Curs 1

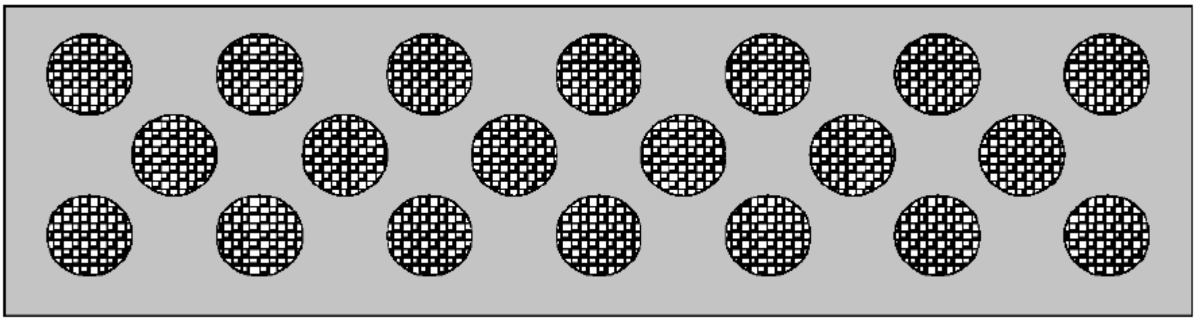
❖ **Structura cristalina. Invarianța la translație. Periodicitate**

Invarianța la translație a unui solid si faptul ca electronii miezului atomului sunt foarte strans legați la fiecare poziție, astfel încât dinamica acestora poate fi ignorată, permit soluții aproximative ale problemei many-body ale solidului in limite termodinamice.

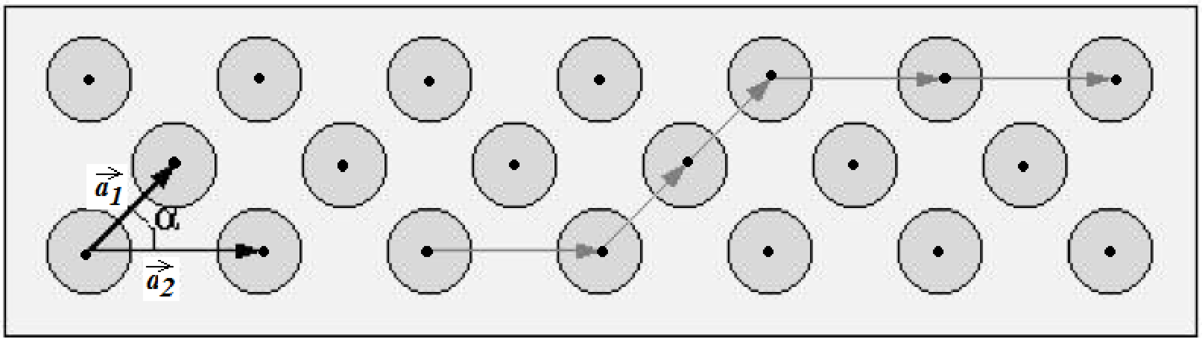
Concentrația de atomi $n = 10^{21} atomi/cm^3$.

Modelul simplu al unui solid: un şir periodic de orbitali de valența inglobați într-o matrice de miezuri atomice imobile.

- **Solidul**: un sistem periodic de elemente ireductibile; rezolvarea problemei sistemului se reduce la rezolvarea problemei unui element .



- **Structura cristalina**=rețea geometrică periodică de puncte + bază.
- **Rețea periodică (1D, 2D,3D)**: un sistem infinit de puncte (identice) construit pe un set de **vectori de bază**, ($\vec{a}_1$), ($\vec{a}_1,\vec{a}_2$), ($\vec{a}_1,\vec{a}_2,\vec{a}_3$), astfel încât fiecare punct poate fi localizat prin vectorul $\vec{R}_n = n_1\vec{a}_1$, $\vec{R}_n = n_1\vec{a}_1 + n_2\,\vec{a}_2$, $\vec{R}_n = n_1\vec{a}_1 + n_2\,\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3$, cu (n_1,n_2,n_3) $\in Z$.
- $\vec{R}_n = n_1\vec{a}_1 + n_2\,\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3$ vector al retelei, vector de translatie
- **Baza**: atomul (sau grupul de atomi) asociat fiecarui punct din rețea. Fața de un atom dat (origine), orice atom situat la o distanță dată de multipli întregi ai vectorilor $\vec{a}_1,\vec{a}_2,\vec{a}_3$, este identic cu acesta (invarianța la translație discreta).



