

Wykład 1

Elementarny opis kryształów i układów topologicznie nieuporządkowanych

Tradycyjny podział stanów skupienia

Tradycyjny, pochodzący z XVII w. podział stanów skupienia wyróżnia trzy takie stany (w nawiasach nazwy substancji w tym stanie):

- **stały** (ciało stałe)
- **ciekły** (ciecz)
- **lotny** (gaz)

Podział ten wynika z podstawowych własności substancji w danym stanie:

stały - trudno zmienić objętość i kształt,

ciekły - trudno zmienić objętość, a kształt łatwo,

lotny - łatwo zmienić objętość i kształt, ciało zajmuje całą dostępną mu przestrzeń.

W fizyce przyjmuje się, że dana **substancja** istnieje w dwóch różnych fazach gdy:

- zmieniając **ciśnienie lub temperaturę** obserwuje się w pewnym momencie **przemianę fazową**. Przemiana ta musi się wiązać z mierzalną **skokową zmianą entropii układu**, wskazującą na to, że doszło do zasadniczego jakościowego przeorganizowania się cząsteczek.
- gdy ta sama substancja występująca na raz w dwóch fazach nie miesza się z sobą, tworząc tzw. **granicę międzyfazową**.

FAZY PŁYNNE

(płyną poddawane siłom ścinającym).

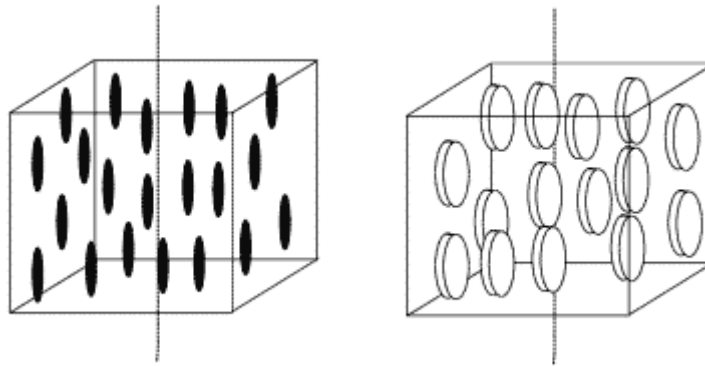
- **plazma kwarkowa** - hipotetyczny stan występujący, gdy ciśnienie jest na tyle duże, że w plazmie neutronowej przestają istnieć neutrony jako oddzielne cząstki, a zlewają się w jedno. Stan ten występuje w gwiazdach dziwnych, są to gwiazdy o gęstości większej od gęstości gwiazdy neutronowej.
- **plazma neutronowa** - jest to w zasadzie gaz, jednak składający się głównie z neutronów. Z plazmy tej zbudowane są gwiazdy neutronowe.
- **plazma** - jest to w zasadzie gaz, ale tworzony przez silnie zjonizowane atomy/cząsteczki, oraz elektrony. Plazmę można wytwarzać w specjalnych urządzeniach, występuje ona także w jądrach większości gwiazd. W plazmie cząsteczki mają na tyle dużą energię, że zderzenia między cząsteczkami nie są sprężyste, dochodzi do wzbudzenia lub jonizacji cząsteczek, plazma przewodzi prąd elektryczny.
- **faza gazowa**- całkowity brak organizacji - cząsteczki (lub atomy) mają pełną swobodę ruchu i nie występują między nimi żadne oddziaływania oprócz odpychania w momencie zderzeń i przyciągania grawitacyjnego (które jest istotne dla zachowania się dużych obszarów gazu w przestrzeniach międzygwiazdych). Energia cząstek nie jest zbyt duża i dlatego zderzenia cząsteczek są sprężyste. W gazie mogą występować przyciągania między cząsteczkami gazu, lecz energia tych oddziaływań jest mniejsza od energii kinetycznej cząsteczek.

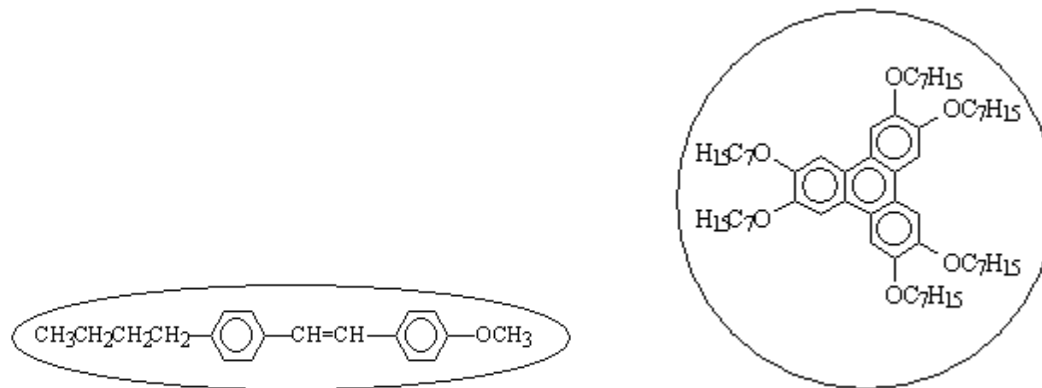
- **faza nadkrytyczna** - powstająca po przekroczeniu ciśnienia i temperatury [punktu krytycznego](#). Faza ta posiada pośrednie własności między cieczą i gazem.
- **faza ciekła** - istnieje przyciąganie międzycząsteczkowe powodujące, że cząsteczki pozostają blisko siebie ale zachowują swobodę ruchu. Oddziaływania te tworzą bliskozasięgowe i średniozasięgowe uporządkowanie w cieczy lub w roztworach.

Przykładowo: [oddziaływania dipolowe](#) (odpowiedzialne za hydratację jonów w roztworze), [siły Van der Waalsa](#) oraz [wiązania wodorowe](#). Istnienie tych oddziaływań powoduje powstawanie uporządkowanych struktur cząsteczek w cieczach, w szczególności w [wodzie](#). Bez nich nie mogłyby istnieć organizmy żywe.

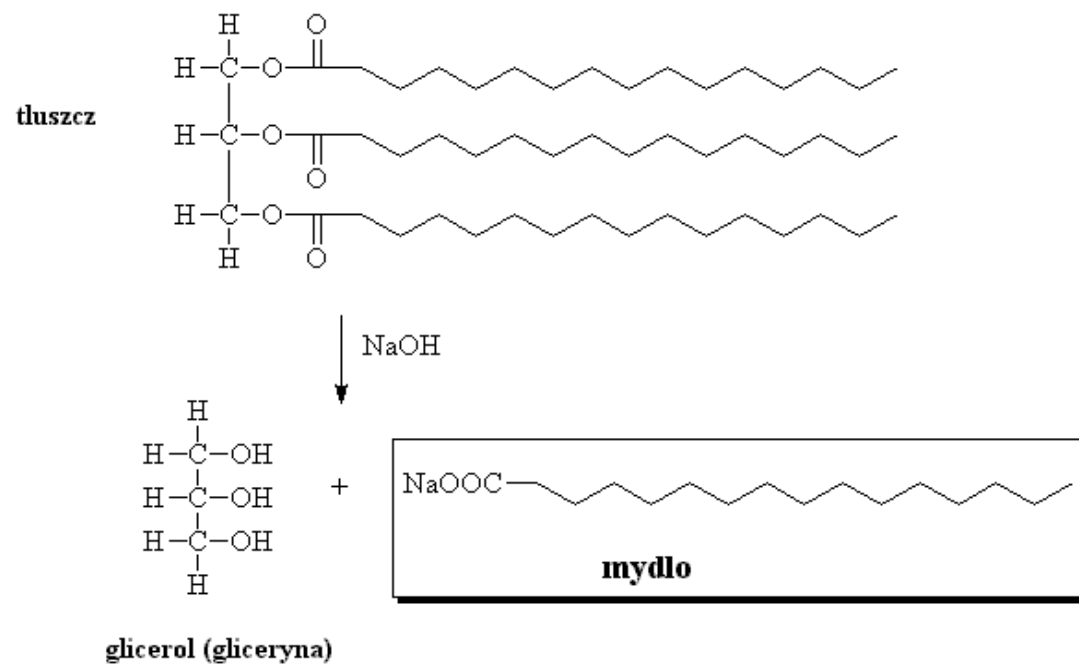
- [faza ciekła izotropowa](#) - w fazie tej nie występuje żadne dalekozasięgowe uporządkowanie cząsteczek podobnie jak w gazach, choć mogą występować elementy uporządkowania krótkozasięgowego (w obrębie kilku-kilkunastu cząsteczek).
- [faza nadciekła](#) - która różni się od zwykłej cieczy tym, że jej [lepkość](#) jest równa 0. Fazę nadciekłą tworzą substancje, które są w stanie utworzyć [kondensat Bosego-Einsteina](#) lub [kondensat fermionów](#).

- [ciekle kryształy](#) - są to wbrew nazwie ciecze, w których jednak istnieje częściowe dalekozasięgowe uporządkowanie cząsteczek. Obecnie znanych jest kilkadziesiąt różnych faz ciekłokrystalicznych, które różnią rodzajem tego dalekozasięgowego uporządkowania.





Mydło - sole metali alkalicznych, głównie sodu, magnezu, litu, potasu i kwasów tłuszczowych.



FAZY STAŁE

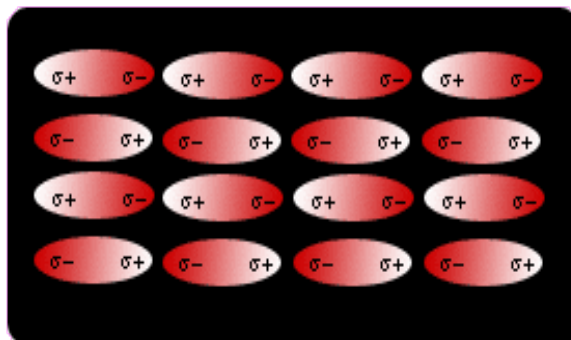
(nie płyną pod wpływem sił ścinających, ale ulegają naprężeniom, a przy większych pękają lub płyną plastycznie)

- faza krystaliczna - w fazie tej cząsteczki są "zablokowane" i tworzą trwałe sieci.

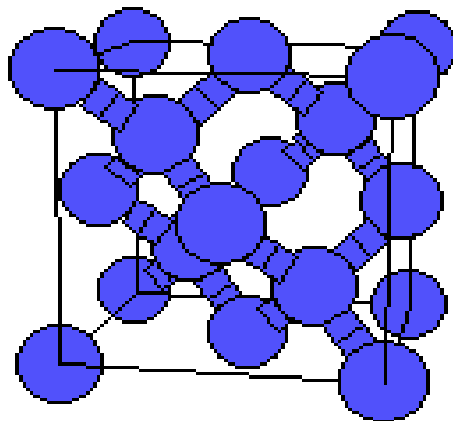
Ciało krystaliczne (kryształ) - stan skupienia materii, w którym cząsteczki, atomy lub jony nie mają pełnej swobody przemieszczania się w objętości ciała, gdyż zajmują ściśle określone miejsca w sieci przestrzennej i mogą jedynie drgać w obrębie zajmowanych przez siebie miejsc. Kryształ, w odróżnieniu od ogólnie rozumianego ciała stałego, posiada symetrię translacyjną, która odróżnia go od ciał amorficznych.

Oddziaływania międzycząsteczkowe tworzącymi kryształy bywają bardzo różne.

