) dE$$

Przykładowo:

$$N^{1D}(E) = \sum_k \delta(E - \varepsilon(k)) = \int \frac{1}{E'(k)} \delta(k - k') 2 dk = \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{2m}{E}}$$

$$N^{2D}(E) = \sum_k \delta(E - \varepsilon(k)) = \int \frac{1}{E'(k)} \delta(k - k') 2\pi k dk = \frac{m}{\pi \hbar^2}$$

$$N^{3D}(E) = \sum_k \delta(E - \varepsilon(k)) = \int \frac{1}{E'(k)} \delta(k - k') 4\pi k^2 dk = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E}$$

Na ćwiczeniach

2013-06-02

45

Funkcja korelacji

Funkcja korelacji gęstości (*correlation function of the density*) – można spotkać wiele definicji. Najważniejsza jest korelacja dwucząstkowa gęstości:

$$C_{nn}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \langle n(\mathbf{x}_1) n(\mathbf{x}_2) \rangle = \left\langle \sum_{\alpha, \alpha'} \delta(\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_\alpha) \delta(\mathbf{x}_2 - \mathbf{x}_{\alpha'}) \right\rangle$$

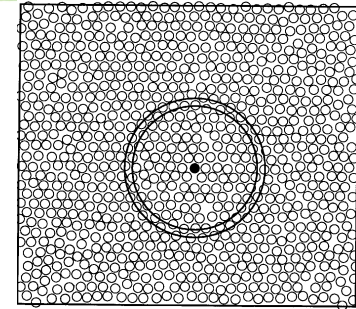


Fig. 2.3.1. Typical atomic configuration in a hard-sphere fluid. The pair distribution function can be obtained by choosing an arbitrary particle as the origin and counting the number of atoms whose centers lie within a distance dr of a circle of radius r of the origin.

P.M. Chaikin, T.C. Lubensky - *Principles of condensed matter physics*

2013-06-02

46

Funkcja korelacji

Prawdopodobieństwo rozproszenia fali $\hbar \mathbf{k}$ do fali $\hbar \mathbf{k}'$ (prom. Rentgenowskie, neutrony, elektrony itp.) dane jest złotą regułą Fermiego (kwadratem elementu macierzowego)

$$M_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} = \langle \mathbf{k} | U | \mathbf{k}' \rangle = \int d^d x e^{-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{x}} U(\mathbf{x}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}}$$

gdzie dla układów wielocząstkowych potencjał rozpraszający jest sumą cząstkowych potencjałów w położeniu α

$$U(\mathbf{x}) = \sum_\alpha U_\alpha(\mathbf{x} - \mathbf{x}_\alpha)$$

stąd:

$$\langle \mathbf{k} | U | \mathbf{k}' \rangle = \sum_\alpha \int e^{-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{x}} U_\alpha(\mathbf{x} - \mathbf{x}_\alpha) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} d^d x$$

i zapisując $\mathbf{R}_\alpha = \mathbf{x} - \mathbf{x}_\alpha$:

$$\langle \mathbf{k} | U | \mathbf{k}' \rangle = \sum_\alpha \int e^{-i\mathbf{k}' \cdot (\mathbf{x}_\alpha + \mathbf{R}_\alpha)} U_\alpha(\mathbf{R}_\alpha) e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{x}_\alpha + \mathbf{R}_\alpha)} d^d R_\alpha$$

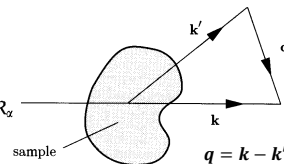


Fig. 2.1.2. Typical scattering geometry showing the incident, final, and scattering wave vectors $\mathbf{k}$, $\mathbf{k}'$, and $\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}'$.