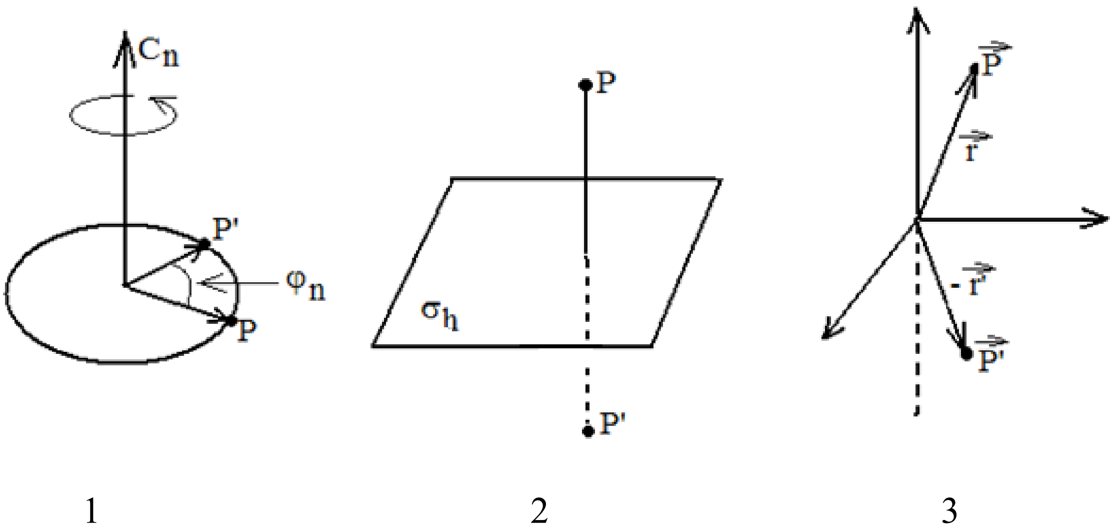
❖ **Periodicitatea-Simetria structurii cristaline.**

✓ **Simetrie** = proprietatea de invarianță a structurii la operații geometrice (mişcări ale solidului rigid).

Structurile 1D au numai proprietatea de simetrie la translații discrete.

Structurile 2D si 3D periodice sunt invariante la urmatoarele operații de simetrie:

- Rotația fața de un ax;
- Reflexia (oglindirea) față de un plan;
- Operații obținute prin combinarea acestor operații sau combinarea lor cu operații de translație cu vectori diferiți de vectori ai rețelei. Exemplu, operația de inversie față de un centru.



- Grup de simetrie al unei structuri: totalitatea operațiilor de simetrie care lasă invariantă structura.

❖ **Retele Bravais**

- Reteaua Bravais:
  - o colectie infinita de puncte;
  - fiecare punct se obtine prin translatia cu un vector de translatie fata de origine;
  - invecinarea oricarui punct este identica.

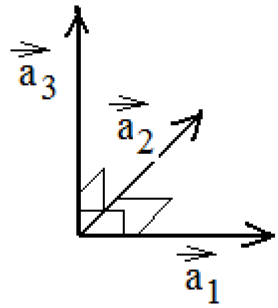
Vectorii de baza se caracterizeaza prin marimea (modulul) lor (a_1), (a_1, a_2), (a_1, a_2, a_3), si prin unghiurile dintre directiile lor: $\alpha_{12} = \measuredangle(\vec{a}_1, \vec{a}_2); \alpha_{13} = \measuredangle(\vec{a}_1, \vec{a}_3);\ \alpha_{23} = \measuredangle(\vec{a}_2, \vec{a}_3)$.