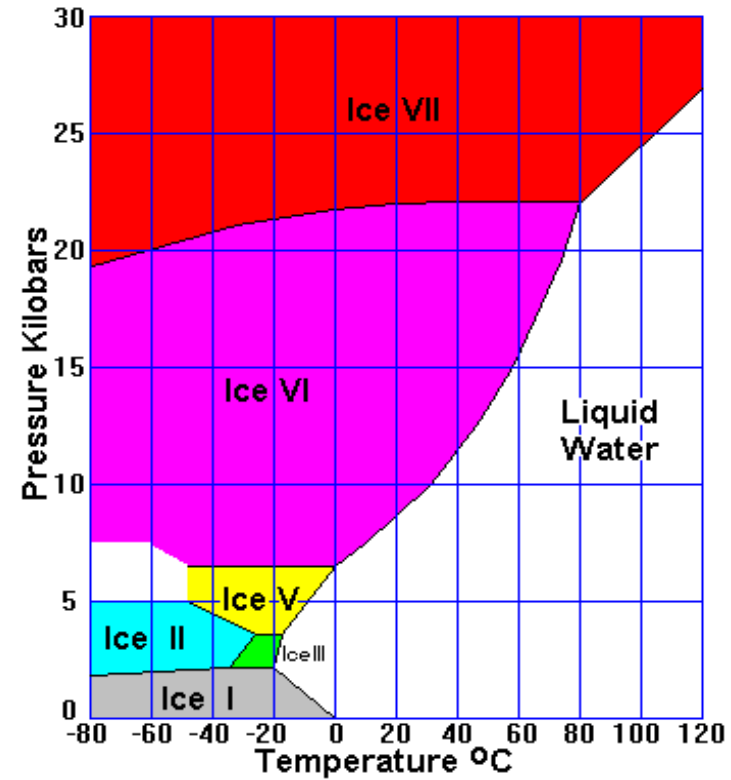
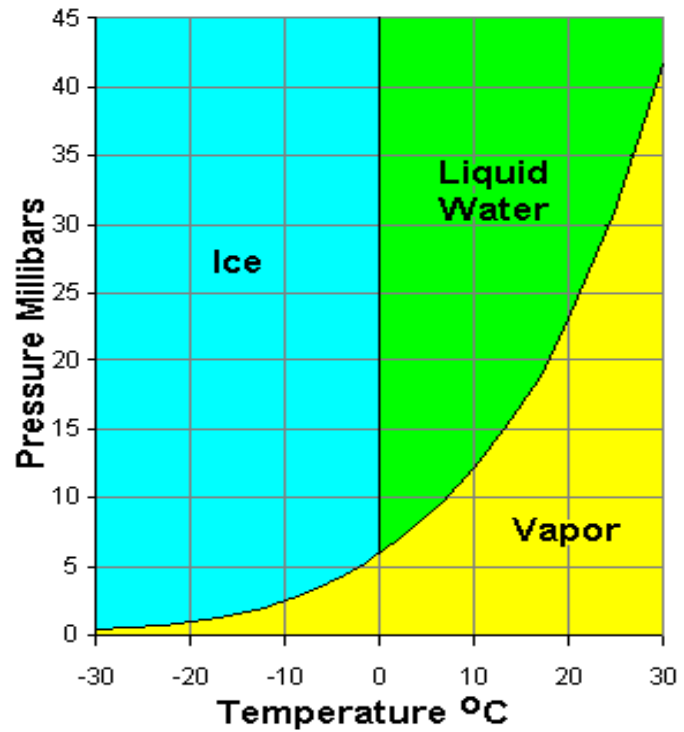
siły (wiązania) van der Waalsa (w kryształach cząsteczkowych, np. w suchym lodzie, gazach szlachetnych)

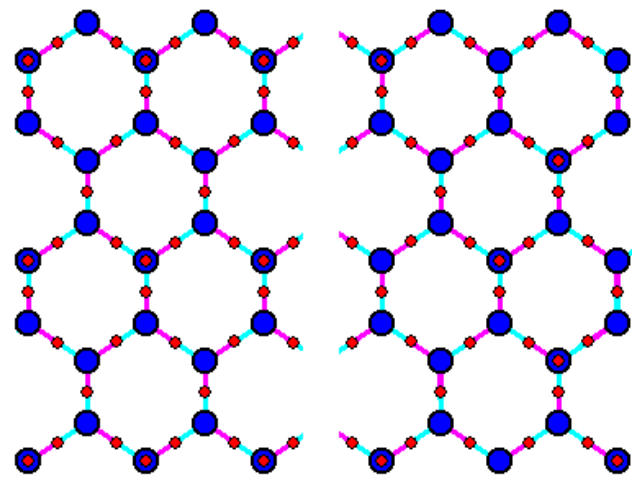


wiązania typowo kowalencyjne (np. w diamencie)

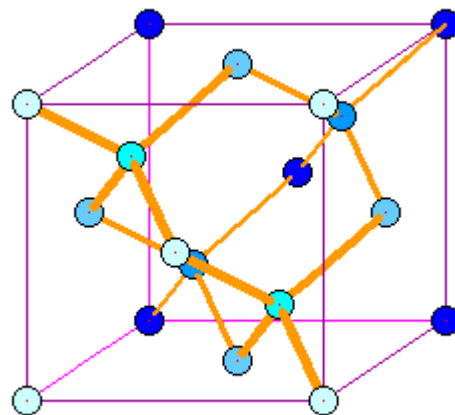


wiązania wodorowe (np. w lodzie)

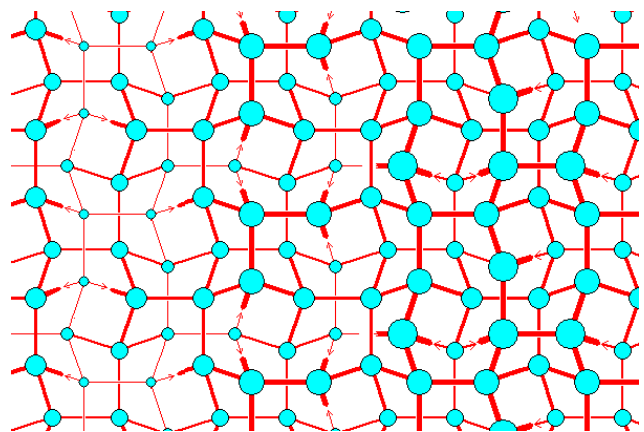




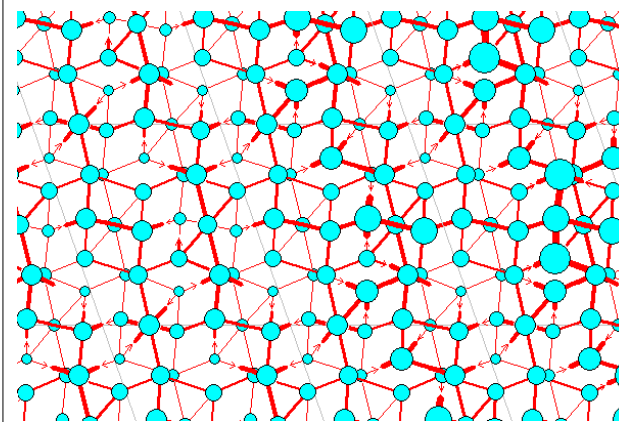
struktura heksagonalna



struktura diamentu (fcc)

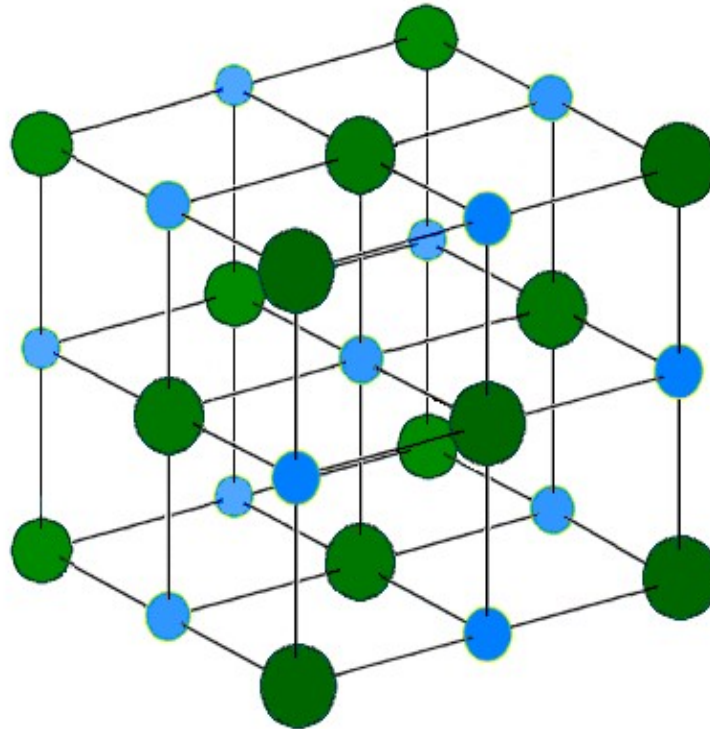


tetragonalny



jednoskośny (*monoclinic*)

silne oddziaływania elektrostatyczne (w kryształach jonowych, np. w chlorku sodu NaCl)

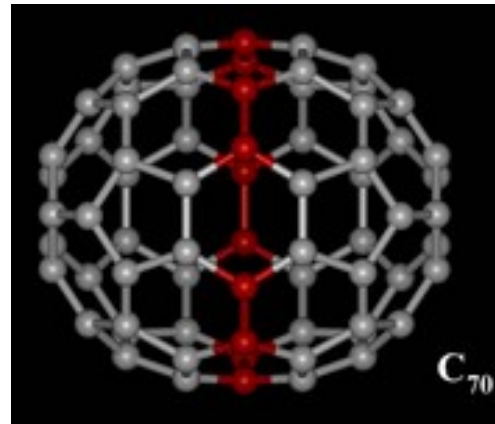
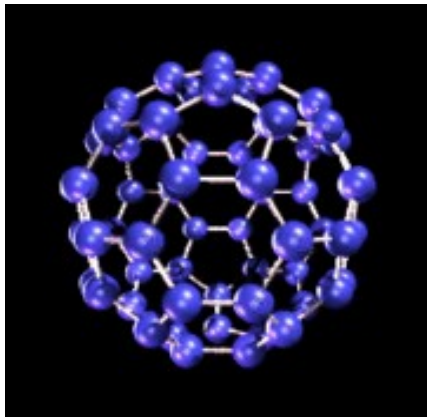
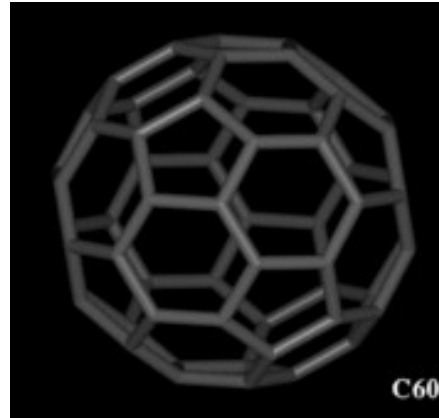
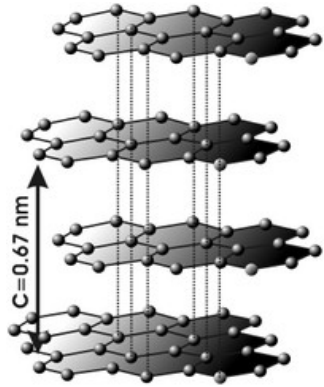


fcc:

Na (0, 0, 0)

Cl ($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$)

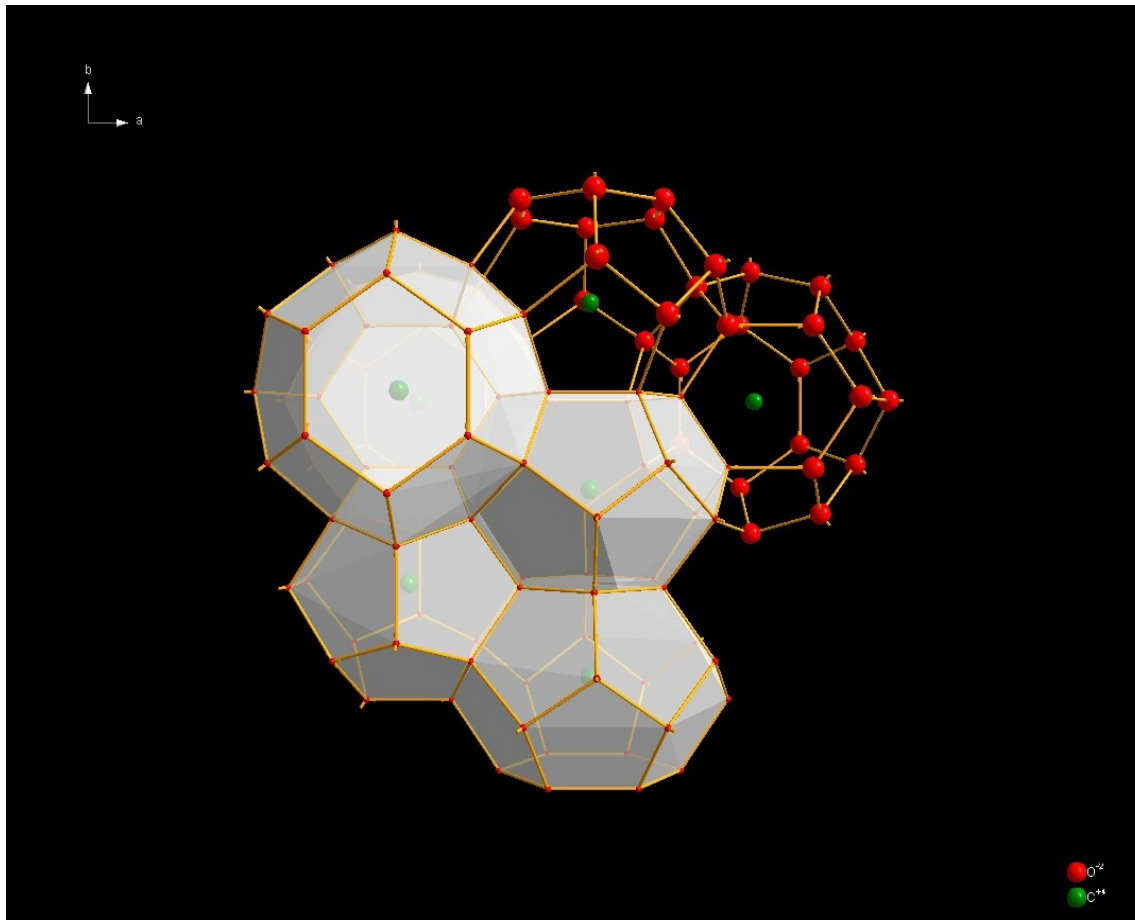
Inne odmiany **słabych oddziaływań elektrostatycznych**: występują również swoiste "hybrydy", jak np. **grafit**, który posiada tzw. płaszczyzny grafenowe, w których między atomami występują silne **wiązania kowalencyjne**, natomiast oddziaływania między płaszczyznami mają charakter **sił van der Waalsa**.



