

FIZYKA OŚRODKÓW CIĄGŁYCH

Vitalii Dugaev

*Katedra Fizyki i Inżynierii Medycznej
Politechnika Rzeszowska*

Semestr zimowy, rok 2017/2018

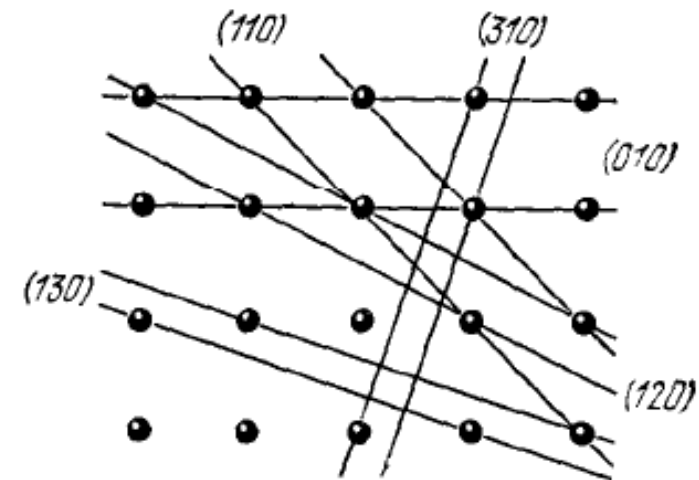
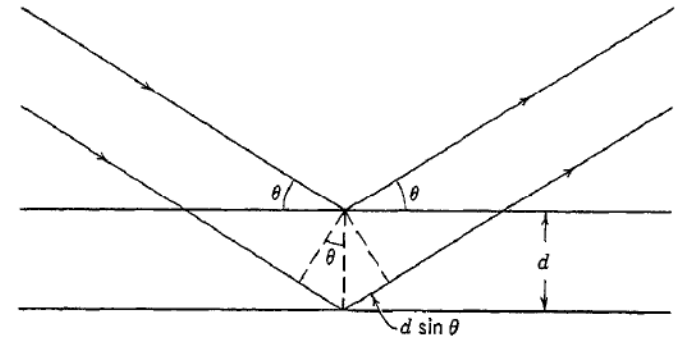


Prawo Bragga

- Strukturę krystaliczną badamy przy pomocy dyfrakcji fotonów, neutronów, a rzadziej elektronów
- Proste wyjaśnienie obserwowanych kątów wiązki ugiętej na kryształach przedstawił W. L. Bragg w 1913 r.
- Interferencja promieniowania odbitego od kolejnych płaszczyzn nastąpi wówczas, gdy różnica dróg będzie liczbą całkowitą n długości fali λ – **prawo Bragga**

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

- Prawo Bragga jest wynikiem okresowości sieci przestrzennej



Wzór Lauego dla amplitudy fali rozproszonej

Fala płaska pada na kryształ

$$F(\mathbf{x}, t) = F_0 \exp[i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - \omega t)]$$

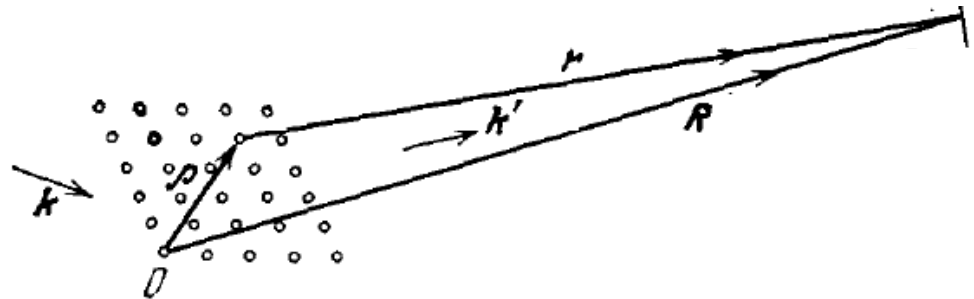
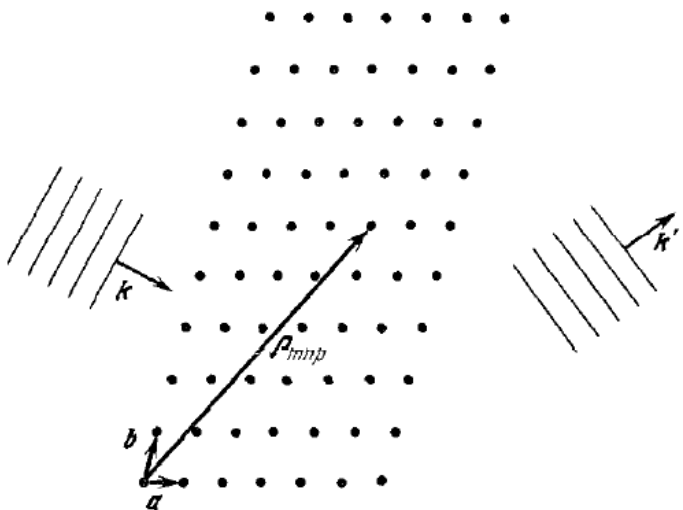
W moment $t=0$ amplituda padającej fali na węzeł w punkcie $\boldsymbol{\rho}$:

$$F(\boldsymbol{\rho}) = F_0 \exp(i\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\rho})$$

Amplituda promieniowania rozproszonego od węzła w punkcie $\boldsymbol{\rho}$:

$$F_0 e^{i\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\rho}} \frac{e^{ikr}}{r} \approx \frac{F_0}{r} \exp[i\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\rho} + ikR - ik\boldsymbol{\rho} \cdot \hat{\mathbf{R}}] = \frac{F_0 e^{ikR}}{r} e^{-i\boldsymbol{\rho} \cdot \Delta\mathbf{k}}$$

$$\Delta\mathbf{k} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}, \quad \mathbf{k}' \equiv k\hat{\mathbf{R}}$$



$$r \approx R - \rho \cos(\boldsymbol{\rho}, \mathbf{R}) = R - \boldsymbol{\rho} \cdot \hat{\mathbf{R}}$$

