

Szimmetriák, pontcsoportok, Bravais-rácsok

3D kristály: olyan anyag, mely rendelkezik 3 olyan nem koplanáris vektorral (rácsvektorral), melyekkel eltolva a kristályt, önmagát kapjuk. Legyenek az elemi rácsvektorok \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 és \mathbf{a}_3 !

Egy rácsvektor elemi rácsvektor, ha nincs olyan természetes szám, mellyel osztva a rácsvektort ismét rácsvektort kapnánk. Egy kristály elemi rácsvektor-hármasa nem egyértelmű.

Az elemi rácsvektorok által kifeszített paralelepipedont elemi cellának nevezzük. Az elemi cella primitív elemi cella, ha az elemi cella csak a csúcaiban tartalmaz atomot.

Minden kristály szimmetriája a transláció, vagyis az eltolás, mert bármely

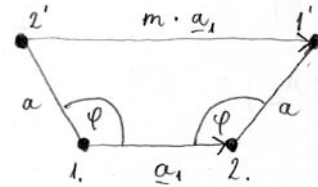
$\mathbf{R}_{(n_1, n_2, n_3)} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3$ alakú vektorral eltolva ismét a kristályt kapjuk vissza.

Pontrács: pontok olyan elrendeződése, melyben mindegyik pont környezete minden szempontból megegyezik bármely másik pont környezetével. Kristályszerkezetet kapunk ebből, ha a pontok helyére atomokat vagy molekulákat teszünk.

Egy kristálynak az alábbi szimmetriái lehetnek még az eltoláson kívül

1. forgatás:

ha φ szöggel való forgatás szimmetria (azaz a rendszer elforgatottja az eredeti rendszerrel ekvivalens), akkor $-\varphi$ szöggel való forgatás is szimmetria. Tekintsük az ábrát! Először az 1-es atom körül elforgatva a 2-es atomot kapjuk $2'$ -t, majd 1-es körül elforgatva kapjuk $1'$ -t. Mivel \mathbf{a}_1 elemi rácsvektor, a rendszert néhányszor eltolva $2'$ -s atomnak $1'$ -sbe kell kerülnie, $m \in \mathbb{N}$. $m|\mathbf{a}_1|$ kifejezhető φ -vel és \mathbf{a}_1 -gyel, melyekből adódik, hogy 0° , 30° -os, 45° -os, 60° -os, 90° -os, 120° -os és 180° -os forgatási szimmetriák lehetségesek.

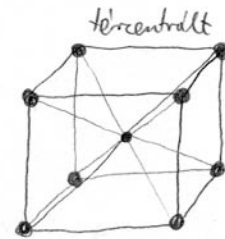
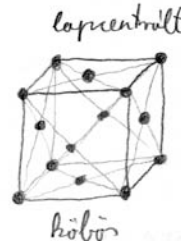


2. inverzió, vagyis tértükrözés, $\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$

3. csúszósík: egy síkra vett tükrözés, majd eltolás a síkkal párhuzamos irányban való ismétlődés hosszának felével

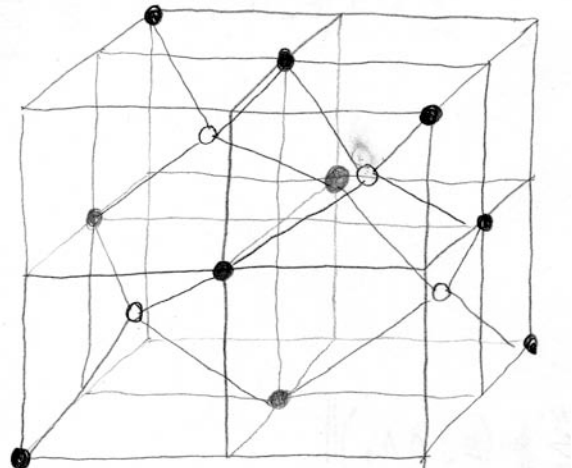
4. csavartengely: egyenesre vett tükrözés (avagy 180° -os forgatás) és eltolás

A szimmetriaműveletek csoportot alkotnak, ahol a csoportszorzás a szimmetriaműveletek elvégzésének egymásutánja. Triviális, hogy két szimmetriaművelet elvégzésének egymásutánja is szimmetriaművelet.



