בקורס זה נעסוק בגבישים: אוסף של אטומים או מולקולות המסודרים באופן מחזורי. בעולם האמיתי צפויה תמונה מקורבת בלבד עקב גודלו הסופי של הגביש, קיומם של פגמים והתנועה הקוונטית והתרמית של האטומים סביב מצב שווי המשקל. יחד עם זאת נקודת המוצא לתאור הגביש המושלם תהיה השריג המתמטי האידיאלי:

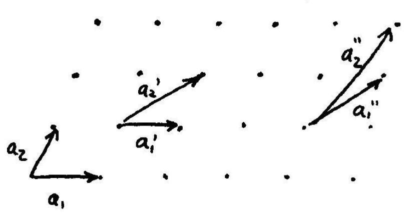
__שריג Bravais:__ (בשלושה מימדים):

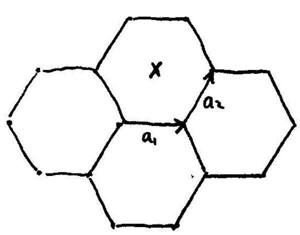
אוסף הנקודות (או הוקטורים) הנפרש על ידי שלושה וקטורים בלתי תלויים מעל לשלמים

$$\vec{R} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3 \qquad n_1, n_2, n_3 \in \mathbb{Z}$$

בתרגול נראה כי הגדרה זו שקולה לאוסף וקטורים שאינם כולם על מישור אחד וסגור תחת חיבור וחיסור וקטורי.

הוקטורים $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ המופיעים בהגדרת השריג נקראים ה<u>וקטורים הפרימיטיביים</u>. אולם הוקטורים הפרימיטיביים המגדירים שריג אינם יחיד. לדוגמא: (בשני מימדים)

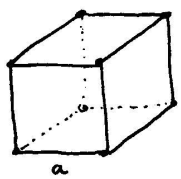




דוגמא לאוסף נקודות שאינו שריג Bravais: חלת דבש:
הסרת הנקודות מהמשושה המסומן ב X כדי להפוך את האוסף לשריג (שריג משולש). נקודה זו חייבת להיות באוסף מכיון שהיא ניתנת להצגה כ $\vec{a}_1 - \vec{a}_2$.

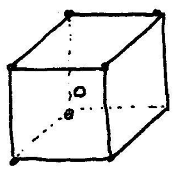
בתרגיל כבר נתקלתם בדוגמאות הבאות לסריג Bravais בשלושה ממדים:

1. הדוגמא הפשוטה ביותר והסימטרית ביותר היא הסריג הקובי הפשוט : simple cubic (SC)
כל אחד ~~הבאים~~ הסריגים מתקבלים מהכללות של סריג זה.



וקטורים פרימיטיביים אפשריים $\{a\hat{x}, a\hat{y}, a\hat{z}\}$

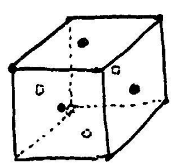
2. BCC : body-centered cubic – נקודה נוספת במרכז כל קובייה.



וקטורים פרימיטיביים אפשריים: $\{a\hat{x}, a\hat{y}, \frac{a}{2}(\hat{x}+\hat{y}+\hat{z})\}$

$$\left\{\frac{a}{2}(\hat{y}+\hat{z}-\hat{x}), \frac{a}{2}(\hat{z}+\hat{x}-\hat{y}), \frac{a}{2}(\hat{x}+\hat{y}-\hat{z})\right\}$$

3. FCC : face-centered cubic נקודה נוספת במרכז כל פאה



וקטורים פרימיטיביים אפשריים: $\left\{\frac{a}{2}(\hat{y}+\hat{z}), \frac{a}{2}(\hat{z}+\hat{x}), \frac{a}{2}(\hat{x}+\hat{y})\right\}$