- Vectorii $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ se numesc **primitivi** daca celula 3D construita cu ei este primitiva**: celula unitate primitiva** (CUP) este celula din retea, cu volumul cel mai mic, si care contin un singur nod, oricare ar fi alegerea acesteia. CUP este invarianta la toate operatiile grupului de simetrie. Volumul CUP este

$$\Omega_{CUP} = \vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)$$

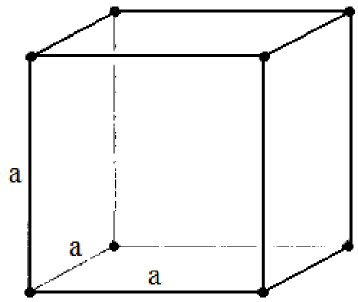
- Vectorii $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ se numesc **fundamentali** daca celula 3D construita cu ei este celula elementara: **celula unitate elementara** (CUE): in structurile reale, este celula cu volumul cel mai mic, care poate contine 1 sau mai multi atomi, invarianta la operatiile grupului de simetrie. Structura cristalina este un ansamblu construit din celule elementare , prin translatia unei celule in lungul directiilor vectorilor fundamentali, cu o distanta egala cu lungimea vectorului respectiv.
- In functie de valorile acestora, se pot construi urmatoarele 14 retele Bravais 3D, grupate in 7 sisteme cristalografice, astfel (P-Celula primitiva; I-Celula elementara cu volum centrat; F-Celula elementara cu fete centrate; C-Celula elementara cu baze centrate):