P.M. Chaikin, T.C. Lubensky - *Principles of condensed matter physics*

2013-06-02

47

Funkcja korelacji

Prawdopodobieństwo rozproszenia fali $\hbar \mathbf{k}$ do fali $\hbar \mathbf{k}'$ (prom. Rentgenowskie, neutrony, elektrony itp.) dane jest złotą regułą Fermiego (kwadratem elementu macierzowego)

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{k} | U | \mathbf{k}' \rangle &= \sum_\alpha \int e^{-i\mathbf{k}' \cdot (\mathbf{x}_\alpha + \mathbf{R}_\alpha)} U_\alpha(\mathbf{R}_\alpha) e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{x}_\alpha + \mathbf{R}_\alpha)} d^d R_\alpha \\ &= \sum_\alpha \left[\int e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_\alpha} U_\alpha(\mathbf{R}_\alpha) d^d R_\alpha \right] e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}_\alpha} \\ &= \sum_\alpha U_\alpha(\mathbf{q}) e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}_\alpha} \end{aligned}$$

stąd:

$$|\langle \mathbf{k} | U | \mathbf{k}' \rangle|^2 = \sum_{\alpha, \alpha'} U_\alpha(\mathbf{q}) U_{\alpha'}^*(\mathbf{q}) e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}_\alpha} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}_{\alpha'}}$$

W przypadku identycznych atomów $|U_\alpha(\mathbf{q})|^2$ można Wyciągnąć przed nawias, a tam zostanie:

$$I(\mathbf{q}) = \left\langle \sum_{\alpha, \alpha'} e^{-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{x}_\alpha - \mathbf{x}_{\alpha'})} \right\rangle$$

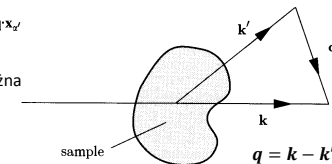


Fig. 2.1.2. Typical scattering geometry showing the incident, final, and scattering wave vectors $\mathbf{k}$, $\mathbf{k}'$, and $\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}'$.

P.M. Chaikin, T.C. Lubensky - *Principles of condensed matter physics*

2013-06-02

48

Funkcja korelacji

Wielkość $I(\mathbf{q})$ nazywana jest funkcją struktury (zależy od względnego położenia atomów)

$$I(\mathbf{q}) = \left\langle \sum_{\alpha, \alpha'} e^{-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{x}_\alpha - \mathbf{x}_{\alpha'})} \right\rangle$$

Podobnie można zdefiniować czynnik struktury (trzeba sumę $I(\mathbf{q})$ unormować):

$$S(\mathbf{q}) = N^{-1} I(\mathbf{q}) \quad (\text{raczej ciecze klasyczne})$$

$$S(\mathbf{q}) = V^{-1} I(\mathbf{q}) \quad (\text{raczej ciecze kwantowe})$$

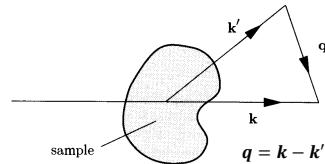


Fig. 2.1.2. Typical scattering geometry showing the incident, final, and scattering wave vectors $\mathbf{k}$, $\mathbf{k}'$, and $\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}'$.

P.M. Chaikin, T.C. Lubensky - *Principles of condensed matter physics*

2013-06-02

49

Funkcja korelacji

Funkcja korelacji gęstości (*correlation function of the density*) – można spotkać wiele definicji. Najażniejsza jest korelacja dwucząstkowa gęstości:

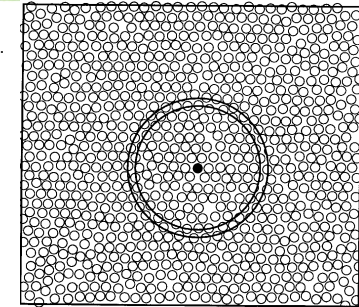
$$C_{nn}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \langle n(\mathbf{x}_1) n(\mathbf{x}_2) \rangle = \left\langle \sum_{\alpha, \alpha'} \delta(\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_\alpha) \delta(\mathbf{x}_2 - \mathbf{x}_{\alpha'}) \right\rangle$$

