

Fizyka Materii Skondensowanej

Wiązania i sieci



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

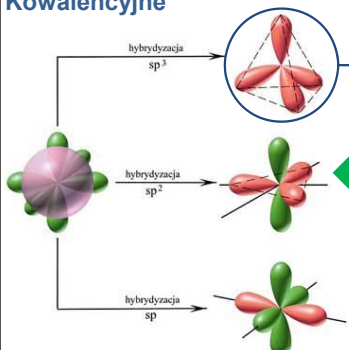
KAPITAŁ LUDZKI
NARODOWA STRATEGICZNA SPÓŁNOŚĆ

EUROPEJSKI
FUNDUSZ SPOŁECZNY

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"

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...

2013-06-02 2

Wiązania

Elektroujemność (ozn. χ) - zdolność atomu w cząsteczce do przyciągania (przyłączenia) elektronu.

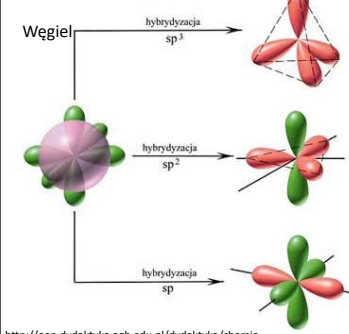
Wiązanie kowalencyjne (niespolaryzowane i spolaryzowane)
Uwspólniona para elektronów (niespolaryzowane $\Delta\chi < 0,4$; spolaryzowane $0,4 < \Delta\chi < 1,7$)

2013-06-02 3

Cząsteczki

Hybrydyzacja i całki przykrycia

C: $2s^2 2p_x^2 2p_y^1 \rightarrow 2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$



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 | d ² sp ³ hybrid (6 orbitals) | 6 | octahedral |

<http://sparkcharts.sparinetes.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^2sp^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⁻ |
| HC≡CH | >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 | | :::ICl ₂ ⁻ | |
| | :O ₂ (O ₃) | SiO ₄ ⁴⁻ | | |
| | :SO ₂ | PO ₄ ³⁻ | | |
| | SO ₃ | SO ₄ ²⁻ | | |
| | | ClO ₄ ⁻ | | |

* a lone odd electron : a lone electron pair

| 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 | d ² sp ³ hybrid (6 orbitals) | 6 | Octahedral |

Cząsteczki

H₂⁺
 $E_{at} > \epsilon_+$

H₂
 $2E_{at} > 2\epsilon_+$

He₂⁺
 $3E_{at} > 2\epsilon_+ + 1\epsilon_-$

He₂
 $4E_{at} = 2\epsilon_+ + 2\epsilon_-$

Schemat energii orbitali molekularnych homojądrowych cząsteczek dwuatomowych

Większość cząsteczek

Cząsteczki lekkie (do N₂ włącznie)

P. Kowalczyk

Cząsteczki

Dwuatomowe cząsteczki heterojądrowe np. CO, NO, HCl, HF

Wiązanie jest silne gdy:

- Duża wartość całki nakrywania S i proporcjonalnej do niej całki H_{AB} .
- Niewielka różnica energii orbitali atomowych $E_{at,A}$, $E_{at,B}$

Orbitale molekularne nie muszą być zbudowane z orbitali atomowych tego samego typu ($s-s$ lub $p-p$).

$$\epsilon_1 = \epsilon_{at,A} - \frac{(H_{AB} - E_{at,A}S)^2}{E_{at,B} - E_{at,A}}$$

$$\epsilon_2 = \epsilon_{at,B} + \frac{(H_{AB} - E_{at,B}S)^2}{E_{at,B} - E_{at,A}}$$

$H_{AA} \approx E_{at,A}$ $H_{BB} \approx E_{at,B}$

Założmy, że $E_{at,A} < E_{at,B}$

Wiązania

Elektroujemność (ozn. χ) - zdolność atomu w cząsteczce do przyciągania (przyłączania) elektronu.

Wiązanie kowalencyjne (niespolaryzowane i spolaryzowane)

Uwspólniona para elektronów (niespolaryzowane $\Delta\chi < 0,4$; spolaryzowane $0,4 < \Delta\chi < 1,7$)

Wiązanie jonowe

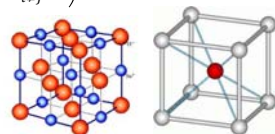
Przeskok elektronu na jedno z centrów wiązania ($\Delta\chi \geq 1,7$). Zasadniczy wkład do energii wiązania kryształów jonowych daje oddziaływanie elektrostatyczne (energia Madelunga):

$$U(r) = N \left(-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \sum_{i \neq j} \frac{\pm 1}{p_{ij}} + \frac{B}{r^n} \sum_{i \neq j} \frac{1}{p_{ij}^n} \right)$$

r – odległość między najbliższymi sąsiadami

$r p_{ij}$ - odległość między parą jonów i, j

B, n – parametry potencjału odpychającego ($n = 6 - 12$)



$A = \sum_{i \neq j} \frac{\pm 1}{p_{ij}}$ - stała Madelunga (dla struktury NaCl $A = 1,748$ dla CsCl $A = 1,763$)

2013-06-02

9

Wiązania

Elektroujemność (ozn. χ) - zdolność atomu w cząsteczce do przyciągania (przyłączania) elektronu.

Wiązanie kowalencyjne (niespolaryzowane i spolaryzowane)

Uwspólniona para elektronów (niespolaryzowane $\Delta\chi < 0,4$; spolaryzowane $0,4 < \Delta\chi < 1,7$)

Wiązanie jonowe

Przeskok elektronu na jedno z centrów wiązania ($\Delta\chi \geq 1,7$).

Wiązanie metaliczne

Uwspólnione wszystkie elektrony walencyjne.