KRYSZTAŁY PLASTYCZNE

(cząsteczki mają zablokowaną swobodę przemieszczania się, ale w obrębie swoich miejsc w sieci mają swobodę rotacji).

Kryształy plastyczne tworzą cząsteczki o kształcie zbliżonym do kuli i o słabych oddziaływaniach z innymi cząsteczkami. Przykładem takiej cząsteczki jest np. **skrystalizowany metan (klatraty)**.



Kryształy plastyczne mają wiele interesujących własności. W niektórych z nich występuje zjawisko [nadprzewodnictwa powierzchniowego](#), mają one bardzo niską energię powierzchniową (są bardzo śliskie i niezwilżalne), można na ich powierzchni (po dodaniu wtrąceń) uzyskiwać trwałe efekty [fotoluminescencyjne](#), pojedyncze monokryształy plastyczne wykorzystuje się w [mikromechanice](#) jako rodzaj molekularnych łożysk.

KRYSZTAŁY *CONDIS*

(cząsteczki nie mogą się przemieszczać, ale mogą zmieniać w dość szerokim zakresie swoją konformację, kształt, ułożenie w przestrzeni)

Kryształ *condis* to faza pośrednia między kryształem i cieczą, skrót od angielskich słów ***conformation disorder***, czyli konformacyjny nieporządek.

Fazę tę mogą tworzyć długie i "cienkie" cząsteczki, które mają dużą swobodę zmian swojej konformacji, takie jak liniowe węglowodory, oraz niektóre polimery, takie jak teflon. Liczne ruchy konformacyjne (podobne trochę do ruchów węża) takiego rodzaju cząsteczek powodują wypychanie innych cząsteczek z obszaru zajmowanego przez daną cząsteczkę, są jednak za słabe aby doprowadzić do całkowitego stopienia się materiału, na skutek czego cząsteczki formują się w długie, równoległe względem siebie kolumny.

Materiał w fazie *condis* jest wciąż substancją stałą, lecz pod dużym naciskiem zaczyna "ustępować" i zachowuje się jak ciecz. Zjawisko to wykorzystuje się do formowania kształtek z teflonu. Po schłodzeniu tak wykonanej kształtki cechuje ją pamięć kształtu, tj. ma ona silną tendencję do wracania do poprzedniego kształtu po silnych odkształceniach i ponownym podgrzaniu do temperatury, w której występuje faza *condis*. Materiały w fazie *condis* cechuje też silna anizotropia własności mechanicznych, optycznych i elektrycznych.

FAZA AMORFICZNA

(cząsteczki nie tworzą sieci krystalicznej, ale oddziaływania między nimi są na tyle silne, że nie mogą się one swobodnie przemieszczać względem siebie)

Fazę amorficzną nazywa się też "superlepka" cieczą lub cieczą "zamrożoną".

Ciało amorficzne (ciało bezpostaciowe) - stan skupienia materii charakteryzujący się własnościami reologicznymi (plastyczno-odkształceniowe) zbliżonymi do ciała krystalicznego, ale niewykazujący dalekozasięgowego uporządkowania cząsteczek. Ciało będące w stanie amorficznym jest ciałem stałym (tzn. nie może płynąć), ale tworzące je cząsteczki są ułożone sposób dość chaotyczny, bardziej zbliżony do spotykanego w cieczach. Z tego powodu ciało takie dość często nazywa się stałą cieczą przechłodzoną.

W stanie amorficznym występują zwykle substancje, które są zdolne do krystalizacji, ale ze względu na duży rozmiar cząsteczek, zanieczyszczenia lub celowe szybkie schłodzenie cieczy, nie mają warunków, aby w pełni skryształizować.

Faza amorficzna rzadko występuje w całej objętości substancji spotykanych w praktyce, lecz zwykle współistnieje z fazą krystaliczną. W ciałach takich pojawiają wówczas domeny (niewielkie obszary) fazy krystalicznej, przemieszane z domenami fazy amorficznej, przy czym zmieniając warunki schładzania cieczy, można zmieniać proporcje jednej fazy do drugiej w dość szerokim zakresie.

Amorfizm (bezpostaciowość) występuje w wielu substancjach spotykanych na co dzień.

- [metale](#) i [stopy](#) metali (np. [stal](#) węglowa jest zlepkiem domen krystalicznych [żelaza](#), poprzedzielanych domenami amorficznymi tworzonymi przez [węgiel żelaza](#), węgiel amorficzny oraz czyste żelazo amorficzne)
- [szkło](#) - zależnie od rodzaju ma większą lub mniejszą zawartość fazy amorficznej. Im większy jej udział w szkle, tym jest ono mniej kruche i łatwiej topliwe, ale też bardziej mętne. Typowe szkło stosowane w szybach okiennych posiada od 40 do 60% fazy amorficznej. Idealnie czysta [krzemionka](#) poddana procesowi bardzo szybkiego schładzania jest szkłem całkowicie amorficznym. Z kolei [szkła "kwarcowe"](#), do których dodawane są substancje przyspieszające krystalizację, nie posiadają fazy bezpostaciowej prawie wcale.
- stopy [polimerów](#) - zależnie od ich budowy chemicznej oraz warunków schładzania z fazy ciekłej posiadają różną zawartość fazy amorficznej, która może się wahać od 1 do 99%. Na przykład niektóre rodzaje włókien poliamidowych ([kevlar](#)) charakteryzuje bardzo niewielka (ok. 2-3%) jej ilość, natomiast stałe żywice [polisiloksanowe](#) są niemal w 100% amorficzne. W tworzywach spotykanych na co dzień (np. [polietylenie](#)) udział fazy amorficznej waha się w zakresie 60-85%.

Znane stany skupienia (podsumowanie)

- [ciało stałe](#)
- [ciecz](#)
- [gaz](#)
- [plazma \(gaz zjonizowany\)](#)

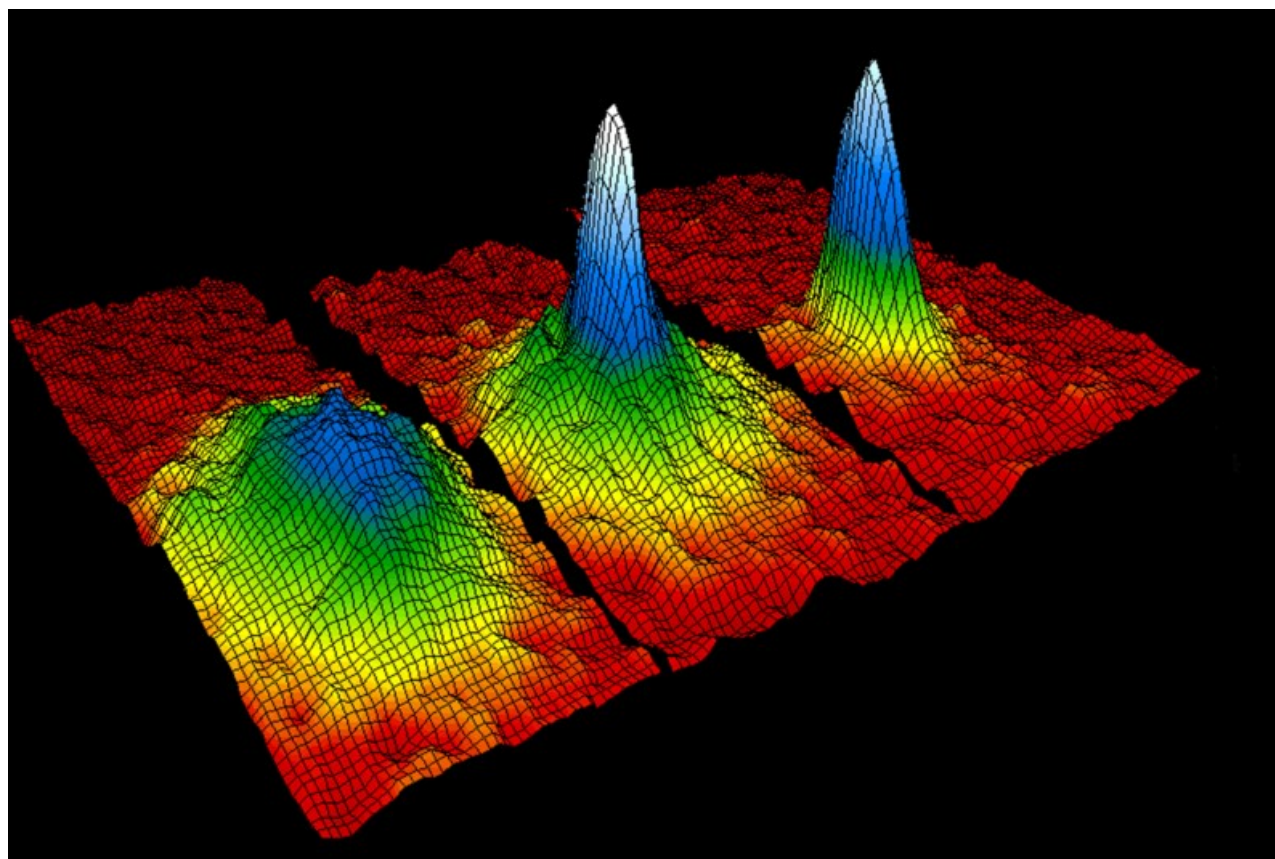
Plazma to [gaz zjonizowanych cząstek](#) o dużej koncentracji - współwystępują w nim [zjonizowane atomy](#) oraz [elektrony](#), jednak cała objętość zajmowana przez plazmę z "globalnego" punktu widzenia jest elektrycznie obojętna. Plazma to czwarty [stan skupienia materii](#). Występuje np. w [materii](#), gdy ta jest doprowadzona do temperatury od 30 000 K do 1 000 000 K (wnętrza [gwiazd](#)). Przykładem plazmy może być ogień.

Kondensat Bosego-Einsteina

Efekt kwantowy zachodzący w układach podległych [rozkładowi Bosego-Einsteina](#). W [temperaturach](#) niższych od [temperatury zwyrodnienia](#) część cząstek ([bozonów](#)) przechodzi w zerowy [stan](#) pędowy - cząstki te mają identyczny pęd. Oznacza to, że w nieskończenie małej [objętości](#) przestrzeni pędów może znajdować się skończona (niezerowa) ilość cząstek. Efektem kondensacji jest kolektywne zachowanie wszystkich cząstek biorących w niej udział (wszystkie zachowują się jak jedna cząstka). Należy podkreślić, że nie chodzi tu o kondensację w zwykłym sensie w przestrzeni położeniowej, lecz o "kondensację" cząstek w przestrzeni pędów. Rozkład przestrzenny cząstek "skondensowanych" pozostaje równomierny (jeśli nie ma pól zewnętrznych). Kondensacja Bosego-Einsteina opisuje np. [zjawisko nadciekłości](#).

Zjawisko przewidziane przez indyjskiego fizyka [Satyendra Nath Bose](#) i A. Einsteina w 1924, a po raz pierwszy zaobserwowane w [1995](#) dla rzadkiego, alkalicznego metalu - rubidu 87 (^{87}Rb) (nagrody Nobla Erica Cornella, [Wolfganga Ketterlego](#) i [Carla Wiemana](#). Kondensat Bosego-Einsteina zaobserwowano również dla sodu 23 (^{23}Na) (własności falowe tego kondensatu opisał [Wolfgang Ketterle](#) w [1997](#)) i litu 7 (^7Li).

Uwaga: Pierwszy polski kondensat [Ru-87](#) otrzymany został 2 marca 2007 w Krajowym Laboratorium Fizyki Atomowej, Molekularnej i Optycznej (KL FAMO) w Toruniu.