Funkcja struktury $I(\mathbf{q})$ jest wtedy transformatą Fouriera $C_{nn}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$:

$$I(\mathbf{q}) = \int e^{-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2)} \langle n(\mathbf{x}_1) n(\mathbf{x}_2) \rangle d^d \mathbf{x}_1 d^d \mathbf{x}_2 = \langle n(\mathbf{q}) n(-\mathbf{q}) \rangle,$$

$$n(\mathbf{q}) = \int d^d \mathbf{x} e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}} n(\mathbf{x}) = \sum_{\alpha} e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}_\alpha}$$

$C_{nn}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$ może być zrekonstruowane w przypadku izotropowych cieczy (gdy zależy tylko od $\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2$)



P.M. Chaikin, T.C. Lubensky - *Principles of condensed matter physics*

2013-06-02

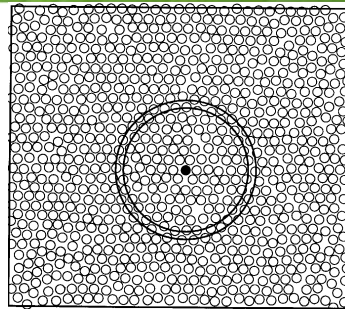
50

Funkcja korelacji

Jedną z ważniejszych funkcji obrazujących w jaki sposób korelacje są związane z oddziaływaniami międzycząsteczkowymi i rozpraszaniem jest tzw. funkcja dystrybucji par (*pair distribution function*) $g(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$

$$\begin{aligned} \langle n(\mathbf{x}_1) \rangle g(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \langle n(\mathbf{x}_2) \rangle &\equiv \\ &\equiv \left\langle \sum_{\alpha \neq \alpha'} \delta(\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_\alpha) \delta(\mathbf{x}_2 - \mathbf{x}_{\alpha'}) \right\rangle \\ &= \left\langle \sum_{\alpha, \alpha'} \delta(\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_\alpha) \delta(\mathbf{x}_2 - \mathbf{x}_{\alpha'}) \right\rangle \\ &\quad - \left\langle \sum_{\alpha} \delta(\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_\alpha) \delta(\mathbf{x}_2 - \mathbf{x}_\alpha) \right\rangle \\ &= \langle n(\mathbf{x}_1) n(\mathbf{x}_2) \rangle - \langle n(\mathbf{x}_1) \rangle \delta(\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2). \end{aligned}$$

Dla danego położenia $\mathbf{x}_1$ funkcja $g(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$ określa prawdopodobieństwo znalezienia innej cząsteczki w miejscu $\mathbf{x}_2$.



P.M. Chaikin, T.C. Lubensky - *Principles of condensed matter physics*

2013-06-02

51

Funkcja korelacji

Dla danego położenia $\mathbf{x}_1$ funkcja $g(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$ określa prawdopodobieństwo znalezienia innej cząsteczki w miejscu $\mathbf{x}_2$. Przykład izotropowej cieczy:

$$\begin{aligned} \langle n \rangle^2 g(\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2) &= \frac{1}{V} \int d^d \mathbf{x}_2 \left\langle \sum_{\alpha \neq \alpha'} \delta(\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_\alpha) \delta(\mathbf{x}_2 - \mathbf{x}_{\alpha'}) \right\rangle \\ &= \left\langle \sum_{\alpha \neq \alpha'} \frac{1}{V} \int d^d \mathbf{x}_2 \delta(\mathbf{x} + \mathbf{x}_2 - \mathbf{x}_\alpha) \delta(\mathbf{x}_2 - \mathbf{x}_{\alpha'}) \right\rangle \\ &= \frac{1}{V} \left\langle \sum_{\alpha \neq \alpha'} \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_\alpha + \mathbf{x}_{\alpha'}) \right\rangle, \quad \mathbf{x} = \mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2 \end{aligned}$$

Wtedy (skoro sumowanie i tak przebiega po wszystkich α i α'):

$$g(\mathbf{x}) = \frac{1}{\langle n \rangle} \left\langle \sum_{\alpha \neq 0} \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_\alpha + \mathbf{x}_0) \right\rangle$$