- W metalach alkalicznych zdelokalizowane mogą być tylko elektrony z ostatniej powłoki ns . W takich metalach łatwo zmienić długość wiązania (duża ściśliwość)
- W metalach z dalszych kolumn układu okresowego do wiązania dają istotny wkład głębsze powłoki (w szczególności w metalach przejściowych i ziemiach rzadkich niezamknięte powłoki d i f). W takich metalach znacznie trudniej zmienić długość wiązania (mała ściśliwość)
- W metalach wiązania są najczęściej niezbyt silne, ale są też metale o silnym wiązaniu – np. wolfram

2013-06-02

10

Wiązania

Elektroujemność (ozn. χ) - zdolność atomu w cząsteczce do przyciągania (przyłączania) elektronu.

| Wiązanie kowalencyjne | Wiązanie jonowe | Wiązanie metaliczne |
|--|---|--|
| <ul style="list-style-type: none"> • Wiązanie kierunkowe (hybrydyzacja) • Izolatory lub półprzewodniki (ładunek pomiędzy atomami) • Wiele ze związków kowalencyjnych rozpuszcza się w rozpuszczalnikach niepolarnych, a nie rozpuszcza się w wodzie | <ul style="list-style-type: none"> • Wiązanie bezkierunkowe • Izolatory (ładunek skupiony na jonach) • Wiele ze związków jonowych rozpuszcza się w rozpuszczalnikach polarnych (woda), a nie rozpuszcza się w niepolarnych | <ul style="list-style-type: none"> • Wiązanie bezkierunkowe, elektrony zdelokalizowane (minimalizacja E_{kin}) • Im więcej elektronów tym silniejsze wiązanie • Przewodniki (ładunek swobodny) • Metale krystalizują preferencyjnie w strukturach gęsto upakowanych (fcc, hcp, bcc) • Plastyczne (jony metalu łatwo przemieszczają się pod wpływem siły zewnętrznej) |

2013-06-02

11

Wiązania

Elektroujemność (ozn. χ) - zdolność atomu w cząsteczce do przyciągania (przyłączania) elektronu.

Wiązanie kowalencyjne (niespolaryzowane i spolaryzowane)

Uwspólniona para elektronów (niespolaryzowane $\Delta\chi < 0,4$; spolaryzowane $0,4 < \Delta\chi < 1,7$)

Wiązanie jonowe

Przeskok elektronu na jedno z centrów wiązania ($\Delta\chi \geq 1,7$).

Wiązanie metaliczne

Uwspólnione wszystkie elektrony walencyjne.

Wiązanie van der Waalsa

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

Odpowiedzialne za możliwość skroplenia i zestalania gazów szlachetnych (oddziaływanie Londona)

2013-06-02

12

Wiązania

Sily van der Waalsa:

- oddziaływanie pomiędzy dipolami trwałymi (oddziaływanie Keesoma)
- oddziaływanie pomiędzy dipolem trwałym i indukowanym (oddziaływanie Debye'a)
- oddziaływanie Londona – sily dyspersyjne Londona (oddziaływanie pomiędzy dipolami indukowanymi)
- Potencjal Lennarda-Jonesa $U(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$

Energia potencjalna N atomów $U_{tot}(r) = 2N\varepsilon \left[\sum_{i \neq j} \left(\frac{\sigma}{p_{ij}r} \right)^{12} - \sum_{i \neq j} \left(\frac{\sigma}{p_{ij}r} \right)^6 \right]$

Wiązanie van der Waalsa

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

Odpowiedzialne za możliwość skroplenia i zestalania gazów szlachetnych (oddziaływanie Londona)

2013-06-02

13

Wiązania

Elektroujemność (ozn. χ) - zdolność atomu w cząsteczce do przyciągania (przyłączenia) elektronu.

Wiązanie kowalencyjne (niespolaryzowane i spolaryzowane)

Uwspólniona para elektronów (niespolaryzowane $\Delta\chi < 0,4$; spolaryzowane $0,4 < \Delta\chi < 1,7$)

Wiązanie jonowe

Przeskok elektronu na jedno z centrów wiązania ($\Delta\chi \geq 1,7$).

Wiązanie metaliczne

Uwspólnione wszystkie elektrony walencyjne.

Wiązanie van der Waalsa

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

Wiązanie wodorowe

Uwspólnienie wodoru

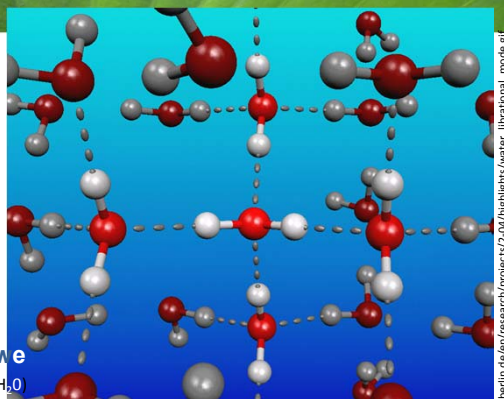
Wiązanie dipolowe

Wiązanie między molekułami obdarzonymi momentem dipolowym (polarne, np. HCl).

2013-06-02

14

Wiązania



Wiązanie wodorowe

Uwspólnienie wodoru (np. H₂O)

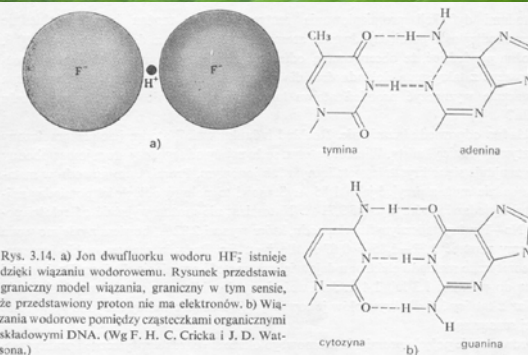
Wiązanie dipolowe

Wiązanie między molekułami obdarzonymi momentem dipolowym (polarne, np. HCl).

2013-06-02

15

Wiązania



Rys. 3.14. a) Jon dwulforku wodoru HF; istnieje dzięki wiązaniu wodorowemu. Rysunek przedstawia graniczny model wiązania, graniczny w tym sensie, że przedstawiony proton nie ma elektronów. b) Wiązania wodorowe pomiędzy cząsteczkami organicznymi składowymi DNA. (Wg F. H. C. Cricka i J. D. Watsona.)

C. Kittel

Wiązanie wodorowe

Uwspólnienie wodoru (np. H₂O)

Wiązanie dipolowe

Wiązanie między molekułami obdarzonymi momentem dipolowym (polarne, np. HCl).

2013-06-02

16

Wiązania

Elektroujemność (ozn. χ) - zdolność atomu w cząsteczce do przyciągania (przyłączenia) elektronu.

Wiązanie kowalencyjne (niespolaryzowane i spolaryzowane)

Uwspólniona para elektronów (niespolaryzowane $\Delta\chi < 0,4$; spolaryzowane $0,4 < \Delta\chi < 1,7$)

Wiązanie jonowe

Przeskok elektronu na jedno z centrów wiązania ($\Delta\chi \geq 1,7$).

Wiązanie metaliczne

Uwspólnione wszystkie elektrony walencyjne.

Wiązanie van der Waalsa

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

Wiązanie wodorowe

Uwspólnienie wodoru

Wiązanie dipolowe

Wiązanie między molekułami obdarzonymi momentem dipolowym (polarne, np. HCl).

2013-06-02

17

Wiązania

Elektroujemność (ozn. χ) - zdolność atomu w cząsteczce do przyciągania (przyłączenia) elektronu.