A fenti 4 szimmetriaműveletből némelyeket kiválasztva, összesen 32 féle olyan szimmetriaművelet-halmazt választhatunk ki, melyek elemei csoportot alkotnak, és ezek a csoportok nem ekvivalensek egymással. Egy ilyen csoport a pontcsoport. A pontcsoportokhoz ha hozzávesszük, hogy eltolási szimmetria is létezik, akkor 230 féle, ún tér csoportot kapunk.

14 féle elemi cella létezik, melyekkel a 3D tér kitölthető hézag és átfedés mentesen, ezeket nevezzük Bravais-celláknak. A Bravais-cellák közül némelyek makroszkopikusan nem különböztethetőek meg, vagyis a kristály alakjából, töréséből nem különböztethetőek meg (pl FCC és BCC). Makroszkopikusan 7 félélt lehet megkülönböztetni.



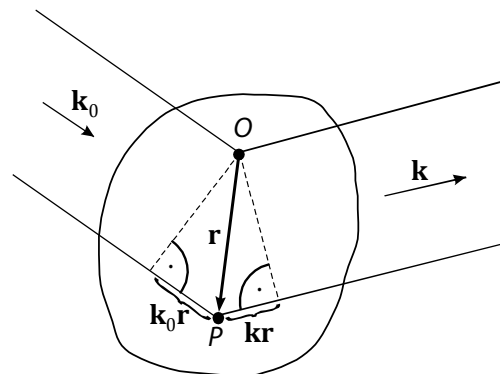
Ezen 14 közül nagyon nevezetes a tércentrált köbös, a lapcentrált köbös, az egyszerű köbös, a hexagonális és a tetragonális.

$$\text{Reciprokrács-vektorok: } \mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3)} \quad \mathbf{b}_2 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3)} \quad \mathbf{b}_3 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3)}, \text{ így}$$

$$\mathbf{a}_i \mathbf{b}_k = 2\pi \delta_{ik}.$$

Diffrakció

Ha egy sugárzás hullámhossza az egy rács pontjainak távolságának környékére esik, elhajlás keletkezik, a sugárzás hullámtermészete megnyilvánul. A röntgensugárzás hullámhossza összemérhető a rácsállandóval, így a röntgensugárzás szóródik a kristályon. Intenzitás maximumok lesznek, mivel a kristály mint egy 3D-s optikai rács fog viselkedni. Ennek leírására használjuk a szórás kinematikus modelljét, melyben feltesszük, hogy a szórás rugalmas, a beérkező hullámok koherensek.



A fent haladó hullámhoz képest a lent levő fáziskésést szenved. Bevezetve a $-\mathbf{K} = \mathbf{k}_0 - \mathbf{k}$ vektort, a \mathbf{k} irányba szórt sugárzás amplitúdója az alábbi alakban írható fel:

$$A(\mathbf{k}) = A_0 e^{i(\mathbf{k}_0 - \mathbf{k})\mathbf{r}} = A_0 e^{-i\mathbf{K}\mathbf{r}}, \quad (0.1)$$

ahol A_0 a bejövő intenzitástól és a szórás erősségétől függ. Több szórócentrum együtteseként az eredő amplitúdó az egyes szórócentrumok amplitúdójának összegeként írható, mely egyszerű átalakítások után, N darab elemi cellát és cellánként P darab atomot feltételezve

$$A(\mathbf{k}) = A_0 \sum_{n=1}^N \left(\sum_{p=1}^P S_p e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_p} \right) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}_n}, \quad (0.2)$$

formában írható, ahol az n -edik elemi cella p -edik atomjának helyvektora $\mathbf{r}_{n,p} = \mathbf{R}_n + \mathbf{r}_p$, vagyis egy konkrét atom helyvektorát előállítjuk az elemi cellájának \mathbf{R}_n helyvektorának és az atom elemi cellán belüli \mathbf{r}_p helyvektorának összegeként, S_p az elemi cella p . atomjának szórását jellemző mennyiség (más néven atomi formafaktor), mely az anyagi minőségen kívül függ a szórás irányától. Bevezetve az $F(\mathbf{K}) = \sum_{p=1}^P S_p e^{-i\mathbf{K}\mathbf{r}_p}$ jelölést, felírhatjuk az intenzitást:

$$I(\mathbf{k}) = |A(\mathbf{k})|^2 = |A_0 \cdot F(\mathbf{K})|^2 \cdot \left| \sum_{n=1}^N e^{-i\mathbf{K}\mathbf{R}_n} \right|^2. \quad (0.3)$$