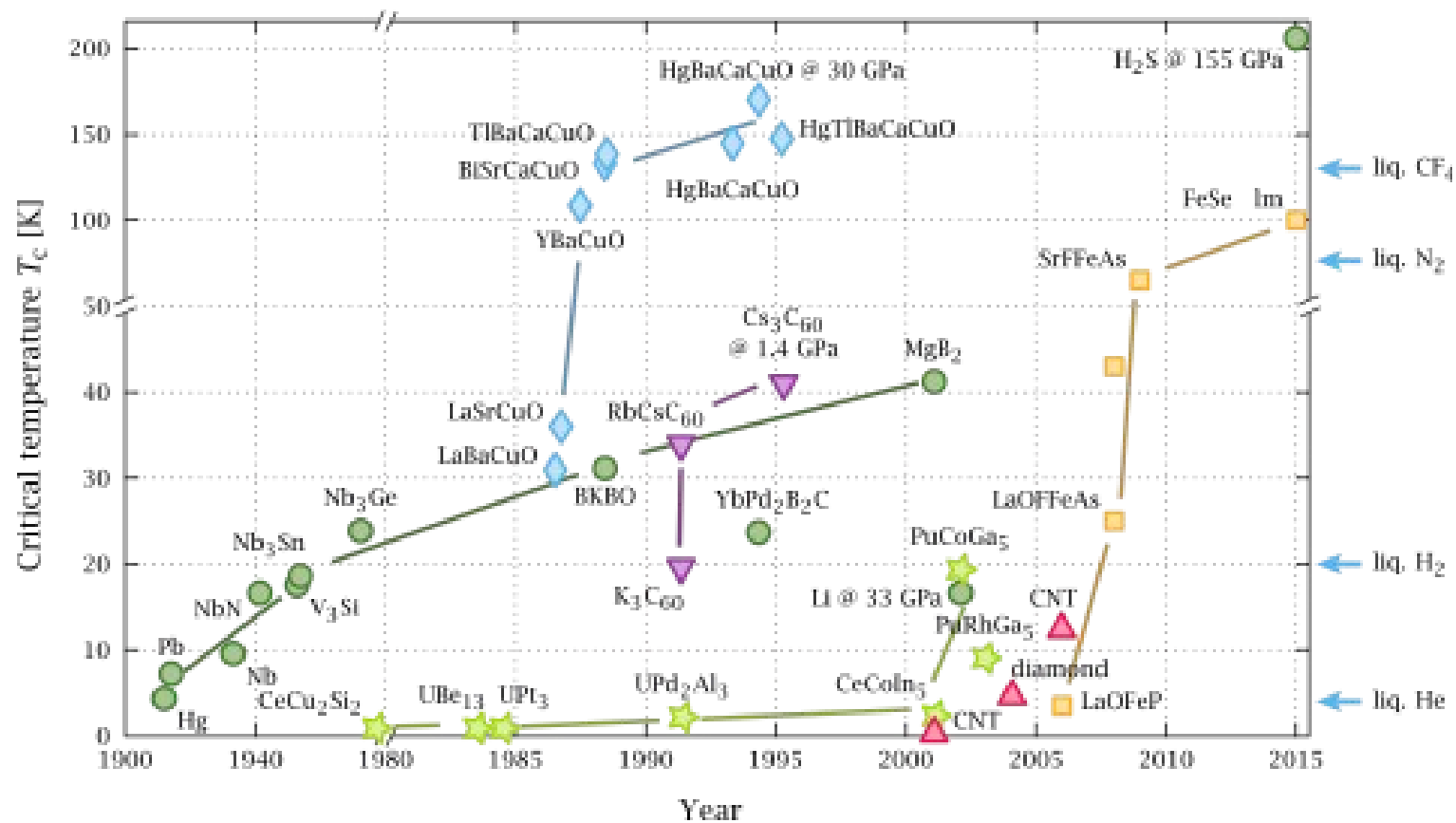
NIST/JILA/CU-Boulder
Rozkład prędkości w funkcji temperatury

Kondensat fermionów

Jest tworem teoretycznym. Nie jest możliwe uzyskanie na drodze doświadczalnej kondensatu [fermionów](#) w ścisłym znaczeniu słowa "[kondensat](#)", tzn. stanu kondensacji pojedynczych fermionów. Jest tak dlatego, że [fermiony](#) podlegają [zakazowi Pauliego](#), tzn. co najwyżej jeden fermion może się znajdować w jednym [stanie kwantowym](#).

W [2004](#) roku udało się połączyć w pary [atomy potasu](#) w temperaturze bliskiej [zera bezwzględnego](#) (podobnie jak łączą się w [pary Coopera elektrony](#) - które są również fermionami - w [półprzewodnikach](#)). W ten sposób udało się niejako obejść zakaz Pauliego, dlatego, że w tej sytuacji takie sparowane fermiony zachowują się jak [bozony](#), tzn. dowolnie dużo takich par może być w jednym stanie kwantowym. W ten sposób udało się stworzyć tzw. kondensat fermionów, który w istocie jest szczególnym przypadkiem [kondensatu Bosego-Einsteina](#).

Nadprzewodniki – fazy kwantowe



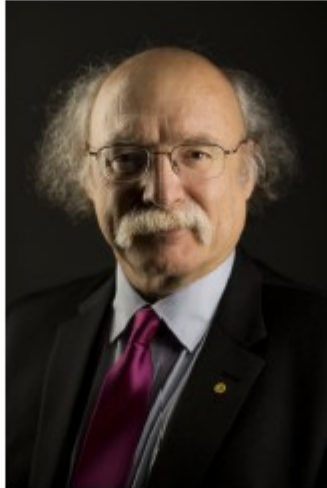
Fazy topologiczne (geometryczne)



© Nobel Media AB. Photo: A. Mahmoud

David J. Thouless

Prize share: 1/2



© Nobel Media AB. Photo: A. Mahmoud

F. Duncan M.
Haldane

Prize share: 1/4



© Nobel Media AB. Photo: A. Mahmoud

J. Michael
Kosterlitz

Prize share: 1/4

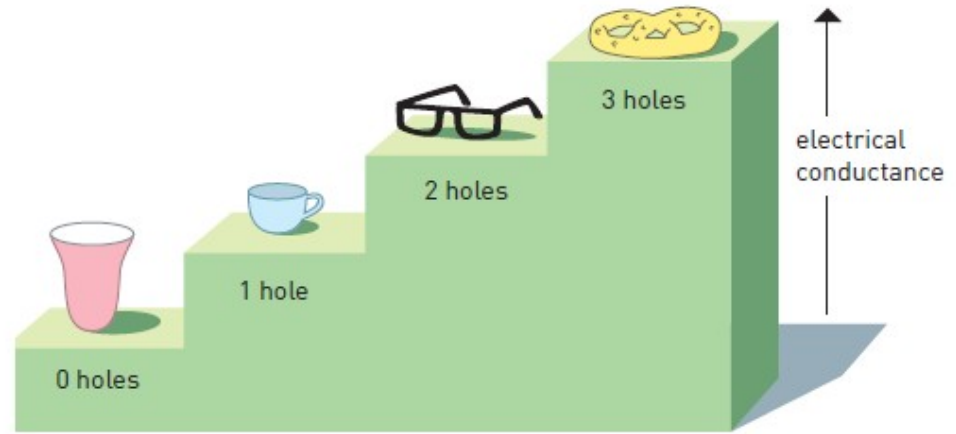
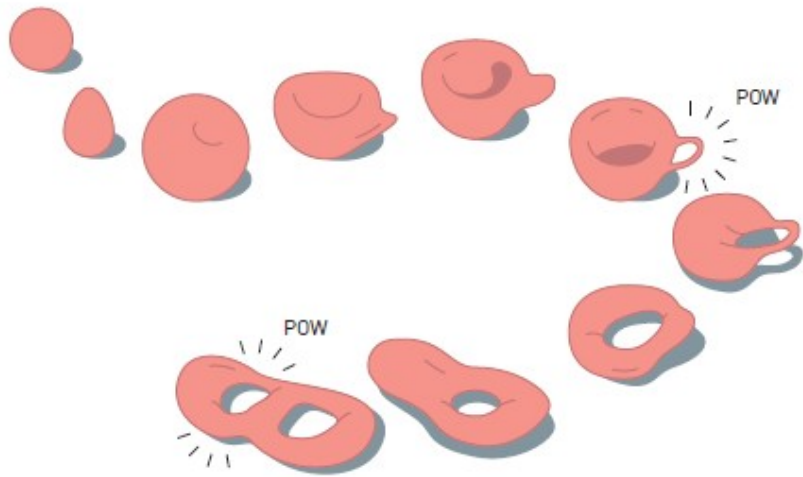
The Nobel Prize in Physics 2016

"for theoretical discoveries of topological phase transitions and topological phases of matter".

Topologia (gr. τόπος (*tópos*), miejsce, okolica; λόγος (*lógos*), słowo, nauka) – dział matematyki zajmujący się badaniem *własności*, które *nie ulegają zmianie* nawet po radykalnym zdeformowaniu obiektów (**figur geometrycznych, brył i obiektów o większej liczbie wymiarów**). Własności takie nazywa się **niezmiennikami topologicznymi**, przy czym przez deformowanie rozumie się tutaj dowolne

odkształcanie (zginanie, rozciąganie, skręcanie), ale bez rozrywania i zlepiania różnych części. Proces deformacji najłatwiej wyobrazić sobie, przyjmując, że obiekt wykonano z gumy[1].

Topologia jest jednym z najważniejszych działów matematyki, gdyż definiuje fundamentalne pojęcia wykorzystywane w wielu innych działach matematyki, na przykład pozwala na abstrakcyjne podejście do opisu [ciągłości funkcji](#) lub uogólnienia pojęcia [spójności zbioru](#) na [przestrzenie funkcyjne](#).

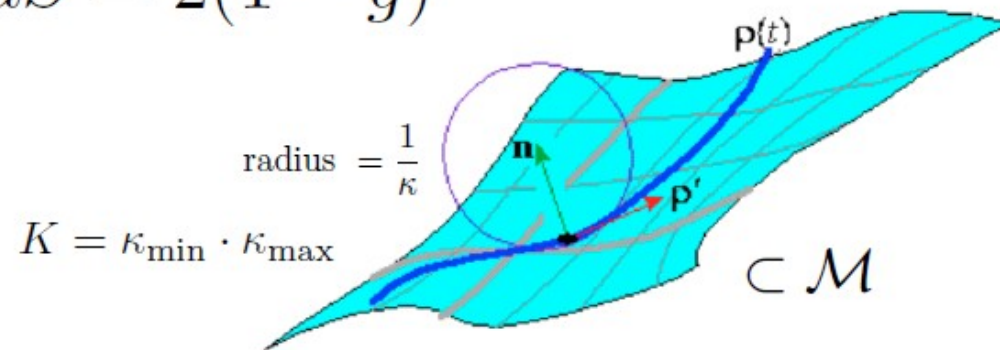


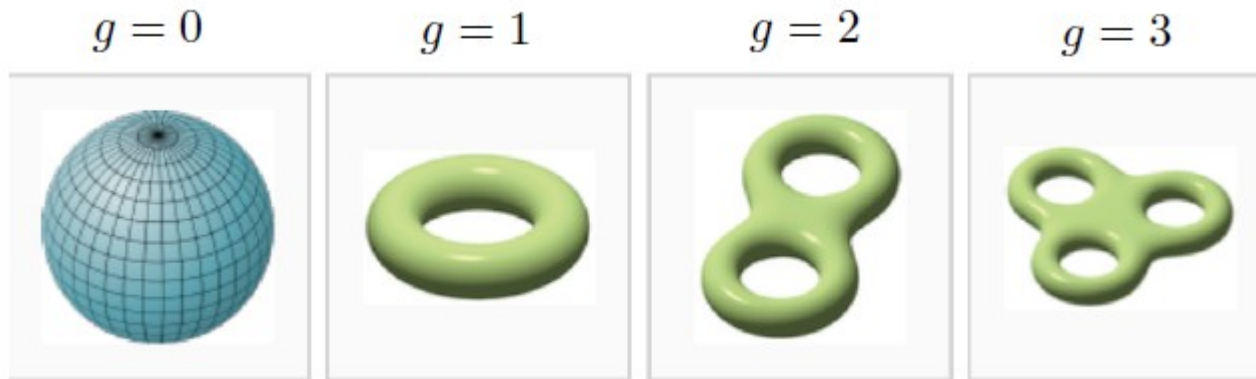
Warm up... Gauss-Bonnet theorem

$$\frac{1}{2\pi} \int_{\mathcal{M}} K dS = 2(1 - g)$$



$$\frac{1}{2\pi} \int_{\mathcal{M}} K dS = 2(1 - g)$$





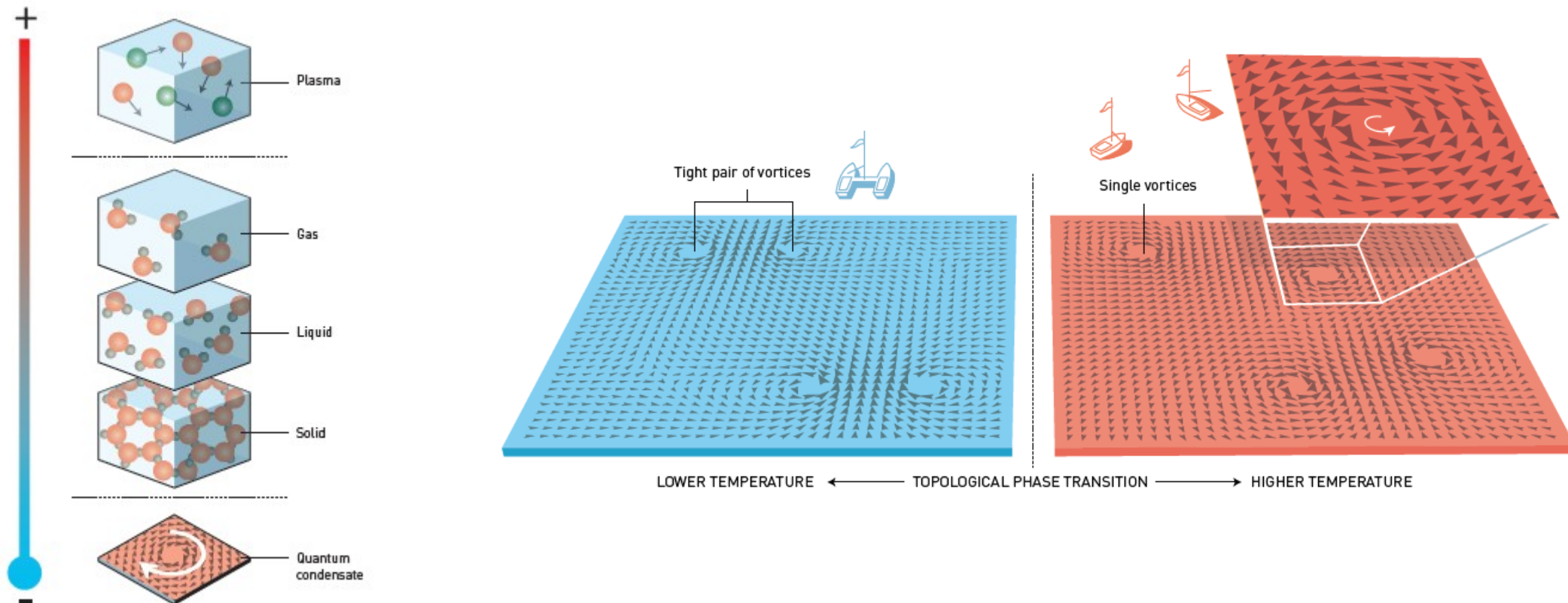
"Chern theorem"
Generalized *Gauss-Bonnet theorem*

$$\frac{1}{2\pi} \int_{\mathcal{M}} \overset{\text{Berry curvature}}{\mathcal{F}} \cdot d\mathbf{S} = \underset{\text{Chern number}}{C}$$



Shiing-Shen Chern, 1911-2004

Topologiczne przejścia fazowe



Przejście fazowe: fazy materii przechodzą między sobą, na przykład gdy lód topi się i staje wodą. Korzystając z topologii, Kosterlitz i Thouless opisali **topologiczne przejście fazowe** w cienkiej warstwie bardzo zimnej materii.