Wiązanie kowalencyjne (niespolaryzowane i spolaryzowane)

Uwspólniona para elektronów (niespolaryzowane $\Delta\chi < 0,4$; spolaryzowane $0,4 < \Delta\chi < 1,7$)

Wiązanie jonowe

Przeskok e

Wiązanie metaliczne

Uwspólnio

Wiązanie van der Waals

Ne, Ar, Kr,

Wiązanie wodorowe

Uwspólnienie wodoru

Wiązanie dipolowe

Wiązanie między molekułami obdarzonymi momentem dipolowym (polarne, np. HCl).

| Bonding Type | Substance | Bonding Energy | | Melting Temperature (°C) |
|---------------|------------------|----------------|------------------------|--------------------------|
| | | kJ/mol | eV/Atom, Ion, Molecule | |
| Ionic | NaCl | 640 (153) | 3.3 | 801 |
| | MgO | 1000 (239) | 5.2 | 2800 |
| Covalent | Si | 450 (108) | 4.7 | 1410 |
| | C (diamond) | 713 (170) | 7.4 | >3550 |
| Metallic | Hg | 68 (16) | 0.7 | -39 |
| | Al | 324 (77) | 3.4 | 660 |
| | Fe | 406 (97) | 4.2 | 1538 |
| | W | 849 (203) | 8.8 | 3410 |
| van der Waals | Ar | 7.7 (1.8) | 0.08 | -189 |
| | Cl ₂ | 31 (7.4) | 0.32 | -101 |
| Hydrogen | NH ₃ | 35 (8.4) | 0.36 | -78 |
| | H ₂ O | 51 (12.2) | 0.52 | 0 |

2013-06-02

18

Wiązania

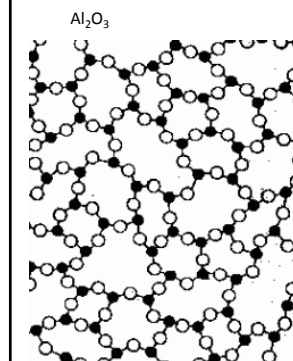
$$\kappa = -V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T$$

| Rodzaj wiązania | Substancja | Moduł ściśliwości [GPa] |
|-----------------|---|-------------------------|
| kowalencyjne | C (diament) | 442 |
| | Si | 98 |
| metaliczne | W | 311 |
| | Cu | 137 |
| | Li | 12,1 |
| | Na | 6,6 |
| jonowe | NaF | 46,5 |
| | NaCl | 24,5 |
| | NaBr | 19,9 |
| | NaI | 15,1 |
| wodorowe | H ₂ O (kryształ molekularny) | 7,7 |
| van der Waalsa | hel stały | 2,86 |
| | neon stały | 1 |
| | wodór stały | 0,2 |

2013-06-02

19

Porządek bliskiego zasięgu



Bliski porządek: ciała bezpostaciowe (amorficzne), przechłodzone ciecze

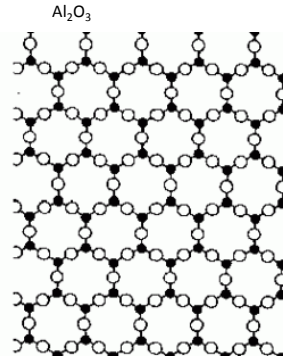
- każdy „biały” atom ma 2 czarnych sąsiadów
- każdy „czarny” atom ma 3 białych sąsiadów
- brak symetrii translacyjnej

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

2013-06-02

20

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

21

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

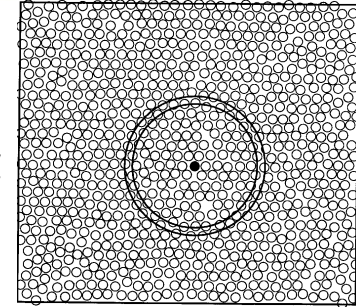


Fig. 2.3.1. Typical atomic configuration in a hard-sphere fluid. The pair distribution function can be obtained by choosing an arbitrary particle as the origin and counting the number of atoms whose centers lie within a distance dr of a circle of radius r of the origin.

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

2013-06-02

22

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

23

Funkcja korelacji

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

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

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

$$I(\mathbf{q}) = \int e^{-i\mathbf{q}(\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2)} \langle n(\mathbf{x}_1)n(\mathbf{x}_2) \rangle d^d x_1 d^d x_2 = \langle n(\mathbf{q})n(-\mathbf{q}) \rangle,$$

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

$C_{nn}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$ 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*

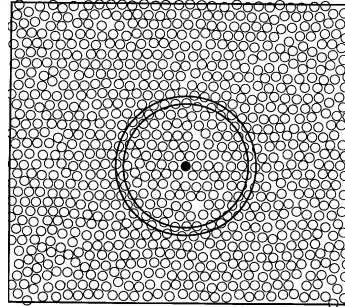
2013-06-02

24

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) $g(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$

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



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

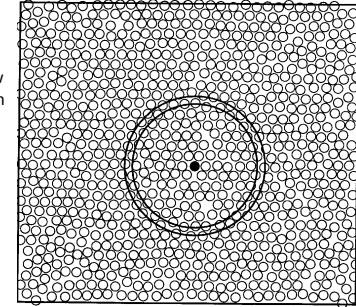
P.M. Chaikin, T.C. Lubensky - Principles of condensed matter physics

2013-06-02

25

Funkcja korelacji

- Należy wybrać zadaną konfigurację cząsteczek (rys. obok).
- Wybieramy środek osi (0,0,0)
- Całka $\langle n \rangle g(\mathbf{x})$ po elemencie objętości d^3x w odległości x od środka układu współrzędnych jest ilością cząsteczek w tym elemencie objętości.
- Stąd $g(\mathbf{x})$ 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 $g(\mathbf{x})$



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

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

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

2013-06-02

26

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 twardego rdzeni

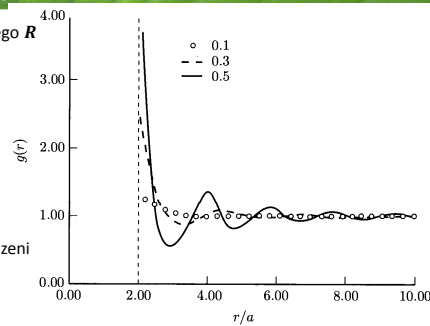


Fig. 2.4.1. The radial distribution function for a hard-sphere fluid for three different volume fractions (i.e., ratio of volume occupied by hard spheres to total volume). These curves were generated numerically using the Percus-Yevick equation.