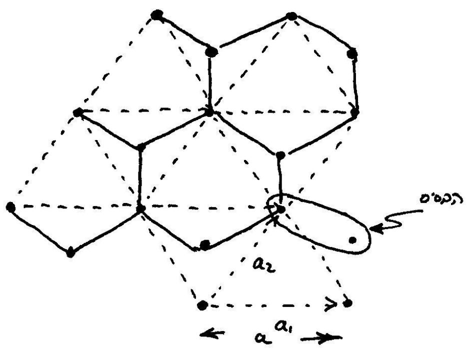
סריגי ה BCC וה FCC חשובים מאוד בגלל העובדה שמגוון גדול ביותר של מוצקים מתגבשים בסריג זה. לעומת זאת הסריג הקובי הפשוט נדיר ביותר בטבע ומבין היסודות רק הפולוניום מתגבש בסריג זה בתנאים רגילים.

מספר הגדרות נוספות הרלבנטיות לסריגי Bravais:

<u>שכנים קרובים</u>: הנקודות הקרובות ביותר לנקודה על הסריג

<u>מספר קואורדינציה</u> coordination number: מספר השכנים הקרובים.
לדוגמא בשלושה ממדים: SC : 6 , BCC : 8 , FCC : 12

שריג עם בסיס: בחלק מהמקרים ניתן לתאר אוסף נקודות שאינו מקיים את התנאי להיות שריג Bravais על ידי שריג Bravais בו מוצב בכל נקודה אוסף של נקודות הנקרא **בסיס**. לדוגמא: ראינו כי חלת הדבש אינה שריג Bravais אך ניתן לתארה על ידי שריג משולש עם הבסיס הבא:

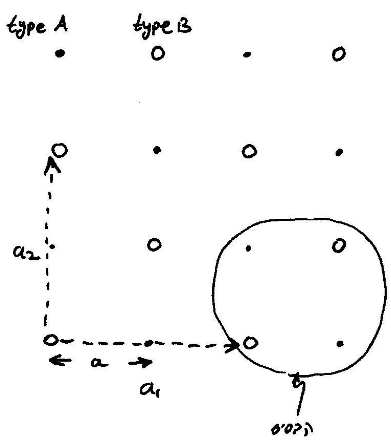


--- השריג המשולש

וקטורים פרימיטיביים $\left\{a\hat{x},\ \frac{a}{2}\hat{x}+\frac{a\sqrt{3}}{2}\hat{y}\right\}$

הבסיס $\left\{0,\ \frac{a}{2}\hat{x}-a\frac{1}{2\sqrt{3}}\hat{y}\right\}$

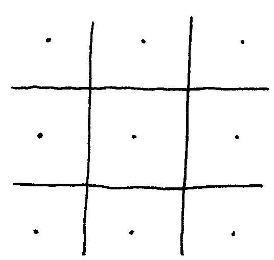
רבים מהמוצקים הגבישיים אינם שריג Bravais: לא לכל נקודת שריג ממוקם אותו סוג של אטום. גבישים כאלה גם כן ניתן לתאר כשריג עם בסיס. לדוגמא שריג דו מימדי עם שני סוגי אטומים

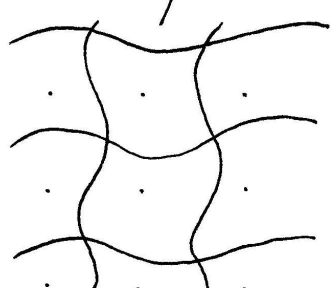


וקטורים פרימיטיביים $\left\{2a\hat{x},\ 2a\hat{y}\right\}$

בסיס: $\left\{\begin{array}{ll} a\hat{x},\ a\hat{y} & \text{ב A אטום} \\ 0,\ a(\hat{x}+\hat{y}) & \text{ב B אטום} \end{array}\right\}$

תא יחידה פרימיטיבי: נפח במרחב שבהעתקה לאורך כל וקטורי השריג ממלא את המרחב ללא חפיפות או רווחים.

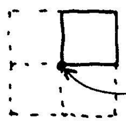




תא זה אינו יחיד לדוגמא:

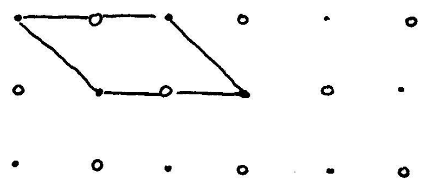
מכיון שקיימת התאמה חד-חד ערכית בין נקודות שריג ותאים, חייבת להיות נקודת שריג אחת לכל תא יחידה.