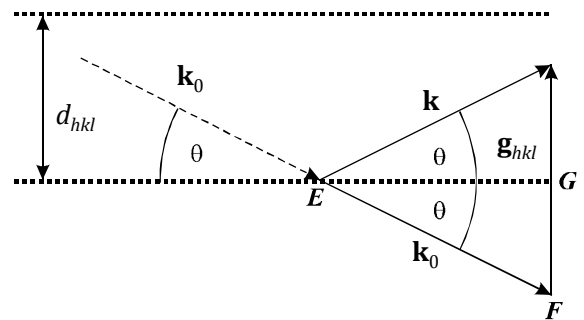
Látható, hogy ennek maximuma van akkor, ha \mathbf{K} vektorra teljesül, hogy $\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}_n = 2\pi m$, $m \in \mathbb{Z}$. Írjuk fel \mathbf{R}_n -et az elemi rácsvektorokkal, \mathbf{a}_1 -gyel, \mathbf{a}_2 -vel és \mathbf{a}_3 -mal! Ekkor $\mathbf{R}_n = m_1 \mathbf{a}_1 + m_2 \mathbf{a}_2 + m_3 \mathbf{a}_3$, ahol m_i -k egészek. Láthatjuk, hogy csak olyan \mathbf{K} vektorok esetén lesz maximuma az intenzitásnak, melyek $\mathbf{K} = h \cdot \mathbf{b}_1 + k \cdot \mathbf{b}_2 + l \cdot \mathbf{b}_3$ alakban írhatóak, ahol h , k és l egészek, illetve $\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi \delta_{ij}$. Ekkor \mathbf{b}_i -k konstruktívan megadhatók \mathbf{a}_j -kel:

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3)} \quad \mathbf{b}_2 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3)} \quad \mathbf{b}_3 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3)}. \quad (0.4)$$

Vagyis a reciprokrács-vektorok. Összefoglalva azt mondhatjuk, hogy olyan irányokban van intenzitás-maximum, melyre teljesül az alábbi kitétel:

$$\mathbf{K} = \mathbf{k} - \mathbf{k}_0 = h \cdot \mathbf{b}_1 + k \cdot \mathbf{b}_2 + l \cdot \mathbf{b}_3 := \mathbf{g}_{hkl}. \quad (0.5)$$

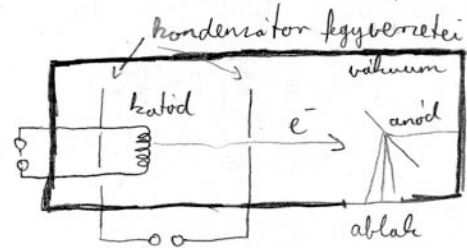
Belátható, hogy a rác sík-seregek távolságára $d_{hkl} = 2\pi / |\mathbf{g}_{hkl}|$ igaz, ahol hkl számhármassal egy síksereget jelöl. Ennek felhasználásával az (1.5) egyenlet feltétele más formában is felírható, az ún. Bragg-egyenletben, mely megadja, hogy mely θ -val jellemzett irányokban van az intenzitásoknak maximuma:



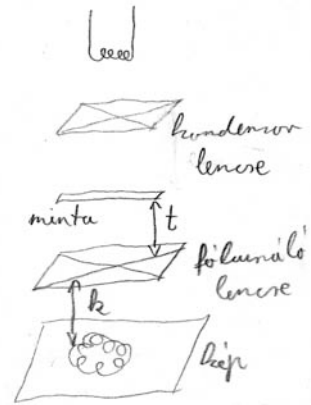
$$\sin \theta = \frac{GF}{FE} = \frac{|\mathbf{k} - \mathbf{k}_0|}{2|\mathbf{k}_0|} = \frac{2\pi \cdot \lambda}{d_{hkl} \cdot 2 \cdot 2\pi} = \frac{\lambda}{2d_{hkl}} \quad (0.6)$$