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

2013-06-02

27

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 twardego rdzeni:

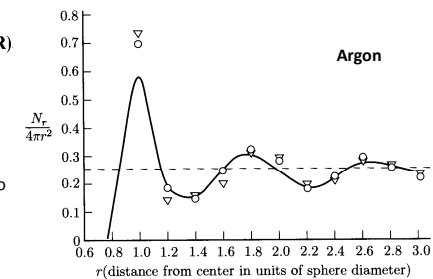


Fig. 2.4.2. The radial distribution function for the Bernal model and the experimentally observed radial distribution function for liquid argon. [J.M. Ziman, Models of Disorder (Cambridge University Press, 1979), p. 79.]

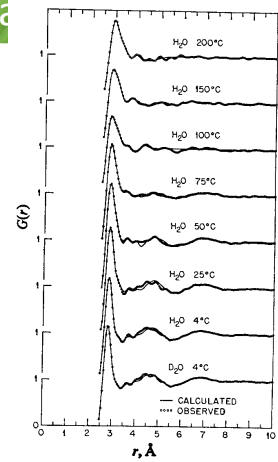
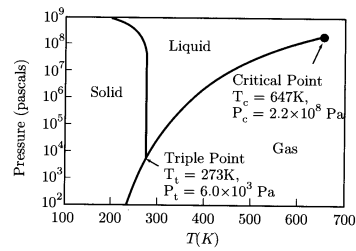
P.M. Chaikin, T.C. Lubensky - Principles of condensed matter physics

2013-06-02

28

Materia skondensowana

Woda



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

2013-06-02

29

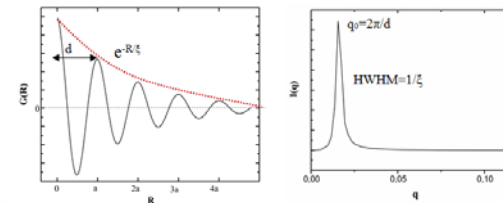
Materia skondensowana

Aby jednoznacznie odpowiedzieć na pytanie, czy materia jest kryształem czy cieczą należy wprowadzić funkcję strukturalną, która reprezentowałaby średnią pozycję cząstek 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 cząstek, wartość funkcji korelacji gęstości elektronowej zanika w przestrzeni wykładniczo:

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



2013-06-02

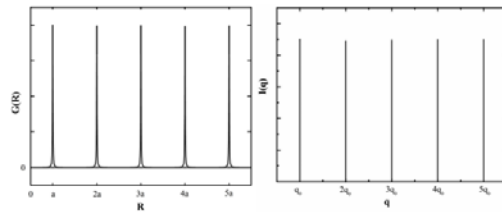
30

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)



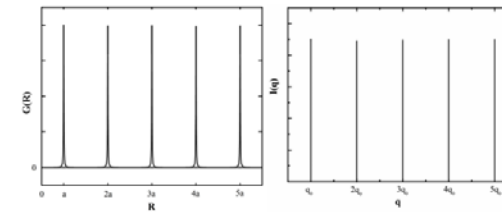
2013-06-02

31

Materia skondensowana

Dyfraktogram jest transformacją Fouriera funkcji $G(R)$ i obrazuje na zależności intensywności sygnału od częstości przestrzennych q . Transformacją Fouriera funkcji korelacji krótkozasięgowej jest funkcja Lorentza:

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

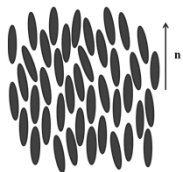


Szerokość sygnału Lorentza jest zależna od szybkości tłumienia x . Im mniejszy zakres korelacji x , tym szersze są uzyskiwane refleksy dyfrakcyjne. Ze względu na swą szerokość, obserwowane dla cieczy sygnały rentgenowskie, określane są jako 'dyfuzyjne'.

2013-06-02

32

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:

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

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

główny kierunek orientacji opisywany przez *direktor*, względem którego molekuły są (średnio) równoległe

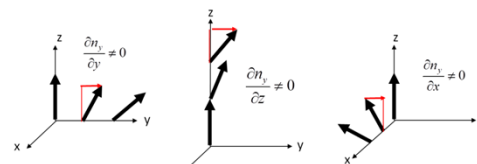
Tak zdefiniowany parametr uporządkowania cząsteczek może przyjmować wartości od $S = 0$, co charakteryzuje idealną ciecz izotropową, do $S = 1$, odpowiadającego bezdefektowo uporządkowanym kryształom. Dla nematyków ta wartość mieści się zazwyczaj w przedziale 0,4 – 0,8.

2013-06-02

33

Ciekłe kryształy

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



'splay'

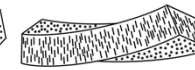
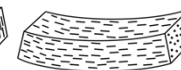
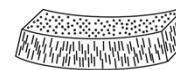
'bend'

'twist'

$$\frac{\partial n_x}{\partial y} \neq 0, \frac{\partial n_y}{\partial x} \neq 0$$

$$\frac{\partial n_x}{\partial z} \neq 0, \frac{\partial n_z}{\partial z} \neq 0$$

$$\frac{\partial n_y}{\partial x} \neq 0, \frac{\partial n_x}{\partial y} \neq 0$$



Splay

Bend

Twist

Trzy podstawowe typy deformacji *direktora* w fazie nematycznej

2013-06-02

34

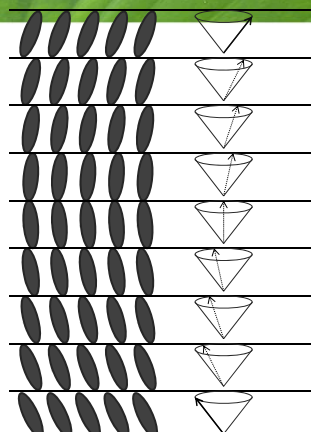
Ciekłe kryształy



Faza smektyczna A



Faza smektyczna C



Faza smektyczna synkliniczna

2013-06-02

35

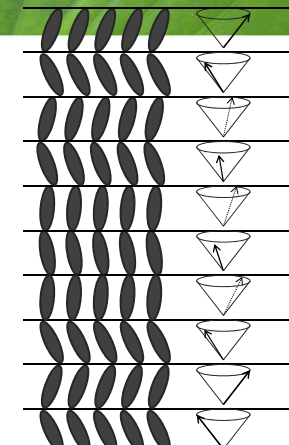
Ciekłe kryształy



Faza smektyczna A



Faza smektyczna C



Faza smektyczna antykliniczna

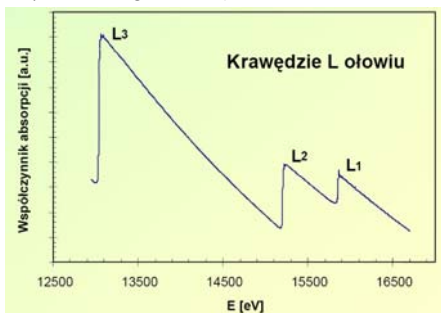
2013-06-02

36

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/badstruk_files/EXAFS.pdf

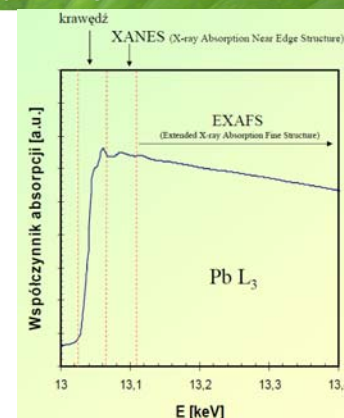
2013-06-02

37

Badania bliskiego porządku

EXAFS
(Extended X-ray Absorption Fine Structure)