Amplituda promieniowania w punkcie \mathbf{R}

$$A = \sum_{\rho} e^{-i\rho \cdot \Delta \mathbf{k}} = \sum_{m,n,p} e^{-i(m\mathbf{a}+n\mathbf{b}+p\mathbf{c}) \cdot \Delta \mathbf{k}} = \sum_m e^{-i m \mathbf{a} \cdot \Delta \mathbf{k}} \sum_n e^{-i n \mathbf{b} \cdot \Delta \mathbf{k}} \sum_p e^{-i p \mathbf{c} \cdot \Delta \mathbf{k}}$$

Natężenie fali rozproszonej

$$|A|^2 = \left| \sum_m e^{-i m \mathbf{a} \cdot \Delta \mathbf{k}} \right|^2 \left| \sum_n e^{-i n \mathbf{b} \cdot \Delta \mathbf{k}} \right|^2 \left| \sum_p e^{-i p \mathbf{c} \cdot \Delta \mathbf{k}} \right|^2$$

Maxima występują, gdy

$$\mathbf{a} \cdot \Delta \mathbf{k} = 2\pi q, \quad \mathbf{b} \cdot \Delta \mathbf{k} = 2\pi r, \quad \mathbf{c} \cdot \Delta \mathbf{k} = 2\pi s$$

równania Lauego

q, r, s są liczbami całkowitymi

Sieć odwrotna

Rozważmy

$$\Delta \mathbf{k} = q\mathbf{A} + r\mathbf{B} + s\mathbf{C}$$

To jest rozwiązaniem równań Lauego, jeśli

$$\mathbf{A} \cdot \mathbf{a} = 2\pi, \quad \mathbf{B} \cdot \mathbf{a} = 0, \quad \mathbf{C} \cdot \mathbf{a} = 0$$

$$\mathbf{A} \cdot \mathbf{b} = 0, \quad \mathbf{B} \cdot \mathbf{b} = 2\pi, \quad \mathbf{C} \cdot \mathbf{b} = 0$$

$$\mathbf{A} \cdot \mathbf{c} = 0, \quad \mathbf{B} \cdot \mathbf{c} = 0, \quad \mathbf{C} \cdot \mathbf{c} = 2\pi$$

Podstawowe wektory sieci odwrotnej:

$$\mathbf{A} = 2\pi \frac{\mathbf{b} \times \mathbf{c}}{\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}}, \quad \mathbf{B} = 2\pi \frac{\mathbf{c} \times \mathbf{a}}{\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}}, \quad \mathbf{C} = 2\pi \frac{\mathbf{a} \times \mathbf{b}}{\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}}$$

Węzły sieci krystalicznej:

$$\boldsymbol{\rho} = m\mathbf{a} + n\mathbf{b} + p\mathbf{c}$$

m, n, p – liczby całkowite

Węzły sieci odwrotnej:

$$\mathbf{G} = h\mathbf{A} + k\mathbf{B} + l\mathbf{C}$$

h, k, l – liczby całkowite

Właściwość \mathbf{G} :

$$\mathbf{G} \cdot \boldsymbol{\rho} = (h\mathbf{A} + k\mathbf{B} + l\mathbf{C}) \cdot (m\mathbf{a} + n\mathbf{b} + p\mathbf{c}) = 2\pi(\text{licz. całk.})$$

$$\longrightarrow \exp(i\mathbf{G} \cdot \boldsymbol{\rho}) = 1$$

Równania Lauego są spełnione, gdy $\Delta\mathbf{k}$ jest równe wektorowi sieci odwrotnej:

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

Prawo dyfrakcji

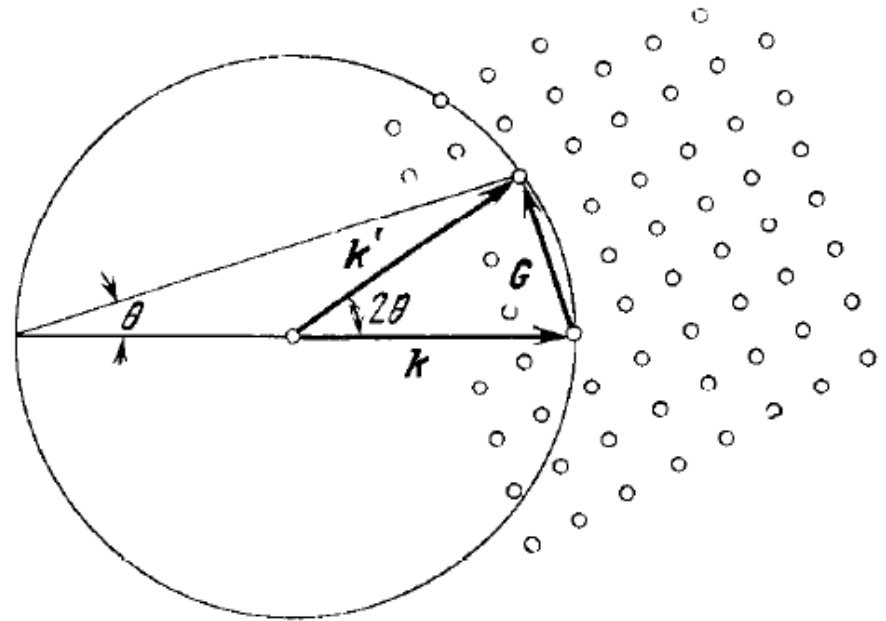
$$\Delta \mathbf{k} = \mathbf{G}, \quad \Delta \mathbf{k} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$$

$$\mathbf{k} + \mathbf{G} = \mathbf{k}'$$

$$(\mathbf{k} + \mathbf{G})^2 = k'^2, \quad k^2 = k'^2$$

(rozpraszanie sprężyste)

