

ΜΕΡΟΣ ΤΡΙΤΟ

**ΠΕΡΙΟΔΙΚΟΤΗΤΑ
ΚΑΙ
ΣΤΕΡΕΑ ΥΛΗ**

ΠΕΡΙΟΔΙΚΟΤΗΤΑ & ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΗ ΔΟΜΗ

Στο παρόν κεφάλαιο θα δώσουμε μερικούς ορισμούς που αφορούν τα κρυσταλλικά πλέγματα. Τους ορισμούς αυτούς είτε τους έχουμε ήδη παρουσιάσει στον 1ο τόμο (όπως, π.χ., αυτούς της θεμελιώδους και της μοναδιαίας κυψελίδας, ή των ζωνών Brillouin, κ.λπ.) είτε τους αναφέρουμε εδώ για πρώτη φορά. Θα διατυπώσουμε επίσης μερικά συναφή θεωρήματα. Έχοντας έτσι συστηματοποιήσει και συγκεντρώσει τις έννοιες και τις σχέσεις αυτές θα κάνουμε μια πρώτη χρήση τους προκειμένου να αναλύσουμε τα πειραματικά δεδομένα ελαστικής σκέδασης ακτίνων-X (ή νετρονίων) και να δούμε έτσι πώς προσδιορίζεται η κρυσταλλική δομή ενός στερεού.

13.1 Ορισμοί και θεωρήματα για διδιάστατα και τριδιάστατα πλέγματα Bravais

ΟΡΙΣΜΟΣ 1. Περιοδικότητα: Μια συνάρτηση, $V(\mathbf{r})$, ορισμένη στον τριδιάστατο χώρο ονομάζεται περιοδική εάν και μόνο εάν παραμένει αναλλοίωτη στο μετασχηματισμό $\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r}' = \mathbf{r} + \mathbf{R}_n$, όπου

$$\mathbf{R}_n \equiv n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3, \quad (13.1)$$

$\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ είναι τρία μη συνεπίεδα διανύσματα και n_1, n_2, n_3 είναι οποιοδήποτε ακέραιοι αριθμοί (θετικοί, αρνητικοί ή μηδενικοί). Με άλλα λόγια η $V(\mathbf{r})$ είναι περιοδική τότε και μόνο τότε όταν για κάθε \mathbf{r} και \mathbf{R}_n ισχύει η σχέση

$$V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n). \quad (13.2)$$

ΟΡΙΣΜΟΣ 2. Πλέγμα Bravais: Είναι το σύνολο των σημείων του χώρου που ορίζουν τα άκρα των διανυσμάτων \mathbf{R}_n καθώς οι ακέραιοι αριθμοί n_1, n_2, n_3 παίρνουν όλες τις δυνατές τιμές τους.

Σημειώστε ότι στο ίδιο πλέγμα Bravais αντιστοιχούν εν γένει περισσότερες της μιας τριάδες **θεμελιωδών** διανυσμάτων $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$. Π.χ., το τετραγωνικό πλέγμα του Σχ. 13.2(α) θα έμενε αναλλοίωτο εάν αντί των $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$ είχαμε διαλέξει τα $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}'_2 = \mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2$.

ΟΡΙΣΜΟΣ 3. Θεμελιώδης κυψελίδα: Είναι μια πεπερασμένη περιοχή του χώρου, η οποία εάν μετατοπισθεί κατά \mathbf{R}_n (όπου τα n_1, n_2, n_3 παίρνουν όλες τις δυνατές τιμές τους) γεμίζει ακριβώς όλο το χώρο (χωρίς επικαλύψεις ή κενά).

Κάθε θεμελιώδης κυψελίδα περιέχει ένα μόνο σημείο του πλέγματος Bravais. (Διότι, αν περιείχε και δεύτερο, μετατόπισή της κατά το διάνυσμα που θα ένωνε τα δύο αυτά σημεία θα δημιουργούσε επικάλυψη.) Επομένως ο όγκος της, $V_{\Theta K}$, είναι δεδομένος και ίσος με το αντίστροφο της συγκέντρωσης, n_B , των πλεγματικών σημείων Bravais:

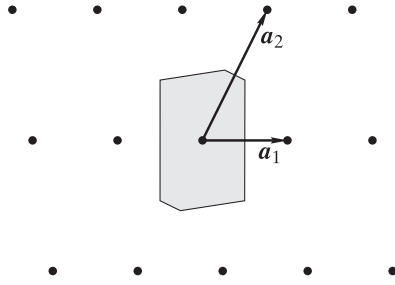
$$V_{\Theta K} = \frac{1}{n_B} = |(\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2) \cdot \mathbf{a}_3| \quad (13.3)$$

Το σχήμα της θεμελιώδους κυψελίδας **δεν** καθορίζεται μονότροπα από τον παραπάνω ορισμό της. Μια δυνατή επιλογή είναι το παραλληλεπίπεδο που ορίζουν τα βασικά διανύσματα $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$. Μια άλλη επιλογή είναι η λεγόμενη κυψελίδα των Wigner-Seitz:

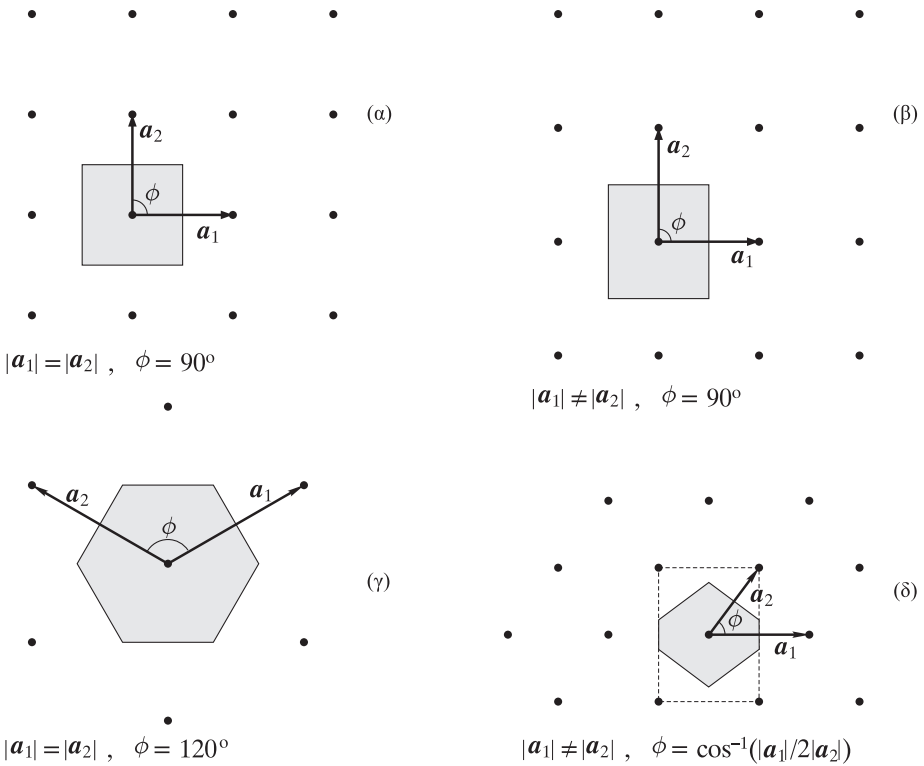
ΟΡΙΣΜΟΣ 4. Κυψελίδα Wigner-Seitz: Είναι μια θεμελιώδης κυψελίδα, όπου η απόσταση των σημείων της από το σημείο 0 (αρχή των αξόνων) είναι μικρότερη ή ίση από την απόστασή τους από οποιοδήποτε άλλο σημείο του πλέγματος Bravais.

Η κυψελίδα Wigner-Seitz είναι επομένως ένα πολύεδρο, το οποίο ορίζεται από τα επίπεδα τα μεσοκάθετα στα διανύσματα, που ενώνουν την αρχή των αξόνων με τα γειτονικά σημεία του πλέγματος Bravais.

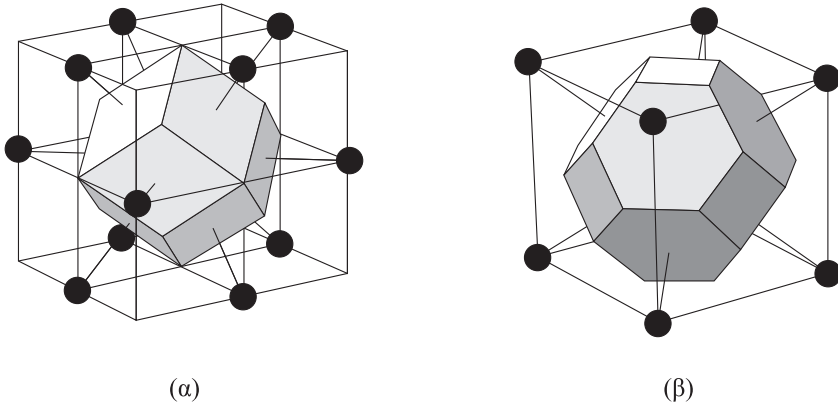
Στο Σχ. 13.1 δίνεται ένα παράδειγμα κυψελίδας Wigner-Seitz για ένα γενικό διδιάστατο πλέγμα Bravais. Στο Σχ. 13.2 παρουσιάζονται τα τέσσερα ειδικά διδιάστατα πλέγματα Bravais που μαζί με το γενικό πλαγιογώνιο πλέγμα του Σχ. 13.1 αποτελούν τους πέντε υπάρχοντες διαφορετικούς τύπους διδιάστατων πλεγμάτων Bravais. Στο ίδιο σχήμα έχουν σχεδιαστεί και οι αντίστοιχες κυψελίδες Wigner-Seitz.



Σχ. 13.1: Η κυψελίδα Wigner-Seitz για ένα γενικό διδιάστατο πλέγμα Bravais.



Σχ. 13.2: Τα τέσσερα ειδικά διδιάστατα πλέγματα Bravais και οι αντίστοιχες κυψελίδες Wigner-Seitz: (α) Τετραγωνικό πλέγμα, (β) Ορθογώνιο πλέγμα, (γ) Εξαγωνικό πλέγμα και (δ) Κεντρωμένο ορθογώνιο πλέγμα. (Οι σπικτές γραμμές ορίζουν τη μοναδιαία κυψελίδα.) Τα τέσσερα ειδικά διδιάστατα πλέγματα μαζί με το γενικό πλαγιόγνιο πλέγμα του Σχ. 13.1 αποτελούν τους πέντε υπάρχοντες διαφορετικούς τύπους διδιάστατων πλεγμάτων Bravais.



Σχ. 13.3: Κυψελίδες Wigner-Seitz και μοναδιαίες κυψελίδες για τα πλέγματα fcc (α) και bcc (β).

ΟΡΙΣΜΟΣ 5. Μοναδιαία κυψελίδα: Είναι μια πεπερασμένη περιοχή του χώρου, η οποία εάν μετατοπισθεί κατά ένα **υποσύνολο*** άπειρων διανυσμάτων Bravais γεμίζει ακριδώς όλο το χώρο (χωρίς επικαλύψεις ή κενά). Η μοναδιαία κυψελίδα επιλέγεται έτσι ώστε να έχει αφενός μεν τον ελάχιστο όγκο, αφετέρου δε την πλήρη συμμετρία του πλέγματος (π.χ., κύβος για όλα τα κυβικά πλέγματα (sc, bcc, fcc)).

Ο όγκος της μοναδιαίας κυψελίδας είναι μεγαλύτερος** από τον όγκο της θεμελιώδους (κατά ένα ακέραιο πολλαπλάσιο, που ισούται με τον αριθμό των σημείων του πλέγματος Bravais, ο οποίος περιέχεται στη μοναδιαία κυψελίδα).

Η διάσταση (ή οι διαστάσεις) που καθορίζουν το μέγεθος της μοναδιαίας κυψελίδας ονομάζεται **σταθερά** (ή σταθερές) **πλέγματος**. Π.χ., για κυβικά πλέγματα η σταθερά πλέγματος είναι η ακμή της κυβικής μοναδιαίας κυψελίδας.