Na mrozie, pary wirów tworzą się, a następnie nagle oddzielają w temperaturze przejścia fazowego. To było jedno z najważniejszych odkryć w fizyce materii skondensowanej XX wieku.

Problem rozgraniczenia porządek-nieporządek (order-disorder)

Reguły uporządkowania

Intuicyjnie postrzegamy, że **zbiór obiektów jest uporządkowany** (lub nie) ze względu na pewną własność, jeśli wszystkie obiekty w danej przestrzeni posiadają tę własność,

ALE obiekty mogą posiadać kilka różnych (np. n) własności i zbiór może być uporządkowany tylko ze względu na m własności ($m < n$), np. obiekty są uporządkowane w pozycjach przestrzeni **(a)** oraz we własnościach chemicznych **(b)**, ale nie mają tych samych orientacji cząsteczek **(c)**.

Przykład reguły uporządkowania (np. przepis na umieszczenie atomów w przestrzeni):

- punkty na spirali Archimedesesa $\alpha_k = (k - 1) \alpha_0 \quad k = 1, 2, \dots$
- punkty na prostej $x_n = 2 x_{n-1} \quad n = 1, 2, \dots$
- dywan Sierpińskiego łączymy środki boków trójkąta równobocznego,

punkty są uporządkowane ale nie jest to sieć Bravais.

- uporządkowanie wielokrotne (kilka reguł uporządkowania spełnionych dla zbioru obiektów) np. stop podwójny AB (fig) **tw. przejście porządek-nieporządek**

Porządkowanie może wystąpić nie tylko w przestrzeni prostej (konfiguracyjnej) ale też w **przestrzeni pędów** – elektrony mogą tworzyć uporządkowanie pędów w zależności rodzaju rozważanego gazu elektronowego oraz nałożonych warunków brzegowych.

Parametr porządku

W jakim stopniu zbiór obiektów jest uporządkowany ze względu na pewną własność ?

Formalna definicja doskonałego (idealnego) porządku:

Def: Zbiór obiektów $\{O_i\}$, przy czym każdy z nich posiada własności $\{p_n\}$, jest idealnie uporządkowany ze względu na własność (cechę) p_m , jeśli :

- a) istnieje reguła uporządkowania,
- b) istnieje przynajmniej jeden taki obiekt O_h , że startując z posiadanych informacji o własności p_m dla O_h , i stosując reguły uporządkowania do innych obiektów, otrzymamy jednoznaczną relację tych obiektów do obiektu O_h (brak elementów prawdopodobieństwa !!!)

problem mniej lub bardziej uporządkowanego układu

np. układ momentów magnetycznych $|\mathbf{M}| = \mathbf{m}_1 + \mathbf{m}_2 + \dots + \mathbf{m}_N$

$\mathbf{M} = 0$ przypadkowo ustawione momenty magnet. w przestrzeni (*fully disordered = random*),

$\mathbf{M} = \mathbf{M}_{\text{sat}}$ nasycenie, pełne ustawienie momentów magnetycznych (np. w funkcji temperatury T lub pola magnetycznego H).

np. stop podwójny A-B

c_A - koncentracja obsadzenia węzła przez atom A,

c_B - koncentracja obsadzenia węzła przez atom B, ($c_B = 1 - c_A$),

r - koncentracja atomów A, które znajdują się w węzłach „przewidzianych” dla przypadku idealnego porządku

$$S = (r - c_A)/(1 - c_A)$$

S = 1 całkowity porządek,

S = 0 całkowity nieporządek - atomy A nie są we właściwych węzłach,

0 < S < 1 częściowy porządek (stosować należy rachunek prawdopodobieństwa).

Uwaga:

Układ fizyczny jest zbiorem („ensemble”) obiektów scharakteryzowanych wielkościami termodynamicznymi (T, p, V, S, \dots).

W przypadku parametru porządku w ogólności wymagane jest uśrednienie po całym zbiorze statystycznym. Tę samą regułę uśredniania można użyć w przypadku fluktuacji czasowych (np. fluktuacje spinowe) ze względu na równoważność w mechanice statystycznej uśredniania po zbiorze statystycznym Z oraz po czasie t .

Porządek strukturalny

materia krystaliczna (kryształy)

materia niekrystaliczna (amorfiki)

$$\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3$$



1848, Auguste Bravais (1811-1863)

w 3D istnieje tylko **7 klas i 14 możliwych rodzajów sieci** i nie więcej !!!

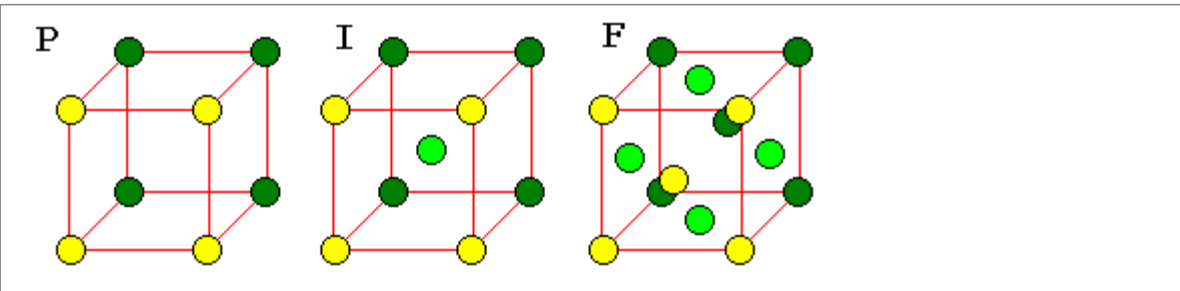
Description of the **14 Bravais lattices** among the **7 crystal systems**

Crystal System	No.	Unit Cell	
<u>Triclinic</u>	1	<u>Primitive</u>	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$
<u>Monoclinic</u>	2	<u>Primitive</u>	$a \neq b \neq c$
	3	<u>Body Centered</u>	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$
<u>Orthorhombic</u>	4	<u>Primitive</u>	
	5	<u>Base Centered</u>	$a \neq b \neq c$
	6	<u>Body Centered</u>	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
	7	<u>Face Centered</u>	
<u>Tetragonal</u>	8	<u>Primitive</u>	$a = b \neq c$
	9	<u>Body Centered</u>	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
<u>Trigonal</u>	10	<u>Primitive</u>	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma < 120, \neq 90^\circ$
<u>Hexagonal</u>	11	<u>Primitive</u>	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
	12	<u>Primitive</u>	
<u>Cubic</u>	13	<u>Body Centered</u>	$a = b = c$
	14	<u>Face Centered</u>	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Symbols

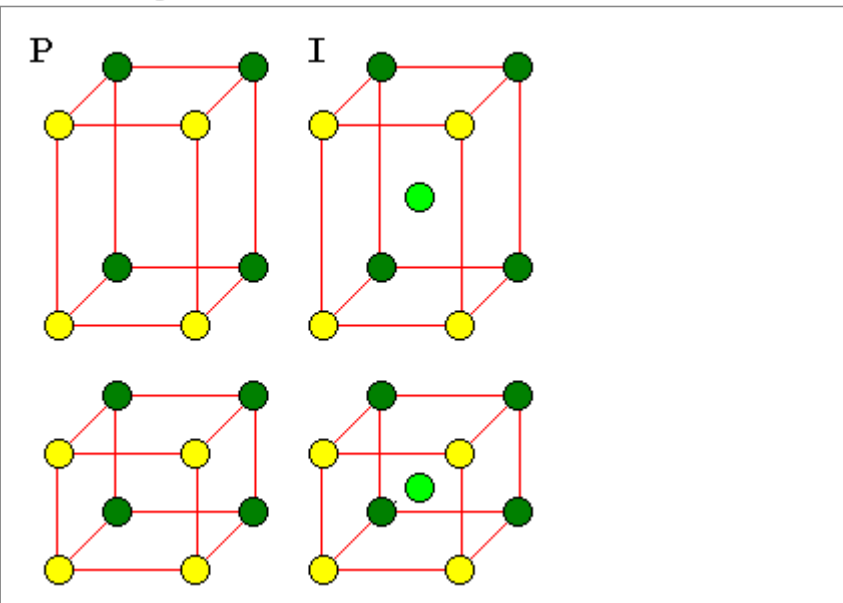
- P - Primitive: simple unit cell
- F - Face-centered: additional point in the center of each face
- I - Body-centered: additional point in the center of the cell
- C - Centered: additional point in the center of each end
- R - Rhombohedral: Hexagonal class only

Isometric Cells



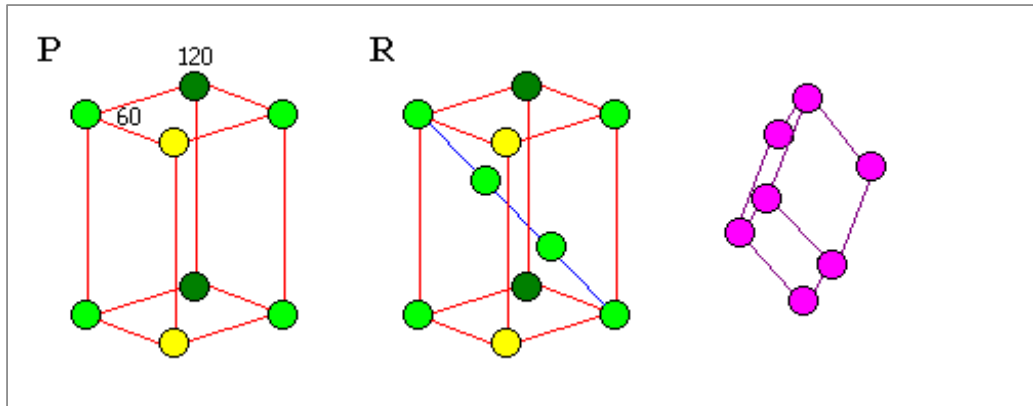
The F cell is very important because it is the pattern for cubic closest packing. There is no C cell because such a cell would not have cubic symmetry.

Tetragonal Cells



A C cell would simply be a P cell with a smaller cross-section. An F cell would reduce to a network of I cells.

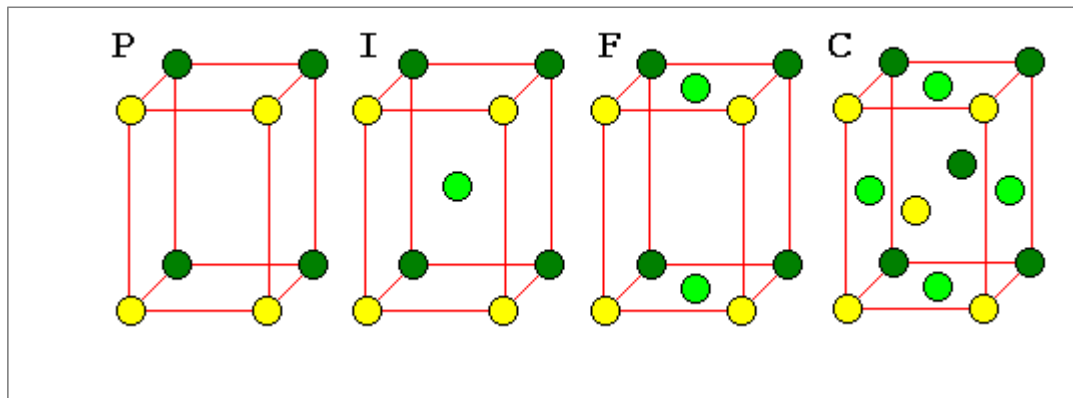
Hexagonal Cells



The R cell is unique to hexagonal crystals. The two interior points divide the long diagonal of the cell in thirds. This is the only Bravais lattice with more than one interior point.