Z powyższego wzoru łatwo wyznaczyć $g(\mathbf{x})$:

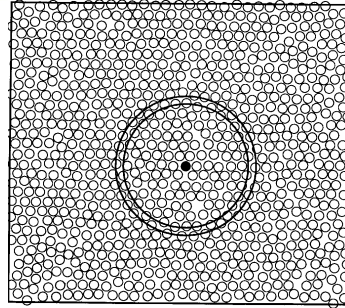
P.M. Chaikin, T.C. Lubensky - *Principles of condensed matter physics*

2013-06-02

52

Funkcja korelacji

- Należy wybrać zadaną konfigurację cząsteczek (rys. obok).
- Wybieramy środek osi (0,0,0)
- Całka $\langle n \rangle g(x)$ po elemencie objętości d^3x w odległości x od środka układu współrzędnych jest ilością cząsteczek w tym elemencie objętości.
- Stąd $g(x)$ można wyznaczyć licząc ilość cząsteczek w odległości x .
- Średnia tej ilości po (wielu) cząsteczkach umieszczonych w środku (przesuwamy środek!) podzielona przez $\langle n \rangle d^3x$ daje $g(x)$



$$g(\mathbf{x}) = \frac{1}{\langle n \rangle} \left\langle \sum_{\alpha \neq 0} \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_\alpha + \mathbf{x}_0) \right\rangle$$

Dla układów nieskorelowanych $g(x)$ nie zależy od x , czyli: $g(\mathbf{x}) = (1 - N^{-1}) \rightarrow 1$
 bo $\int \langle n \rangle g(\mathbf{x}) d^3x = (N - 1)$.

P.M. Chaikin, T.C. Lubensky - *Principles of condensed matter physics*

2013-06-02

53

Funkcja korelacji

W przypadku cieczy i gazów dla każdego $\mathbf{R}$

$$\langle n(\mathbf{x}) \rangle = \langle n(\mathbf{x} + \mathbf{R}) \rangle.$$

$$C_{nn}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = C_{nn}(\mathbf{x}_1 + \mathbf{R}, \mathbf{x}_2 + \mathbf{R})$$

Model gazu doskonałego twardych rdzeni

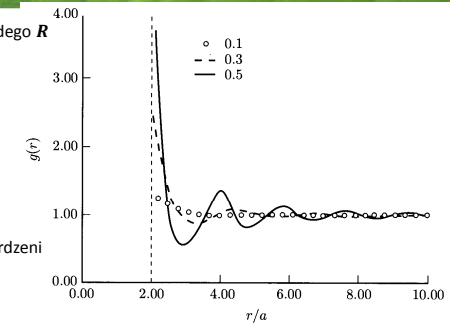


Fig. 2.4.1. The radial distribution function for a hard-sphere fluid for three different volume fractions (i.e., ratio of volume occupied by hard spheres to total volume). These curves were generated numerically using the Percus-Yevick equation.

P.M. Chaikin, T.C. Lubensky - *Principles of condensed matter physics*

2013-06-02

54

Funkcja korelacji

W przypadku cieczy i gazów dla każdego $\mathbf{R}$

$$\langle n(\mathbf{x}) \rangle = \langle n(\mathbf{x} + \mathbf{R}) \rangle.$$

$$C_{nn}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = C_{nn}(\mathbf{x}_1 + \mathbf{R}, \mathbf{x}_2 + \mathbf{R})$$

Argon i model gazu doskonałego twardych rdzeni:

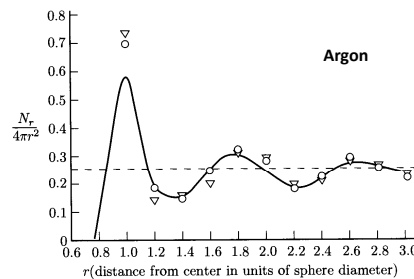


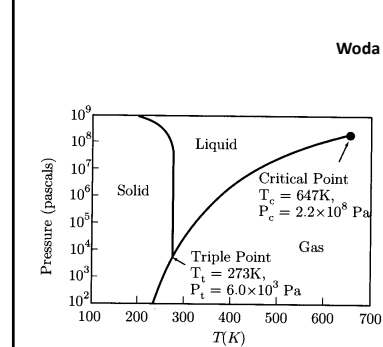
Fig. 2.4.2. The radial distribution function for the Bernal model and the experimentally observed radial distribution function for liquid argon. [J.M. Ziman, *Models of Disorder* (Cambridge University Press, 1979), p. 79.]

