

MATERIA

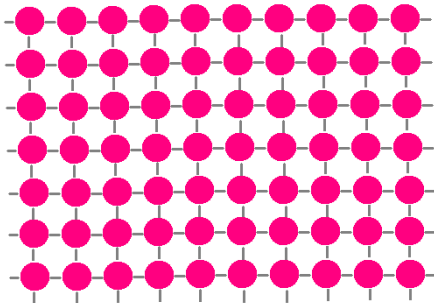
ciała stałe

- **kryształy**
- ciała bezpostaciowe (amorficzne)

- ciecze
- gazy

KRYSZTAŁY

Periodyczność



Kryształ (idealny) – struktura zbudowana z powtarzających się w przestrzeni periodycznie identycznych jednostek

najprostsze są kryształy jednoatomowe

odróżnienie sieci – idealnej matematycznej struktury węzłów od rzeczywistego kryształu – każdy węzeł (punkt w 3D) zawiera „bazę” tzn. jeden lub więcej atomów;
baza powtarza się periodycznie

Wektory translacji sieci (w wybranym układzie współrzędnych)

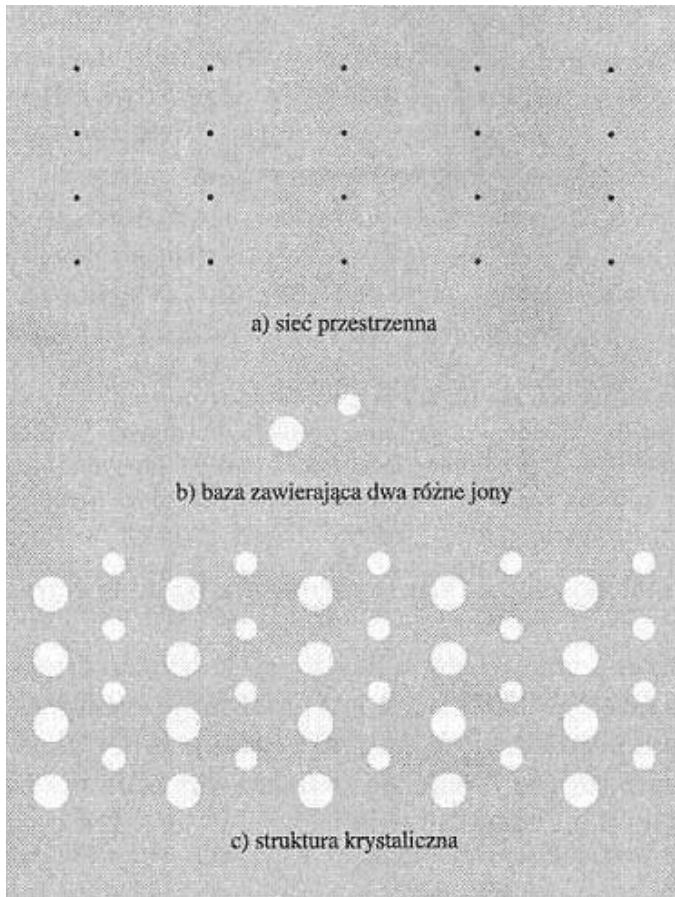
Sieć jest zdefiniowana przez

3 podstawowe [wektory translacji sieci](#) $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$,

każdy węzeł sieci wskazywany jest (w danym ukł. współl.)
przez wektor

$$\vec{r} = m_1 \vec{a}_1 + m_2 \vec{a}_2 + m_3 \vec{a}_3 \quad m_i - \text{liczby całkowite}$$