XANES
(X-ray Absorption Near Edge Structure)



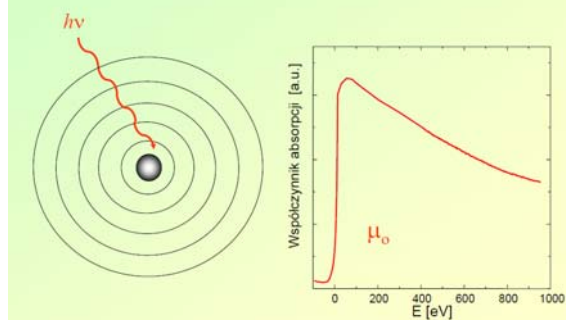
dr inż. Agnieszka Witkowska, dr hab. inż. Jarosław Rybicki, Politechnika Gdańska, Wydział FTIMS, Katedra Fizyki Ciała Stałego, http://mif.duo.netstrefa.pl/badstruk_files/EXAFS.pdf

2013-06-02

38

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/badstruk_files/EXAFS.pdf

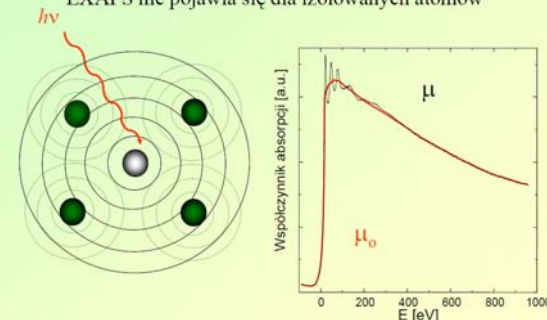
2013-06-02

39

Badania bliskiego porządku

EXAFS – idea zjawiska

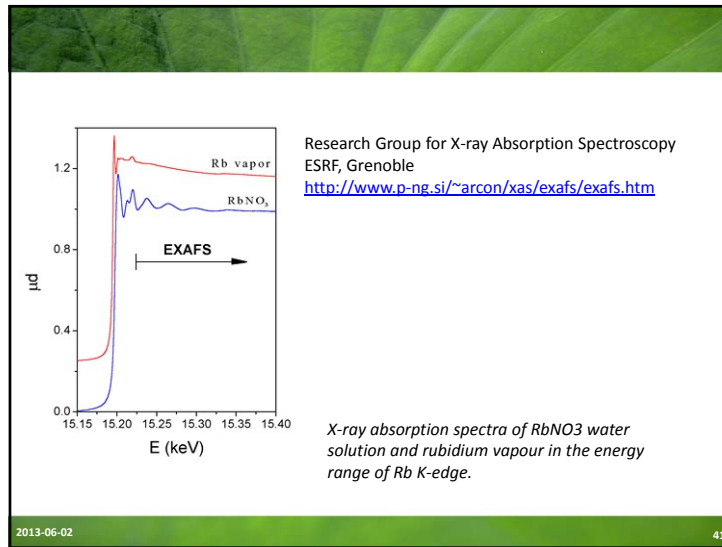
EXAFS nie pojawia się dla izolowanych atomów



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

2013-06-02

40



2013-06-02

41



2013-06-02

42

Kondensacja

Substancja niekondensująca – gaz doskonały cząstek klasycznych: $pV = nRT$

- brak oddziaływań między cząstkami
- brak korelacji kwantowych (takich, jakie wynikają ze stosowania statystyk kwantowych odpowiednio dla bozonów i fermionów)
- energia wewnętrzna ($U = E_k + E_p$) – tylko „energia kinetyczna” (cząstki są swobodne)

$$U = nC_v T + U_0$$

$$\Delta U = \Delta E_k = nC_v \Delta T$$

Substancja kondensująca – potrzebna jest energia potencjalna – czyli energia związana z oddziaływaniem pomiędzy cząstkami.

- oddziaływanie kulombowskie – np. kondensacja Wignera (odpychanie kulombowskie)
- oddziaływanie przyciągające – np. gaz van der Waalsa (oddziaływanie przyciągające)
- inne (wiązania chemiczne itp.)

$$\left(p + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

przyciąganie

$$U = nC_v T - \frac{n^2 a}{V_m} + U_0 = E_k + E_p$$

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

2013-06-02

43

Kondensacja

Kondensacja zachodzi, jeśli **energia potencjalna przeważa nad kinetyczną** (odpowiednio niska temperatura)

Przykład: krystalizacja Wignera: spontaniczne porządkowanie swobodnych ładunków w sieć (w 2D – sieć trójkątna), minimalizujące kulombowskie oddziaływanie odpychające

PHYSICAL REVIEW B 79, 045406 (2009)

Addition spectra of Wigner islands of electrons on superfluid helium

Emmanuel Rousseau,⁶ Dmitri Ponarin,¹ Likourgos Hristakos,² Olivier Avenel, Eric Varoquaux, and Yuri Mukharsky
Service de Physique de l'État Condensé Centre de Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette cedex, France
 (Received 8 August 2008; published 12 January 2009)

2013-06-02

44

Kondensacja

Kondensacja zachodzi, jeśli **energia potencjalna przeważa nad kinetyczną** (odpowiednio niska temperatura)

Przykład: krystalizacja Wignera: spontaniczne porządkowanie swobodnych ładunków w sieć (w 2D – sieć trójkątna), minimalizujące kulombowskie oddziaływanie odpychające

PHYSICAL REVIEW B 79, 045406 (2009)

Addition spectra of Wigner islands of electrons on superfluid helium

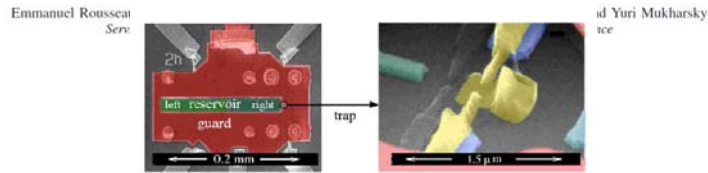
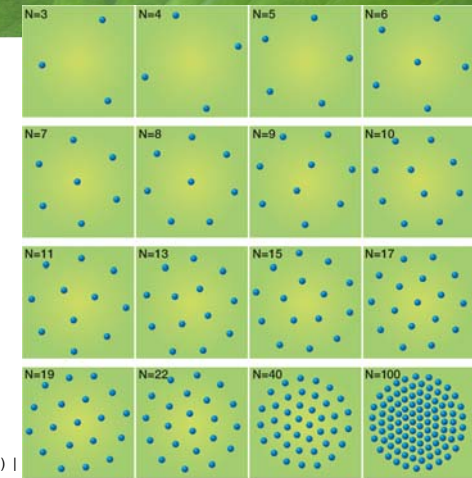


FIG. 2. (Color online) Scanning electron microscopy (SEM) picture of the complete microfabricated device (left) and magnified view of the electron trap (right).