Στο Σχ. 13.3 παρουσιάζονται οι κυψελίδες Wigner-Seitz και οι μοναδιαίες κυψελίδες για τα τριδιάστατα πλέγματα Bravais fcc και bcc.

ΟΡΙΣΜΟΣ 6. Περιοδική κρυσταλλική δομή: Αν σε όλα τα σημεία ενός πλέγματος Bravais (και μόνο σε αυτά) τοποθετηθεί το ίδιο ακριδώς άτομο θα προκύψει μια **απλή** περιοδική κρυσταλλική δομή. Υπάρχουν και **σύνθετες** περιοδικές κρυσταλλικές δομές.

Οι σύνθετες δομές προκύπτουν εάν σε κάθε σημείο ενός πλέγματος Bravais τοποθετήσουμε κατά τον ίδιο ακριδώς τρόπο την ίδια ομάδα ατόμων.

* Υποσύνολο με την ευθεία έννοια, πράγμα που σημαίνει ότι σε ορισμένες περιπτώσεις το υποσύνολο αυτό είναι δυνατόν να συμπίπτει με το σύνολο των διανυσμάτων Bravais. Εάν συμβεί αυτό η μοναδιαία κυψελίδα συμπίπτει με τη θεμελιώδη κυψελίδα.

** Ή, σε ορισμένες περιπτώσεις, ίσος (δλέπε την παραπάνω υποσημείωση).

Ένα παράδειγμα σύνθετης περιοδικής κρυσταλλικής δομής είναι αυτή του αδάμαντα όπου σε κάθε σημείο ενός εδροκεντρωμένου κυβικού (fcc) πλέγματος Bravais τοποθετείται μια ομάδα από δύο άτομα άνθρακα (το ένα στο σημείο του πλέγματος Bravais και το άλλο κατά την κατεύθυνση της θετικής διαγωνίου και σε απόσταση $a\sqrt{3}/4$ από το πρώτο, όπου a είναι η ακμή της μοναδιαίας κυβικής κυψελίδας). Η επαναλαμβανόμενη αυτή ομάδα ατόμων μπορεί να αποτελείται από όμοια άτομα (όπως, π.χ., στην περίπτωση του αδάμαντα) ή από διαφορετικά άτομα (όπως, π.χ. στην κρυσταλλική δομή του σφαλερίτη, ZnS). Σε πιο περίπλοκα κρυσταλλικά στερεά η ομάδα αυτή μπορεί να αποτελείται από ένα πολύ μεγάλο αριθμό ατόμων.

Σύμφωνα με ό,τι είπαμε παραπάνω μια απλή κρυσταλλική περιοδική δομή bcc (χωροκεντρωμένη κυβική) θα μπορούσε να θεωρηθεί και ως σύνθετη, δηλαδή πλέγμα Bravais sc (απλό κυβικό) με ομάδα δύο όμοιων ατόμων τοποθετημένων, το ένα σε κάθε σημείο του πλέγματος Bravais sc και το άλλο στο κέντρο της κυβικής κυψελίδας. Στην περίπτωση αυτή μετατόπιση του πλέγματος κατά το διάνυσμα που συνδέει τα δύο άτομα της ομάδας αφήνει την κρυσταλλική δομή αναλλοίωτη. Για να αποφύγουμε τέτοιες ασάφειες στους ορισμούς μας (όπου η ίδια δομή μπορεί να χαρακτηριστεί και απλή Bravais και σύνθετη) θα θεωρήσουμε μόνο εκείνες τις ομάδες ατόμων, όπου κανένα από τα διανύσματα που συνδέουν δύο οποιαδήποτε άτομα της ομάδας δεν έχει την ιδιότητα να αφήνει την κρυσταλλική δομή μετατοπιστικά αναλλοίωτη. Κάθε τέτοια ομάδα ατόμων θα την ονομάσουμε **βάση**.

Επομένως καταλήγουμε στη θεμελιώδη σχέση:

$$\boxed{\text{περιοδική κρυσταλλική δομή} = \text{πλέγμα Bravais} + \text{βάση}} \quad (13.4)$$

Εάν η βάση αποτελείται από ένα μόνο άτομο προκύπτει απλή περιοδική κρυσταλλική δομή που ταντίζεται ουσιαστικά με το πλέγμα Bravais. Εάν αποτελείται από περισσότερα άτομα έχουμε μια σύνθετη περιοδική δομή. Εάν ένα απλό πλέγμα Bravais το λάβει κανείς από παραδρομή ως σύνθετο με βάση (π.χ., το bcc να το θεωρήσει ως sc με βάση δύο ατόμων στις θέσεις $r_1 = 0$ και $r_2 = (a/2)(x_0 + y_0 + z_0)$ δεν θα κάνει λάθος στους μετέπειτα υπολογισμούς· απλώς θα υποχρεωθεί να λύσει τις εξισώσεις κίνησης των ιόντων και των ηλεκτρονίων σε μια μοναδιαία κυψελίδα, που θα περιέχει τόσες φορές περισσότερα άτομα από όσα η θεμελιώδης κυψελίδα, όσος είναι ο αριθμός των ατόμων στην υποτιθέμενη βάση.

Στον Πίν. 13.1 δίνονται συγκεντρωμένα τα βασικά χαρακτηριστικά ορισμένων συνήθων κρυσταλλικών δομών που εξετάσαμε στον πρώτο τόμο.

Πίν. 13.1. Ιδιότητες μερικών συνήθων κρυσταλλικών δομών.

Χαρακτηριστικά	Απλό κυβικό, sc	Κυβικό χωροκεντρωμένο, bcc	Κυβικό εδροκεντρωμένο, fcc	Κρυσταλλική δομή Αδάμαντα, diamond
Πλέγμα Bravais;	ΝΑΙ	ΝΑΙ	ΝΑΙ	ΟΧΙ
Όμοια άτομα;	ΝΑΙ	ΝΑΙ	ΝΑΙ	ΝΑΙ
Πλεγματικές σταθερές*	a	a	a	a
Θεμελιώδη διανύσματα	$\mathbf{a}_1 = a\mathbf{x}_0$ $\mathbf{a}_2 = a\mathbf{y}_0$ $\mathbf{a}_3 = a\mathbf{z}_0$	$\mathbf{a}_1 = a\mathbf{x}_0$ $\mathbf{a}_2 = a\mathbf{y}_0$ $\mathbf{a}_3 = \frac{a}{\sqrt{2}}(\mathbf{x}_0 + \mathbf{y}_0 + \mathbf{z}_0)$	$\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2}(\mathbf{y}_0 + \mathbf{z}_0)$ $\mathbf{a}_2 = \frac{a}{2}(\mathbf{z}_0 + \mathbf{x}_0)$ $\mathbf{a}_3 = \frac{a}{2}(\mathbf{x}_0 + \mathbf{y}_0)$	όπως το fcc
Βάση δύο ή περισσότερων ατόμων	—	—	—	$\mathbf{r}_1 = 0$ $\mathbf{r}_2 = \frac{a}{4}(\mathbf{x}_0 + \mathbf{y}_0 + \mathbf{z}_0)$
Θεμελιώδης κυψελίδα Wigner-Seitz	κύβος	κολοσό οκτάεδρο (14 έδρες) (βλ. Σχ. 13.3(β))	ρομβικό δωδεκάεδρο (βλ. Σχ. 13.3(α))	όπως το fcc
Μοναδιαία κυψελίδα	κύβος	κύβος	κύβος	κύβος
$V_{\Theta K}$	a^3	$a^3/2$	$a^3/4$	$a^3/4$
$V_{MK}/V_{\Theta K}$	1	2	4	4
Αριθμός πρώτων γειτόνων (αριθμός σύνταξης)	6	8	12	4
Αριθμός δεύτερων γειτόνων	12	6	6	12
Απόσταση πρώτων γειτόνων, d	a	$\frac{\sqrt{3}}{2}a$	$\frac{\sqrt{2}}{2}a$	$\frac{\sqrt{3}}{4}a$
Απόσταση δεύτερων γειτόνων	$\sqrt{2}a$	a	a	$\frac{\sqrt{2}}{2}a$
Ποσοστό κάλυψης χώρου από εφαπτόμενες ίσες σφαίρες	$\pi/6 \approx 0,52$	$\sqrt{3}\pi/8 \approx 0,68$	$\sqrt{2}\pi/6 \approx 0,74$	$\sqrt{3}\pi/16 \approx 0,34$

* Για τα κυβικά πλέγματα Bravais, το a είναι η ακμή της μοναδιαίας κυβικής κυψελίδας.

Πίν. 13.1. (συνέχεια)

Εξαγωνική πυκνής διάταξης,** hcp	Κρυσταλλική δομή NaCl	Κρυσταλλική δομή CsCl	Κρυσταλλική δομή ZnS ή σφαλερίτη
OXI	OXI	OXI	OXI
ΝΑΙ ή OXI	OXI	OXI	OXI
a	a	a	a
$c = \sqrt{\frac{8}{3}}a^{**}$			
$\mathbf{a}_1 = a\mathbf{x}_0$ $\mathbf{a}_2 = \frac{a}{2}\mathbf{x}_0 + \frac{\sqrt{3}a}{2}\mathbf{y}_0$ $\mathbf{a}_3 = c\mathbf{z}_0$	όπως το fcc	όπως το sc	όπως το fcc
$\mathbf{r}_1 = 0$ $\mathbf{r}_2 = \frac{1}{3}\mathbf{a}_1 + \frac{1}{3}\mathbf{a}_2 + \frac{1}{2}\mathbf{a}_3$	$\mathbf{r}_{Na} = 0$ $\mathbf{r}_{Cl} = \frac{a}{2}(\mathbf{x}_0 + \mathbf{y}_0 + \mathbf{z}_0)$	$\mathbf{r}_{Cs} = 0$ $\mathbf{r}_{Cl} = \frac{a}{2}(\mathbf{x}_0 + \mathbf{y}_0 + \mathbf{z}_0)$	$\mathbf{r}_{Zn} = 0$ $\mathbf{r}_S = \frac{a}{4}(\mathbf{x}_0 + \mathbf{y}_0 + \mathbf{z}_0)$
εξαγωνικό πρίσμα	όπως το fcc	όπως το sc	όπως το fcc
εξαγωνικό πρίσμα	κύβος	κύβος	κύβος
$\frac{\sqrt{3}}{2}a^2c$	$a^3/4$	a^3	$a^3/4$
3	4	1	4
12	6	8	4
6	12	6	12
a^{**}	$a/2$	$\frac{\sqrt{3}}{2}a$	$\frac{\sqrt{3}}{4}a$
$\sqrt{2}a^{**}$	$\frac{\sqrt{2}}{2}a$	a	$\frac{\sqrt{2}}{2}a$
$\sqrt{2}\pi/6 \approx$ 0,74	$\pi/6 \approx$ 0,52	$\sqrt{3}\pi/8 \approx$ 0,68	$\sqrt{3}\pi/16 \approx$ 0,34

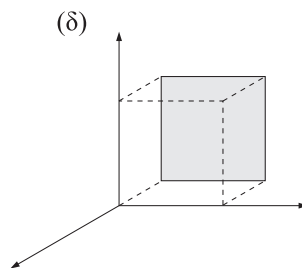
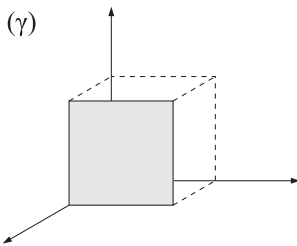
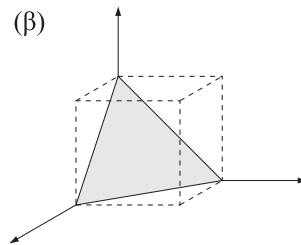
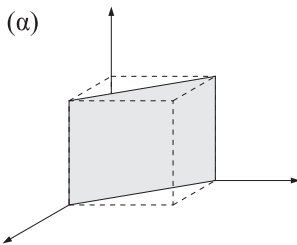
** Στις πραγματικές εξαγωνικές κρυσταλλικές δομές “πυκνής διάταξης” ο λόγος c/a διαφέρει κάπως από την ιδανική τιμή $\sqrt{8/3} \approx 1,633$, πράγμα που μπορεί να οδηγήσει σε διαφορετική απόσταση πρώτων και δεύτερων γειτόνων.