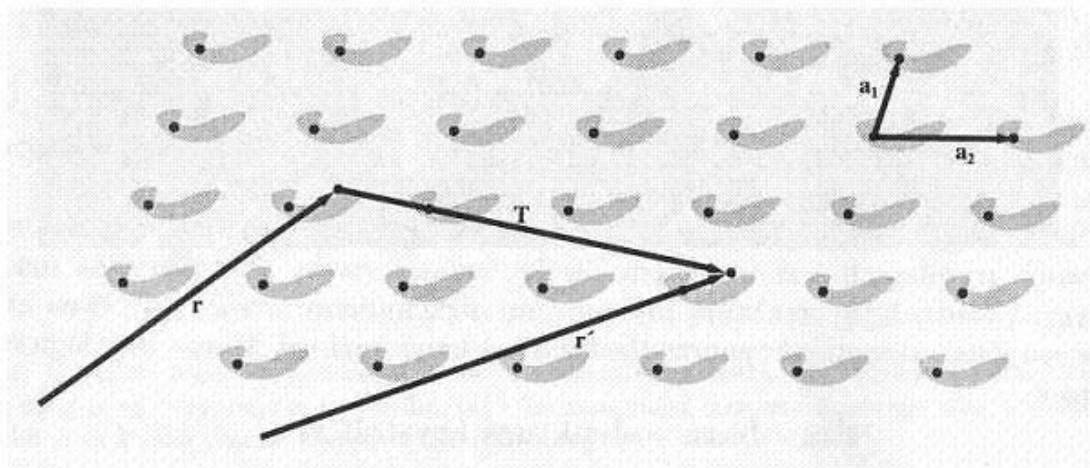
Baza i struktura krystaliczna



C.Kittel, WFSC, Rys 4, s.20

wektory translacji sieci

$$\vec{t} = m_1\vec{a}_1 + m_2\vec{a}_2 + m_3\vec{a}_3$$



C.Kittel, WFSC, Rys 2, s.18

gdy baza zawiera więcej niż jeden atom, to z danego węzła (do którego należy ta baza) położenie j -tego atomu w bazie dane jest przez

$$\vec{r}_j = x_j \vec{a}_1 + y_j \vec{a}_2 + z_j \vec{a}_3 \quad |x_j|, |y_j|, |z_j| < 1$$

komórka elementarna –
 równoległościan zbudowany przez wektory $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$
 (szczegóły później)

SIECI BRAVAIS - systematyka

„matematyczne” periodyczne sieci węzłów

istnieje bezpośredni związek pomiędzy

- grupami symetrii
- a
- możliwymi sieciami krystalicznymi

zakładając atomową budowę kryształów można wykazać istnienie 230 różnych grup przestrzennych charakteryzujących symetrię sieci krystalicznych

periodyczność: do grupy symetrii kryształu musi należeć trójwymiarowa grupa translacji F o wektory t , które tworzą pewną trójwymiarową grupę wektorową J

wszystkie wektory translacji muszą być dłuższe od pewnego wektora o długości d

- taką grupę J nazywamy **grupą dyskretną** - izomorficzna z F

w każdej trójwymiarowej grupie dyskretniej istnieją takie trzy wektory niewspółliniowe $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$, będące podstawowymi wektorami translacji (wektorami bazowymi sieci)

wybór tych wektorów i tym samym komórki elementarnej nie jest jednoznaczny

komórka prymitywna - kom. element. o najmniejszej objętości

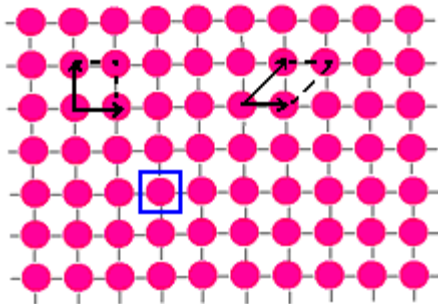
sieć krystaliczną można zbudować z (przylegających) komórek elementarnych

a wierzchołki równoległociąń tworzących komórki elementarne to
węzły sieci Bravais, tworzą **sieć Bravais**

komórka Wignera-Seitz'a:

= obszar otaczający dany węzeł sieci i zawierający punkty bliższe do danego węzła niż do jakiegokolwiek innego

- posiada pełną symetrię kryształu
- sieć komórek wypełnia cały kryształ



możliwe komórki elementarne
 komórka W-S

Symetria sieci Bravais

- Zbiór odbić i obrotów przeprowadzających sieć Bravais w siebie i posiadających punkt nieruchomy – tworzy grupę punktową R ;
- grupa ta powinna być też grupą symetrii grupy wektorowej \mathbf{J} , charakteryzującej symetrię translacyjną kryształu
- każdy element $r \in R$ powinien przeprowadzać

$$r\mathbf{a} = \mathbf{a}' \in \mathbf{J}$$

warunek wystarczający żeby to zachodziło:
 (A1)

$$r\mathbf{a}_i = m_1^i \mathbf{a}_1 + m_2^i \mathbf{a}_2 + m_3^i \mathbf{a}_3$$

przy wszystkich m_j^i - liczbami całkowitymi
 dla \mathbf{a}_i - wektorów bazowych