2013-06-02

45

Kondensacja



January 12, 2009 | Physics 2, 4 (2009) |

2013-06-02

Ground state configurations for N=3 to 100

Kondensacja

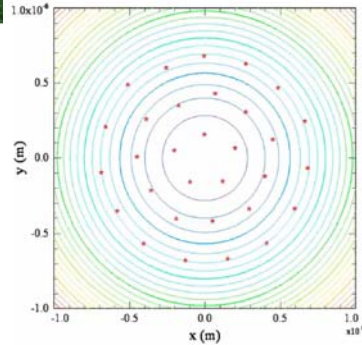


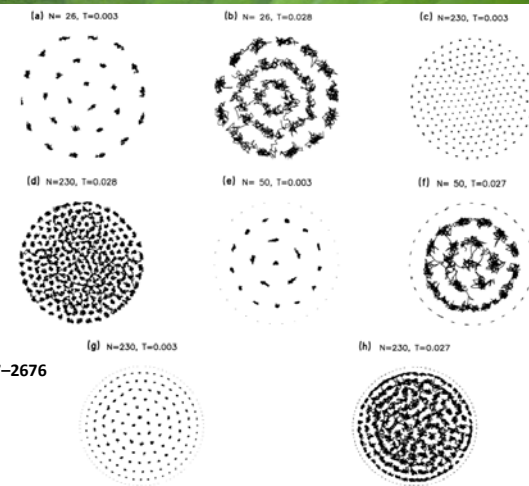
FIG. 11. (Color online) Wigner molecule in a parabolic trap with 31 electrons. Lines represent potential contours; the minimum of the parabola is centered on (0,0). Stars represent the electrons. The ground-state configuration is the configuration (5,11,15) as in Kong *et al.* (Ref. 46).

January 12, 2009 | Physics 2, 4 (2009) |

2013-06-02

Ground state configurations for N=3 to 100

Kondens



Phys. Rev. B 49, 2667–2676 (1994)

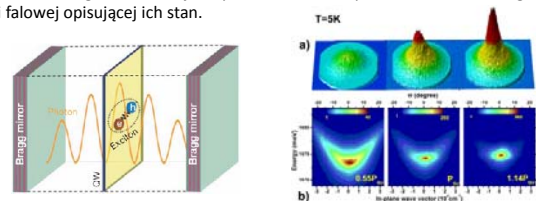
2013-06-02

FIG. 5. Electron trajectories during 1000 Monte Carlo steps for (a)–(d) parabolic-confinement, and (e)–(h) hard-wall confinement potentials. Results are shown for different numbers of electrons and for different temperatures.

Kondensacja

Materia skondensowana – tym terminem najczęściej określamy materię pozostającą w stanie, w którym średnie odległości między cząsteczkami są tego samego rzędu co rozmiary cząsteczek i w związku z tym oddziaływania międzycząsteczkowe stają się na tyle silne, że energia potencjalna przeważa nad kinetyczną (odpowiednio niska temperatura!). Ma to miejsce np. w przypadku cieczy czy ciała stałego.

Kondensacja – możliwa jest też dla cząstek słabo lub w ogóle nie oddziałujących ze sobą – np. kondensacja Bosego-Einsteina (makroskopowe obsadzenie kwantowego stanu podstawowego dla bozonów) może zachodzić także dla nieoddziałujących cząstek. Wtedy bozony muszą się znajdować w odległościach wzajemnych niewielkich w porównaniu z tzw. długością koherencji funkcji falowej opisującej ich stan.



<http://neel.cnrs.fr/spip.php?article987&lang=en>

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

2013-06-02

49

Kondensacja

Materia skondensowana – tym terminem najczęściej określamy materię pozostającą w stanie, w którym średnie odległości między cząsteczkami są tego samego rzędu co rozmiary cząsteczek i w związku z tym oddziaływania międzycząsteczkowe stają się na tyle silne, że energia potencjalna przeważa nad kinetyczną (odpowiednio niska temperatura!). Ma to miejsce np. w przypadku cieczy czy ciała stałego.

Kondensacja – możliwa jest też dla cząstek słabo lub w ogóle nie oddziałujących ze sobą – np. kondensacja Bosego-Einsteina (makroskopowe obsadzenie kwantowego stanu podstawowego dla bozonów) może zachodzić także dla nieoddziałujących cząstek. Wtedy bozony muszą się znajdować w odległościach wzajemnych niewielkich w porównaniu z tzw. długością koherencji funkcji falowej opisującej ich stan.

Kondensacja:

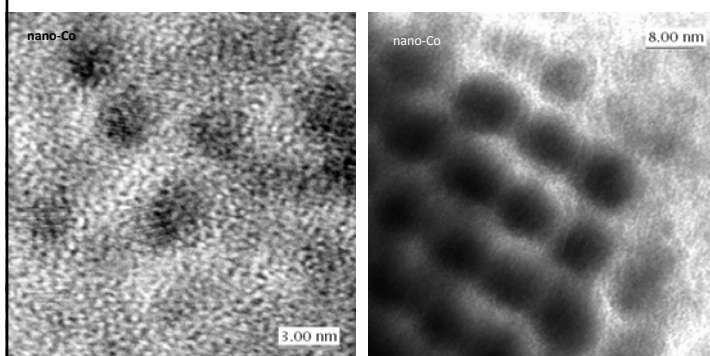
- co najmniej bliski porządek (cieczy, ciała stałe amorficzne, szkła)
- daleki porządek (ciała krystaliczne)

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

2013-06-02

50

Kondensacja



Jacek Szczytko

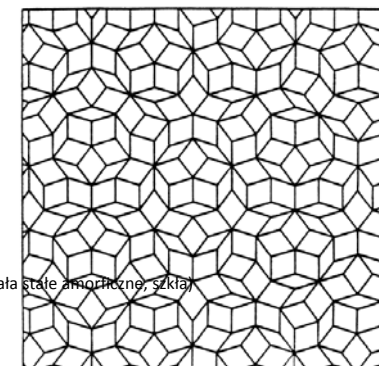
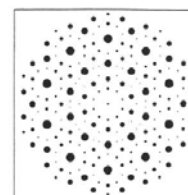
Pracownia Fizykochemii Dielektryków i Magnetyków
Ewa Górecka, Paweł Majewski, Jadwiga Szydłowska, Adam Krówczyński

2013-06-02

51

Kondensacja

Opis teoretyczny cieczy, ciał amorficznych, szkieł, kwazikryształów – bardzo skomplikowany – brak symetrii translacyjnej.