$$2\mathbf{k} \cdot \mathbf{G} + G^2 = 0$$

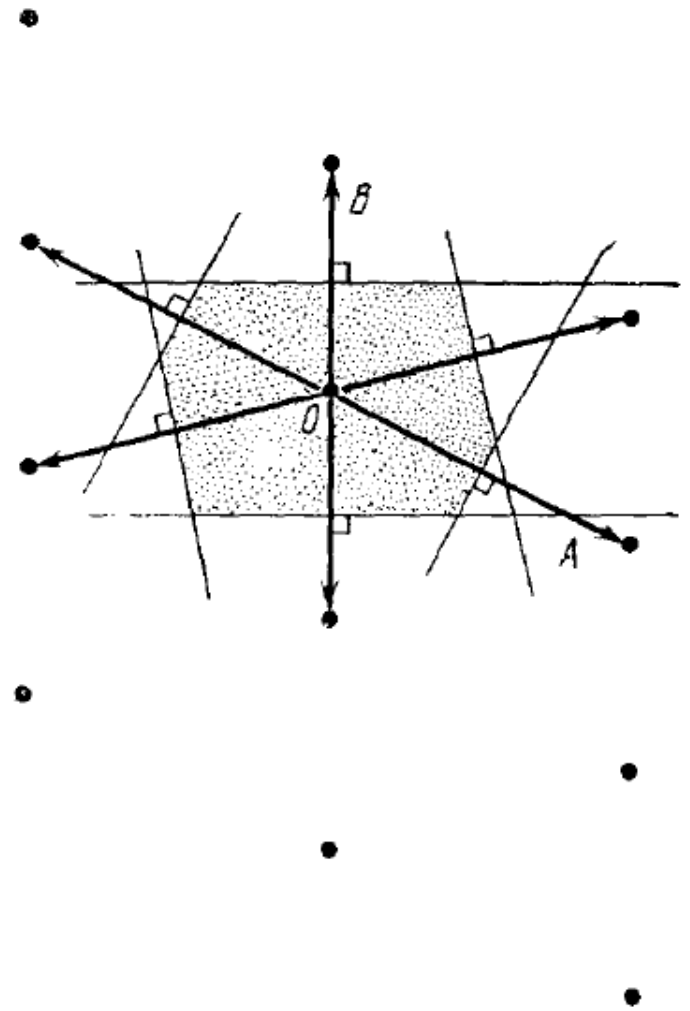
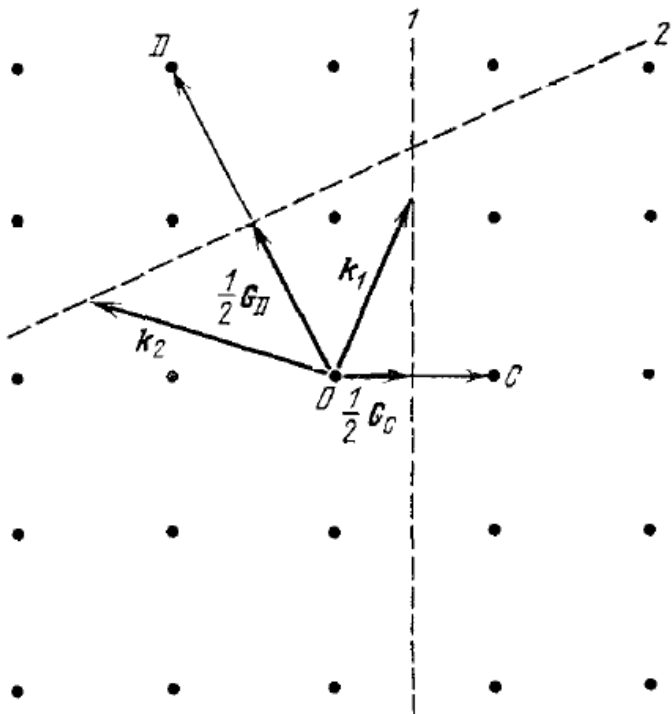


Strefy Brillouina

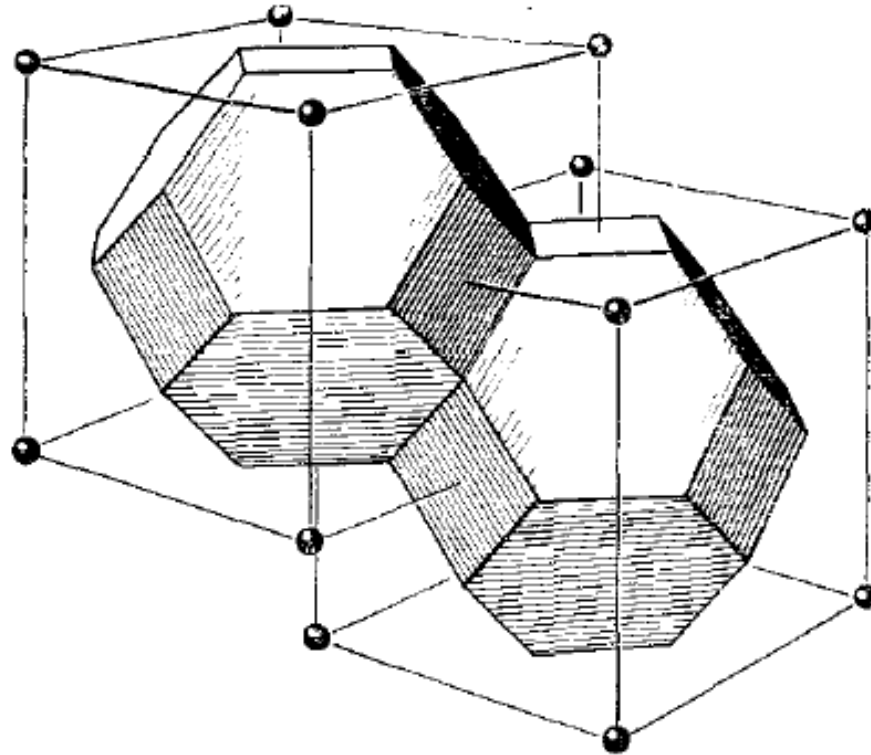
- Strefa Brillouina jest komórką Wignera-Seitza odwrotnej sieci

$$2\mathbf{k} \cdot \mathbf{G} = G^2 \quad (\text{wektor } -\mathbf{G} \text{ zamiast } \mathbf{G})$$

$$\mathbf{k} \cdot \left(\frac{1}{2}\mathbf{G}\right) = \left(\frac{1}{2}\mathbf{G}\right)^2$$



wektor \mathbf{k} na płaszczyźnie prostopadłej do \mathbf{G} przez środek \mathbf{G} spełnia warunek dyfrakcji



Strefy Brillouina sieci regularnej powierzchniowo centrowanej

Geometryczny czynnik strukturalny

- W komórce znajduje się s atomów z jądrem każdego j -go atomu komórki w położeniu, określonym zależnością

$$\mathbf{r}_j = u_j \mathbf{a} + v_j \mathbf{b} + w_j \mathbf{c}$$

względem węzła sieci jako początku układu \mathbf{r}_j

- Załóżmy, że wszystkie elektrony j -go atomu są zgromadzone w punkcie \mathbf{r}_j
- Niech f_j stanowi miarę sił rozproszenia j -go atomu