Elektron- és röntgendiffrakció

Röntgensugárzást az elektronok extrém gyorsításával lehet elérni, pl röntgensóvel, vagy részecskegyorsítónál kanyarodás közben, vagy gyors elektron útjába a haladásra merőleges mágneses teret csinálunk (szinkrotronsugárzás). Röntgensó vázlatos rajza az ábrán látható. Az izzó katódsugárról elektronok lépnek ki, melyeket a kondenzátor két lemeze közti elektromos tér gyorsít. A céltárgyba (anód) becsapódó elektronok hirtelen lassulnak le, ezért sugároznak. Ha elég nagy energiájú a becsapódás, akkor gerjeszthetik az anód héjelektronjait, és így az anódra jellemző sugárzás, ún karakterisztikus sugárzás is lesz. A réz gyakran használt anód.



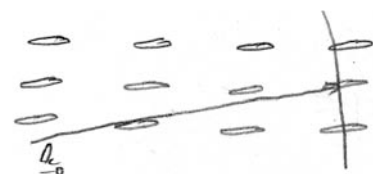
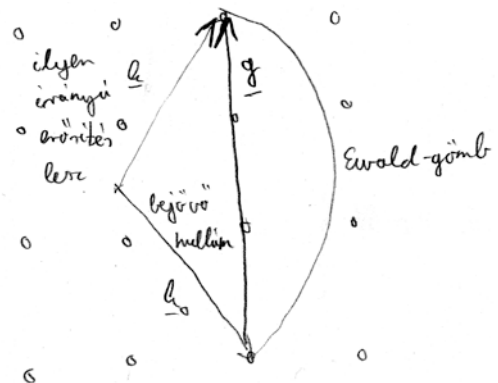
Az elektronnal való látást többféle módon lehet kivitelezni: nézhetjük pl a visszaszórt sugárzást vagy az anyagon áthaladó elektronokat (transzmissziós elektronmikroszkópia, TEM). Egy TEM még annál is vázlatosabb rajza látható.



Az optikai eszközök hátránya, hogy a sugárzás hullámhossza túl nagy, elektronmikroszkóp esetében az elektronok hullámtermészetével alkotunk képet. Az elektron de-Broglie hullámhossza $\lambda = h / p$, mely értéket kiszámítva adódik, hogy az atomi rácsméret töredéke, vagyis nem lehet probléma a túl nagy hullámhossz.

Az elektronmikroszkópnál a lencsék szerepét tekercsek és kondenzátor lemezek játsszák, melyekkel nehéz az elektronokat pontosan irányítani, ezért csak kicsi, rossz lencsét tudnak csinálni. Továbbá a mintának vékonynak kell lennie (transzmissziós elektronmikroszkóp esetén). A vékony kialakítása pedig nem könnyű.

Ewald-szerkesztés: mint láttuk korábban, kell, hogy $\mathbf{k} - \mathbf{k}_0$ reciprokrács legyen. Nézzük az ábrát! \mathbf{k}_0 adott, milyen \mathbf{k} esetén lesz a különbségük épp rácsvektornyi? A választ egy kör (3D-ben gömb) szerkesztésével adhatjuk meg. Tehát olyan irányokban lesz erősítés, melynél a kör ÉPPEN metsz egy másik reciprokrácpontot. Ez persze sosem történne meg. Röntgen esetében ezért van 2 módszer. Pordiffrakció esetén a minta rácpontjaiból kismillió van, és összevissza állnak, így rögzített reciprokrács-pont esetén a többiek e körüli körökön (gömbhéjakon) fognak elhelyezkedni. Így már garantált a metszés. Laue-módszer esetében \mathbf{k}_0 nem rögzített, hanem egy intervallumban változhat, vagyis nem monokromatikus (hanem folytonos) a bejövő sugárzás. Ilyen pl a fékezési röntgensugárzás. Ekkor egy körgyűrű lesz a körből, így megint garantálható a metszés. Elektron diffrakció esetén az elektron hullámhossza nagyon kicsi, tehát $|\mathbf{k}_0|$ nagyon nagy. Ha figyelembe vesszük, hogy a minta vékony,



akkor az azt eredményezi, hogy a reciprokrács-pontok 1 irányba kiszélesednek, a másik kiterjedési irányokhoz képest iszonyatosan (nem így az ábrán). Ekkor az Ewald-gömb egy egész síksereget telibekap, és a képet legfőképp csak néhány sík alkotja, az egyik sík (a minta egy metszete). Ez pont azt jelenti, hogy a mélységélesség roppant kicsi.