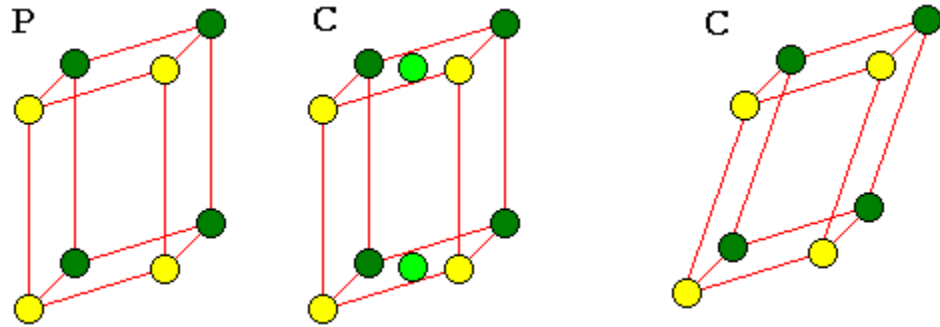
A rhombohedron can be thought of as a cube distorted along one of its diagonals.

Orthorhombic Cells



The orthorhombic class is the only one with all four types of Bravais lattice

Monoclinic and Triclinic Cells



Monoclinic F or I cells could also be represented as C cells. Any other triclinic cell can also be represented as a P cell.

Wielościan		Wierzchołków	Krawędzi	Ścian
tetrahedron		4	6	4
cube		8	12	6
octahedron		6	12	8
dodecahedron		20	30	12
icosahedron		12	30	20

Bryły Platónskie

(podstawa symetrycznego ułożenia materii w 3D)

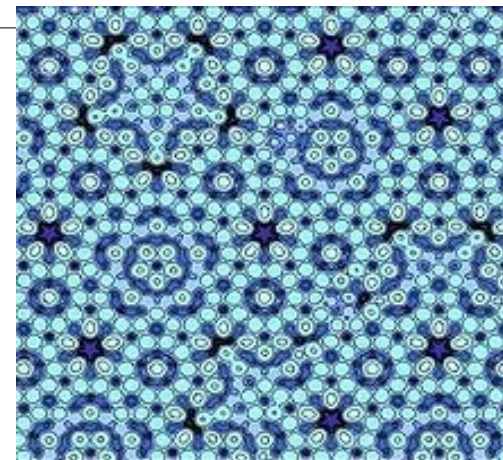
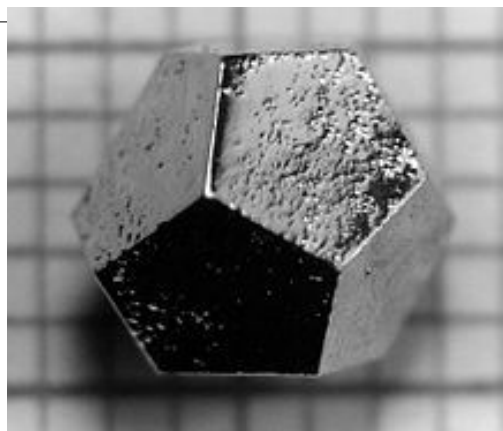
Warunki:

1/ takie same ściany,

2/ taka sama liczba krawędzi dochodzi do każdego wierzchołka.

TYLKO 5 brył spełnia te kryteria.

problem dualności



Rodzaje nieporządku

LRO (*long range order*) – porządek długo-zasięgowy - dotyczy dużej populacji atomów ($> 10^4$ atomów) i dużych odległości (co najmniej kilka promieni atomowych),

SRO (*short-range order*) – porządek krótko-zasięgowy (powierzchnia kryształów, ale też wewnątrz, jeśli dotyczy dziesiątek atomów),

(i) nieporządek bliskiego zasięgu (**SRD**) – defekty sieci jak wakansje, domieszki innych atomów,

(ii) nieporządek chemiczny (*compositional disorder*) – przykład stopu podwójnego,

(iii) nieporządek orientacji spinów w ferro- ($T > T_C$), antyferro- ($T > T_N$) i ferrimagnetykach ($T > T_{FI}$) powyżej punktu krytycznego,

(iv) nieporządek orientacji molekuł (np. CCl_4), cząsteczki pozostają w tych samych pozycjach, ale obracają się w przeciwnych kierunkach.

Uwaga 1: Ostry podział na porządek-nieporządek miałby sens w $T = 0$. W skończonych temperaturach idealne położenia atomów zaburzają ruchy termiczne sieci: rotacyjne, oscylacyjne i wówczas zamiast pozycji atomów $\mathbf{R}_i(t)$, należy użyć wartości średnich wektorów położenia $\{\langle \mathbf{R}_i(t) \rangle_t\}$, gdzie uśredniamy zarówno po czasie $\langle \rangle_t$ jak i przestrzeni $\{ \}$.

Uwaga 2: Pojęcie nieporządku strukturalnego (topologicznego) raczej nie stosuje się do gazów i cieczy mimo, że położenia atomów spełniają to kryterium nieporządku i dotyczy raczej układów amorficznych. **ALE** nawet w stopach amorficznych obserwuje się innego rodzaju porządek pomimo braku LRO, np. uporządkowanie spinów – tzw. **nasycone amorficzne ferromagnetyki**.

Nieporządek a entropia

W mechanice statystycznej entropia utożsamiana jest z **miarą nieporządku**.

Np. procesowi topnienia kryształu towarzyszy skokowy wzrost entropii układu atomów, tj.

$$S \sim L/T_m$$

L – ciepło przemiany, T_m – temperatura topnienia.

Bardziej ogólnie zjawisko można wyjaśnić na gruncie statystycznej definicji entropii Boltzmann'a:

$$S = k_B \ln Z$$

Z – liczba stanów kwantowych danego układu makroskopowego, które są kompatybilne z jego stanem makroskopowym (realizują ten stan) lub liczba stanów kwantowych o takich parametrach termodynamicznych, które są zgodne z parametrami termodynamicznymi układu właściwymi dla badanego układu.

Wzrost entropii oznacza więc wzrost liczby mikrostanów zgodnych ze końcowym stanem (makroskopowym) układu.

Przykłady:

wzrost liczby defektów krystalicznych wskutek podgrzewania kryształu (entropia konfiguracyjna), wzrost energii układu powoduje, że równie prawdopodobne staje się ułożenie atomów z obecnością wakansji, co zwiększa W .

wzrost entropii o $R \ln (V_2/V_1)$ na mol, entropii gazu doskonałego, rozszerzającego się izotermicznie od V_1 do V_2 . – gdyż liczba dozwolonych stanów W dla tej samej liczby cząstek wzrasta ze wzrostem V .

wzrost entropii wskutek mieszania cieczy (zał. o tej samej objętości i bez oddziaływań), tzw. entropia mieszania: wzrasta niepewność położenia pojedynczej cząsteczki ze względu na większy obszar dyfuzji do entropii przed mieszaniem. Jeśli dołączymy oddziaływania cząsteczek, może pojawić się lokalny porządek ($S < 0$).

Uwaga: Niepewność i zatem entropia maleje, gdy uzyskujemy dodatkową informację o systemie (łącznik pomiędzy termodynamiką statystyczną i teorią informacji)

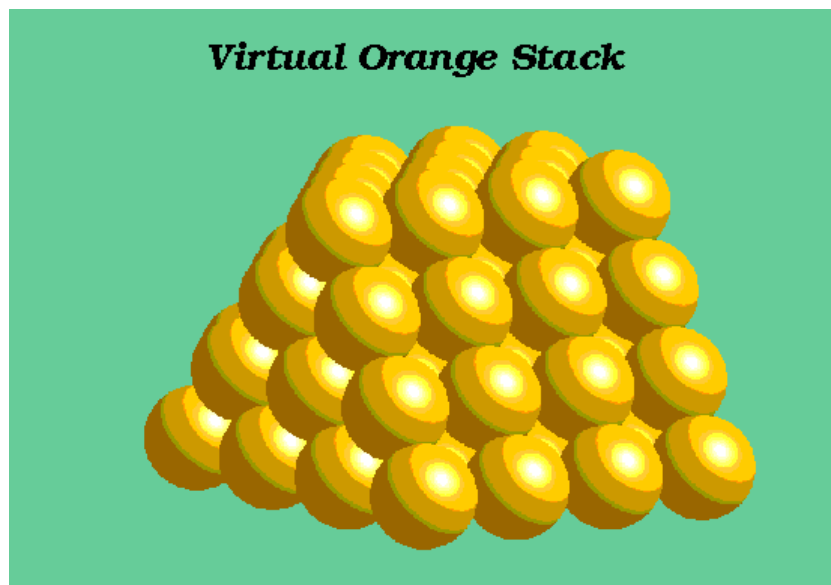
$$H(x) = \sum_{i=1}^n p(i) \log_r \frac{1}{p(i)}$$

$$-p_O \log_2 p_O - p_R \log_2 p_R = -\frac{1}{2} \log_2 \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \log_2 \frac{1}{2} = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1$$

Ułożenie atomów w przestrzeni

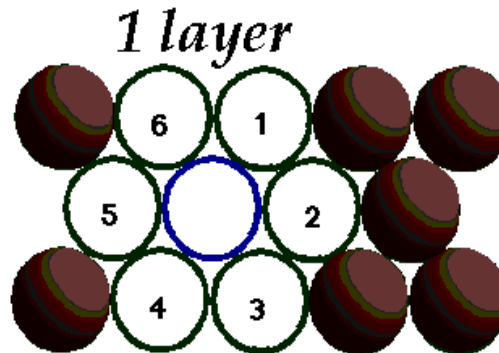
W 1926 Goldschmidt zaproponował, by ułożenie atomów w ciele stałym uważać jako upakowanie **sztywnych (twardych) kul** (*hard spheres*).

Podejście to sprowadza **problem badania ułożenia atomów** w przestrzeni do badania problemu najbardziej efektywnego **upakowania dowolnych obiektów sferycznych** na płaszczyźnie (2D) i ogólnie w przestrzeni (3D). Może to być np. stos pomarańczy ułożony w sklepie warzywnym ...



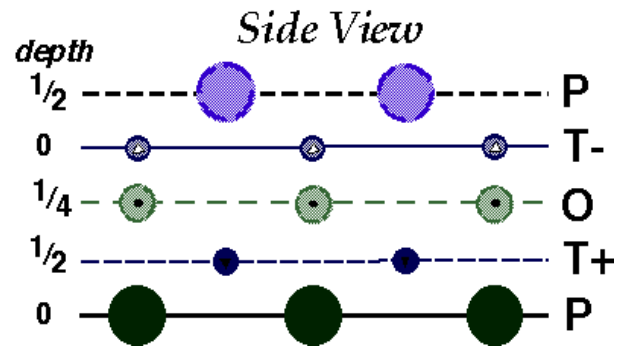
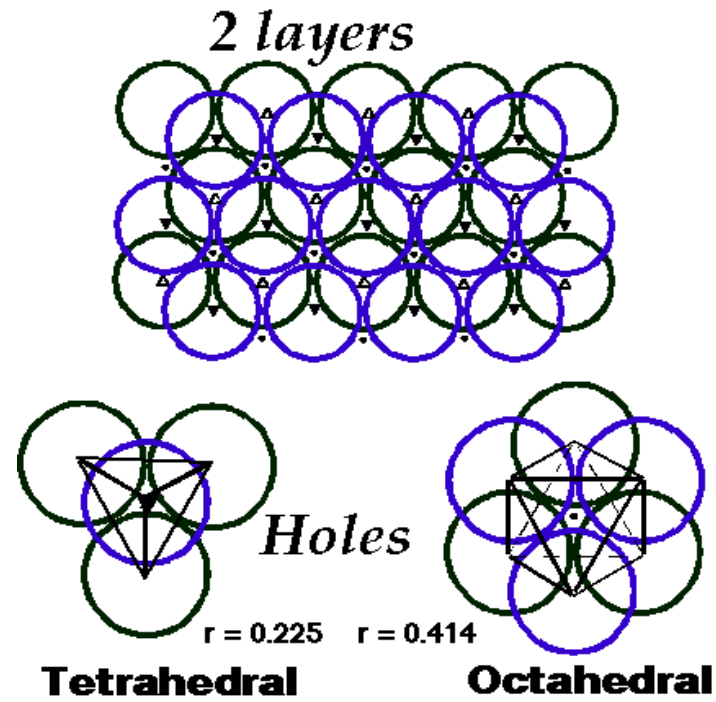
CLOSE-PACKING OF SPHERES

Pojedyncza (pierwsza) warstwa kul (*single layer*) ciasnego upakowania tworzy sieć heksagonalną, ze względu na sześć kul sąsiadujących z dowolną kulą (**HEXAGONAL coordination**).



Druga warstwa (*second layer*) kul jest umieszczona w zagłębieniach pomiędzy kulami pierwszej warstwy (zauważmy, że sporo wolnej przestrzeni pojawia się pomiędzy warstwami kul). Występują **DWA** rodzaje wakansji **WAKANSJI** (tzw. pozycje międzywęzłowe - **INTERSTITIAL sites**)

- **OCTAHEDRAL (O)** pozycja oktaedryczna -
 - **6** NN kul w najbliższym sąsiedztwie (NN - nearest neighbours),
- **TETRAHEDRAL (T±)** pozycja tetraedryczna – **4** NN kule w w najbliższym sąsiedztwie.