שימו לב: 1. אם גבול תא היחידה עובר דרך נקודות שריג נקודה זו מתחלקת בין התאים הסמוכים בהתאם. לדוגמא:



כל נקודה משותפת ל 4 תאים $\frac{1}{4}+\frac{1}{4}+\frac{1}{4}+\frac{1}{4}=1.$

2. בשריג - שריג עם בסיס אין בהכרח אטום אחד בתא הפרימיטיבי!
לדוגמא:



type A + type B

$$\frac{1}{4}+\frac{1}{4}+\frac{1}{4}+\frac{1}{4}+\frac{1}{2}+\frac{1}{2}=2$$

הבחירה הטבעית לתא יחידה פרימיטיבי היא לבחור אותו מקבילון נתון של וקטורים פרימיטיביים: $\vec{a}_1\,\vec{a}_2\,\vec{a}_3$. אוסף הנקודות

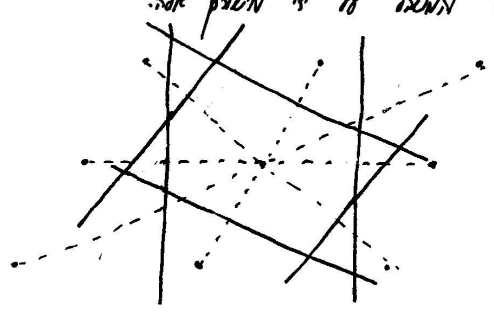
$$\vec{r}=x_1\vec{a}_1+x_2\vec{a}_2+x_3\vec{a}_3 \qquad x_1,x_2,x_3\in[0,1]$$

שהוא תא יחידה.

החסרון העיקרי בבחירה זו של תא היחידה הפרימיטיבי נובע מכך שקיימים מקרים בהם הנבחר אשר מגדיר התא אינו אינטואיטיבי ואינו בעל סימטריה המשקפת את השריג אינטואיטיבית. דוגמא: שריג FCC בפרק 4 של AM.

אפשרות אחרת לבחירת תא יחידה פרימיטיבי המשמר את תכונות הסימטריה של השריג היא בחירת Wigner-Seitz primitive cell: אוסף הנקודות במרחב הקרובות לנקודת שריג יותר מלכל נקודת שריג אחרת.

הדרך למצוא תא זה: חבר את נקודת השריג לכל אחת נקודות השריג הקרובות וצייר מישורים הניצבים לקווים וחוצים אותם במרכזם. תא היחידה של Wigner-Seitz יהיה הפוליהדרון הנסגר הקטן ביותר המכיל את נקודת השריג ומוגבל על ידי מישורים אלה.



תא יחידה: (conventional unit cell) תא יחידה שאינו פרימיטיבי: נפח הממלא את המרחב ללא חפיפות או פערים תחת העתקות המוגדרות על ידי קבוצה חלקית של וקטורי השריג.

לדוגמא: בשריג BCC הקובייה עם הנקודה במרכזה הינה תא יחידה שאינו פרימיטיבי. אבל היא מבטאת סימטריית השריג.

השריג הינו מבנה מחזורי ולכן טבעי לעבור לבסיס אופני פורייה. הכלי המשמש לצורך כך הינו השריג ההופכי. הוא מוגדר כאוסף וקטורי הגל $\vec{K}$ המציגים גלים מישוריים להם אותה מחזוריות כשריג. באופן אנליטי ניתן לרשום תנאי זה בצורה הבאה:

$$e^{i\vec{K}\cdot(\vec{r}+\vec{R})} = e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}}$$ לכל $\vec{R}$ השייך לשריג

$\Leftarrow$ $\vec{K}$ שייך לשריג ההופכי אם $e^{i\vec{K}\cdot\vec{R}}=1$ לכל $\vec{R}$ השייך לשריג