✓ **Sistemul cubic**

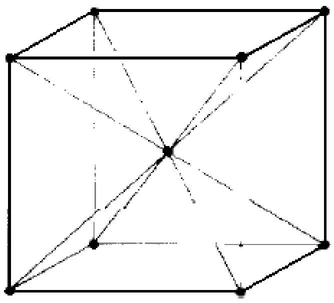


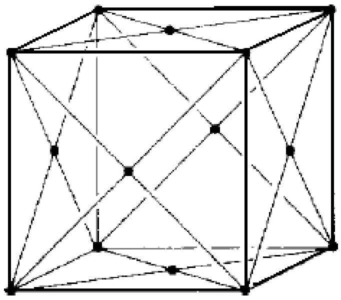
$$a_1 = a_2 = a_3 = a$$

$$\alpha_{12} = \alpha_{13} = \alpha_{23} = \frac{\pi}{2}$$



Cubic P

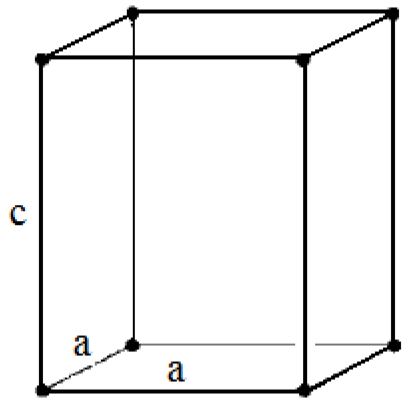

Cubic I


Cubic F

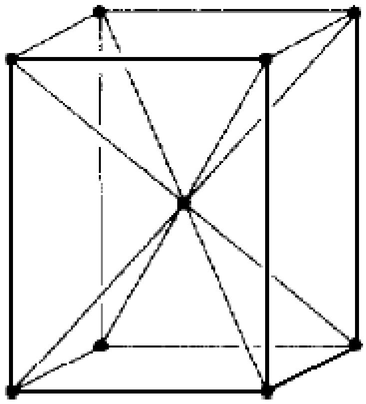
✓ **Sistemul tetragonal**

$$a_1 = a_2 = a;\ a_3 = c$$

$$\alpha_{12} = \alpha_{13} = \alpha_{23} = \frac{\pi}{2}$$



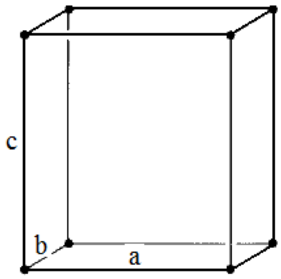
Tetragonal P


Tetragonal I

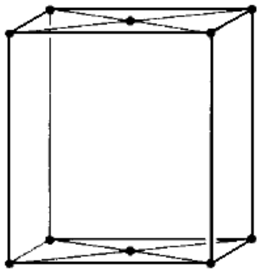
- ✓ **Sistemul orthorhombic**

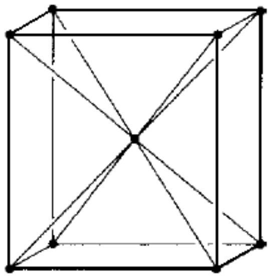
$a_1 = a;\ a_2 = b;\ a_3 = c$

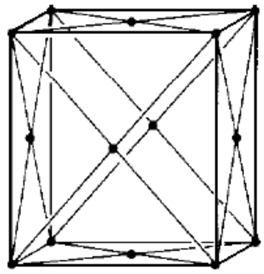
$\alpha_{12} = \alpha_{13} = \alpha_{23} = \dfrac{\pi}{2}$