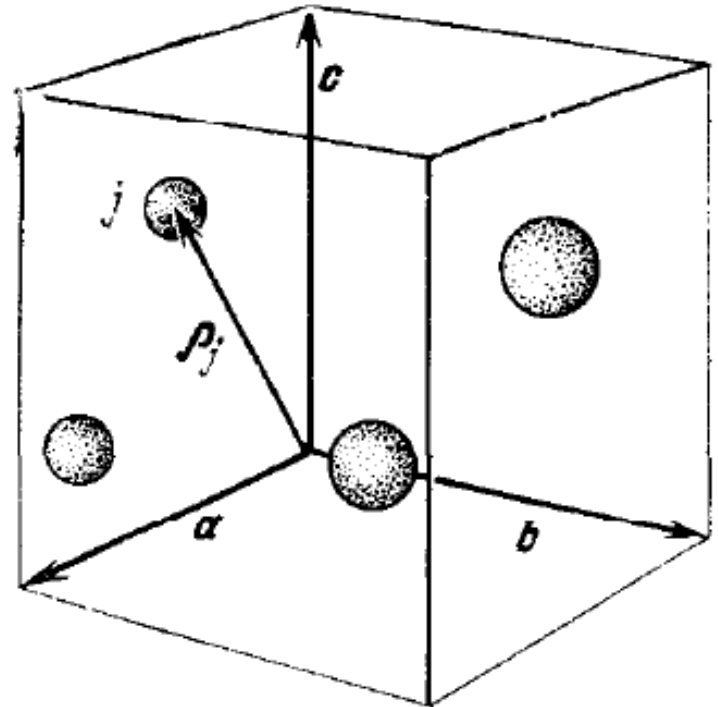
Całkowita amplituda rozproszenia

$$A = \sum_{\boldsymbol{\rho}} \sum_j f_j e^{-i(\boldsymbol{\rho} + \mathbf{r}_j) \cdot \Delta \mathbf{k}} = \left(\sum_{\boldsymbol{\rho}} e^{-i\boldsymbol{\rho} \cdot \Delta \mathbf{k}} \right) \left(\sum_j f_j e^{-i\mathbf{r}_j \cdot \Delta \mathbf{k}} \right)$$

Geometryczny czynnik strukturalny

$$S = \sum_j f_j e^{i\mathbf{r}_j \cdot \Delta \mathbf{k}} = \sum_j f_j e^{-i\mathbf{r}_j \cdot \mathbf{G}}$$

$$S(hkl) = \sum_j f_j e^{-2\pi i(u_j h + v_j k + w_j l)}$$



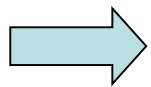
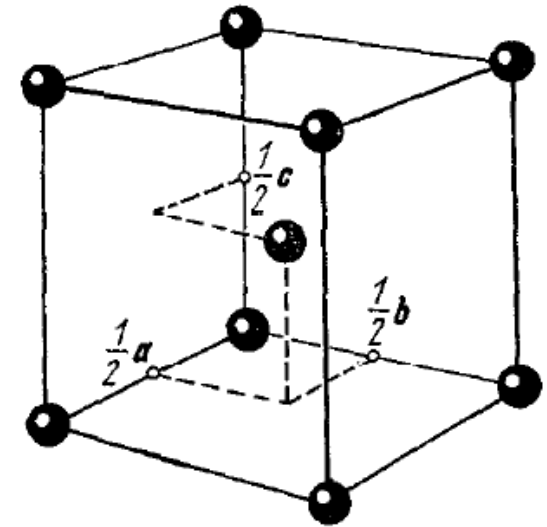
Przykład: Czynniki strukturalny sieci A_2 (regularna f)

$$u_1=v_1=w_1, u_2=v_2=w_2=1/2$$

$$S(hkl) = f \left[1 + e^{-i\pi(h+k+l)} \right]$$

$S = 0$, kiedy $h + k + l$ – nieparzysta liczba

$S = 2f$, kiedy $h + k + l$ – parzysta liczba



Sod metaliczny (struktura A_2):

widmo dyfrakcyjne nie obejmuje linii (100), (300), (111), (221),...

ale otrzymamy linie (200), (110), (222),...

Atomowy czynnik rozproszenia

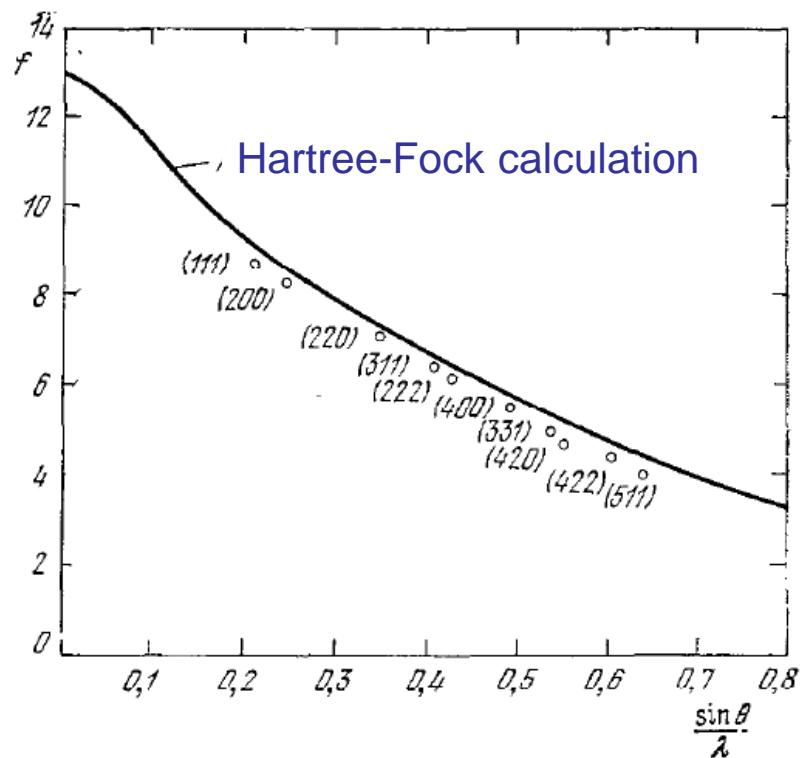
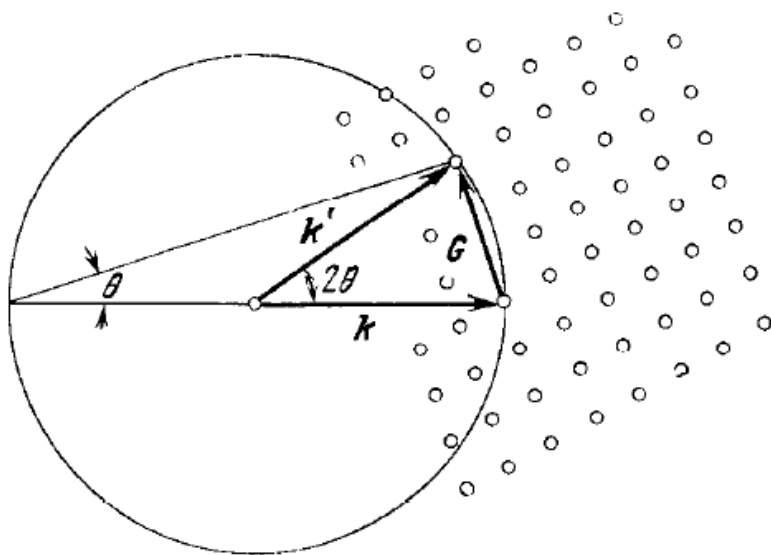
- f_j opisuje zdolność rozpraszania j -go atomu, która jest związana z elektronami w atomie
- **Atomowy czynnik rozpraszania (form factor atomowy):**