jest to warunek zgodności obrotów i translacji

w 2 wymiarach suma (A1) ma 2 składniki

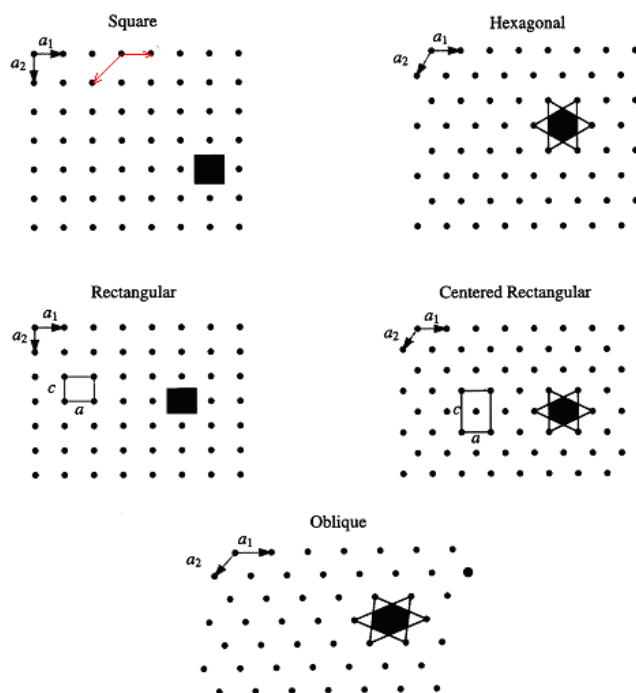
nie każda grupa punktowa może być grupą symetrii dyskretnej, trójwymiarowej lub dwuwymiarowej grupy wektorowej

Rozważmy najpierw sytuację w dwóch wymiarach
(naturalne dla powierzchni kryształów)

jest 5 różnych sieci Bravais w 2D

- sieć kwadratowa
odbicia (wzgl. osi 0X i 0Y i przekątnych) + obrót o $2\pi/4$, (grupa C_{4V})
- sieć prostokątna
2 odbicia (względem osi 0X i 0Y)
- sieć sześciokątna (heksagonalna)
2 odbicia (względem osi 0X i 0Y) + obrót o $\pi/3$
(sprawdź symetrię kom. W-S)
- prostokątna centrowana
2 odbicia (względem osi 0X i 0Y)
- skośna - dowolny wybór 2 wektorów bazowych a_1 i a_2

w każdym przypadku istnieje grupa elementów symetrii przeprowadzających sieć w siebie



wybór komórki elementarnej nie jest jednoznaczny, np.
dla sieci heksagonalnej

$$\mathbf{a}_1 = a(1,0), \quad \mathbf{a}_2 = a\left(\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}\right)$$

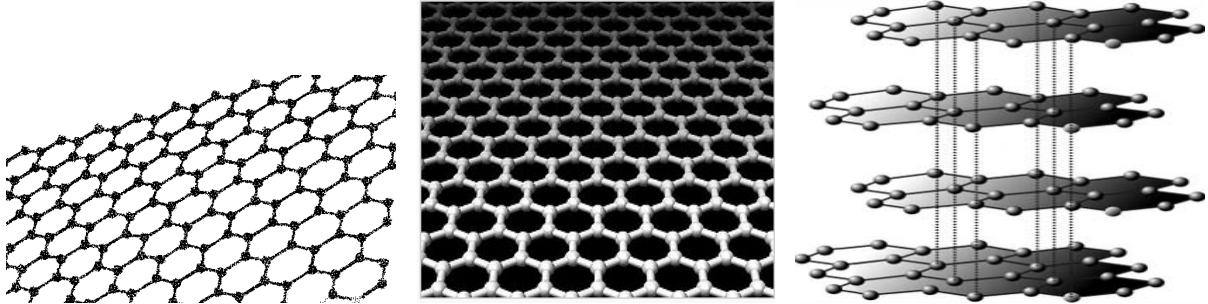
lub

$$\mathbf{a}_1 = a\left(-\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}\right), \quad \mathbf{a}_2 = a\left(\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}\right)$$

(a – odległość między sąsiednimi węzłami)

lub jeszcze inny ...