Orthorhombic P


Orthorhombic C

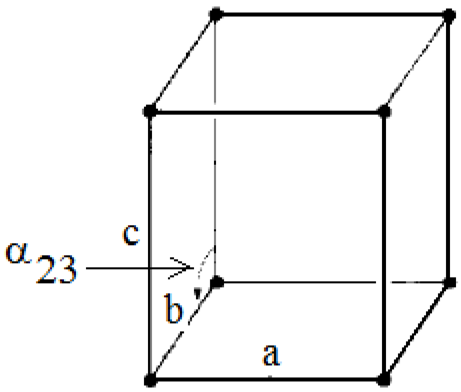

Orthorhombic I


Orthorhombic F

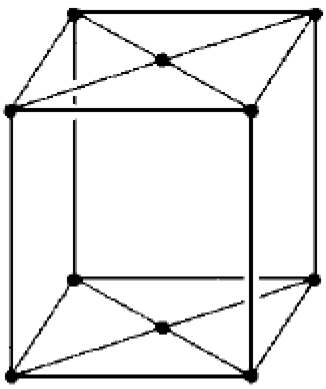
- ✓ **Sistemul monoclinic**

$a_1 = a;\ a_2 = b;\ a_3 = c$

$\alpha_{12} = \alpha_{13} = \dfrac{\pi}{2};\ \alpha_{23} = \dfrac{2\pi}{3}$



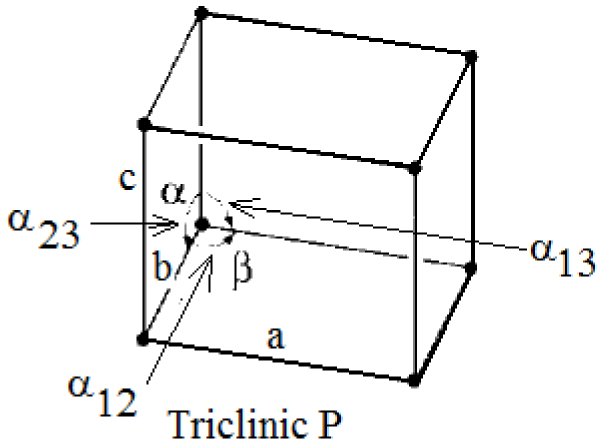
Monoclinic P


Monoclinic C

- ✓ **Sistemul triclinic**

$a_1 = a;\ a_2 = b;\ a_3 = c$

$$\alpha_{12} \neq \alpha_{13} \neq \alpha_{23} \neq \frac{\pi}{2}$$

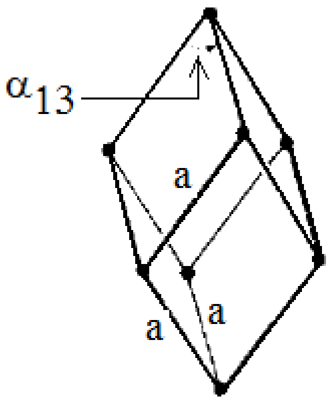


Triclinic P

- ✓ **Sistemul romboedric**

$$a_1 = a_2 = a_3 = a$$

$$\alpha_{12} = \alpha_{13} = \alpha_{23} \neq \frac{\pi}{2}$$

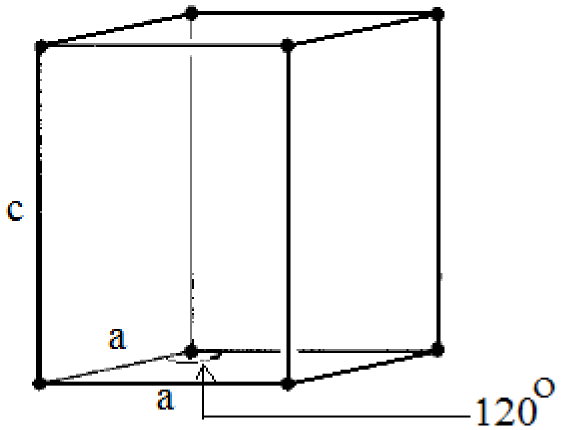


Rhombohedral P

- ✓ **Sistemul hexagonal**

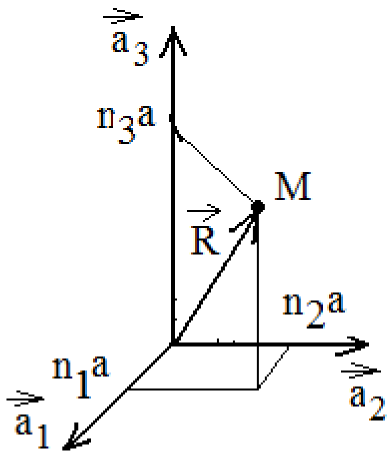
$$a_1 = a_2 = a;\ a_3 = c$$

$$\alpha_{12} = \frac{2\pi}{3};\ \ \alpha_{13} = \alpha_{23} = \frac{\pi}{2}$$



Hexagonal P

- ❖ **Elementele structurii cristaline**
- Nodul-pozitie cristalina



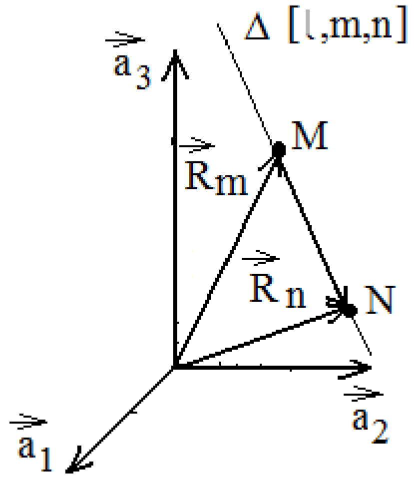
Nodul M, vectorul de pozitie (in sistemul vectorilor de baza $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$),

$$\vec{R}_{\{n\}} = n_1\vec{a}_1 + n_2\,\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3$$

$$n_1, n_2, n_3 \in Z$$

Notatie conventionala $[[n_1, n_2, n_3]]$ nod al retelei

- Dreapta-directie in cristal



$$\overrightarrow{MN} = \vec{R}_m - \vec{R}_m = (m_1 - n_1)\vec{a}_1 + (m_2 - n_2)\vec{a}_2 + (m_3 - n_3)\vec{a}_3$$

Definim indicii dreptei (Δ), cele mai mici numere intregi (ℓ, m, n) care verifica relatiile de proportionalitate:

$$\frac{\ell}{m} = \frac{m_1 - n_1}{m_2 - n_2}; \frac{m}{n} = \frac{m_2 - n_2}{m_3 - n_3}; \frac{n}{\ell} = \frac{m_3 - n_3}{m_1 - n_1}$$