$$f = \int n(\boldsymbol{\rho}) e^{-i\boldsymbol{\rho} \cdot \Delta \mathbf{k}} dV, \quad n(\boldsymbol{\rho}) \text{ jest koncentracją elektronów}$$

$$f = 2\pi \int_0^{\infty} \rho^2 d\rho \int_{-1}^1 d(\cos \theta) n(\rho) e^{-i\rho\Delta k \cos \theta} = 2\pi \int_0^{\infty} \rho^2 d\rho n(\rho) \frac{e^{i\rho\Delta k} - e^{-i\rho\Delta k}}{i\rho\Delta k}$$

$$f = 4\pi \int_0^{\infty} \rho^2 d\rho n(\rho) \frac{\sin(\mu\rho)}{\mu\rho}$$

$$\mu = \Delta k = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta$$



Doświadczalne metody dyfrakcyjne

● Metoda Lauego

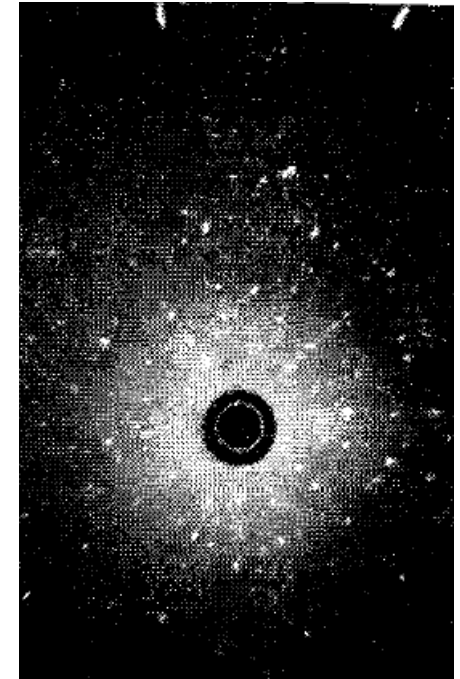
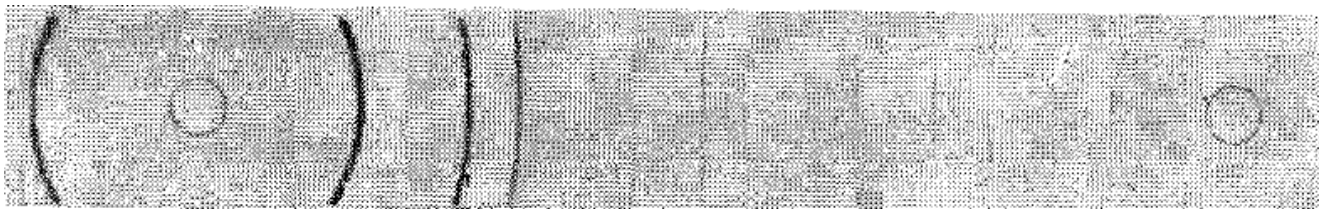
Pojedynczy monokryształ zamocowany jest trwale na drodze wiązki promieniowania rentgenowskiego lub neutronowego o ciągłym rozkładzie widmowym

● Metoda obracanego kryształu

Monokryształ umieszcza się na osi obrotu w monochromatycznej wiązce

● Metoda proszkowa

Promieniowanie monochromatyczne pada na sproszkowaną próbkę zmieszoną w rurce kapilarnej



Obraz Lauego dla kryształu Si

Rentgenogram dla Si (metoda proszkowa)

Co powoduje spójność kryształu?

Całkowicie odpowiedzialne za spójność ciała stałego jest przyciągające oddziaływanie elektrostatyczne pomiędzy ujemnymi ładunkami elektronów a dodatnimi ładunkami jąder

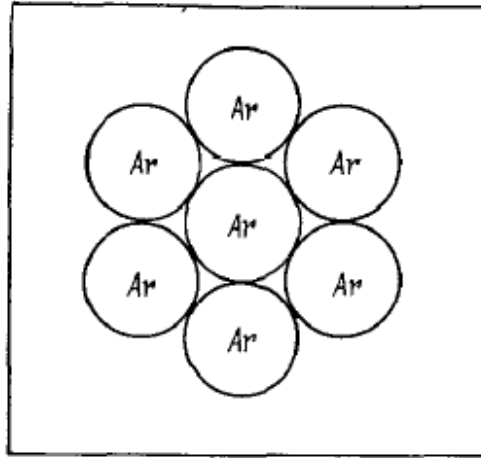
Porównujemy całkowitą energię ciała stałego (kinetyczną i potencjalną) z energią dla tej samej liczby swobodnych obojętnych atomów nieskończenie odległych od siebie