ΟΡΙΣΜΟΣ 7. Δείκτες Miller. Ένα άλλο θέμα σχετικό με τα κρυσταλλικά πλέγματα, που αφορά τη φυσική των στερεών γενικότερα και τη φυσική των επιφανειών και των διεπιφανειών ειδικότερα, είναι αυτό των **πλεγματικών επιπέδων**, δηλαδή των επιπέδων που περιέχουν έναν άπειρο αριθμό πλεγματικών σημείων. Τα επίπεδα αυτά χαρακτηρίζονται από τους λεγόμενους **δείκτες Miller**, οι οποίοι προσδιορίζονται ως εξής:

1. Έστω $x_i \mathbf{a}_i$ το σημείο τομής του πλεγματικού επιπέδου με τον άξονα \mathbf{a}_i ($i = 1, 2, 3$).
2. Οι δείκτες Miller h, k, l , που συμβολίζονται* (hkl) ορίζονται από τις σχέσεις $h = \frac{C}{x_1}$, $k = \frac{C}{x_2}$, $l = \frac{C}{x_3}$ όπου η κοινή σταθερά C είναι τέτοια ώστε τα h, k, l να είναι ακέραιοι, συνήθως οι μικρότεροι ακέραιοι.

Οι δείκτες Miller μπορούν να χαρακτηρίζουν είτε ένα συγκεκριμένο επίπεδο, είτε –συνήθως– ένα σύνολο παράλληλων πλεγματικών επιπέδων. Εάν κάποιος από τους ακέραιους αριθμούς h, k, l προκύψει αρνητικός, π.χ. ο k , τότε συμβολίζεται ως εξής \bar{k} .

Άσκηση: Προσδιορίστε τους δείκτες Miller των πλεγματικών επιπέδων των παρακάτω σχημάτων:



* Για το συμβολισμό των δεικτών Miller σε εξαγωνικό πλέγμα βλ. σελ.

- Απάντηση:**
- (α) $(hkl) = (110)$
 - (β) $(hkl) = (111)$
 - (γ) $(hkl) = (100)$
 - (δ) $(hkl) = (\bar{1}00)$

ΘΕΩΡΗΜΑ 1: Η εξίσωση του συνόλου των παράλληλων επιπέδων τα οποία χαρακτηρίζονται από τους δείκτες Miller (hkl) (στο σύστημα συντεταγμένων που ορίζεται από τα διανύσματα \mathbf{a}_i ($i = 1, 2, 3$)) είναι η εξής:

$$hx + ky + lz = \text{σταθερά} \quad (13.5)$$

Προκειμένου να έχουμε πλεγματικά επίπεδα η σταθερά της σχέσης (13.5) πρέπει να παίρνει μόνο ακέραιες τιμές διότι τα πλεγματικά σημεία (που κείνται στο υπόψη πλεγματικό επίπεδο) έχουν x, y, z ακεραίους. Δύο παράλληλα πλεγματικά επίπεδα που ικανοποιούν τη σχέση (13.4) διαφέρουν μόνο ως προς τη σταθερά. Εάν είναι διαδοχικά, η διαφορά αυτή θα πρέπει να έχει την ελάχιστη δυνατή τιμή, δηλαδή θα είναι ίση με τη μονάδα (διότι δεν μπορεί να είναι μικρότερη αφού παίρνει μόνο ακέραιες τιμές).

13.2 Ταξινόμηση των πλεγμάτων Bravais και των σύνθετων κρυσταλλικών δομών

Τα πλέγματα Bravais μπορούμε να τα ταξινομήσουμε με βάση την ομάδα των μετασχηματισμών* που αφήνουν το πλέγμα αναλλοίωτο. Η ομάδα αυτή είναι γνωστή ως **ομάδα συμμετρίας** ή ως **ομάδα χώρου** του πλέγματος Bravais.

Τα στοιχεία της ομάδας χώρου περιλαμβάνουν προφανώς όλες τις μετατοπίσεις κατά τα πλεγματικά διανύσματα (13.1). Περιλαμβάνουν επίσης όλους τους σημειακούς μετασχηματισμούς που απεικονίζουν το πλέγμα στον εαυτό του. Φυσικά περιλαμβάνουν και τους σύνθετους μετασχηματισμούς συμμετρίας που αποτελούνται, π.χ., από μετατοπίσεις ακολουθούμενες από σημειακούς μετασχηματισμούς. Με τον όρο **σημειακοί μετασχηματισμοί** εννοούμε εκείνους που αφήνουν κάποιο σημείο (έστω το \mathbf{R}_0) του πλέγματος Bravais αμετακίνητο. Σημειακοί μετασχηματισμοί είναι οι **στροφές** γύρω από άξονες που διέρχονται από αυτό το σημείο· είναι επίσης οι **κατοπτρισμοί** ως προς επίπεδα που διέρχονται από το υπόψη σημείο του πλέγματος· είναι τέλος

* Θεωρούμε μόνο εκείνους τους μετασχηματισμούς που δεν αλλάζουν τις αποστάσεις μεταξύ όλων των ατόμων της κρυσταλλικής δομής (δηλαδή τους λεγόμενους μετασχηματισμούς απαράμορφωτου σώματος).

και η αντιστροφή ως προς αυτό το σημείο (δηλαδή ο μετασχηματισμός $(\mathbf{r} - \mathbf{R}_0) \rightarrow -(\mathbf{r} - \mathbf{R}_0)$). Η αντιστροφή (ή ανάκλαση ως προς το σημείο \mathbf{R}_0) μπορεί να εκφραστεί μέσω μιας στροφής κατά 180 μοίρες γύρω από άξονα που διέρχεται από το σημείο \mathbf{R}_0 ακολουθούμενης από κατοπτρισμό ως προς επίπεδο διερχόμενο από το σημείο \mathbf{R}_0 και κάθετο στον άξονα της στροφής.

ΟΡΙΣΜΟΣ 8: Σημειακή ομάδα ενός πλέγματος Bravais είναι το σύνολο των σημειακών μετασχηματισμών (στροφών, κατοπτρισμών, και αντιστροφών) που αφήνουν το πλέγμα αμετάβλητο.

ΘΕΩΡΗΜΑ 3: Με βάση την ομάδα χώρου (που περιλαμβάνει τη σημειακή ομάδα συμμετρίας και τις πλεγματικές μετατοπίσεις) μπορούμε να χωρίσουμε τα τριδιάστατα πλέγματα Bravais σε δεκατέσσερις (14) διαφορετικούς τύπους.

ΘΕΩΡΗΜΑ 2: Με βάση την πλεγματική σημειακή ομάδα μπορούμε να ταξινομήσουμε τα τριδιάστατα πλέγματα Bravais σε επτά (7) κρυσταλλικά συστήματα, τα ονόματα και τα χαρακτηριστικά των οποίων δίνονται στην πρώτη και την τρίτη στήλη αντιστοίχως του Πίν. 13.2.

Πίν. 13.2. Τα επτά συστήματα και οι 14 τύποι πλεγμάτων Bravais στις 3 διαστάσεις.

Κρυσταλλικό σύστημα	Αριθμός πλεγμάτων Bravais	Σχέσεις μεταξύ των μηκών και των γωνιών των διανυσμάτων της μοναδιαίας κυψελίδας
Τρικλινές	1	$a_1 \neq a_2 \neq a_3 \neq a_1$ $\phi_1 \neq \phi_2 \neq \phi_3 \neq \phi_1$
Μονοκλινές	2	$a_1 \neq a_2 \neq a_3 \neq a_1$ $\phi_1 = \phi_3 = 90^\circ \neq \phi_2$
Ορθορομβικό	4	$a_1 \neq a_2 \neq a_3 \neq a_1$ $\phi_1 = \phi_2 = \phi_3 = 90^\circ$
Τετραγωνικό	2	$a_1 = a_2 \neq a_3$ $\phi_1 = \phi_2 = \phi_3 = 90^\circ$
Κυβικό	3	$a_1 = a_2 = a_3$ $\phi_1 = \phi_2 = \phi_3 = 90^\circ$
Τριγωνικό	1	$a_1 = a_2 = a_3$ $\phi_1 = \phi_2 = \phi_3 < 120^\circ, \neq 90^\circ$
Εξαγωνικό	1	$a_1 = a_2 \neq a_3$ $\phi_1 = \phi_2 = 90^\circ, \phi_3 = 120^\circ$

Π.χ., το κυβικό κρυσταλλικό σύστημα χωρίζεται σε τρεις τύπους (sc, bcc, fcc), το ορθορομβικό σε τέσσερις, κ.ο.κ. (βλέπε, τον Πίν. 13.2, το βιβλίο των Ashcroft & Mermin, σελ. 115-119 και το βιβλίο του Marder, σελ. 31). Για περισσότερες

λεπτομέρειες και αυστηρές μαθηματικές αποδείξεις ο αναγνώστης μπορεί να συμβουλευτεί το βιβλίο του Ι. Βέργαδου, *Θεωρία Ομάδων*, σελ. 159-201.

ΘΕΩΡΗΜΑ 4: *Με βάση τη σημειακή ομάδα συμμετρίας οι σύνθετες κρυσταλλικές δομές μπορούν να ταξινομηθούν σε τριάντα δύο (32) κρυσταλλογραφικές σημειακές ομάδες (αντίστοιχες των 7 κρυσταλλικών συστημάτων για πλέγματα Bravais). Με βάση την ομάδα συμμετρίας χώρου οι σύνθετες κρυσταλλικές δομές χωρίζονται σε διακόσιες τριάντα (230) υποομάδες χώρου (αντίστοιχες των 14 τύπων για πλέγματα Bravais).*

Ο λόγος που εμφανίζεται αυτός ο πληθωρισμός όταν μεταβαίνουμε από πλέγματα Bravais σε σύνθετες κρυσταλλικές δομές είναι γιατί πρέπει να συνδυάσει κανείς τους μετασχηματισμούς συμμετρίας του πλέγματος Bravais με τους μετασχηματισμούς που αφήνουν αναλλοίωτη τη βάση. Μια πρώτη σύντομη παρουσίαση του θέματος της ταξινόμησης των σύνθετων κρυσταλλικών δομών θα βρει ο αναγνώστης στο βιβλίο των Ashcroft & Mermin, σελ. 119-128. Πιο αναλυτική εξέταση υπάρχει στο βιβλίο του Burns καθώς και σε ειδικές μονογραφίες.

Αξίζει να θυμίσουμε στον αναγνώστη ότι τα περισσότερα στοιχειακά μέταλλα κρυσταλλώνονται είτε στις κυβικές δομές fcc, bcc είτε στην εξαγωνική πυκνή διάταξη (hcp) (βλέπε Πίν. VII του πρώτου τόμου). Υπάρχουν φυσικά εξαιρέσεις, π.χ., το In και το Pa κρυσταλλώνονται σε τετραγωνική δομή, ο Hg καθώς και τα As, Sb, Bi σε ορθορομβική δομή, αρκετά σε εξαγωνική δομή (π.χ., τα Pr, Nd, Am, Se, Te) το Po σε απλή κυβική. Οι στοιχειακοί ημιαγωγοί Si, Ge καθώς και ο Sn (α) κρυσταλλώνονται σε δομή Αδάμαντα. Περισσότερες πληροφορίες για κρυσταλλικές δομές (πέραν αυτών που αναφέρθηκαν στον πρώτο τόμο) υπάρχουν σε ειδικές μονογραφίες (π.χ., F.C. Phillips (1971) ή W.G. Wyckoff (1981)).