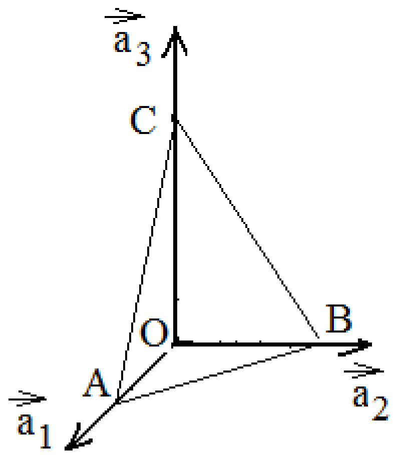
$$\ell : m : n = (m_1 - n_1) : (m_2 - n_2) : (m_3 - n_3)$$

Notatii conventionale

$[\ell, m, n]$ dreapta de indici ℓ, m, n

$\langle \ell, m, n \rangle$ familie de drepte paralele

- Planul cristalin



$\overrightarrow{OA} = n_1 \vec{a}_1$; $\overrightarrow{OB} = n_2 \vec{a}_2$; $\overrightarrow{OC} = n_3 \vec{a}_3$

$n_1, n_2, n_3 \in Z$

Definim indicii Miller ai planului ABC, cele mai mici numere intregi h, k, ℓ care verifica relatiile de proportionalitate

$$h : k : \ell = \frac{1}{n_1} : \frac{1}{n_2} : \frac{1}{n_3}$$

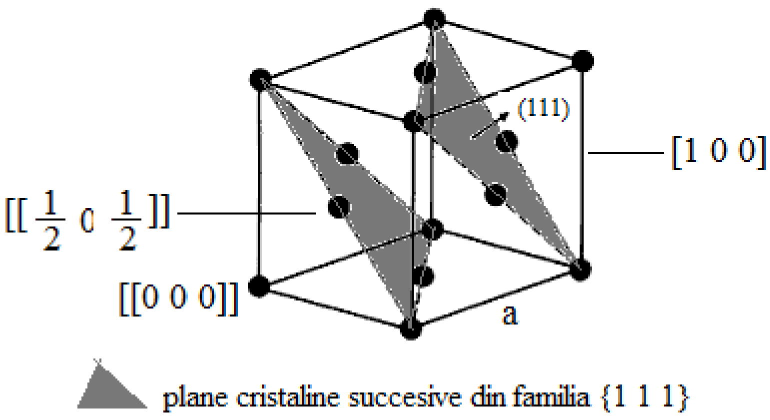
Notatii conventionale

(h, k, ℓ) planul cristalin de indici Miller h, k, ℓ

$\{h, k, \ell\}$ familie de plane cristaline paralele.