נשים כי <u>השריג ההופכי</u> הינו <u>שריג Bravais</u>:
אם $\vec{K_1}$ ו- $\vec{K_2}$ שייכים לשריג ההופכי אזי
$$e^{i(\vec{K_1}\pm\vec{K_2})\cdot\vec{R}} = e^{i\vec{K_1}\vec{R}}e^{\pm i\vec{K_2}\vec{R}} = 1$$
לכל $\vec{R}$ ולכן $\vec{K_1}\pm\vec{K_2}$ שייך אף הוא לשריג ההופכי. השריג ההופכי הינו לכן אוסף וקטורים הסגור תחת חיבור וחיסור ולכן שריג Bravais.

<u>נבנה</u> כעת באופן מפורש את <u>השריג ההופכי</u>.
נבחר וקטורים פרימיטיביים לשריג המקורי $\vec{a_1},\vec{a_2},\vec{a_3}$.
טענה: הוקטורים הבאים הינם וקטורים פרימיטיביים של השריג ההופכי:

$$\vec{b_1} = 2\pi\frac{\vec{a_2}\times\vec{a_3}}{\vec{a_1}\cdot(\vec{a_2}\times\vec{a_3})}, \quad \vec{b_2} = 2\pi\frac{\vec{a_3}\times\vec{a_1}}{\vec{a_1}(\vec{a_2}\times\vec{a_3})}, \quad \vec{b_3} = 2\pi\frac{\vec{a_1}\times\vec{a_2}}{\vec{a_1}\cdot(\vec{a_2}\times\vec{a_3})}$$

כי מתקיים $\vec{b_i}\cdot\vec{a_j} = 2\pi\delta_{ij}$

נתבונן בוקטור כללי $\vec{K}$. הוא ניתן להצגה כקומבינציה לינארית של הוקטורים הבלתי תלויים $\vec{b_1},\vec{b_2},\vec{b_3}$

$$\vec{K} = k_1\vec{b_1} + k_2\vec{b_2} + k_3\vec{b_3}$$

$$\underbrace{R = n_1\vec{a_1}+n_2\vec{a_2}+n_3\vec{a_3} \qquad n_1,n_2,n_3\in\mathbb{Z}}_{\text{אם } \vec{R} \text{ שייך לשריג המקורי אזי}}$$

$$\vec{K}\cdot\vec{R} = 2\pi\left(k_1n_1+k_2n_2+k_3n_3\right)$$

כדי ש-$\vec{K}$ ישתייך לשריג ההפכי צריך להתקיים $e^{i\vec{K}\vec{R}}=1$ לכל $\vec{R}$. תנאי זה מתקיים רק אם המקדמים k_1, k_2, k_3 הינם שלמים. קל לראות כי $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$ אכן פורשים את השריג ההפכי.

<u>השריג ההפכי לשריג ההפכי הינו השריג המקורי</u>: מכיוון שלכל $\vec{K}$ בשריג ההפכי ו-$\vec{R}$ בשריג המקורי $e^{i\vec{R}\cdot\vec{K}}=1$ כל וקטור בשריג המקורי שייך לשריג ההפכי לשריג ההפכי. קל לראות גם שאין וקטורים נוספים המקיימים תנאי זה מכיוון שאם יש וקטור כזה הוא מהצורה $\vec{r} = x_1\vec{a}_1 + x_2\vec{a}_2 + x_3\vec{a}_3$ כאשר לפחות אחד מ-x_1, x_2, x_3 אינו שלם ולכן $e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}} \neq 1$.

נפח תא היחידה הפרימיטיבי של השריג המקורי: $v = \vec{a}_1\cdot(\vec{a}_2\times\vec{a}_3)$

נפח תא היחידה הפרימיטיבי של השריג ההפכי: $\vec{b}_1\cdot(\vec{b}_2\times\vec{b}_3) = \frac{(2\pi)^3}{v}$