Kondensacja:

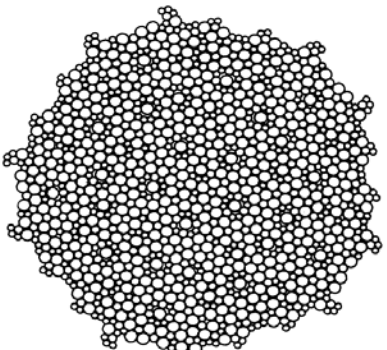
- co najmniej bliski porządek (cieczy, ciała stałe amorficzne, szkła)
- daleki porządek (ciała krystaliczne)

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

2013-06-02

52

Kondensacja



bi

sztalów – bardzo skomplikowany –

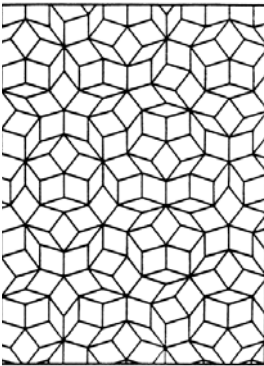


FIG. 11. Two-dimensional sphere packing using three different size spheres (a ternary alloy) which has been statically relaxed under a Lennard-Jones potential. This packing displays long-range pentagonal bond-orientational order, and, as may be seen by viewing at a grazing angle, sequences of parallel lines separated by 1 or τ (in suitable units) which indicate long-range quasiperiodic translational order. The initial (unrelaxed) configuration of atoms was a decoration of a Penrose tiling.

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

Kondensacja

Opis teoretyczny cieczy, ciał amorficznych, szkielek, kwazikryształów – bardzo skomplikowany – brak symetrii translacyjnej.

The Nobel Prize in Chemistry 2011
Dan Shechtman

The Nobel Prize in Chemistry 2011

Nobel Prize Award Ceremony

Dan Shechtman



Photo: U. Montan
Dan Shechtman




molten mixture of aluminium and manganese under an electron microscope

The Nobel Prize in Chemistry 2011 was awarded to Dan Shechtman "for the discovery of quasicrystals".

www.fuw.edu.pl/~bai

Kondensacja



The Madrasa al-Mustansiriyya in Baghdad, Iraq (1233)

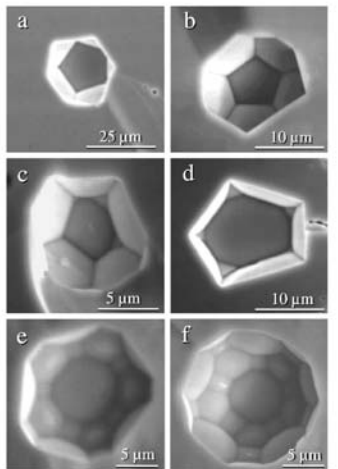
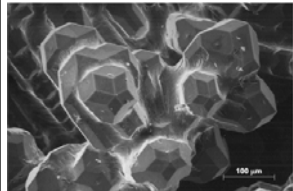


Fig. 1. Scanning electron microscopy images of different types of faceted grown-in voids in an icosahedral Al-Pt-Mn quasicrystal: (a, b) voids with only fivefold facets, (c, d) voids with five- and minor threefold facets, (e, f) voids with additional twofold facets and decreasing size of fivefold facets. All voids are shown along the fivefold sample direction.

Kondensacja

Opis teoretyczny cieczy, ciał amorficznych, brak symetrii translacyjnej.

<http://progressivehumanity.tumblr.com/post/15250013045/quasicrystals-although-chemists-initially>



An alloy of aluminum, copper, and iron showed clear evidence of naturally occurring quasicrystals.

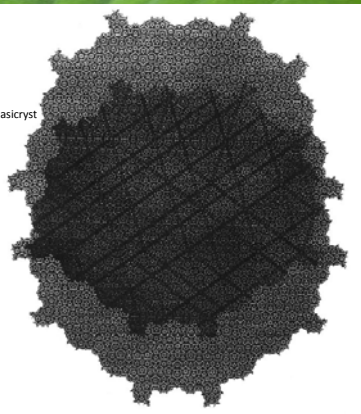
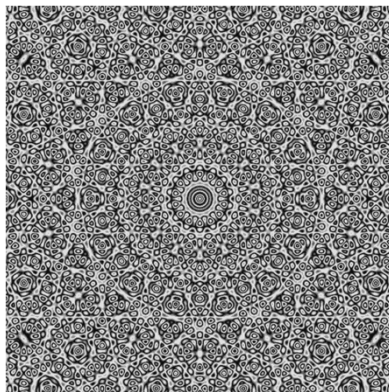


FIG. 3. Two identical Penrose tilings, one translated with respect to the other, are overlaid to form a moiré pattern. Where the two patterns interfere constructively or destructively, light or dark lines appear.

Dov Levine, J. Steinhardt PRB 34, 596 (1986)

Kondensacja

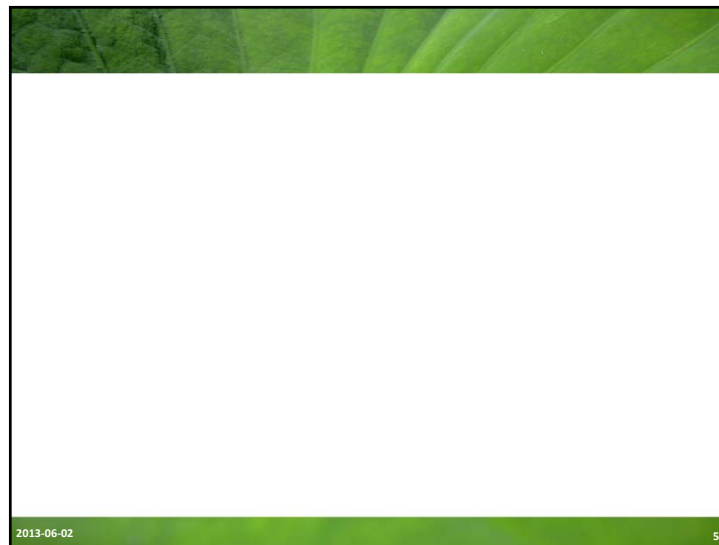
Opis teoretyczny cieczy, ciał amorficznych, szkielek, kwazikryształów – bardzo skomplikowany – brak symetrii translacyjnej.