Energję spójności określa się jako różnicę:
(energia atomów swobodnych) – (energia kryształu)

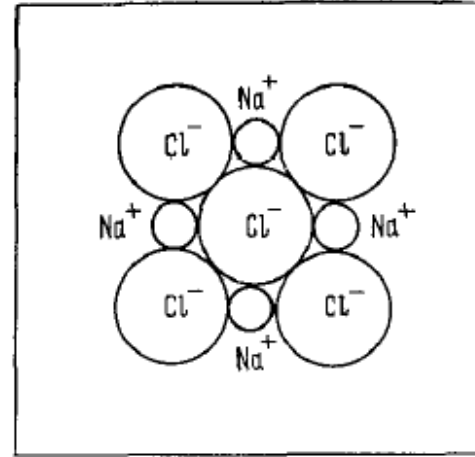
Wartości energii spójności pierwiastków

Wartości energii spójności pierwiastków																																													
H 4.48 103																	He																												
Li 1.65 38.0	Be 3.33 76.9											B 5.81 134.	C 7.36 170.	N (114)	O (60)	F (20)	Ne 0.02 0.45																												
Na 1.13 26.0	Mg 1.53 35.3											Al 3.34 76.9	Si 4.64 107	P (79.2)	S 2.86 66.1	Cl (32.2)	Ar 0.080 1.85																												
$\xrightarrow{\text{eV/atom}} \xrightarrow{\text{kcal/mol}}$																																													
K 0.941 21.7	Ca 1.825 42.1	Sc 3.93 90.6	Ti 4.856 112.0	V 5.30 122.	Cr 4.10 94.5	Mn 2.98 68.7	Fe 4.29 98.9	Co 4.387 101.2	Ni 4.435 102.3	Cu 3.50 80.8	Zn 1.35 31.1	Ga 2.78 64.2	Ge 3.87 89.3	As 3.0 69.	Se 2.13 49.2	Br 1.22 (28.2)	Kr 0.116 2.67																												
Rb 0.858 19.8	Sr (39.1)	Y 4.387 101.2	Zr 6.316 145.7	Nb 7.47 172.	Mo 6.810 157.1	Tc	Ru 6.615 152.6	Rh 5.752 132.7	Pd 3.936 90.8	Ag 2.96 68.3	Cd 1.160 26.76	In 2.6 59	Sn 3.12 71.9	Sb 2.7 62.	Te 2.0 46	I (25.6)	Xe (3.57)																												
Cs 0.827 19.1	Ba 1.86 (42.8)	La 4.491 103.6	Hf 6.35 146.	Ta 8.089 186.6	W 8.66 200.	Re 8.10 187.	Os (187)	Ir 6.93 160.	Pt 5.852 135.0	Au 3.78 87.3	Hg (0.694) (16.0)	Tl 1.87 43.2	Pb 2.04 47.0	Bi 2.15 49.6	Po (34.5)	At	Rn																												
Fr	Ra	Ac	<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td>Ce 4.77 110</td> <td>Pr 3.9 89</td> <td>Nd 3.35 77.2</td> <td>Pm</td> <td>Sm 2.11 48.6</td> <td>Eu 1.80 41.5</td> <td>Gd 4.14 95.4</td> <td>Tb 4.1 94</td> <td>Dy 3.1 71</td> <td>Ho 3.0 70</td> <td>Er 3.3 77</td> <td>Tm 2.5 59</td> <td>Yb 1.6 36</td> <td>Lu (4.4) (102)</td> </tr> <tr> <td>Th 5.926 136.7</td> <td>Pa 5.45 126</td> <td>U 5.405 124.7</td> <td>Np 4.55 105</td> <td>Pu 4.0 92</td> <td>Am 2.6 60</td> <td>Cm</td> <td>Bk</td> <td>Cf</td> <td>Es</td> <td>Fm</td> <td>Md</td> <td>No</td> <td>Lw</td> </tr> </table>															Ce 4.77 110	Pr 3.9 89	Nd 3.35 77.2	Pm	Sm 2.11 48.6	Eu 1.80 41.5	Gd 4.14 95.4	Tb 4.1 94	Dy 3.1 71	Ho 3.0 70	Er 3.3 77	Tm 2.5 59	Yb 1.6 36	Lu (4.4) (102)	Th 5.926 136.7	Pa 5.45 126	U 5.405 124.7	Np 4.55 105	Pu 4.0 92	Am 2.6 60	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw
Ce 4.77 110	Pr 3.9 89	Nd 3.35 77.2	Pm	Sm 2.11 48.6	Eu 1.80 41.5	Gd 4.14 95.4	Tb 4.1 94	Dy 3.1 71	Ho 3.0 70	Er 3.3 77	Tm 2.5 59	Yb 1.6 36	Lu (4.4) (102)																																
Th 5.926 136.7	Pa 5.45 126	U 5.405 124.7	Np 4.55 105	Pu 4.0 92	Am 2.6 60	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw																																

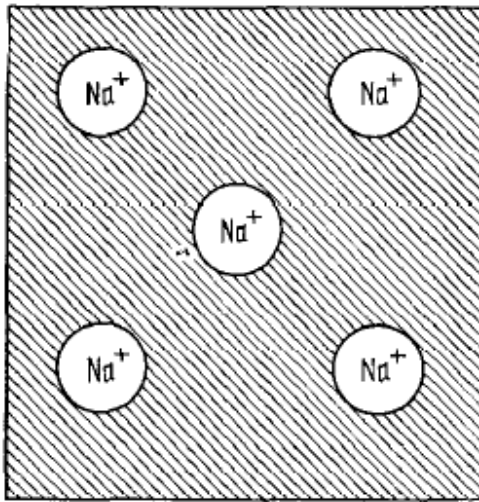
Podstawowe rodzaje wiązań krystalicznych