Grafit, grafen -- sieć rombowa (ukośna - 60°) z bazą dwuatomową,
lub
sieć heksagonalna z bazą dwuatomową



Przypadek 3D

pytanie: jakie grupy punktowe mogą być grupami symetrii trójwymiarowej dyskretnej grupy wektorowej?

- muszą zawierać inwersję gdyż dla wektora translacji \mathbf{a} , zawsze istnieje w grupie J wektor $-\mathbf{a}$
- jakie obroty mogą zawierać ?

można pokazać (**ćwiczenia**), że możliwe są obroty TYLKO o kąty

$$2\pi, \pi, 2\pi/3, \pi/2, \pi/3$$

$$\text{czyli } 2\pi/n \text{ dla } n = 1, 2, 3, 4, 6$$

Są tylko 32 grupy punktowe, które spełniają ten warunek,

Można je pogrupować w 7 typów grup które spełniają te własności

$$S_2, C_{2h}, D_{2h}, D_{3d}, D_{4h}, D_{6h}, O_h$$

dla każdej z nich można skonstruować grupę wektorową J i sieć Bravais (dla której ta grupa punktowa będzie grupą symetrii sieci)

ale można skonstruować więcej niż jedną J , tzn. różne sieci Bravais

def.

zbiór grup wektorowych (sieci Bravais) posiadających tę samą grupę symetrii nazywa się układem krystalograficznym

istnieje 7 układów; ich nazwy (odpowiednio):

- trójskośny T
- jednoskośny M
- rombowy lub ortogonalny O
- romboedryczny lub trygonalny R
- tetragonalny lub kwadratowy Q
- heksagonalny H
- kubiczny lub regularny K

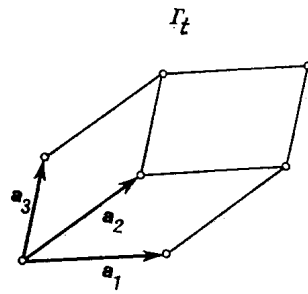
Typy sieci

dany układ może zawierać kilka typów sieci
(jest 14 różnych typów)

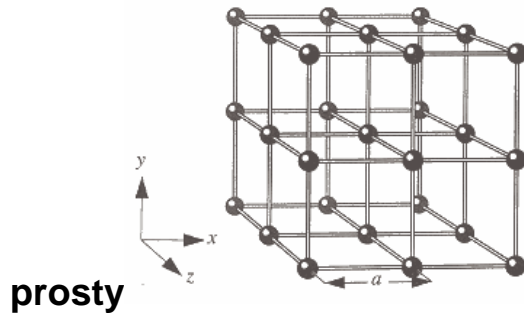
Układy krystalograficzne i sieci Bravais

- ważniejsze typy sieci -

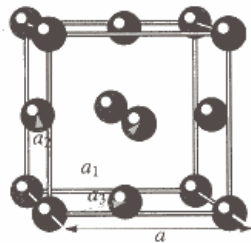
1. układ trójskośny, (odp. grupa punktowa S_2 zawiera tylko $\{e, i\}$)
jeden typ – dowolne a_1, a_2, a_3



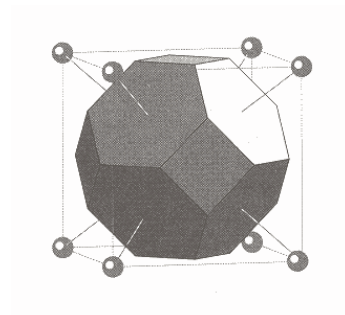
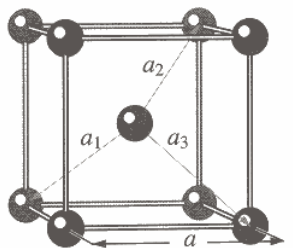
2. układ regularny; 3 typy:



powierzchniowo centrowany fcc

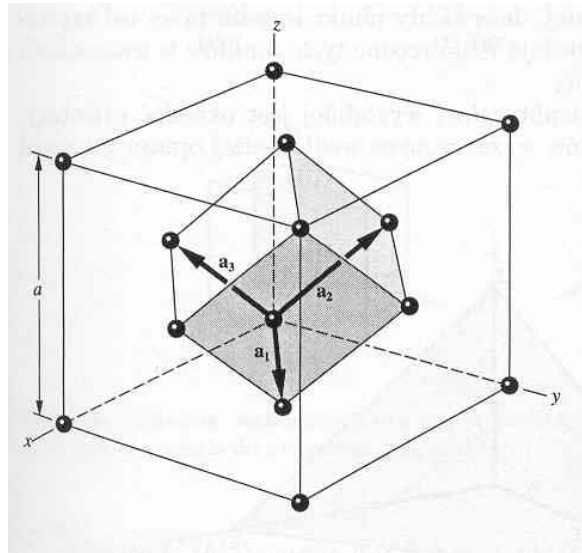
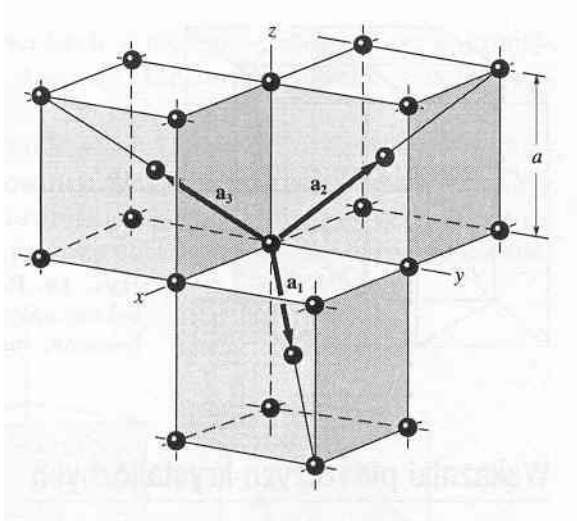


objętościowo centrowany bcc



przykład komórki W-S dla sieci bcc

komórki elementarne dla fcc i bcc

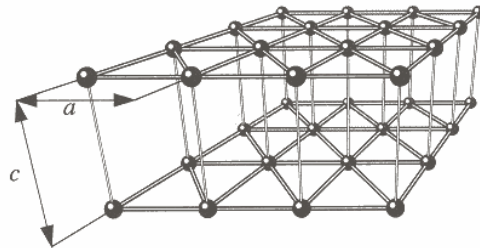
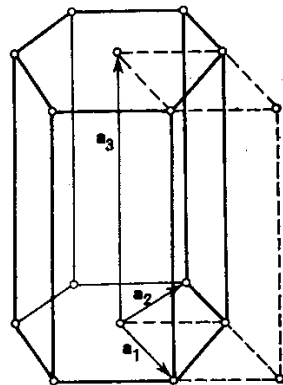


C.Kittel, WFSC, Rys 12,13, s.27

3. układ heksagonalny

jeden typ – prosty

Γ_h

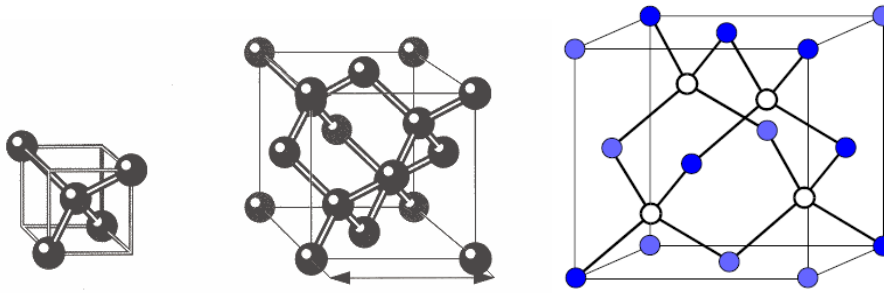


wektory bazowe

$(a, 0, 0)$, $(a/2, a\sqrt{3}/2, 0)$, $(0, 0, c)$

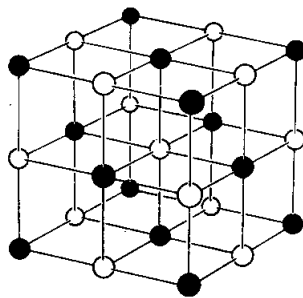
Proste struktury krystaliczne (sieci z bazą)