P = kula, *hole* - pusta przestrzeń (wakansja)
O = oktaedryczna wakansja, **T+ / T-** = tetraedryczna wakansja

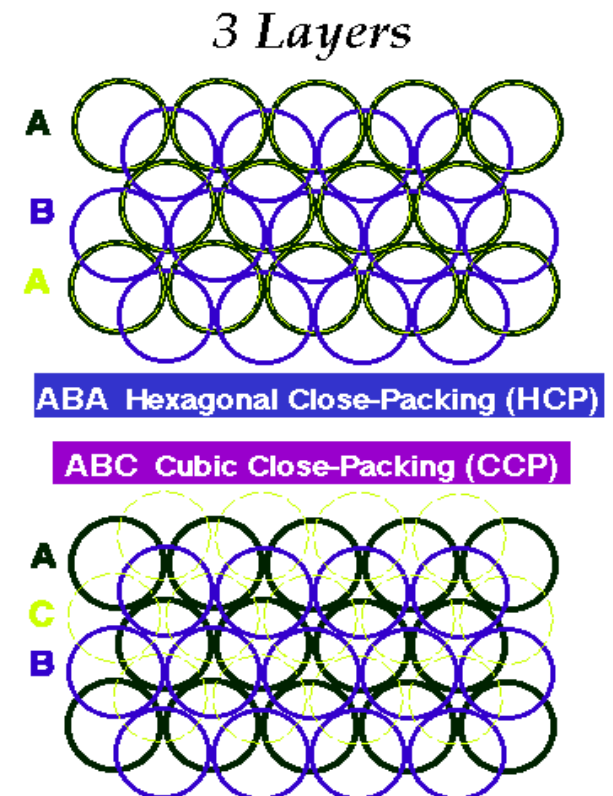
Trzecia warstwa kul może zostać umieszczona (w „dołkach” między atomami) na dwa sposoby:

3-warstwa pokrywa pionowo z pierwszą warstwą (*eclipsed* w linii) – ułożenie warstw odpowiada sekwencji **ABA**

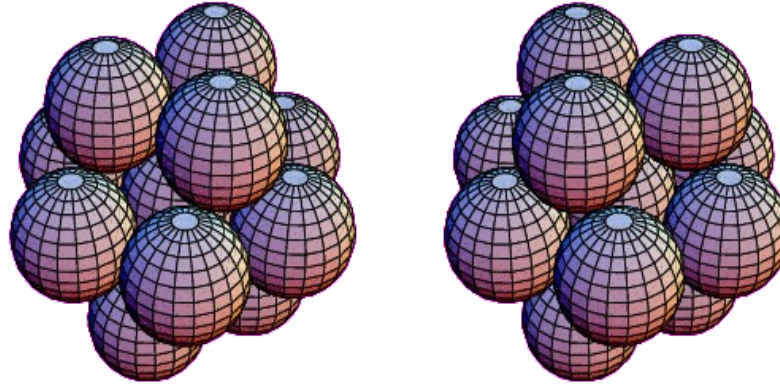
3-warstwa umieszczona jest w przesuniętych wgłębieniach pomiędzy kulami (przesunięta o połowę odległości w stosunku do warstwy 1) – ułożenie warstw odpowiada sekwencji **ABC**

współczynnik upakowania $\eta \sim 74.03 \%$

Struktury gęstego upakowania - *Close-Packed Structures* (ccp & hcp)



Czy jest inny sposób bardziej efektywnego upakowania kul ?



W 1611 **Johannes Kepler** zapostulował, że nie istnieje bardziej efektywny sposób gęstego ułożenia obiektów sferycznych (niekoniecznie periodycznego) niż ułożenie odpowiadające upakowaniu *fcc* (*face-centred cubic*). Stwierdzenie to znane jest odtąd jako *Kepler Conjecture* (hipoteza Keplera).

$$\eta (\text{Kepler}) = \eta (\text{ccp}) = \eta (\text{hcp}) = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} \approx 74.048\%$$

Przez wiele lat pozostawało to bez matematycznego dowodu.

Hipoteza Keplera wydaje się intuicyjnie oczywista, ale dowód okazał się niełatwy. Rogers (1958), znany badacz problemu, zauważył wręcz, że "**many mathematicians believe, and all physicists know**", że aktualna odpowiedź to 74.048 %.

C. A. Rogers (1958) pokazał, że maksymalne upakowanie kul w 3D (górny kres) daje się opisać wyrażeniem :

$$\eta (\max) < \sqrt{18} [\cos^{-1} (1/3) - 1/3] \approx 77.96355700 \%$$

wynik poprawiony 1986 (Lindsay) do 77.844 %

Uwaga:

W strukturach LRO gęstego upakowania, każdy atom styka się z 12 atomami (koordynacja 12-atomowa), ale atomy te nie są ułożone równomiernie na powierzchni sfery. Równomierne rozłożenie na powierzchni kuli centralnej jest możliwe, ale 12 kul **nie styka się** i każda jest otoczona przez 5 sąsiadów. Środki kul tworzą ikozaedr (20-ścian foremny), układ taki ma mniejszą energię, ale nie zbuduje się wówczas kryształu z uwagi na **5-krotną symetrię** (odpowiada to symetrii w kwazikryształach QC).

Proces topienia kryształu bardzo często odbywa się wg schematu:



Już w **1952 Frank** sugerował, że symetria ikozaedru pojawia się w tzw. Przechłodzonych cieczach (*supercooled liquids*), prawie 30 lat przed odkryciem QC !

Krótką historia dowodu hipotezy Keplera:

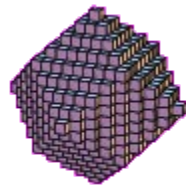
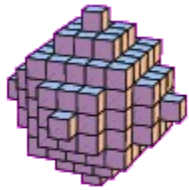
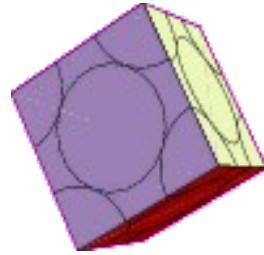
Wcześniej problemem zajmował się m. in. Gauss, Hilbert, Ulam,... **Buckminster Fuller** (1975) stwierdził, że znalazł wyjaśnienie, ale w rzeczywistości był to kolejny opis struktury *fcc*, nie zaś dowód na optymalność takiego upakowania. Kolejny dowód podał **Y. Hsiang**, ale "każdy kto przeczytał ten dowód miał później mnóstwo wątpliwości i ostatecznie okazało się jest on nonsensem" (Conway).

Upakowanie	Wyrażenie analityczne	Oдноśnik
najluźniejsze *	0.0555	Gardner (1966)
sieć tetraedryczna (struktura C-diamantu)	$\sqrt{3}/16 = \mathbf{0.3401}$	Hilbert and Cohn-Vossen (1999)
sieć regularna	$\pi / 6 = \mathbf{0.5236}$	
sieć heksagonalna	$\pi/(3\sqrt{3}) = \mathbf{0.6046}$	
random	0.6400	Jaeger and Nagel (1992)
regularna gęstego up. heksagonalna gęstego up.	$\pi/(3\sqrt{2}) = \mathbf{0.7405}$	Steinhaus (1999)

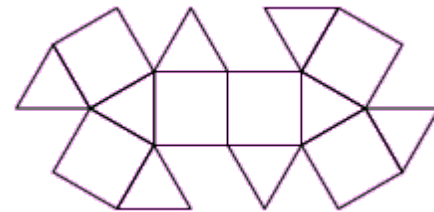
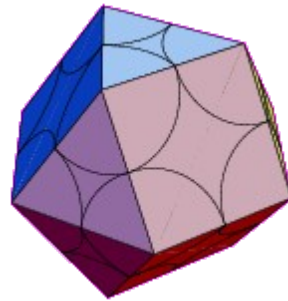
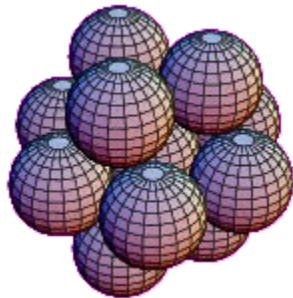
***Uwaga**: aby uznać układ kul za sztywny zakłada się, że każda sfera powinna dotykać co najmniej 4 inne sfery, przy czym te punkty styku nie powinny leżeć ani na jednej półkuli, ani na wybranym "równiku".

$$\pi = 3.1415\dots$$

CCP



HCP



W sierpniu 1998 **Thomas Hales** (Ann Arbor *University of Michigan*) podał rozwiązanie bazujące symulacjach komputerowych (zaawansowane metody numeryczne i algorytmy). Dowód mieści się na 250 stronach i opiera się na ok. 3 GB zbiorów wynikowych.

Nie jest to jednak dowód formalno-analityczny.

W odpowiedzi na powyższe problemy w 2003, Hales rozpoczął projekt "**Flyspeck project**" ("**Formal Proof of Kepler**") w celu automatycznej weryfikacji komputerowej kolejnych kroków dowodu analitycznego (wymaga zatrudnienia prawie 20 osób) (Holden 2003, Szpiro 2003).

strona projektu: <http://www.math.pitt.edu/~thales/>

Hales' proof proved difficult to verify. In 2003, it was reported that the Annals of Mathematics publication would have an unusual editorial note stating that parts of the paper have not been possible to check, despite the fact that a team of 12 reviewers worked on verifying the proof for more than four years and that the reviewers were 99% certain that it is correct (Holden 2003, Szpiro 2003). However, the actual publication contains no such note (Hales 2005).

Upakowanie typu DRP (*dense random packing*)

Problem jest konsekwencją hipotezy (twierdzenia) Keplera dotyczącego upakowania kul o równych promieniach. W latach 1950-60 przeprowadzono badania empiryczne, które wskazywały na współczynnik wypełnienia dla przypadkowo ułożonych kul na poziomie (!)

$$\eta \sim 64 \%$$

Model DRP Bernala

“jednorodny, spójny i nieregularny zbiór cząstek nie zawierający obszarów krystalicznych (brak symetrii translacyjnej) oraz obszarów pustych, gdzie mogłaby zmieścić się molekula ... “

W swoich badaniach Bernal wraz z asystentem Masonem użyli kilka tysięcy kul łożyskowych wrzuconych do prostopadłościennego pojemnika. Całość wielokrotnie wstrząśnięto w celu lepszego ułożenia się kul i zalano czarną farbą. Po wyschnięciu, wykorzystując zjawisko napięcia powierzchniowego, udało się policzyć miejsca styku kul zatopionych wcześniej w czarnej farbie.

Wyniki były zaskakujące:

Liczba najbliższych sąsiadów $NN \sim 8.5$

Upakowanie $\eta \sim 64 \%$

Uwaga: Hipoteza Bernala o znacznie mniejszym upakowaniu układu nieuporządkowanego równych kul była prawie nieznanym problemem topologii i geometrii kombinatorycznej.

Model DRP jest dobrą reprezentacją struktury prostych cieczy (monoatomowych) z izotropowymi własnościami (nie mogą być to ciekłe kryształy !), np. ciekłe gazy szlachetne, ciekłe metale alkaliczne ...

Skokowa zmiana upakowania ($\Delta V/V \sim 16\%$) przy przejściu z FCC (74 %) to DRP (64 %) odpowiada dylatacji odległości atomowych i ekspansji komórki kryształ-ciecz !



John Desmond Bernal (1901-1971) was a physicist and pioneer of X-ray crystallography who built this model in a building in Torrington Square, London, while he was Professor of Physics at the University of London. Bernal was also interested in Marxist philosophy and the social study of science. Known to his friends as 'Sage', Bernal was very influential in both political and scientific circles.

<http://www.ingenious.org.uk/>

Twierdzi się, że nie jest możliwa konstrukcja modelu jednorodnych twardych kul (HS - hard spheres), który dawałby współczynnik upakowania pomiędzy

$$64\% < \eta < 74\%$$

DRP LRO (*long range order*)

Ostatnie badania jednak częściowo temu przeczą (PRL – trzeba poszukać).

Ta nieciągłość jest związana z naturą przejścia I rodzaju pomiędzy fazą krystaliczną a ciekłą !

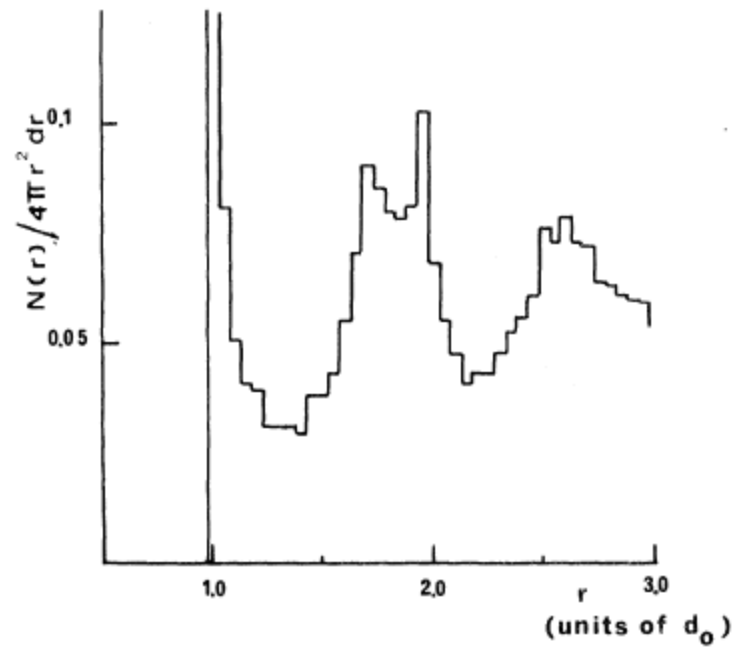


FIG. 1. Normalized radial distribution function of the DRPHS Bernal model: $\bar{N}(r) dr$ is the average number of sphere centers located between r and $(r + dr)$ from any given sphere; r is in units of the hard-sphere diameter.