Άσκηση: Πόσα είναι τα διαφορετικά διδιάστατα πλέγματα Bravais;

Απάντηση: Τα διδιάστατα πλέγματα Bravais χωρίζονται σε πέντε (5) διακριτούς τύπους: Ένας είναι ο γενικός τύπος που εικονίζεται στο Σχ. 13.1 και οι άλλοι τέσσερις είναι οι ειδικές περιπτώσεις αυξημένης συμμετρίας που εικονίζονται στο Σχ. 13.2. Το διδιάστατο τετραγωνικό πλέγμα έχει ένα τετραπλό άξονα συμμετρίας σε στροφές (δηλαδή στροφές κατά $2\pi/4$ αφήνουν το πλέγμα αμετάβλητο) και δύο κατηγορίες γραμμών κατοπτρικής συμμετρίας (η μία κατηγορία είναι οι ευθείες που ορίζονται είτε από το διάνυσμα a_1 είτε από το a_2 και η άλλη οι διαγώνιες ευθείες).

13.3 Αντίστροφο πλέγμα και ζώνες Brillouin

Η ανάγκη ορισμού του λεγόμενου αντίστροφου πλέγματος προκύπτει από το θεώρημα του Bloch, σύμφωνα με το οποίο μετατόπιση κατά το οποιοδήποτε πλεγματοειδές διάνυσμα \mathbf{R}_n πολλαπλασιάζει τη λύση (που περιγράφει την ηλεκτρονιακή ή την ιοντική κίνηση) με τον παράγοντα $\exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_n)$.

Είναι προφανές ότι ο παράγοντας αυτός παραμένει αμετάβλητος εάν η κρυσταλλική ορμή (διηρημένη με το \hbar), \mathbf{q} , αλλάξει από \mathbf{q} σε \mathbf{q}' , όπου

$$\mathbf{q}' = \mathbf{q} + \mathbf{G}_m \quad (13.6')$$

και το \mathbf{G}_m ικανοποιεί τη σχέση

$$\mathbf{G}_m \cdot \mathbf{R}_n = 2\pi \times \text{ακέραιο, για κάθε } \mathbf{R}_n \quad (13.6)$$

ΟΡΙΣΜΟΣ 9: Το σύνολο των διανυσμάτων \mathbf{G}_m , που ικανοποιούν τη σχέση (13.6) για κάθε διάνυσμα ενός πλέγματος Bravais, $\mathbf{R}_n = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3$, ονομάζεται **αντίστροφο πλέγμα** (του $\{\mathbf{R}_n\}$). Το αρχικό πλέγμα $\{\mathbf{R}_n\}$, για να το διακρίνουμε από το αντίστροφο, το ονομάζουμε **ευθύ**.

ΘΕΩΡΗΜΑ 5: Το αντίστροφο πλέγμα ενός πλέγματος Bravais $\{\mathbf{R}_n\}$ είναι επίσης ένα πλέγμα Bravais, τα διανύσματα του οποίου έχουν τη μορφή $\mathbf{G}_m = m_1\mathbf{b}_1 + m_2\mathbf{b}_2 + m_3\mathbf{b}_3$ όπου m_1, m_2, m_3 οποιοδήποτε ακέραιοι και*

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{(\mathbf{a}_1 \mathbf{a}_2 \mathbf{a}_3)}, \quad \mathbf{b}_2 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{(\mathbf{a}_1 \mathbf{a}_2 \mathbf{a}_3)}, \quad \mathbf{b}_3 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{(\mathbf{a}_1 \mathbf{a}_2 \mathbf{a}_3)} \quad (13.7)$$

Απόδειξη: Λαμβάνοντας υπόψη τον ορισμό του τριπλού γινομένου $(\mathbf{a}_1 \mathbf{a}_2 \mathbf{a}_3) = \mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)$ και το αμετάβλητό του σε κυκλικές εναλλαγές των διανυσμάτων $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ έχουμε από την (13.7) ότι

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi \delta_{ij} \quad (13.8)$$

Άρα το γινόμενο $\mathbf{G}_m \cdot \mathbf{R}_n$, όπου $\mathbf{G}_m = m_1\mathbf{b}_1 + m_2\mathbf{b}_2 + m_3\mathbf{b}_3$ ισούται με $2\pi(n_1m_1 + n_2m_2 + n_3m_3)$. Επομένως τα \mathbf{G}_m με m_1, m_2, m_3 οποιουδήποτε ακεραίου ικανοποιούν την (13.6). Είναι δε και τα μόνα. Διότι, εάν υπήρχε και κάποιο άλλο \mathbf{G} που θα ικανοποιούσε την (13.6), αυτό θα μπορούσε πάντοτε να γραφεί ως εξής: $\mathbf{G} = x_1\mathbf{b}_1 + x_2\mathbf{b}_2 + x_3\mathbf{b}_3$, όπου τα x_1, x_2, x_3 δεν θα ήσαν όλα ακέραια. Το γινόμενο όμως $\mathbf{G} \cdot \mathbf{R}_n$ θα ισούτο τότε, σύμφωνα με το προηγούμενο σκεπτικό,

* Για διδιάστατα πλέγματα ο ορισμός των $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2$ προκύπτει από την (13.7), εάν θεωρήσουμε ένα ιδεατό τρίτο διάνυσμα, \mathbf{a}_3 , στο ευθύ τέτοιο ώστε $\mathbf{a}_3 \perp \mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$. Έχουμε τότε ότι το \mathbf{b}_1 είναι κάθετο στο \mathbf{a}_2 και έχει μέγεθος ίσο με $2\pi/(|\mathbf{a}_1| \sin \phi)$, όπου ϕ η γωνία μεταξύ \mathbf{a}_1 και \mathbf{a}_2 . Αντίστοιχα το \mathbf{b}_2 είναι κάθετο στο \mathbf{a}_1 και έχει μέγεθος $2\pi/(|\mathbf{a}_2| \sin \phi)$. Ισχύει προφανώς ότι $(\mathbf{b}_1 \times \mathbf{b}_2) \cdot (\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2) = (2\pi)^2$.

με $2\pi(n_1x_1 + n_2x_2 + n_3x_3)$. Όμως το ακέραιο της εκφράσεως $n_1x_1 + n_2x_2 + n_3x_3$ για κάθε ακέραια τριάδα n_1, n_2, n_3 (σχέση (13.6)) συνεπάγεται αμέσως ότι τα x_1, x_2, x_3 είναι ακέραιοι αριθμοί.

ΘΕΩΡΗΜΑ 6: Το αντίστροφο του αντιστρόφου ενός πλέγματος Bravais είναι το ευθύ.

Απόδειξη: Αφού η σχέση (13.6) που ορίζει το αντίστροφο πλέγμα είναι συμμετρική ως προς G_m και R_n έπεται αμέσως ότι, όπως το αντίστροφο του $\{R_n\}$ είναι το $\{G_m\}$, έτσι και το αντίστροφο του $\{G_m\}$ είναι το $\{R_n\}$. Άρα πράγματι το αντίστροφο του αντιστρόφου είναι το ευθύ.

ΘΕΩΡΗΜΑ 7: Ο όγκος της θεμελιώδους κυψελίδας (ΘK) του ευθέως πλέγματος, $V_{\Theta K}$, και ο όγκος της ΘK του αντιστρόφου πλέγματος, V_{BZ} , συνδέονται με την απλή σχέση

$$V_{\Theta K} V_{BZ} = (2\pi)^3 \quad (13.9)$$

Η απόδειξη του Θεωρήματος 7 καθώς και μια εναλλακτική απόδειξη του θεωρήματος 6 δίνεται στη λυμένη άσκηση 13.3.

Όταν περιστρέφουμε ένα μονοκρυστάλλο, περιστρέφουμε προφανώς τα διανύσματα a_1, a_2, a_3 , που ορίζουν το ευθύ πλέγμα Bravais. Επειδή όμως τα b_1, b_2, b_3 συνδέονται μονότροπα με τα a_1, a_2, a_3 περιστρέφονται και αυτά μαζί τους. Άρα κάθε μονοκρυσταλλικό στερεό συνδέεται άρρηκτα και άκαμπτα με δύο πλέγματα Bravais: το ευθύ και το αντίστροφο. Οι αποστάσεις στο αντίστροφο πλέγμα έχουν διάσταση (μήκος) $^{-1}$ και οι όγκοι (μήκος) $^{-3}$. Όσο μεγαλύτερη είναι η ΘK του ευθέως τόσο μικρότερη είναι η ΘK του αντιστρόφου.

Άσκηση: Ποιο είναι το αντίστροφο του πλέγματος bcc;

Λύση: Εάν επιλέξουμε ως βασικά διανύσματα του bcc τα αναφερόμενα στον Πίν. 13.1: $a_1 = ax_0$, $a_2 = ay_0$ και $a_3 = (a/2)(x_0 + y_0 + z_0)$ έχουμε

$$a_1 \times a_2 = a^2 z_0$$

$$(a_1 a_2 a_3) = \frac{a^3}{2}$$

$$a_3 \times a_1 = \frac{a^2}{2}(-z_0 + y_0)$$

$$a_2 \times a_3 = \frac{a^2}{2}(-z_0 + x_0)$$

Άρα βάσει του τύπου (13.7) τα βασικά διανύσματα του αντίστροφου πλέγματος είναι

$$\mathbf{b}'_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{(\mathbf{a}_1 \mathbf{a}_2 \mathbf{a}_3)} = \frac{2\pi}{a} [-z_0 + x_0]$$

$$\mathbf{b}'_2 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{(\mathbf{a}_1 \mathbf{a}_2 \mathbf{a}_3)} = \frac{2\pi}{a} [-z_0 + y_0]$$

$$\mathbf{b}'_3 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{(\mathbf{a}_1 \mathbf{a}_2 \mathbf{a}_3)} = \frac{4\pi}{a} z_0$$

Αντί των ασυμμετρικών $\mathbf{b}'_1, \mathbf{b}'_2, \mathbf{b}'_3$ μπορούμε να διαλέξουμε ως βασικά διανύσματα τα συμμετρικά

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{b}_1 &\equiv \mathbf{b}'_2 + \mathbf{b}'_3 = \frac{2\pi}{a} [y_0 + z_0] \\ \mathbf{b}_2 &\equiv \mathbf{b}'_3 + \mathbf{b}'_1 = \frac{2\pi}{a} [z_0 + x_0] \\ \mathbf{b}_3 &\equiv \mathbf{b}'_1 + \mathbf{b}'_2 + \mathbf{b}'_3 = \frac{2\pi}{a} [x_0 + y_0] \end{aligned} \right\} \text{για ευθύ bcc}$$

που είναι τα βασικά διανύσματα του fcc (βλέπε Πίν. 13.1) με ακμή κυβικής μοναδιαίας κυψελίδας ίση με $4\pi/a$. Άρα το αντίστροφο του bcc είναι το fcc. Βάσει του θεωρήματος 6 έπεται ομέσως ότι το αντίστροφο του fcc είναι το bcc με βασικά (συμμετρικά) διανύσματα τα

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{b}_1 &= \frac{2\pi}{a} [-x_0 + y_0 + z_0] \\ \mathbf{b}_2 &= \frac{2\pi}{a} [-y_0 + z_0 + x_0] \\ \mathbf{b}_3 &= \frac{2\pi}{a} [-z_0 + x_0 + y_0] \end{aligned} \right\} \text{για ευθύ fcc}$$

ΟΡΙΣΜΟΣ 10: Επίπεδα Bragg είναι τα επίπεδα τα μεσοκάθετα στα διανύσματα $\mathbf{G}_m (\neq 0)$ του αντίστροφου πλέγματος.

Η σκοπιμότητα αυτού του ορισμού θα φανεί στην ενότητα 13.4 αυτού του κεφαλαίου.

ΟΡΙΣΜΟΣ 11: Πρώτη ζώνη Brillouin ή απλώς Ζώνη Brillouin (ZB): Είναι η θεμελιώδης κυψελίδα Wigner-Seitz του αντίστροφου πλέγματος. Εναλλακτικά, αλλά ισοδύναμα, η πρώτη ζώνη Brillouin μπορεί να ορισθεί ως το σύνολο των σημείων στο χώρο των \mathbf{k} που μπορούμε να τα φτάσουμε ξεκινώντας από την αρχή ($\mathbf{k} = 0$) χωρίς να διασχίσουμε κανένα επίπεδο Bragg. Ένας τρίτος ισοδύναμος ορισμός για την πρώτη ZB είναι το σύνολο των σημείων στον

αντίστροφο χώρο που η απόστασή τους από το σημείο $\mathbf{k} = 0$ είναι μικρότερη ή ίση από την απόστασή τους από οποιοδήποτε άλλο σημείο $\mathbf{G}_m \neq 0$.