<http://thesummerofmark.tumblr.com/post/11943716894/quasicrystals-ftw>

2013-06-02

57



2013-06-02

58

Struktura krystaliczna

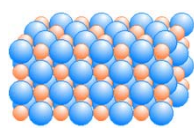
Kryształy

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

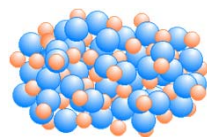
wektory translacji prymitywnych

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

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



Kryształ



Ciało amorficzne

2013-06-02

59

Struktura krystaliczna

Kryształy

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

wektory translacji prymitywnych



2013-06-02

60

Struktura krystaliczna

Kryształy

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

wektory translacji prymitywnych



2013-06-02

61

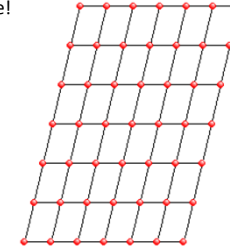
Struktura krystaliczna

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!



2013-06-02

62

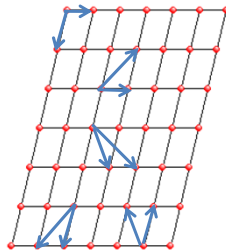
Struktura krystaliczna

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!



2013-06-02

63

Struktura krystaliczna

Kryształy

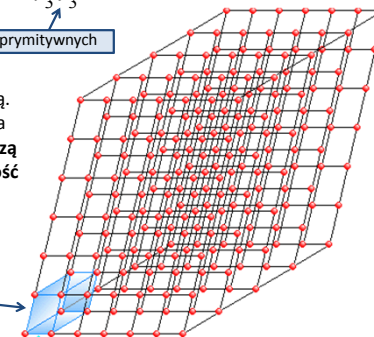
$$\vec{T} = n_1 \vec{t}_1 + n_2 \vec{t}_2 + n_3 \vec{t}_3$$

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



2013-06-02

64

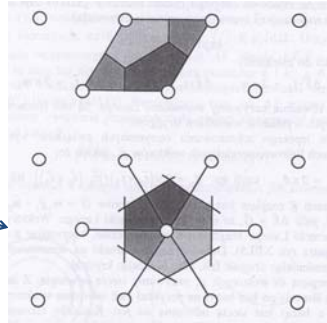
Struktura krystaliczna

Kryształy

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

wektory translacji prymitywnych

Komórka Wignera-Seitzza



C. Kittel

2013-06-02

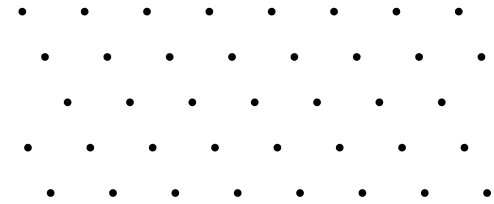
65

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.

2013-06-02

66

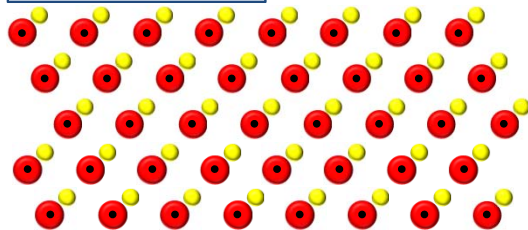
Struktura krystaliczna

Kryształy

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

wektory translacji prymitywnych

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



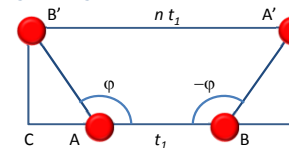
Bazą może być pojedynczy atom, jon, zbiór atomów, np. dla białek 10⁵.

2013-06-02

67

Struktura krystaliczna

Kryształy



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

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

| n | $\cos \varphi$ | φ | Obrót |
|-----|----------------|-----------|-------|
| -1 | 1 | 0° | e |
| 0 | 1/2 | 60° | C_6 |
| +1 | 0 | 90° | C_4 |
| +2 | -1/2 | 120° | C_3 |
| +3 | -1 | 180° | C_2 |

2013-06-02

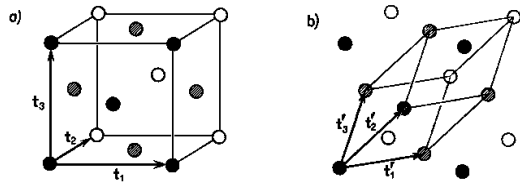
68

Struktura krystaliczna

Sieci Bravais

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

wektory translacji prymitywnych



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

2013-06-02

69

Struktura krystaliczna

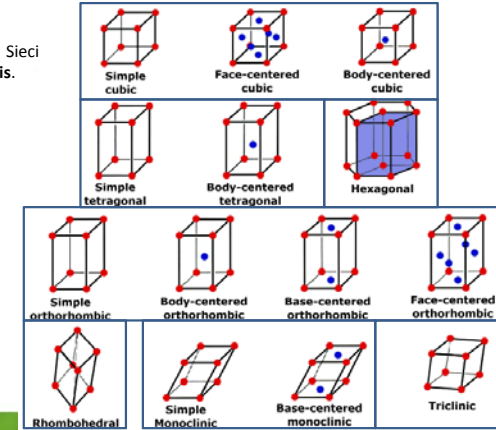
Sieci Bravais

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

Tworzą one 7 układów krystalograficznych



Auguste Bravais
1811-1863



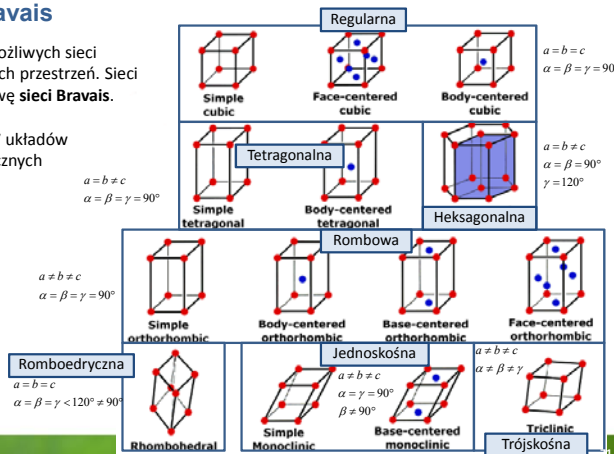
2013-06-02

Struktura krystaliczna

Sieci Bravais

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

Tworzą one 7 układów krystalograficznych



2013-06-02