PRB Ahmadzedeck & Simpsons, PRB (1981)

Model wielościanów (komórek) Voronoi

Konstrukcja umożliwiająca podział przestrzeni na wielościany wypełniające ją w sposób zupełny i jednoznaczny. Najbardziej “demokratyczny podział przestrzeni”.

Komórkę Voronoi wokół punktu P (może tam być np. atom) uzyskujemy poprzez następującą konstrukcję:

- z punktu P łączymy odcinkami wszystkie 'atomy' sąsiadujące (NN),
- prowadzimy płaszczyzny symetralne (tj. płaszczyzny prostopadłe do wcześniej skonstruowanych odcinków, przecinające te odcinki w połowie),
- przecinające się płaszczyzny tworzą **wielościan wypukły** Voronoi wokół punktu P,
- wielościan ten zawiera wszystkie punkty przestrzeni, które mają odległość od punktu P mniejszą od dowolnej odległości do innego punktu P'.

Uwaga: Przestrzeń jest całkowicie wypełniona przez wielościany, gdyż sąsiadujące wielościany mają wspólne krawędzie (**E - edge**), ściany (**F - face**) i wierzchołki (**V - vertex**).

Dla sieci Voronoi (dla **N** komórek) spełniona jest relacja więzów **Eulera-Poincare**

$$V - E + F - N = 1$$

Przykłady dla N=1:

6-ścian	V=8	E=12	F=6
12-ścian	V=14	E=24	F=12

Uwaga:

Można zmienić przestrzeń, w której opisujemy położenia punktów (atomów) i zamiast przestrzeni euklidesowej używać przestrzeń np. eliptyczną lub hiperboliczną (geometria Riemanna, tj. proste równoległe mogą się przecinać, suma kątów w trójkącie większa od 180 stopni, etc.). Na przykład na płaszczyźnie heksagonalne uporządkowanie 'plastra miodu' (komórki sześciokątne), sprowadza się do uporządkowania pentagonalnego (komórki pięciokątne).

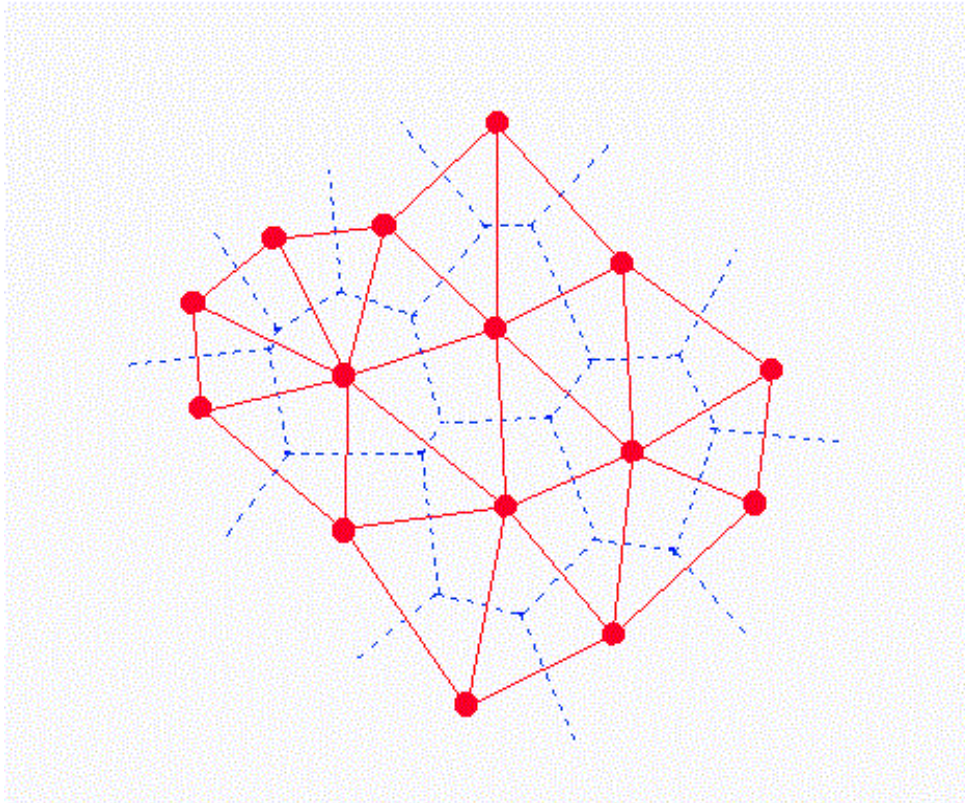
W 3D takie ułożenie nie istnieje chyba, że liczba boków nie będzie całkowita, tj. Spełnione powinno być

równanie topologiczne $3p^2 - 13p - 12 = 0 \Rightarrow p \approx 5.12$

średnia liczba ścian $F = \frac{12}{6-p} \approx 13.6$

2D

Teselacja Voronoi (wielokąty niebieskie) oraz tesselacja do niej dualna, tzw. **podział (tesselacja) Delaunay** (trójkąty czerwone). W ogólności używa się pojęcia simplex (komórka podstawowa).



Funkcje dystrybucyjne

Uniwersalność takiego opisu :

- dla układów modelowych,
- dla układów rzeczywistych – eksperyment lub obliczenia *ab initio*

Rozważmy N identycznych cząstek w objętości V w pozycjach $\{\vec{R}_i\}$;

założenie, że tylko jedna cząstka w każdym punkcie tj. wyrażona poprzez funkcję $\delta(\vec{r} - \vec{R}_i)$

$$\text{średnia gęstość cząstek } n_0 = \frac{N}{V}$$

Funkcja gęstości dla cząstek niezależnych (bez wzajemnych korelacji), tzw.

1-cząstkowa funkcja gęstości :

$$v^{(1)}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{R}_i)$$

Z warunkiem normalizacji do liczby cząstek :

$$\int_V v^{(1)}(\vec{r}) d\vec{r} = N$$

2-cząstkowa funkcja gęstości (przy warunku $\vec{R}_i \neq \vec{R}_j$):

$$v^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \sum_{i=1}^N \sum_{i \neq j}^{N-1} \delta(\vec{r}_1 - \vec{R}_i) \delta(\vec{r}_2 - \vec{R}_j)$$

Funkcja zeruje się wszędzie poza miejscami $\vec{r}_1 = \vec{R}_i \wedge \vec{r}_2 = \vec{R}_j$.

Odpowiednio dla 2-cząstkowej funkcji gęstości mamy warunek normalizacji:

$$\int_V v^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_2 = (N-1) \sum_{i \neq j}^{N-1} \delta(\vec{r}_1 - \vec{R}_i) = (N-1)v^{(1)}(\vec{r}_1)$$

UWAGA:

W rzeczywistych układach pozycje cząstek nie są „zamrożone”, stąd potrzeba średniowania po zespole termodynamicznym (statystycznym) i po czasie.

1-cząstkowa funkcja dystrybucyjna

$$\langle v^{(1)}(\vec{r}) \rangle = n^{(1)}(\vec{r})$$

2-cząstkowa funkcja dystrybucyjna

$$\langle v^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \rangle = n^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

Stąd

$$d\vec{r}_1 \int_V n^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_2 = (N - 1)n^{(1)}(\vec{r}_1)d\vec{r}_1$$

Prawdopodobieństwo znalezienia równocześnie dwóch cząstek w $d\vec{r}_1$ i $d\vec{r}_2$

$$n^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$$

U ogólności $n^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \neq n^{(1)}(\vec{r}_1)n^{(1)}(\vec{r}_2)$, bo prawdopodobieństwo znalezienia cząstki 1-szej

może zależeć od cząstki 2-iej, np. siły oddziaływania międzycząsteczkowego $\sim |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$

Def. $n^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = n^{(1)}(\vec{r}_1)n^{(1)}(\vec{r}_2)g^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ funkcja dystrybucyjna pary cząstek

Jeśli $(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \rightarrow \infty$, to $g^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \rightarrow 1$, bo wzajemny wpływ cząstek zanika.

Dla układu jednorodnego

$$n^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = n_0^2 g^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

Ustalmy początek układu odniesienia na 1-szej cząstce, czyli $\vec{r}_1 - \vec{r}_2 = \vec{r}$, wówczas prawdopodobieństwo znalezienia cząstki w objętości $d\vec{r}$, oddalonej od innej cząstki o \vec{r} wynosi $n_0 g^{(2)}(\vec{r}) d\vec{r}$ a scałkowanie tej wielkości po całej przestrzeni powinna umożliwić znalezienie pozostałych cząstek czyli $N - 1$, tj.

$$n_0 \int_V g^{(2)}(\vec{r}) d\vec{r} = N - 1$$

W przypadku izotropowego rozkładu, zamiast jednorodnego mamy dodatkowo sferyczną zależność funkcji dystrybucji pary cząstek $g^{(2)}(\vec{r}) \rightarrow g^{(2)}(|\vec{r}|) \rightarrow g^{(2)}(r)$. To wyrażenie często nazywane jest **funkcją korelacji pary cząstek**.

Można określić wyrażenie, które jest swoistym licznikiem cząstek w układzie o określonym rozkładzie cząstek:

$$z(\vec{r}) = g^{(2)}(\vec{r}) + \delta(\vec{r}),$$

Ponieważ

$$\int_V z(\vec{r}) d\vec{r} = N$$

Analogicznie do 1- i 2-cząstkowej funkcji dystrybucyjnej można zdefiniować funkcje dystrybucji wyższych rzędów:

$$n^{(3)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) = n^{(1)}(\vec{r}_1)n^{(1)}(\vec{r}_2)n^{(1)}(\vec{r}_3)g^{(3)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3)$$

$n^{(3)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 d\vec{r}_3$ określa prawdopodobieństwo, że trzy cząstki znajdują się równocześnie

odpowiednio w elementach objętości $d\vec{r}_1$, $d\vec{r}_2$ i $d\vec{r}_3$.

$$g^{(3)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) = \frac{n^{(3)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3)}{n^{(1)}(\vec{r}_1)n^{(1)}(\vec{r}_2)n^{(1)}(\vec{r}_3)}$$

oznacza **trójcząstkową funkcję korelacyjną**.

Dla amorfików

$$g^{(3)} \rightarrow 1$$

Dla układów jednorodnych

$$n^{(3)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) = n_0^3 g^{(3)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3)$$

Jak widzimy każda wyższego rzędu funkcja korelacyjna wnosi nową informację o układzie.

$$\int n^{(3)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) d\vec{r}_3 = (N - 2) n^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

Równanie to pokazuje, że nieskończona ilość ułożeń „trójek cząstek” odpowiada tej samej funkcji dystrybucyjnej pary cząstek !

$$\iint n^{(3)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) d\vec{r}_2 d\vec{r}_3 = (N - 1)(N - 2) n^{(1)}(\vec{r}_1)$$

Podobnie scałkowanie po trzech zmiennych daje iloczyn cząstek:

$$\iiint n^{(3)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 d\vec{r}_3 = N(N - 1)(N - 2)$$

Przy założeniu izotropowości ułożenia cząstek można wprowadzić powłoki sferyczne, w których będzie możliwa detekcja kolejnych cząstek, tj. :

$$\int n^{(3)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) d\vec{r}_3 = \int_{shell} n_0 g^{(2)}(r) dr = 4\pi r^2 n_0 g(r) dr = n_0 \rho(r) dr$$

$\rho(r)$ - radialna funkcja dystrybucji (RDF – *radial distribution function*).

Przy użyciu funkcji RDF można na przykład określić średnią liczbą najbliższych sąsiadów (NN-*nearest neighbours*) w odległości r_1 od danego atomu – **zagadnienie strefy koordynacyjnej** :

$$n_1 = n_0 \int_0^{r_1} \rho(r) dr$$

Funkcje dystrybucyjne z układach chemicznie nieuporządkowanych

W stopach binarnych A - B (złożonych z dwóch rodzajów atomów A (koncentracji c_A) i B (koncentracja $c_B = 1 - c_A$) można zdefiniować następujące wielkości :

$$c_A = \frac{N_A}{N}, c_B = \frac{N_B}{N}; \text{ oraz } n_0 = \frac{N}{V}; \quad n_j = \frac{N_j}{V}, \quad j = A, B \text{ oraz } N = N_A + N_B$$

$n_{ij}(r)$ - średnia gęstość atomów j (np. A) w odległości r od atomów i (może nim być atom A lub atom B , bo $i, j = A, B$)

$$g_{ij}(r) = \frac{n_{ij}(r)}{n_0 c_j} = \frac{n_{ij}(r)}{n_j}$$

Natomiast

$$g_{ji}(r) = \frac{n_{ji}(r)}{n_0 c_i} = \frac{n_{ji}(r)}{n_i}$$

Z symetrii zagadnienia wynika, że

$$g_{AB}(r) = g_{BA}(r)$$

Radialna funkcja dystrybucyjna (RDF)

$$4\pi r^2 g_{ji}(r) = n_0 \rho_{ji}(r)$$

Średnia ilość atomów B do odległości r_1 od atomu A

$$n_B \int_0^{r_1} \rho_{AB}(r) dr$$

Można mówić o **parcjalnej liczbie koordynacyjnej** :

$$n_{ij} = n_j \int_0^{r_1} \rho_{ij}(r) dr$$

Parametry nieporządku SRO oraz LRO