Στα σχήματα που ακολουθούν δίνονται οι (πρώτες) ζώνες Brillouin για διάφορα ευθέα πλέγματα. Τα γραμμικά αντιστοιχούν κατά πάγιο τρόπο σε ορισμένα σημεία της ζώνης Brillouin στο εσωτερικό της ή στην επιφάνειά της (π.χ., το Γ δηλώνει το κέντρο της ΖΒ: $\Gamma \Leftrightarrow \mathbf{k} = 0$). Τα σημεία αυτά ορίζουν ευθύγραμμα τμήματα, που είναι άξονες κάποιας συμμετρίας και δηλώνονται συνήθως με ελληνικά κεφαλαία γραμμικά.

ΟΡΙΣΜΟΣ 12: * **Ζώνες Brillouin.** Η ν -οστή ζώνη Brillouin ορίζεται ως το σύνολο των σημείων στο χώρο των \mathbf{k} που μπορούμε να τα φτάσουμε ξεκινώντας από την αρχή των αξόνων ($\mathbf{k} = 0$) και διασχίζοντας κατ' ελάχιστο $\nu - 1$ επίπεδα Bragg. Ισοδύναμα μπορούμε να ορίσουμε τη ν -οστή ζώνη Brillouin ως το σύνολο των σημείων στο χώρο των \mathbf{k} που δεν ανήκουν στη $(\nu - 2)$ -στή ζώνη Brillouin και μπορούμε να τα φτάσουμε ξεκινώντας από τη $(\nu - 1)$ -στή ζώνη Brillouin και διασχίζοντας ένα μόνο επίπεδο Bragg.

Η ν -οστή ΖΒ ($\nu \geq 2$) είναι εν γένει μη συνεκτική, αποτελείται δηλαδή από περιοχές που χωρίζονται μεταξύ τους από περιοχές άλλων ζωνών Brillouin (βλέπε Σχ. 13.6). Αν όλες αυτές οι μη συνεκτικές μεταξύ τους περιοχές, που συναποτελούν μια ζώνη Brillouin (με $\nu \geq 2$), υποστούν μια παράλληλη μεταφορά κατά κατάλληλα διανύσματα \mathbf{G}_m , τότε θα γεμίσουν ακριβώς (χωρίς επικαλύψεις ή κενά) την πρώτη ζώνη Brillouin.

Η πρώτη ΖΒ, αφού είναι η κυψελίδα Wigner-Seitz του αντίστροφου πλέγματος, είναι εξ ορισμού μια θεμελιώδης κυψελίδα του αντίστροφου πλέγματος. Επομένως και κάθε άλλη ζώνη Brillouin είναι θεμελιώδης κυψελίδα του αντίστροφου πλέγματος, αφού με παράλληλες μεταφορές κατά κατάλληλα διανύσματα \mathbf{G}_m γεμίζει ακριβώς την πρώτη ΖΒ.

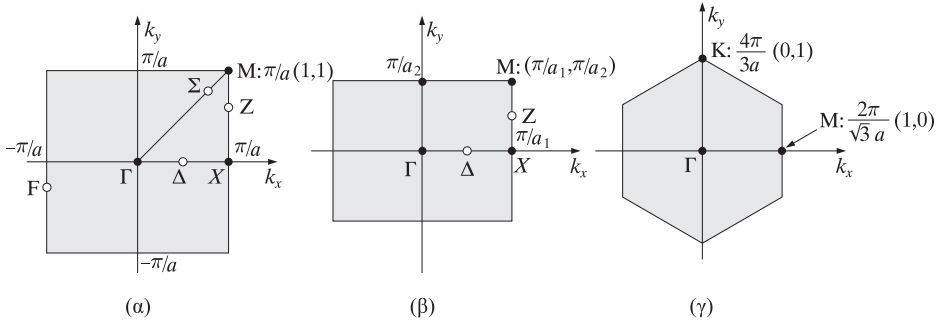
Στο Σχ. 13.6 φαίνεται η 1η, η 2η, η 3η και η 4η ΖΒ (καθώς και τμήματα της 5ης και της 6ης ΖΒ) για ένα διδιάστατο τετραγωνικό πλέγμα.

Η αξία των ΖΒ προκύπτει από τη σχέση (13.6'), δηλαδή από το **αναλλοίωτο** της λύσης κάτω από το μετασχηματισμό

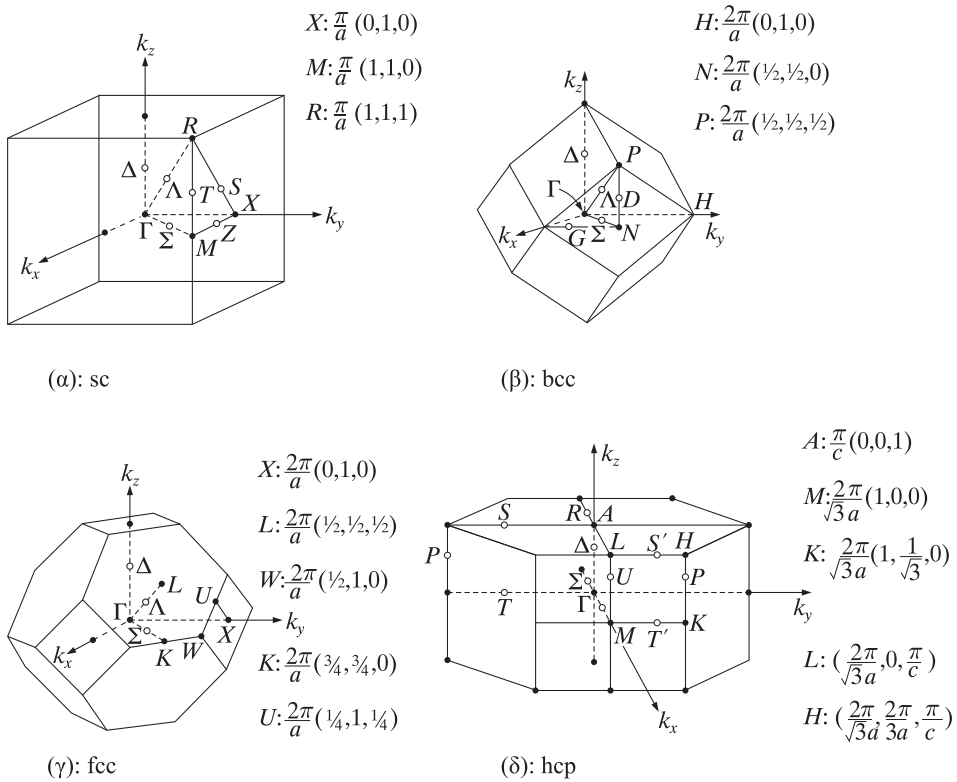
$$\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{G}_m \quad (13.10)$$

Αυτό σημαίνει ότι περιορίζοντας το \mathbf{k} σε μία μόνο ΖΒ (συνήθως την 1η) βρίσκουμε **όλες** τις λύσεις. Οποιοδήποτε άλλο \mathbf{k}' εκτός της πρώτης ΖΒ διαφέρει από κάποιο \mathbf{k} της πρώτης ΖΒ κατά ένα διάνυσμα του αντίστροφου πλέγματος και επομένως η λύση που αντιστοιχεί στο \mathbf{k}' (εκτός της 1ης ΖΒ), είναι ακριβώς η ίδια με αυτή που αντιστοιχεί στο \mathbf{k} (στην 1η ΖΒ).

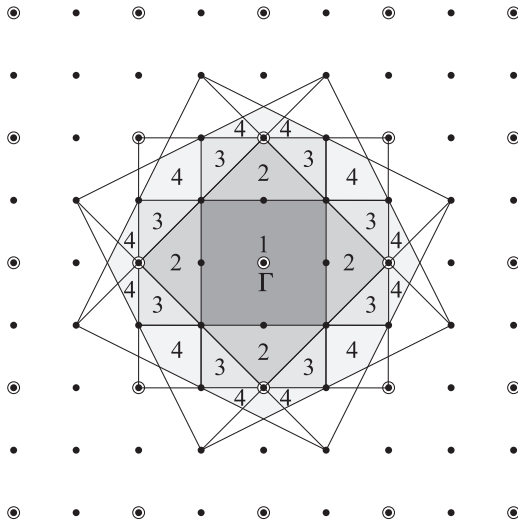
* Για έναν εναλλακτικό και πιο λειτουργικό ορισμό των ζωνών Brillouin, βλ. την άλυτη άσκηση 13.9 ή την ενότητα 18.3 του Κεφ. 18.



Σχ. 13.4: Ζώνες Brillouin για τα διδιάστατα ευθέα πλέγματα τετραγωνικό (α), ορθογώνιο (β) και εξάγωνικό (γ).



Σχ. 13.5: Ζώνες Brillouin για τα τριδιάστατα ευθέα πλέγματα sc (α), bcc (β), fcc (γ), hcp (δ).



Σχ. 13.6: Κατασκευή των ζωνών Brillouin για ένα διδιάστατο τετραγωνικό πλέγμα. Η κατασκευή έχει τα εξής βήματα: (α) προσδιόρισε τα βασικά διανύσματα \mathbf{b}_1 και \mathbf{b}_2 του αντίστροφου πλέγματος, (β) με κέντρο την αρχή (σημείο Γ) σχεδίασε όλα τα διανύσματα $\mathbf{G}_m = m_1\mathbf{b}_1 + m_2\mathbf{b}_2$ (όπου $m_1, m_2 = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3$ μέχρι κάποιο ακέραιο πρακτικό τεματισμό) οι άκρες τους σημειώνονται με διπλό κυκλίσκο, (γ) φέρε τις μεσοκαθέτους σε όλα τα διανύσματα \mathbf{G}_m που ήδη σχεδίασες. Στο σχήμα εικονίζεται η 1η, 2η (4 συνεκτικά τμήματα), 3η (8 συνεκτικά τμήματα), 4η (12 συνεκτικά τμήματα) ΖΒ.

13.4 Πειραματικός προσδιορισμός της κρυσταλλικής δομής

Η δομή ενός κρυσταλλικού στερεού προσδιορίζεται πειραματικά με ελαστική σκέδαση **ακτίνων X** ή **νετρονίων** ή –σε πιο ειδικές περιπτώσεις, όπως η μελέτη της επιφανειακής δομής– με ελαστική σκέδαση **ηλεκτρονίων**. Όπως θα δούμε αμέσως πιο κάτω, η ελαστική σκέδαση από περιοδικές δομές εμφανίζει έντονες ιδιομορφίες και γι' αυτό της έχει δοθεί χωριστό όνομα: **περίθλαση**.

Στο προχωρημένο θέμα 6.1 του πρώτου τόμου (σελ. 516-517) έχει υπολογισθεί η γενική έκφραση για τη διαφορική ενεργό διατομή σκέδασης ενός εξωτερικού σωματίου από ένα σύστημα πολλών σωμάτων. Στην ειδική περίπτωση ελαστικής σκέδασης από μια στατική, δηλαδή “παγωμένη”, κατανομή φορτίων (ή γενικότερα σωματίων) ο γενικός τύπος ανάγεται στον εξής:

$$\boxed{\frac{d\sigma}{d\Omega} \sim |\tilde{n}(\mathbf{q})|^2} \quad (13.11)$$

όπου $\mathbf{q} = \mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i$ και $\tilde{n}(\mathbf{q})$ είναι η μετασχηματισμένη Fourier* της συγκέντρωσης των σωματίων του συστήματος που σκεδάζουν το εξωτερικό σωματίο (δηλαδή των ηλεκτρονίων, ή των πυρήνων, ή των ηλεκτρονίων και των ιόντων† όταν το εξωτερικό σωματίο είναι φωτόνιο, ή νετρόνιο ή ηλεκτρόνιο αντιστοίχως):

$$\tilde{n}(\mathbf{q}) = \int d^3r n(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \quad (13.12)$$

Οι ποσότητες $\hbar\mathbf{k}_i$, $\hbar\mathbf{k}_f$ (από τη διαφορά των οποίων εξαρτάται η διαφορική ενεργός διατομή σκέδασης) είναι η αρχική και η τελική ορμή του εξωτερικού σωματίου και η διαφορά $-\hbar\mathbf{q} = \hbar(\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f)$ είναι η μεταφερόμενη λόγω σκέδασης ορμή στο σύστημα.