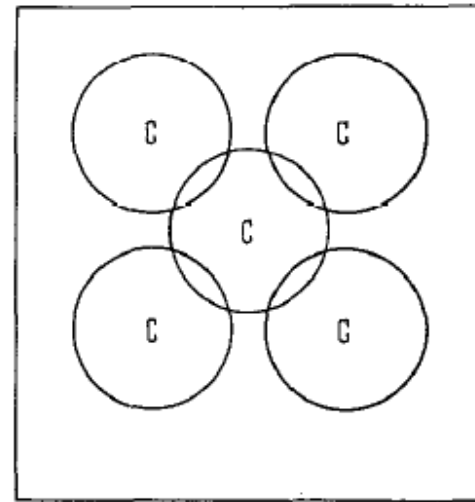
siły van der Waalsa



wiązanie jonowe



wiązanie metaliczne



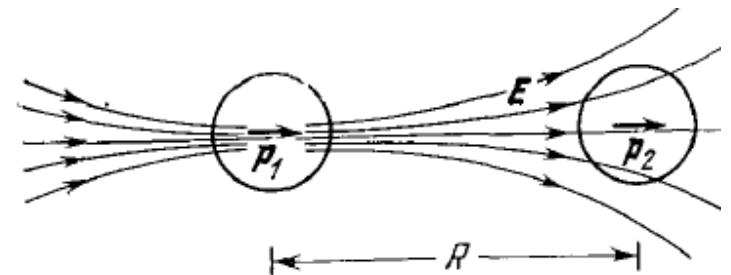
wiązanie kowalencyjne

Oddziaływania van der Waalsa - Londona

- Rozważmy dwa obojętne atomy tego samego rodzaju
- Elektrony są w ruchu wokół jądra i w pewnej chwili istnieje różny od zera elektryczny moment dipolowy
- Chwilowy moment dipolowy p_1 jednego atomu wytwarza pole elektryczne $E=2p_1/R^3$ w środku drugiego atomu oddalonego o R
- Pole to wywołuje chwilowy moment dipolowy $p_2=\alpha E=2\alpha p_1/R^3$ w drugim atomie (α jest polaryzowalnością elektronową)
- Energia oddziaływania momentów dipolowych

$$U(r) \approx -\frac{2p_1p_2}{R^3} = -\frac{4\alpha p_1^2}{R^6} \quad \longrightarrow \quad \boxed{U(R) = -\frac{C}{R^6}}$$

Oddziaływanie van der Waalsa jest oddziaływaniem fluktuującego dipola



Z elektrostatyki:

Oddziaływanie dwóch dipoli na odległości R :

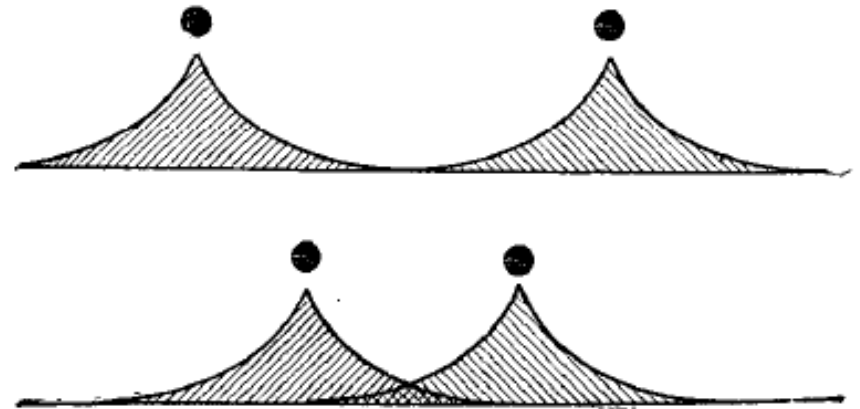
$$U(R) = \frac{\mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{p}_2}{R^3} - \frac{3(\mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{R})(\mathbf{p}_2 \cdot \mathbf{R})}{R^5}$$

Oddziaływanie odpychające

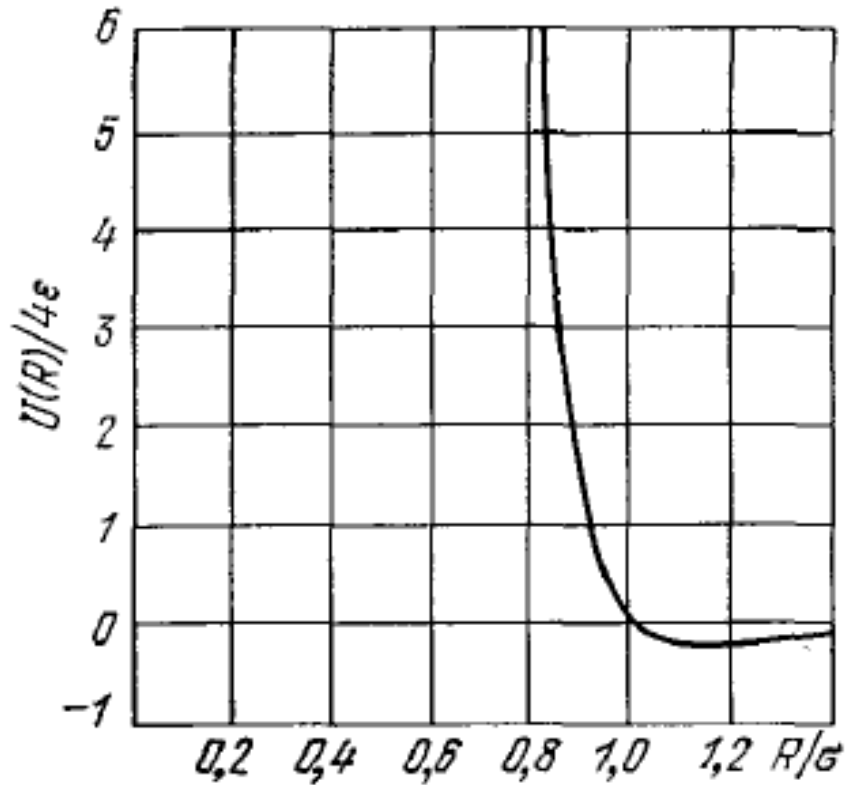
- Gdy dwa atomy przesuwają się ku sobie, rozkłady ich ładunków stopniowo nakładają się, co wywołuje zmianę energii układu
- W przypadku atomów o wypełnionych powłokach elektronowych energia nałożenia będzie energią elektrostatyczną
- Dane doświadczalne dla gazów szlachetnych można dobrze dopasować dzięki empirycznemu potencjałowi odpychania o postaci B/R^{12}
- Całkowita energia potencjalna dwóch atomów