P.M. Chaikin, T.C. Lubensky - *Principles of condensed matter physics*

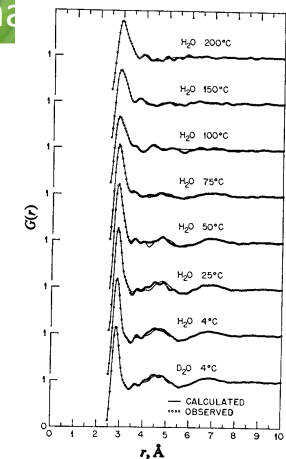
2013-06-02

55

Materia skondensowana



Woda



P.M. Chaikin, T.C. Lubensky - *Principles of condensed matter physics*

2013-06-02

56

Kondensacja



Samoorganizacja („kondensacja”) stada kormoranów (tak, to nie są pingwiny!!!) na Ziemi Ognistej: fotografował Jakub Baj

<http://www.fuw.edu.pl/~baj>

2013-06-02

57

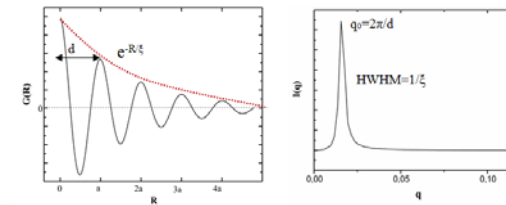
Materia skondensowana

Aby jednoznacznie odpowiedzieć na pytanie, czy materia jest kryształem czy cieczą należy wprowadzić funkcję strukturalną, która reprezentowałaby średnią pozycję cząsteczek w przestrzeni - funkcję korelacji gęstości elektronowej $G(R)$.

$$G(R) = \langle \rho(x_0) \cdot \rho(x_0 + R) \rangle - \rho_0^2 \quad \text{gdzie } \rho_0 \text{ jest średnią gęstością elektronową materii}$$

W cieczy (jednowymiarowej), w której występuje tylko krótkozasięgowe uporządkowanie pozycyjne cząsteczek, wartość funkcji korelacji gęstości elektronowej zanika w przestrzeni wykładniczo:

$$G(R) \sim \cos(q_0 R) e^{-R/\xi}$$



2013-06-02

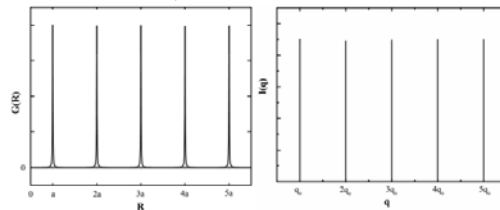
58

Materia skondensowana

W kryształach funkcję korelacji gęstości elektronowej można przedstawić jako sumę funkcji typu delta, odpowiadających odległościom obiektów w strukturze krystalicznej:

$$G(R) = \sum_i z_i(R) \delta(R - R_i)$$

$G(R)$ jest funkcją o stałej amplitudzie ($z_i(R)$)