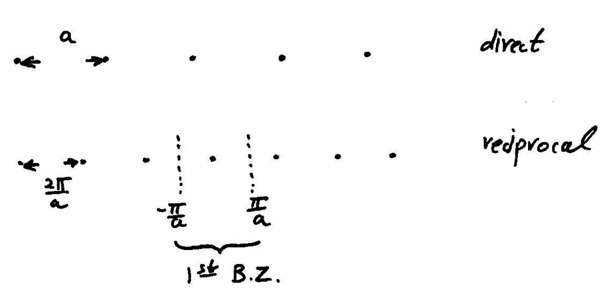
<u>דוגמאות:</u>

שריג ישר	שריג הפכי
SC עם צלע a	SC עם צלע $\frac{2\pi}{a}$
FCC עם צלע a	BCC " $\frac{4\pi}{a}$
BCC עם צלע a	FCC " $\frac{4\pi}{a}$

<u>אזור Brillouin הראשון</u> - (first Brillouin zone) הינו התא הפרימיטיבי לפי Wigner-Seitz של השריג ההפכי.

המישורים החוצים את וקטורי השריג ההפכי במרכזם והמאונכים להם - הם אלו משמשים להגדרת תא זה נקראים מישורי Bragg (Bragg plains) והם ממלאים תפקיד חשוב בתאוריה של פיזור משריגים כפי שנראה בהמשך.

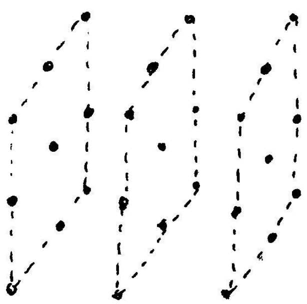
דוגמא: במימד אחד



קיים קשר הדוק בין וקטורי השריג ההפוך ומישורים המכילים נקודות בשריג הישר. נביא הגדרה

<u>מישורי שריג</u>: מישור שריג הינו מישור המכיל לפחות 3 נקודות שריג שאינן נמצאות על קו אחד. בגלל האינווריאנטיות תחת הזזה כל מישור שריג מכיל למעשה אינסוף נקודות שריג היוצרות שריג Bravais דו ממדי.

דוגמא למישורי שריג בשריג קובי פשוט



<u>משפחה של מישורי שריג</u> היא קבוצה של מישורי שריג מקבילים במרחקים שווים זה מזה אשר מכילים את כל נקודות השריג. גם משפחה זו אינה נקבעת באופן חד ערכי. למשל בשריג קובי משטחים המקבילים לציר x או ציר y פורשים אותו.

<u>טענה</u>: לכל משפחה של מישורי שריג המרוחקים מרחק d זה מזה יש וקטורים הפכיים הניצבים למשטחים כשהקצר ביניהם הוא באורך $\frac{2\pi}{d}$. גם הטענה ההפוכה נכונה.

נוכיח את הטענה: נתבונן במשפחת מישורי שריג ונגדיר את $\hat{n}$ להיות וקטור יחידה הניצב לה. הוקטור $\vec{K} = \frac{2\pi}{d} \cdot \hat{n}$ שייך לשריג ההפוך. צמתכון ש $e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}} = 1$ על מישור השריג המכיל את הראשית והוא שווה למשטחים $d \cdot \hat{n}$ זה מזה. מכיוון ש $e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}} = 1$ על משפחת מישורי השריג ומכיון שהיא מכילה את כל נקודות השריג $e^{i\vec{K}\cdot\vec{R}} = 1$ לכל $\vec{R}$. מדובר לכן ב $\vec{K}$ הוא הקצר מבין וקטורי השריג ההפכי הניצבים למשפחה. כל וקטור קצר יותר מתאים לגל בעל אורך גל הגדול מ d שאינו יכול לשמור יחידה על כל מישורי השריג. אשאיר את הוכחת הטענה ההפוכה כתרגיל.

ההתאמה בין מישורי שריג ווקטורים בשריג ההפוך מאפשרת לנו להגדיר את ה <u>Miller indices</u> (אינדקס) של מישור שריג כקואורדינטות של וקטור השריג ההפוך הקצר ביותר הניצב למישור ביחס לבסיס של פרימיטיבי של השריג ההפוך. לכן מישור עם אינדקסים (h, k, l) ניצב לוקטור ההפוך $h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3$.