Εάν επομένως προσδιορίσουμε πειραματικά την ποσότητα $\tilde{n}(\mathbf{q})$ από τη διαφορική ενεργό διατομή μπορούμε με μια αντιστροφή Fourier να υπολογίσουμε το $n(\mathbf{r})$,

$$n(\mathbf{r}) = \int \frac{d^3q}{(2\pi)^3} \tilde{n}(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q}} \tilde{n}(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \quad (13.13)$$

και επομένως και την κρυσταλλική δομή του στερεού.

Η περιοδικότητα του $n(\mathbf{r})$, δηλαδή η σχέση $n(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n)$ μας επιτρέπει να ξαναγράψουμε την (13.12), κάνοντας την αλλαγή μεταβλητών $\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r}' = \mathbf{r} + \mathbf{R}_n$, ως εξής:

$$\tilde{n}(\mathbf{q}) = e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_n} \tilde{n}(\mathbf{q}) \quad (13.14)$$

Άσκηση: Αποδείξτε την (13.14).

Λύση: Εισάγοντας τη νέα μεταβλητή $\mathbf{r}' = \mathbf{r} + \mathbf{R}_n$ μπορούμε να γράψουμε την (13.12) ως εξής:

* Το \mathbf{q} μπορεί να ληφθεί ίσο με $\mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i$ ή με $\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f$, αφού $|\tilde{n}(\mathbf{q})|^2 = \tilde{n}(\mathbf{q})\tilde{n}^*(\mathbf{q}) = \tilde{n}(\mathbf{q})\tilde{n}(-\mathbf{q})$. Σημειώστε επίσης ότι το $\tilde{n}(\mathbf{q})$ αλλάζει κατά ένα σταθερό παράγοντα φάσης ίσο με $\exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}_0)$ εάν αλλάξουμε την αρχή των αξόνων από το $\mathbf{r} = 0$ στο $\mathbf{r} = \mathbf{r}_0$. Επιλέγουμε την αρχή των αξόνων έτσι, ώστε να υπάρχει ένα ιόν (ή άτομο) στη θέση $\mathbf{r} = 0$. Τότε, η ποσότητα $\tilde{n}(\mathbf{q})/N_k$, όπου N_k είναι ο συνολικός αριθμός κυψελίδων (θεμελιωδών ή μοναδιαίων), ονομάζεται **παράγοντας δομής** της θεμελιώδους ή της μοναδιαίας κυψελίδας αντίστοιχα.

† Η συγκέντρωση των ιόντων πρέπει να πολλαπλασιασθεί επί μείον ζ, εφόσον στην περίπτωση σκέδασης φορτισμένων εξωτερικών σωματίων σημασία έχει η συγκέντρωση των φορτίων του συστήματος.

$$\begin{aligned}\tilde{n}(\mathbf{q}) &= \int d^3\mathbf{r}' n(\mathbf{r}') e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}'} = \int d^3r n(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n) e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_n} \\ &= e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_n} \int d^3r n(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} = e^{-i\mathbf{q}\mathbf{R}_n} \tilde{n}(\mathbf{q})\end{aligned}$$

που είναι το αποδεικτέο.

Από την (13.14) έπεται αμέσως ότι $\tilde{n}(\mathbf{q}) = 0$, εκτός εάν $\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_n = 2\pi \times$ ακέραιο. Αλλά τα μόνα \mathbf{q} που δίνουν $\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_n = 2\pi \times$ ακέραιος (για κάθε \mathbf{R}_n) είναι τα διανύσματα του αντίστροφου πλέγματος, \mathbf{G}_m . Άρα

$$\boxed{\tilde{n}(\mathbf{q}) = 0 \quad \text{για} \quad \mathbf{q} \neq \mathbf{G}_m} \quad (13.15)$$

Λαμβάνοντας υπόψη την (13.15), η σχέση (13.13) γίνεται:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} \frac{\tilde{n}(\mathbf{G})}{V} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}$$

όπου η άθροιση πια περιλαμβάνει μόνο διανύσματα του αντίστροφου πλέγματος. Στην τελευταία αυτή σχέση καταλήξαμε χρησιμοποιώντας μόνο την περιοδικότητα της $n(\mathbf{r})$. Άρα έχουμε το ακόλουθο θεώρημα:

ΘΕΩΡΗΜΑ 8: Μια οποιαδήποτε* **περιοδική** συνάρτηση $n(\mathbf{r})$ μπορεί να αναπτυχθεί σε **σειρά** (και όχι σε ολοκλήρωμα) Fourier (όπου η άθροιση είναι πάνω σε όλα τα διανύσματα \mathbf{G} του αντίστροφου πλέγματος):

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} n_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \quad (13.16)$$

όπου

$$n_{\mathbf{G}} \equiv \frac{\tilde{n}(\mathbf{G})}{V} = \frac{1}{V_{\Theta\mathbf{K}}} \int_{\Theta\mathbf{K}} d^3r n(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \quad (13.17)$$

Το τελευταίο ολοκλήρωμα στη σχέση (13.17) περιορίζεται στη θεμελιώδη κυψελίδα. Η (13.17) έπεται από την (13.12) για $\mathbf{q} = \mathbf{G}$, την περιοδικότητα της $n(\mathbf{r})$, τον ορισμό $n_{\mathbf{G}} \equiv \tilde{n}(\mathbf{G})/V$ και την προφανή σχέση $V = N_{\Theta\mathbf{K}} V_{\Theta\mathbf{K}}$, όπου $N_{\Theta\mathbf{K}}$ είναι ο συνολικός αριθμός θεμελιωδών κυψελίδων.

Από τις σχέσεις (13.11) και (13.15) έπεται η βασική συνθήκη για να υπάρχει καταρχήν** ελαστική σκέδαση από περιοδικό σύστημα (για να υπάρχει δηλαδή περίθλαση)

$$\boxed{\Delta\mathbf{k} \equiv \mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i = \mathbf{G}} \quad (13.18)$$

* Υποθέτουμε μια κάποια ομαλότητα της $n(\mathbf{r})$ που πάντα υπάρχει στην πράξη.

** Είναι φυσικά δυνατόν να έχουμε για κάποια \mathbf{G} , $\tilde{n}(\mathbf{G}) \equiv V n_{\mathbf{G}} = 0$.

όπου G είναι ένα οιοδήποτε διάνυσμα του αντίστροφου πλέγματος. Με άλλα λόγια για να έχουμε περίθλαση θα πρέπει η μεταβολή της ορμής του σκεδαζόμενου σωματίου (διηρημένη με το \hbar) να ισούται με διάνυσμα του αντίστροφου πλέγματος. Η σχέση (13.18) είναι –όπως θα δούμε αμέσως παρακάτω– μια επαναδιατύπωση της γνωστής συνθήκης του Bragg για την ύπαρξη περίθλασης. Μια εναλλακτική απόδειξη της (13.18) δίνεται στη λυμένη άσκηση 13.5 (σελ. 632).

Η βασική σχέση (13.18) οδηγεί στην ακόλουθη ισότητα:

$$2k_i \cdot G = G^2 \quad (13.18')$$

Άσκηση: Αποδείξτε την (13.18').

Λύση: Η (13.18) μπορεί να γραφεί και ως $k_f - k_i = -G$, αφού εάν το G είναι διάνυσμα του αντίστροφου πλέγματος, τότε και το $-G$ είναι διάνυσμα του αντίστροφου πλέγματος. Έχουμε επομένως ότι $(k_i - G) = k_f$. Υψώνοντας τη σχέση αυτή στο τετράγωνο και λαμβάνοντας υπόψη ότι $k_i^2 = k_f^2$ (αφού η σκέδαση είναι ελαστική) έπεται αμέσως το αποδεικτέο.

Η σχέση (13.18') μπορεί να γραφεί ισοδύναμα ως εξής (διαιρώντας με 4):
 $k_i \cdot G/2 = (G/2)^2$ ή

$$k_{iG} = G/2 \quad (13.18'')$$

όπου k_{iG} είναι η προβολή του k_i πάνω στο G : $k_{iG} \equiv k_i \cdot G/G$. Η σχέση (13.18'') σημαίνει ότι η άκρη του διανύσματος k_i βρίσκεται πάνω στο μεσοκάθετο επίπεδο του G (θεωρούμε ότι όλα τα διανύσματα έχουν αφετηρία το σημείο Γ , δηλαδή την αρχή των αξόνων στο χώρο των k). Ή, με άλλα λόγια, για να έχουμε περίθλαση θα πρέπει η άκρη του διανύσματος της αρχικής ορμής (διά \hbar), k_i , να κείται πάνω σε επίπεδο Bragg.

Εάν διαλέξουμε τυχαία τον προσανατολισμό του κρυστάλλου ως προς την αρχική δέση, είναι πολύ απίθανο να ικανοποιηθεί η παραπάνω συνθήκη περίθλασης και επομένως δεν περιμένουμε να έχουμε περιθλώμενες δέσμες. Αν, όμως, κρατήσουμε την εξωτερική δέση σταθερή (δηλαδή το k_i σταθερό) και περιστρέψουμε τον κρύσταλλο, θα περιστραφεί μαζί του και το αντίστροφο πλέγμα και τα επίπεδα Bragg. Επομένως σε κάποια στιγμή κατά τη διάρκεια της περιστροφής η άκρη του k_i θα βρεθεί πάνω σε επίπεδο Bragg και θα έχουμε περίθλαση, αρκεί βέβαια το μέτρο του k_i να είναι μεγαλύτερο από την ελάχιστη απόσταση του σημείου Γ (που αντιστοιχεί στο $k = 0$) από τα όρια της πρώτης ΖΒ. Αυτή η ανισότητα σημαίνει ότι το μήκος κύματος της προσπίπτουσας δέσης

πρέπει να ικανοποιεί την ανισότητα

$$\lambda \leq c \cdot a \quad (13.19)$$

όπου a είναι η πλεγματική σταθερά και c είναι μια αριθμητική σταθερά της τάξεως της μονάδας, που εξαρτάται από το κρυσταλλικό πλέγμα. Εάν θεωρήσουμε ως τυπική τιμή του $c \cdot a$ περίπου τα 2 Å, τότε η ανισότητα (13.19) συνεπάγεται τις εξής ενεργειακές ανισότητες (για $c \cdot a \approx 2\text{Å}$)

$$\begin{aligned} \hbar\omega_i &\gtrsim 6 \text{ keV} \text{ για φωτόνια} \\ \epsilon_i &\gtrsim 20 \text{ meV} \text{ για νετρόνια} \\ \epsilon_i &\gtrsim 100 \text{ eV} \text{ για ηλεκτρόνια} \end{aligned} \quad (13.20)$$

Η μέθοδος της περιστροφής του κρυστάλλου έχει μελετηθεί από τον P.P. Ewald και η σχετική ανάλυση φέρει το όνομά του (**Ewald construction**, δλέπε Kittel, 1996, σελ. 37). Η συνθήκη (13.18'') μπορεί επίσης να ικανοποιηθεί εάν κοινοποιήσουμε το δείγμα έτσι ώστε κάθε κρυσταλλικός μικρόκοκκος να έχει τυχαίο προσανατολισμό. Κάποιοι κόκκοι θα ικανοποιούν τη συνθήκη του Bragg και θα δώσουν περίθλαση. Ένας τρίτος τρόπος για να πετύχουμε πειραματικά την ισότητα (13.18''), είναι να χρησιμοποιήσουμε μια πολυχρωματική αρχική δέσμη ευρέος φάσματος, οπότε κάποιες φασματικές συνιστώσες της δέσμης θα ικανοποιούν τη συνθήκη (13.18'').