$$U(R) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 \right]$$

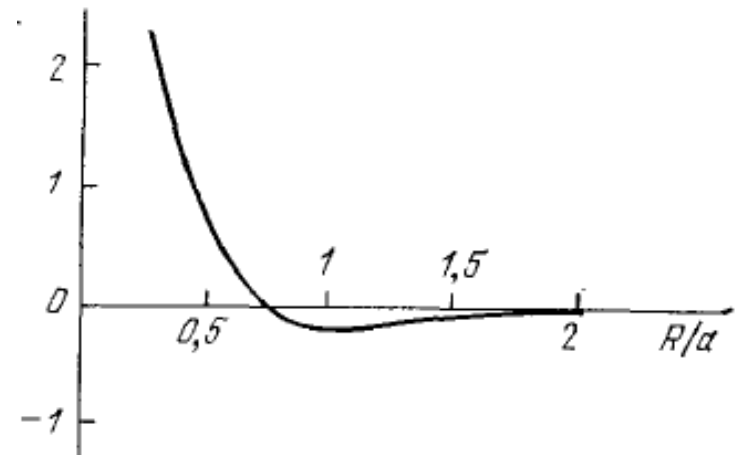
potencjał Lennarda-Jonesa



Nakładanie się rozkładów ładunku elektronów w przypadku wzajemnego zbliżenia się atomów



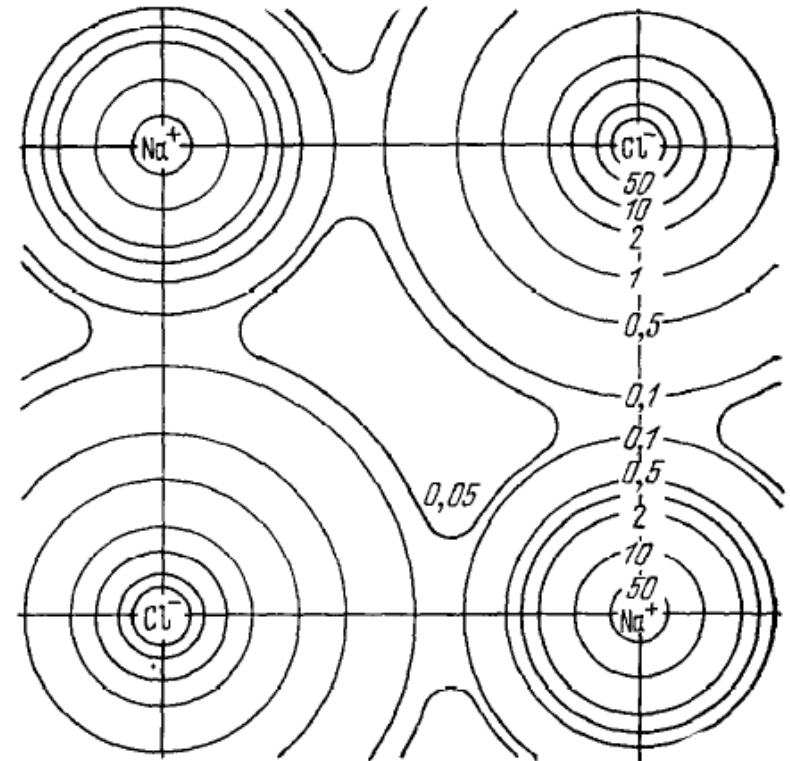
Potencjał Lennarda-Jonesa



Energia kulombowska dwóch kul o promieniu a , w funkcji odległości R pomiędzy ich środkami. Każda kula przenosi ładunek $+q$ położony w jej środku i ma ładunek $-q$ równomiernie rozłożony wewnątrz objętości kuli.

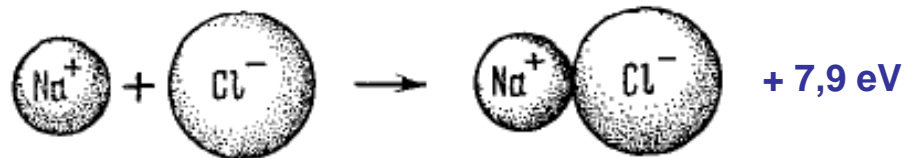
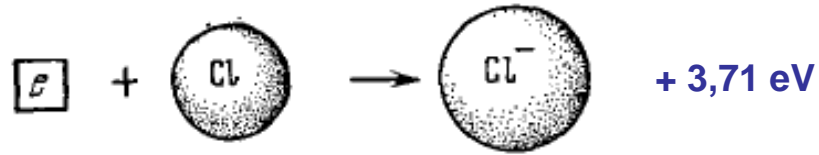
Kryształy jonowe

- Kryształy jonowe są utworzone z dodatnich i ujemnych jonów
- **Wiązanie jonowe** jest wiązaniem wynikającym z elektrostatycznego oddziaływania jonów o ładunkach przeciwnych znaków
- Konfiguracje obojętnych atomów:
Na: $1s^2 2s^2 2p^6 3s$
Cl: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$
- Konfiguracje jonów:
Na⁺: $1s^2 2s^2 2p^6$
Cl⁻: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$



Rozkład gęstości ładunku w płaszczyźnie podstawowej NaCl

Energia spójności



Energia spójności NaCl wynosi $(7,9 - 5,1 + 3,7) = 6,5 \text{ eV}$

Energia elektrostatyczna czyli energia Madelunga

- Wprowadzimy wartość p_{ij} taką, żeby $r_{ij}=p_{ij}R$, gdzie R stanowi odległość najbliższych sąsiadów w kryształe
- Uwzględnimy oddziaływanie odpychające tylko między najbliższymi sąsiadami

$$U_{ij} = \begin{cases} \lambda \exp\left(-\frac{R}{\rho}\right) & \text{(najbliższe sąsiedzi)} \\ \pm \frac{1}{p_{ij}} \frac{q^2}{R} & \text{(dalsi sąsiedzi)} \end{cases}$$

$$\Rightarrow U_{cała} = N \left(z \lambda e^{-R/\rho} - \frac{\alpha q^2}{R} \right)$$

$$\alpha = \sum_j \frac{(\pm)}{p_{ij}}$$

stała Madelunga

z – liczba najbliższych sąsiadów