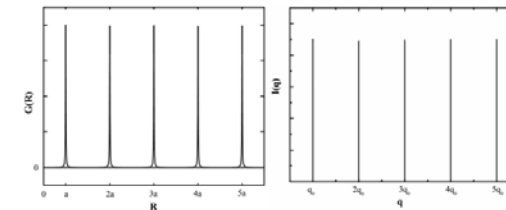
2013-06-02

59

Materia skondensowana

Dyfraktogram jest transformatą Fouriera funkcji $G(R)$ i obrazuje on zależność intensywności sygnału od częstości przestrzennych q . Transformatą Fouriera funkcji korelacji krótkozasięgowej jest funkcja Lorentza:

$$I(q) \sim \frac{1}{1 + (\xi(q - q_0))^2}$$

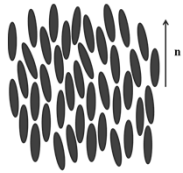


Szerokość sygnału Lorentza jest zależna od szybkości tłumienia χ . Im mniejszy zakres korelacji χ , tym szersze są uzyskiwane refleksy dyfrakcyjne. Ze względu na swą szerokość, obserwowane dla cieczy sygnały rentgenowskie, określane są jako 'dyfuzyjne'.

2013-06-02

60

Ciekłe kryształy



Faza nematyczna

W celu bardziej jednoznacznego określenia stopnia uporządkowania molekuł w mezofazie występującej w danej temperaturze, wprowadza się tzw. parametr porządku (S). Jest on miarą odchylenia molekuł od *direktora* i wyraża się jako:

$$S = \left\langle \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) \right\rangle$$

gdzie θ – to kąt między osią symetrii molekuły, a osią symetrii mezofazy (direktora), zaś $\langle \dots \rangle$ - oznacza średnią statystyczną.

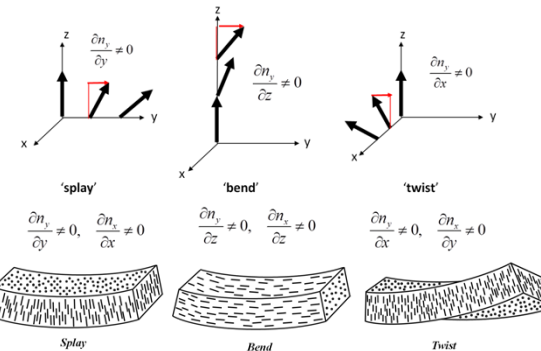
Tak zdefiniowany parametr uporządkowania cząsteczek może przyjmować wartości od $S = 0$, co charakteryzuje idealną cieć izotropową, do $S = 1$, odpowiadającego bezdefektowo uporządkowanym kryształom. Dla nematyków ta wartość mieści się zazwyczaj w przedziale 0,4 – 0,8.