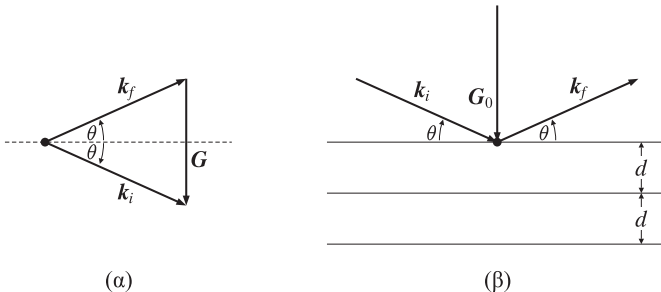
Εάν ικανοποιείται η συνθήκη (13.18''), θα υπάρξει σκέδαση (ή πιο συγκεκριμένα περίθλαση), αλλά όχι προς κάθε κατεύθυνση. Σκεδαζόμενη (ή περιθλώμενη) δέσμη θα εμφανισθεί μόνο σε εκείνη την κατεύθυνση k_f όπου ικανοποιούνται οι σχέσεις

$$k_f = k_i - G \quad (13.21a)$$

$$k_f = k_i \quad (13.21b)$$

Η γεωμετρική απεικόνιση των σχέσεων (13.21) φαίνεται στο Σχ. 13.7α, από το οποίο έπεται ότι η γωνία 2θ του διανύσματος k_f ως προς το αρχικό διάνυσμα k_i παίρνει μόνο εκείνη την τιμή που ικανοποιεί τη σχέση:

$$k_i \sin \theta = \frac{G}{2}. \quad (13.21')$$



Σχ. 13.7: (α) Η δόση του ισοσκελούς τριγώνου που σχηματίζουν τα διανύσματα k_i και k_f ισούται με διάνυσμα, G , τον αντίστροφον πλέγματος. (β) Τρία διαδοχικά πλεγματικά επίπεδα που απέχουν κατά d , και τα διανύσματα k_i , k_f και G_0 .

Επομένως, όταν υπάρχει σκέδαση, εμφανίζεται μια διάκριτη περιθλώμενη δέση σε συγκεκριμένη κατεύθυνση που παράγει μια διάκριτη κηλίδα στο φιλμ που χρησιμοποιείται ως ανιχνευτής. Εάν η άκρη του διανύσματος k_i βρεθεί στην τομή δύο ή περισσότερων επιπέδων Bragg θα παραχθούν αντίστοιχα δύο ή περισσότερες περιθλώμενες δέσμες σε συγκεκριμένες γωνίες ως προς την προσπίπτουσα δέση.

Η σχέση (13.21') είναι ισοδύναμη με τη γνωστή συνθήκη του Bragg

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (13.21'')$$

Για να το αποδείξουμε, λαμβάνουμε υπόψη τα εξής: Το διάνυσμα G που εμφανίζεται στη σχέση (13.21') έχει τη μορφή $G = m_1b_1 + m_2b_2 + m_3b_3$, όπου φυσικά m_1, m_2, m_3 είναι ακέραιοι. Έστω n ο μέγιστος κοινός διαιρέτης των m_1, m_2, m_3 , έστω δηλαδή ότι $m_1 = nh$, $m_2 = nk$ και $m_3 = nl$, όπου h, k, l είναι ακέραιοι με μέγιστο κοινό διαιρέτη τη μονάδα. Ισχύει προφανώς η σχέση $G = nG_0$ όπου $G_0 = hb_1 + kb_2 + lb_3$. Μπορεί να δείξει κανείς (βλέπε λυμένη άσκηση 13.4, σελ. 631) τα ακόλουθα θεωρήματα για το G_0 :

ΘΕΩΡΗΜΑ 9: Το διάνυσμα του αντίστροφου πλέγματος $G_0 \equiv hb_1 + kb_2 + lb_3$ είναι κάθετο στα πλεγματικά επίπεδα του ευθέος πλέγματος, τα οποία χαρακτηρίζονται από τους δείκτες Miller (hkl).

ΘΕΩΡΗΜΑ 10: Η απόσταση d μεταξύ διαδοχικών πλεγματικών επιπέδων με δείκτες Miller (hkl) ισούται με $2\pi/|G_0|$:

$$d = \frac{2\pi}{|G_0|} \quad (13.22)$$

Θέτοντας $k_i = 2\pi/\lambda$, $G = nG_0$, και $G_0 = 2\pi/d$ στη σχέση (13.21') καταλήγουμε στο γνωστό τύπο του Bragg (σχέση (13.21'')).

Η βασική ποσότητα $\tilde{n}(G)$ που καθορίζει την ένταση της ενεργού διατομής σκέδασης είναι μια εκτατική ποσότητα, δηλαδή ανάλογη του όγκου ή του αριθμού των ατόμων του στερεού. Είναι επομένως χρήσιμο να την ανάγουμε είτε ανά μονάδα όγκου, οπότε προκύπτει το $n_G \equiv \tilde{n}(G)/V$, είτε ανά κυψελίδα, οπότε προκύπτει η ποσότητα S_G , που λέγεται **παράγοντας δομής*** της κυψελίδας (μοναδιαίας ή θεμελιώδους)

$$S_G \equiv \frac{\tilde{n}(G)}{N_k} \quad (13.23)$$

* Υπενθυμίζουμε ότι η αρχή των αξόνων έχει επιλεγεί ώστε να συμπίπτει με κάποιο άτομο ή ιόν.

όπου N_k είναι ο συνολικός αριθμός κυψελίδων (μοναδιαίων ή θεμελιωδών).

Ο παράγοντας δομής συνδέεται άμεσα με τη συγκέντρωση, $n(\mathbf{r})$ (βλέπε σχέση (13.17)). Θα θεωρήσουμε ότι η συγκέντρωση $n(\mathbf{r})$, μπορεί να αναλυθεί σε συμβολές από κάθε άτομο (ή ιόν) του στερεού ως εξής:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_n \sum_{\nu=1}^p n_{\nu}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n - \mathbf{r}_{\nu}) \quad (13.24)$$

όπου p είναι ο αριθμός ατόμων (ή και ιόντων) σε κάθε κυψελίδα, N_k είναι ο συνολικός αριθμός κυψελίδων, pN_k είναι ο συνολικός αριθμός ατόμων (ή και ιόντων) στο στερεό, και $n_{\nu}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n - \mathbf{r}_{\nu})$ είναι η συμβολή στην ολική συγκέντρωση ηλεκτρονίων, $n(\mathbf{r})$, από το άτομο ν , που βρίσκεται στη θέση $\mathbf{R}_n + \mathbf{r}_{\nu}$.

Μέσω του $n_{\nu}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\nu})$ ορίζουμε τον λεγόμενο **ατομικό παράγοντα μορφής**, $f_{\nu G}$ ως εξής:

$$f_{\nu G} \equiv \int d^3 \rho n_{\nu}(\rho) e^{-i\mathbf{G} \cdot \rho} \quad (13.25)$$

Ο παράγοντας δομής της κυψελίδας, S_G , συνδέεται με τους ατομικούς παράγοντες μορφής με την ακόλουθη σχέση:

$$S_G = \sum_{\nu=1}^p f_{\nu G} e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_{\nu}} \quad (13.26)$$

όπου η άθροιση τώρα περιορίζεται στα άτομα (ή και τα ιόντα) της κυψελίδας.

Άσκηση: Αποδείξτε τη σχέση (13.26).

Λύση: Το S_G ισούται εξ ορισμού με

$$S_G = \frac{1}{N_k} \int d^3 r n(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} = \frac{1}{N_k} \sum_{n=1}^{N_k} \sum_{\nu=1}^p \int d^3 r n_{\nu}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n - \mathbf{r}_{\nu}) e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}}$$

Αλλάζουμε μεταβλητή στο ολοκλήρωμα, θέτοντας $\rho = \mathbf{r} - \mathbf{R}_n - \mathbf{r}_{\nu}$, λαμβάνουμε υπόψη ότι $\exp(-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{R}_n) = 1$ και έχουμε

$$\begin{aligned} S_G &= \frac{1}{N_k} \sum_{n=1}^{N_k} \sum_{\nu=1}^p \int d^3 \rho n_{\nu}(\rho) e^{-i\mathbf{G} \cdot \rho} e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_{\nu}} \\ &= \sum_{\nu=1}^p e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_{\nu}} \int d^3 \rho n_{\nu}(\rho) e^{-i\mathbf{G} \cdot \rho} \\ &= \sum_{\nu=1}^p f_{\nu G} e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_{\nu}} \end{aligned}$$

Σημειώστε ότι ο εκθέτης $-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_\nu$ ισούται με $-i(m_1\mathbf{b}_1 + m_2\mathbf{b}_2 + m_3\mathbf{b}_3) \cdot (x_\nu\mathbf{a}_1 + y_\nu\mathbf{a}_2 + z_\nu\mathbf{a}_3) = -i(m_1x_\nu + m_2y_\nu + m_3z_\nu)2\pi$, όπου x_ν, y_ν, z_ν οι συντεταγμένες του \mathbf{r}_ν στο σύστημα $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$.

Άσκηση: Υπολογίστε το $S_{\mathbf{G}}$ για τη μοναδιαία κυψελίδα ενός (ευθέος) πλέγματος bcc.

Λύση: Στην προκειμένη περίπτωση υπάρχουν δύο όμοια άτομα στη μοναδιαία κυψελίδα, το ένα στη θέση $x_1 = y_1 = z_1 = 0$ και το άλλο στη θέση $x_2 = y_2 = z_2 = 1/2$. Άρα ο τύπος (13.26) γίνεται

$$S_{\mathbf{G}} = f_{\mathbf{G}} [1 + e^{-i\pi(m_1+m_2+m_3)}].$$

Επομένως

$$\begin{aligned} S_{\mathbf{G}} &= 0 && \text{εάν } m_1 + m_2 + m_3 \text{ περιττός} \\ &= 2f_{\mathbf{G}} && \text{εάν } m_1 + m_2 + m_3 \text{ άρτιος} \end{aligned}$$

Σημειώστε ότι, εάν χρησιμοποιήσουμε στη σχέση (13.25) τα $n_\nu(\mathbf{r} - \mathbf{r}_\nu)$ των απομονωμένων ατόμων (αγνοώντας τη χωρική ανακατάταξη των ηλεκτρονίων που συνεπάγεται η δημιουργία του στερεού), το αποτέλεσμα για τον παράγοντα δομής $S_{\mathbf{G}}$ είναι συνήθως σε πολύ καλή συμφωνία με τα πειραματικά δεδομένα.