Exemple

Elemente de structura cristalina in structura CFC



Completari

Proprietati geometrice si de simetrie ale structurilor cristaline comune

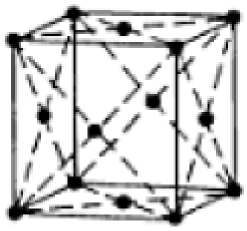
- **Structura CFC**

N=4 atomi/celula elementara

N_1= 12 vecini de ordinul intai, la distanta $d_I = \frac{a\sqrt{2}}{2}$

Raza atomului $R_{atom} = \frac{a\sqrt{2}}{4}$

Coeficientul de compactitate $\eta \approx 74\%$



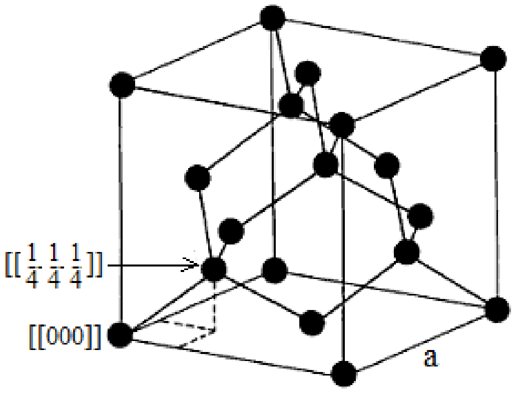
- **Structura tip diamant**

N=8 atomi/celula elementara

N_1= 4 vecini de ordinul intai, la distanta $d_I = \frac{a\sqrt{3}}{4}$

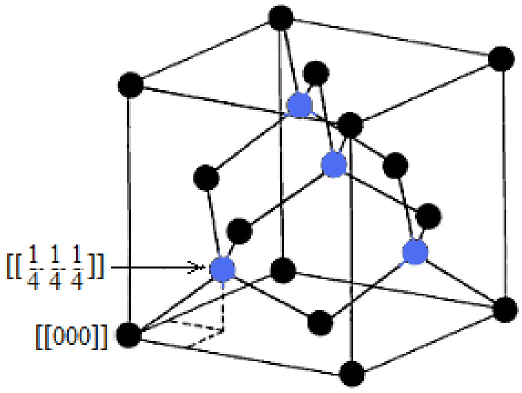
Raza atomului $R_{atom} = \frac{a\sqrt{2}}{8}$

Coeficientul de compactitate $\eta \approx 36\%$



structura diamantului

atomi de carbon



structura blendei de zinc ZnS

atomi de zinc

atomi de sulf

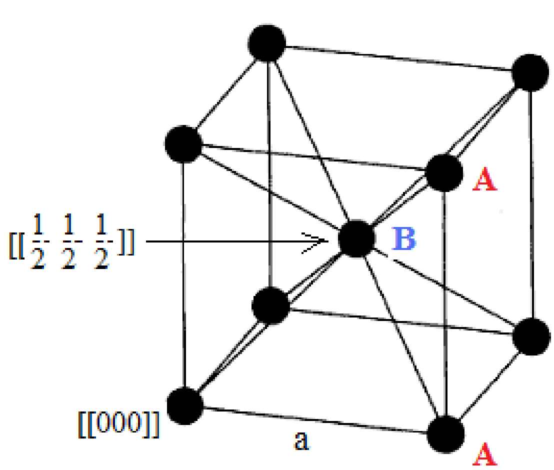
- **Structura CVC**

N=2 atomi/celula elementara

N_1= 8 vecini de ordinul intai, la distanta $d_I = \frac{a\sqrt{3}}{2}$

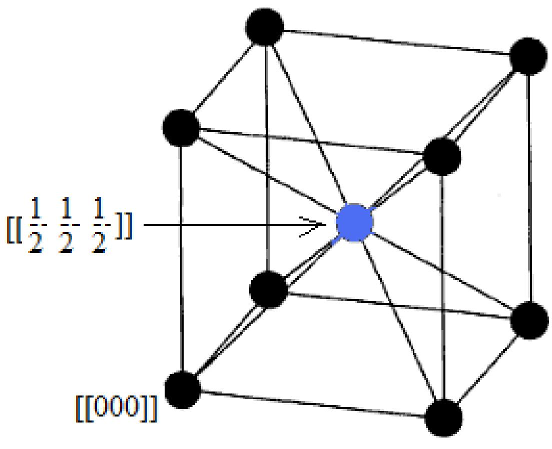
Raza atomului $R_{atom} = \frac{a\sqrt{2}}{4}$