- sieć diamentu (lub blendy cynkowej - siarczku cynku - ZnS)



dwie przenikające się sieci fcc

- **struktura chlorku sodu**



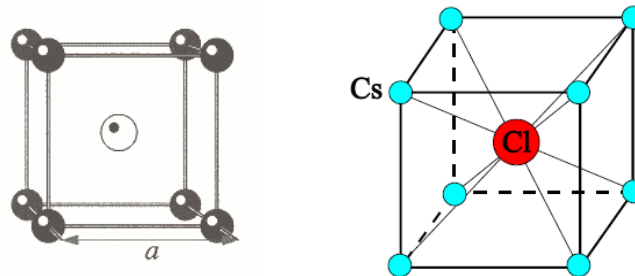
dwie przenikające się sieci fcc (inaczej przenikające się)

Uwaga: obie sieci są fcc z bazą dwuatomowa, ale w każdej dany atom ma inną liczbę tzw. najbliższych sąsiadów (4, 6) – musi to mieć związek z inną strukturą elektronową walencyjnych elektronów i innym charakterem tworzących się wiązań chemicznych;

Konkluzja:

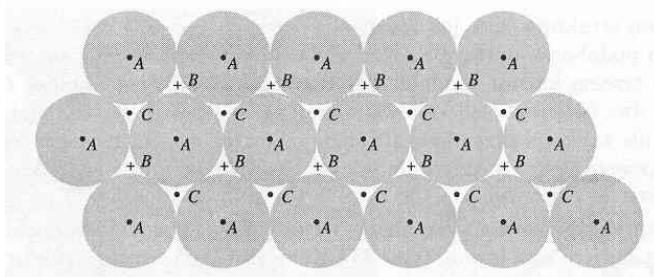
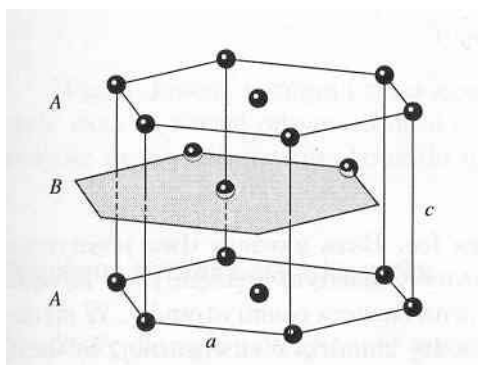
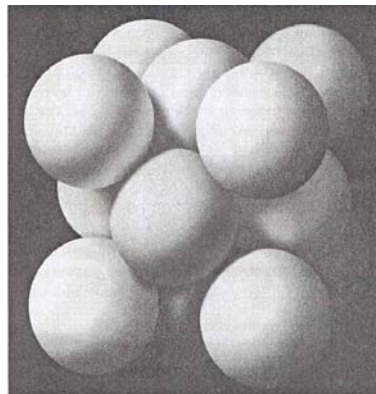
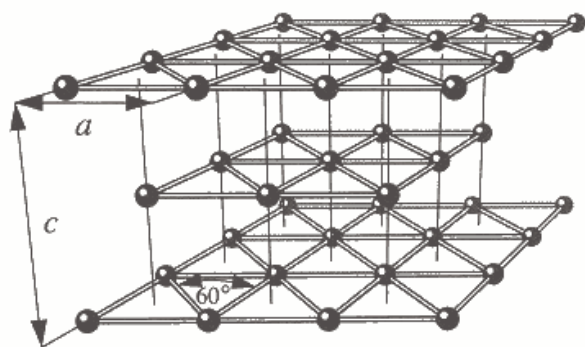
- z jednej strony o wiązaniach i strukturze krystalicznej decydują własności elektronowe atomów;
- z drugiej strony możliwe są tylko takie struktury krystaliczne, które wynikają z teorio-grupowych rozważań.

- **struktura chlorku cezu** (tu nawet 8 sąsiadów)



dwie przenikające się sieci regularne (kubiczne) proste

- sieć heksagonalna gęsto upakowana, hcp (dwie przenikające się sieci heksagonalne)



.....

Po co nam wiedza o symetriach danego układu (molekuły, kryształu) ?

operacjom symetrii odpowiadają operatory (S),
jeśli układ jest niezmienniczy ze wzgl. na jakieś operacje symetrii
to H jest przemienny z tymi operatorami (S)

przemiennność oznacza takie same funkcje własne –

- może być łatwiej znaleźć funkcje własne operatorów symetrii niż operatora H (układu fizycznego),
a przynajmniej wskazać WŁASNOŚCI funkcji własnych H,
(funkcji falowych) – żeby łatwiej rozwiązać centralny problem

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r})$$