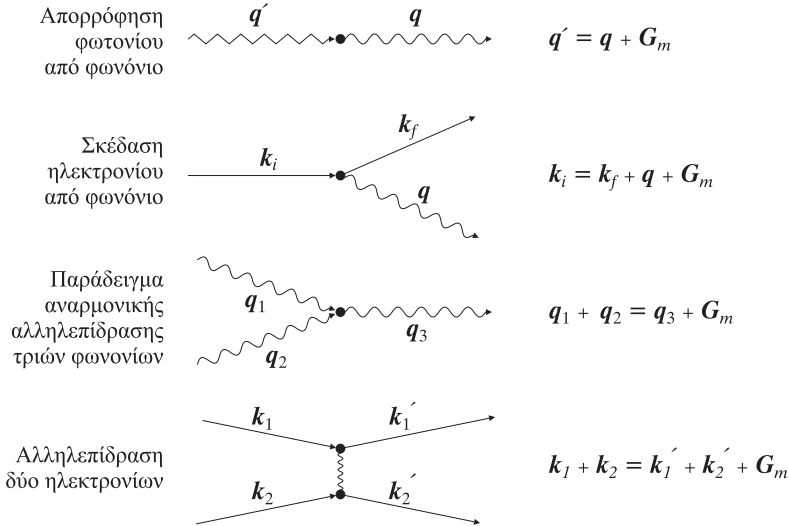
Θα κλείσουμε αυτό το εδάφιο με δύο παρατηρήσεις:

- (α) Εάν πολλαπλασιάσουμε εσωτερικά τη βασική σχέση (13.18) επί τα βασικά διανύσματα του ευθέος πλέγματος $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ και λάβουμε υπόψη τη σχέση (13.8) καταλήγουμε στις λεγόμενες **συνθήκες του Laue** για την ύπαρξη περίθλασης:

$$\mathbf{a}_i \cdot \Delta\mathbf{k} = 2\pi v_i, \quad i = 1, 2, 3, \quad v_i = \text{ακέραιος} \quad (13.27)$$

- (β) Η βασική σχέση (13.18) έχει το εξής πολύ σημαντικό φυσικό νόημα: **Το στατικό περιοδικό πλέγμα μπορεί να απορροφήσει ορμή ίση με $\hbar\mathbf{G}_m$** . Επομένως σε οποιεσδήποτε διαδικασίες απορρόφησης, ή ελαστικής σκέδασης, ή μη ελαστικής σκέδασης, όπου εισέρχεται η διατήρηση της ορμής και οι οποίες λαμβάνουν χώρα σε ένα περιοδικό στερεό, θα πρέπει πάντοτε να προστίθεται και ο όρος $\hbar\mathbf{G}_m$, όπου \mathbf{G}_m είναι οποιοδήποτε διάνυσμα του αντίστροφου πλέγματος. Αυτό ισχύει είτε πρόκειται για εξωτερικά σωματία (όπως η περίπτωση που εξετάσαμε στο παρόν εδάφιο) είτε πρόκειται για εσωτερικά σωματία (π.χ., ηλεκτρόνια ή φωνόνια του στερεού). Κάποια παραδείγματα δίνονται στο Σχ. 13.8. Εάν το \mathbf{G}_m είναι μηδέν, η αντίστοιχη διαδικασία λέγεται **κανονική** (normal). Εάν $\mathbf{G}_m \neq 0$, η διαδικασία ονομάζεται με τον γερμανικό

όρο **Umklapp**. Στο Κεφ. 6 του πρώτου τόμου εξετάσαμε το σημαντικό ρόλο των διαδικασιών Umklapp για τρία φωνόνια στη θερμική αντίσταση κυρίως των μονωτών.



Σχ. 13.8: Εφαρμογή της αρχής διατήρησης της ορμής σε μερικά παραδείγματα διαδικασιών που λαμβάνουν χώρα σε περιοδικό στερεό. Το G_m , συμβολίζει οποιοδήποτε διάνυσμα του αντίστροφου πλέγματος.

13.5 Σύνοψη των κυριοτέρων τύπων και σχέσεων

- Διανύσματα πλέγματος Bravais (ευθείος):

$$\mathbf{R}_n = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3, \quad n_1, n_2, n_3 \text{ όλοι οι ακέραιοι} \quad (13.1)$$

- Όγκος θεμελιώδους κυψελίδας:

$$V_{\Theta K} = (\mathbf{a}_1 \mathbf{a}_2 \mathbf{a}_3) \equiv (\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2) \cdot \mathbf{a}_3 \quad (13.3)$$

- Περιοδική κρυσταλλική δομή = πλέγμα Bravais + δάση (13.4)
- Εξίσωση πλεγματικών επιπέδων με δείκτες Miller (hkl):

$$hx + ky + lz = \text{ακέραιος} \quad (13.5)$$

- Υπάρχουν επτά διαφορετικά κρυσταλλικά συστήματα και δέκα τέσσερις τύποι πλεγμάτων Bravais στις 3 διαστάσεις.

- Οι τριδιάστατες κρυσταλλικές δομές χωρίζονται σε τριάντα δύο κρυσταλλογραφικές σημειακές υποομάδες και σε διακόσιες τριάντα υποομάδες χώρου.
- Διανύσματα του αντίστροφου πλέγματος (του $\{\mathbf{R}_n\}$):

$$\mathbf{G}_m \cdot \mathbf{R}_n = 2\pi \times \text{ακέραιο} \quad (13.6)$$

$$\mathbf{G}_m = m_1 \mathbf{b}_1 + m_2 \mathbf{b}_2 + m_3 \mathbf{b}_3, \quad m_1, m_2, m_3 \text{ οποιοιδήποτε ακέραιοι}$$

και

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{(\mathbf{a}_1 \mathbf{a}_2 \mathbf{a}_3)}, \quad \mathbf{b}_2 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{(\mathbf{a}_1 \mathbf{a}_2 \mathbf{a}_3)}, \quad \mathbf{b}_3 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{(\mathbf{a}_1 \mathbf{a}_2 \mathbf{a}_3)} \quad (13.7)$$

- Ορθογωνιότητα διανυσμάτων βάσεως ευθέος και αντίστροφου πλέγματος:

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi \delta_{ij} \quad (13.8)$$

- Σχέσεις όγκων θεμελιώδους κυψελίδας και ζώνης Brillouin:

$$V_{\text{ΘΚ}} V_{\text{ΖΒ}} = (2\pi)^3 \quad (13.9)$$

- Το αντίστροφο του αντίστροφου πλέγματος είναι το ευθύ.
- Διαφορική ενεργός διατομή ελαστικής σκέδασης από στατική κατανομή:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \sim |\tilde{n}(\mathbf{q})|^2, \quad \mathbf{q} = \mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i \quad (13.11)$$

όπου \tilde{n} η μετασχηματισμένη Fourier της συγκέντρωσης $n(\mathbf{r})$.

- Για περιοδική $n(\mathbf{r})$:

$$\tilde{n}(\mathbf{q}) \equiv \int d^3r n(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} = 0 \quad \text{για} \quad \mathbf{q} \neq \mathbf{G}_m \quad (13.15)$$

- Ανάπτυξη σε **σειρά** Fourier μιας περιοδικής συνάρτησης $f(\mathbf{r})$:

$$f(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} f_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} \quad (13.16)$$

$$f_{\mathbf{G}} = \frac{1}{V_{\text{ΘΚ}}} \int_{\text{ΘΚ}} d^3r f(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} \quad (13.17)$$

- Για διάνυσμα \mathbf{G} του αντίστροφου ή διάνυσμα \mathbf{R} του ευθέως πλέγματος ισχύουν οι σχέσεις αντιστοίχως:

$$\int_{\Theta\mathbf{K}} d^3r e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} = 0, \quad \text{για } \mathbf{G} \neq 0 \quad (13.28)$$

$$\int_{\text{BZ}} d^3\mathbf{k} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} = 0, \quad \text{για } \mathbf{R} \neq 0 \quad (13.28')$$

- Συνθήκη Bragg για περιθλαση:

$$\Delta\mathbf{k} \equiv \mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i = \mathbf{G} \quad (13.18)$$

ή, ισοδύναμα (θέτοντας $-\mathbf{G}$ στη θέση του \mathbf{G})

$$\mathbf{k}_i \cdot \frac{\mathbf{G}}{2} = \left(\frac{\mathbf{G}}{2}\right)^2 \quad (13.18')$$

ή, ισοδύναμα

$$2d \sin\theta = n\lambda \quad (13.18''')$$

- Το διάνυσμα $\mathbf{G}_0 = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3$ του αντίστροφου πλέγματος είναι κάθετο στα πλεγματικά επίπεδα με δείκτες Miller (hkl) του ευθέως.
- Απόσταση $d(hkl)$ διαδοχικών πλεγματικών επιπέδων με δείκτες Miller (hkl):

$$d(hkl) = \frac{2\pi}{|\mathbf{G}_0(hkl)|} \quad (13.21)$$

- Συνθήκες του Laue:

$$\mathbf{a}_1 \cdot \Delta\mathbf{k}, \quad \mathbf{a}_2 \cdot \Delta\mathbf{k}, \quad \mathbf{a}_3 \cdot \Delta\mathbf{k} = 2\pi \times \text{ακέραιο} \quad (13.27)$$

- Παράγοντας δομής κυψελίδας

$$S_{\mathbf{G}} \equiv \frac{\tilde{n}(\mathbf{G})}{N_k} \quad (13.23)$$

όπου N_k είναι ο συνολικός αριθμός των κυψελίδων στον κρύσταλλο.

- Σχέση παράγοντα δομής και ατομικού παράγοντα μορφής f_j

$$S_{\mathbf{G}} = \sum_{\nu=1}^p f_{\nu\mathbf{G}} e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}_{\nu}} \quad (13.26)$$

όπου

$$f_{\nu\mathbf{G}} \equiv \int d^3\rho n_{\nu}(\rho) e^{-i\mathbf{G}\cdot\boldsymbol{\rho}} \quad (13.25)$$

- Το στατικό περιοδικό πλέγμα μπορεί να απορροφήσει ορμή ίση με $\hbar\mathbf{G}_m$.
- Κανονικές διαδικασίες όταν $\mathbf{G}_m = 0$. Umklapp διαδικασίες όταν $\mathbf{G}_m \neq 0$.

13.6 Ερωτήσεις

1. Πώς ορίζεται το πλέγμα Bravais; Ποια η σχέση του με την περιοδική κρυσταλλική δομή;
2. Πώς ορίζεται η θεμελιώδης και πώς η μοναδιαία κυψελίδα; Πώς ορίζεται η κυψελίδα Wigner-Seitz.
3. Είναι όλες οι κρυσταλλικές δομές ουσιαστικά πλέγματα Bravais; Εξηγήστε. Το Si σχηματίζει πλέγμα Bravais;
4. Πώς ορίζονται οι δείκτες Miller;
5. Δώστε δύο βασικές σχέσεις που συνδέουν τα διανύσματα του αντίστροφου πλέγματος με αυτά του ευθέως.
6. Πώς από τη σχέση $\mathbf{G}_m \cdot \mathbf{R}_n = 2\pi \times$ ακέραιο έπεται ότι το αντίστροφο του αντιστρόφου είναι το ευθύ;
7. Πώς ορίζονται οι διάφορες ζώνες Brillouin; Πώς η πρώτη ζώνη Brillouin;
8. Πόσα κρυσταλλικά συστήματα και πόσοι τύποι πλεγμάτων Bravais υπάρχουν;
9. Από ποια ποσότητα του στερεού εξαρτάται η ενεργός διατομή ελαστικής σκέδασης, εάν το πλέγμα υποτεθεί στατικό;
10. Πώς αναπτύσσεται κατά Fourier μια περιοδική συνάρτηση;
11. Τι είναι και πώς προκύπτει η συνθήκη Bragg για περίθλαση; Δώστε τρεις διαφορετικές διατυπώσεις της συνθήκης αυτής. Ποιες είναι οι συνθήκες του Laue;
12. Ποιες είναι οι τυπικές ενέργειες νετρονίων ή ακτίνων-X ή ηλεκτρονίων για να έχουμε περίθλαση από ένα κρυσταλλικό στερεό;
13. Πώς ορίζεται ο παράγοντας δομής μιας κυψελίδας και πώς συνδέεται με τον ατομικό παράγοντα μορφής;
14. Τι μορφή παίρνει η διατήρηση της ορμής (ή της κρυσταλλικής ορμής) όταν παρεμβαίνει ένα περιοδικό σύστημα;
15. Ποιες διαδικασίες ονομάζονται κανονικές και ποιες Umklapp;

13.7 Βιβλιογραφία

1. C. KITTEL (1996): *Solid State Physics*, 7th ed., Wiley, London, σελ. 2-50.
2. N.W. ASCHROFT & N.D. MERMIN (1976): *Solid State Physics*, Holt, Rinehart & Winton, London, σελ. 64-129.
3. G. BURNS (1985): *Solid State Physics*, Academic Press, Boston, σελ. 4-83.
4. Ι.Δ. ΒΕΡΓΑΛΟΣ (1991): *Θεωρία Ομάδων, Μέρος Α' Διακρίσιμες ομάδες και εφαρμογές*, Εκδόσεις Συμεών, Αθήνα.
5. F.C. PHILLIPS (1971): *An introduction to crystallography*, 4th ed., Wiley (New York).
6. W.G. WYCKOFF (1981): *Crystal Structures*, 2nd ed., Krieger. International tables for x-ray crystallography, Kynoch Press, 4 vols, Birmingham, 1952-1974.
7. M.P. MARDER, *Condensed Matter Physics*, Wiley-Interscience, New York (2000).