Ha a lencse ideálisan vékony, vagy csak a tárgy- (t) és képtávolságot (k) jól definiáljuk, akkor igaz az elektronmikroszkópra is a leképzési törvény: $1/k + 1/t = 1/f$. Ha $t = f$, akkor a kép a végtelenben keletkezik, vagyis a Fourier-transzformáltját látjuk a lemezen, ekkor van diffrakció.

Rácsrezgések termikus hatásai

Kristályos anyag elemi gerjesztései a fononok, amik bozonok, és energiájuk pont így számolható:

$E = \sum_i \hbar \omega_i (n_i + 1/2)$, ahol n_i az egyes ω_i frekijű fononok száma. Tudjuk stafizból a várható értékét:

$\langle n_i \rangle = \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega_i} - 1}$. Ezt beírva az energiába, megkapjuk az energia várható értékét. Átalakítás után

kapjuk, hogy $\langle E \rangle = \sum_i \frac{\hbar \omega_i}{2} \text{cth} \left(\frac{\hbar \omega_i}{2kT} \right)$, ami nagy T -re vett sorfejtésből kijön, hogy konstans,

$\langle E \rangle = 3NkT$, kicsi T -re meg (okos ember megmondta), hogy baj van, mert a szummázást nem tudjuk csak úgy elvégezni, mert az ω_i -k különbözőek. Tehát kis T -re más megoldás kell. Erre jó a Debye-fajhős közelítés.

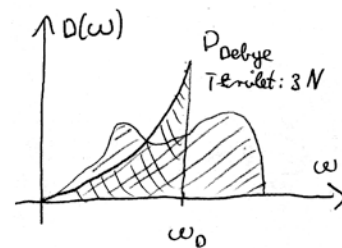
Debye-fajhő: írjuk át a szummát integrállá: $E = E_0 + \sum_i \frac{\hbar \omega_i}{e^{\beta \hbar \omega_i} - 1} = E_0 + \int_0^\infty \frac{\hbar \omega_i}{e^{\beta \hbar \omega_i} - 1} D(\omega) d\omega$, ahol

$D(\omega)$ a körfrekvencia-módussűrűség, alakja igen különböző lehet, lásd a rajzot. De tudjuk, hogy összesen $3N$ van belőle, vagyis $\int_0^\infty D(\omega) d\omega = 3N$, és tegyük fel, hogy csak egy tartományban nem 0, és ott pedig négyzetesen függ ω -tól, mint ahogy azt golyós-rugós rendszereknél vett közelítésnél megszokhattuk (nézd az ábrát), vagyis ha $\omega = c \cdot |\mathbf{k}|$, akkor a módussűrűség négyzetes. Ekkor

$\int_0^{\omega_{\text{Debye}}} \underbrace{D_{\text{Debye}}(\omega)}_{\dots \omega^2} d\omega = 3N \Rightarrow \omega_D(N)$. Ezt visszaírjuk az energiába,

$E = E_0 + \int_0^{\omega_D} \frac{\hbar \omega_i}{e^{\beta \hbar \omega_i} - 1} \dots \omega_i^2 d\omega = E_0 + \dots (kT)^4$, vagyis a fajhő T^3

-bel megy. Ezt tapasztaljuk a valóságban is. Kis energiákra tehát T köbös, nagy energiákra meg konstans.



Hőtágulás: az rácson levő atomok az őket körülvevő potenciálban rezegnek. Ha nagyobb az energiájuk, akkor magasabb szinten rezegnek. Viszont ha itt nézzük a hely várható értékét, kijebb tolódik. Ez azt okozza, hogy az ionok statisztikusan távolabb lesznek egymástól, és vagyis megnő a rácsparaméter.