2013-06-02

61

Ciekłe kryształy

$$\vec{n} = (0, 0, 1)$$

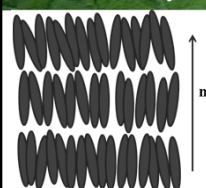


Trzy podstawowe typy deformacji direktora w fazie nematycznej

2013-06-02

62

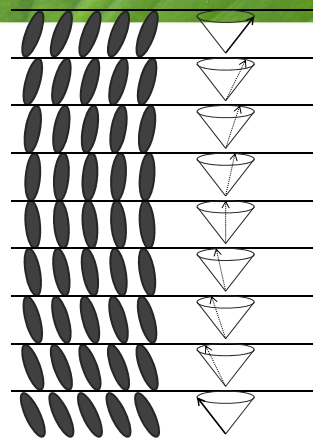
Ciekłe kryształy



Faza smektyczna A



Faza smektyczna C

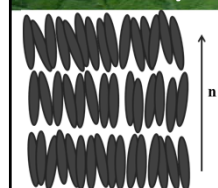


Faza smektyczna synkliniczna

2013-06-02

63

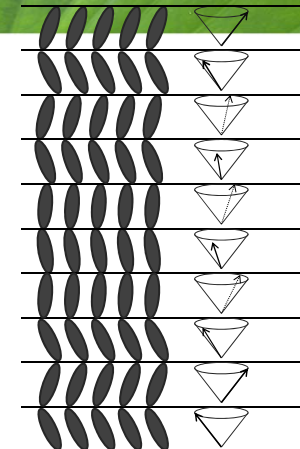
Ciekłe kryształy



Faza smektyczna A



Faza smektyczna C



Faza smektyczna antykliniczna

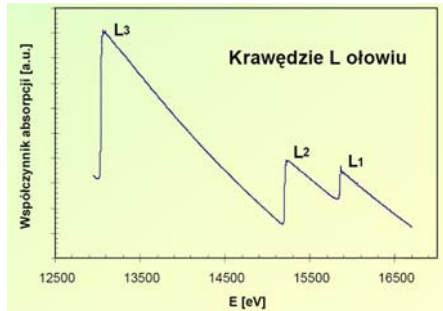
2013-06-02

64

Badania bliskiego porządku

Badania dalekiego porządku – metody dyfrakcyjne (patrz wykład: R. Stępniewski, *Współczesne metody doświadczalne fizyki materii skondensowanej i optyki*)

Badania bliskiego porządku – np. metody EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) oraz XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure)



dr inż. Agnieszka Witkowska, dr hab. inż. Jarosław Rybicki, Politechnika Gdańska, Wydział FTIMS, Katedra Fizyki Ciała Stałego, http://mif.duo.netstrefa.pl/badstrup_files/EXAFS.pdf

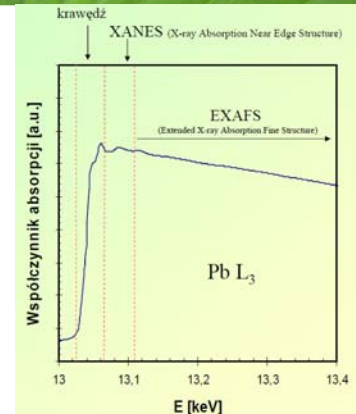
2013-06-02

65

Badania bliskiego porządku

EXAFS
(Extended X-ray Absorption Fine Structure)

XANES
(X-ray Absorption Near Edge Structure)



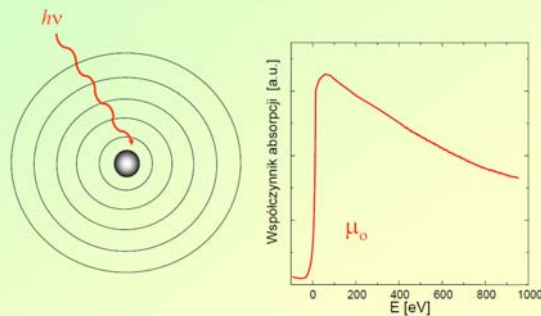
dr inż. Agnieszka Witkowska, dr hab. inż. Jarosław Rybicki, Politechnika Gdańska, Wydział FTIMS, Katedra Fizyki Ciała Stałego, http://mif.duo.netstrefa.pl/badstrup_files/EXAFS.pdf

2013-06-02

66

Badania bliskiego porządku

EXAFS – idea zjawiska



dr inż. Agnieszka Witkowska, dr hab. inż. Jarosław Rybicki, Politechnika Gdańska, Wydział FTIMS, Katedra Fizyki Ciała Stałego, http://mif.duo.netstrefa.pl/badstrup_files/EXAFS.pdf

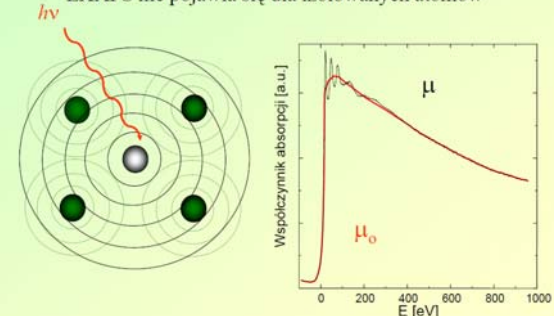
2013-06-02

67

Badania bliskiego porządku

EXAFS – idea zjawiska

EXAFS nie pojawia się dla izolowanych atomów



dr inż. Agnieszka Witkowska, dr hab. inż. Jarosław Rybicki, Politechnika Gdańska, Wydział FTIMS, Katedra Fizyki Ciała Stałego, http://mif.duo.netstrefa.pl/badstrup_files/EXAFS.pdf

2013-06-02

68