Coeficientul de compactitate $\eta \approx 68\%$



celula elementara

de exemplu, ● Fe



celula elementara

structura CsCl

● Cl

● Cs

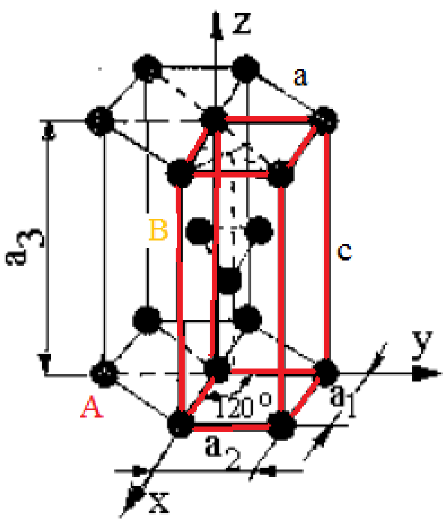
- **Structura HC**

N=2 atomi/celula elementara

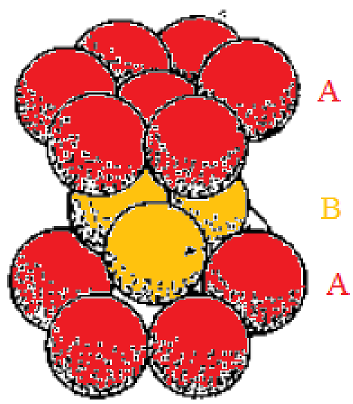
N_1= 12 vecini de ordinul intai, la distanta $d_I = a$

Raza atomului $R_{atom} = \frac{a}{2}$

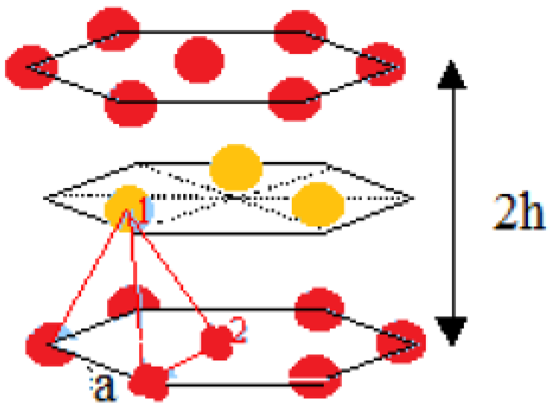
Coeficientul de compactitate $\eta \approx 74\%$

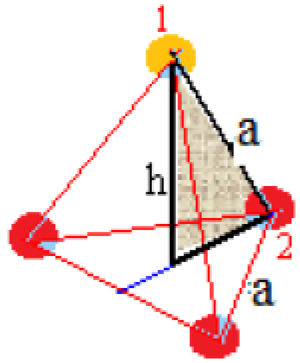


celula elementara a structurii HC



succesiunea planelor de atomi in structura HC (ABA...)





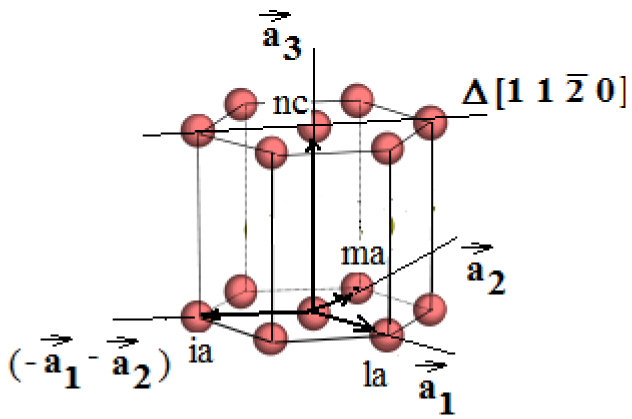
$$h = a\sqrt{\frac{2}{3}}$$

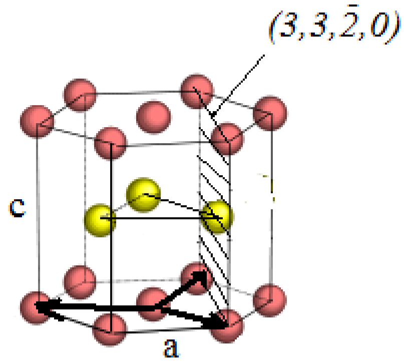
$$2h = c = 2a\sqrt{\frac{2}{3}}$$

Indexarea directiilor si planelor in HC

Vectorii fundamentali $\vec{a}_1, \vec{a}_2, -\vec{a}_1 - \vec{a}_2, \vec{a}_3$

Exemple





Δ *[l,m,i,n]; i=-(l+m)*

indexarea directiilor si planelor in structura hexagonala