Bloch-tétel, adiabatikus szétcsatolás

Ha kiszámoljuk az elektronok Fermi energiájából az elektronok sebességét, akkor azt kapjuk, hogy sokkal nagyobb az ionok sebességénél. Az elektronok mint egy felhőt alkotnak a kb álló ionok körül. Ez a motivációja a szétcsatolásnak, vagyis hogy az ion-elektron rendszert leíró hullámfüggvényt szorzat alakban keressük, vagyis $\Psi(\mathbf{r}_{\text{elektronok}}, \mathbf{R}_{\text{ionok}}) = \phi(\mathbf{R}_{\text{ionok}}) \cdot \psi(\mathbf{r}_{\text{elektronok}}, \mathbf{R}_{\text{ionok}})$. További numerikus számolási könnyítés, hogy a $H\Psi = E\Psi$ egyenletbe H -nál 2 másik Hamilton összegét vesszük: az ionok mozgása saját potenciáljukban, illetve az elektronok mozgása saját, és az ionok terében. Beírva ezt az előző egyenletbe, 3 tagra esik szét az egyenlet, az ún. elektronproblémára, az ionrács-problémára, és a kettejük kölcsönhatására.

A Hamilton-operátornak kristályrácsban van eltolás-szimmetriája, vagyis $H(\mathbf{r}) = H(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n)$, ahol \mathbf{R}_n tetszőleges rácsvektor. Ekkor a megoldások is mutatják az eltolási szimmetriát, vagyis a hullámfüggvényt eltolva azzal egyenértékűt kapunk, vagyis $\phi(\mathbf{r}) = c \cdot \phi(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n)$, ahol c egységnyi abszolútértékű komplex szám. Például $\phi(\mathbf{r}) = c_i \cdot \phi(\mathbf{r} + \mathbf{a}_i)$, $i \in \{1, 2, 3\}$. Legyen az egész rács periodikus, egyes irányokban N_i atom legyen! Ekkor

$$\phi(\mathbf{r}) = \phi(\mathbf{r} + N_1 \mathbf{a}_1) \Rightarrow c_1^{N_1} = 1 \Rightarrow \phi(\mathbf{r} + \mathbf{a}_1) = e^{i2\pi \frac{p_1}{N_1}} \phi(\mathbf{r}), \text{ ahol } p_1 \in \mathbb{N} \text{ és } 0 < p_1 < N_1, \text{ ugyanígy a másik két irányra. Így } \phi(\mathbf{r} + \mathbf{R}_{(n_1, n_2, n_3)}) = e^{i2\pi \left(\frac{n_1 p_1}{N_1} + \frac{n_2 p_2}{N_2} + \frac{n_3 p_3}{N_3} \right)} \cdot \phi(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n} \cdot \phi(\mathbf{r}), \text{ ahol } \mathbf{k} = \frac{p_1}{N_1} \mathbf{b}_1 + \frac{p_2}{N_2} \mathbf{b}_2 + \frac{p_3}{N_3} \mathbf{b}_3.$$

Sávszerkezet

Tapasztalati tény, hogy az anyagokban az elektronok csak diszkrét energiaszinteken lehetnek. Ez szorosan összefügg a vezetési és szigetelési tulajdonsággal. Ha azt írjuk fel, hogy az elektronok szabadon mozoghatnak, nem alakulna ki sávszerkezet.

Kéthullám közelítésben, mikor az elektron hullámfüggvénye tartalmaz részt a Brioullin-zónán kívüli részt is, $\phi(\mathbf{r}) \sim e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \cdot e^{i\mathbf{k}'\mathbf{r}}$, akkor ezt bírva a Schrödinger egyenletbe, az energiát kifejezve \mathbf{k} -val azt kapjuk, hogy nem minden energiaszinthez tartozik hullámszám-vektor, vagyis adott energiájú szintek nem léteznek. Pontosabb számolási eljárások hasonló eredményre vezetnek, az energiában csak bizonyos sávok esetén létezik hozzájuk hullámszám-vektor. Rendszerint egy sáv betöltött, és ezek az elektronok hullámfüggvényei azt mutatják, hogy csak a saját celláján belül tartózkodik. Ekkor az anyag szigetelő lesz, mert az olyan állapotok, melyek több cellára kiterjednek, fentebb helyezkednek el, ahhoz viszont, hogy az elektron oda jusson, sok energia kell. Energiát külső tér rákapcsolásával adhatunk, ez esetben az elektronnak a cellán belül fel kell gyorsulnia eléggé, hogy a következőbe átjuthasson. Vagyis adott feszültség értékig nem történik vezetés. Ha egy sáv nincs teljesen betöltve, akkor kis energiabefektetés (már kis térerősség) esetén is feljebb kerülhet az elektron, egy olyan állapotban, melyben már átmehet a szomszédos cellára.

