

Wykład 6

Sieć krystaliczna i sieć odwrotna

Sieć krystaliczna, składająca z nieskończonej liczby nałożonych na siebie komórek elementarnych, charakteryzuje się przede wszystkim występowaniem symetrii translacyjnej, czyli występowaniem okresowości przestrzennej. Okresowość przestrzenna kryształu oznacza, że dowolna funkcja przestrzenna $f(\vec{r})$ w kryształ (to może być, na przykład, gęstość ładunku albo potencjał elektrostatyczny w punkcie określonym przez wektor wodzący \vec{r}) musi być funkcją okresową

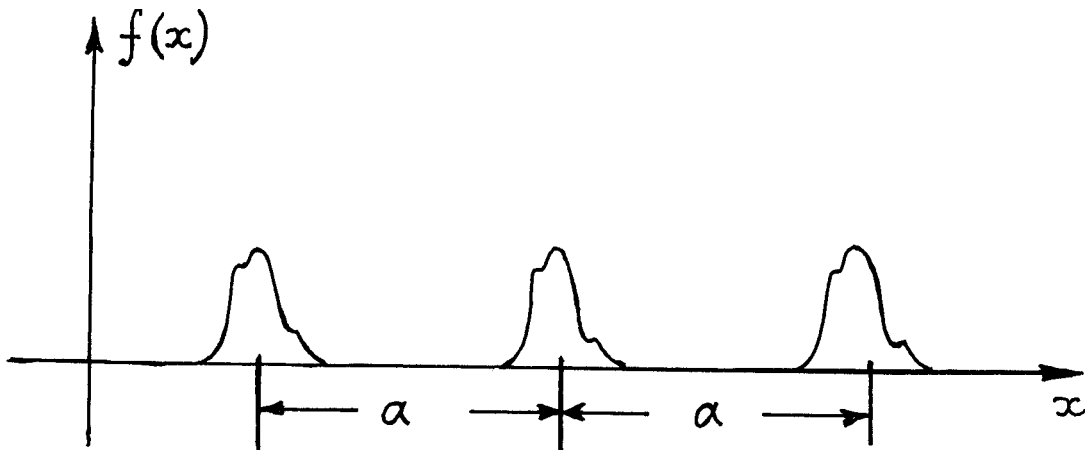
$$f(\vec{r} + \vec{T}) = f(\vec{r}) . \quad (6.1)$$

We wzorze (6.1) wektor

$$\vec{T}(\vec{n}) = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3 \quad (6.2)$$

jest wektorem translacji sieci krystalicznej. Wektory \vec{a}_1 , \vec{a}_2 , \vec{a}_3 są to podstawowe wektory komórki elementarnej. Przez wektor \vec{n} oznaczyliśmy po prostu trzy liczby całkowite n_1 , n_2 , n_3 .

W przypadku jednowymiarowej funkcji okresowej $f(x)$, przedstawionej na rys.6.1



Rys.6.1. Okresowa jednowymiarowa funkcja $f(x)$

$$f(x + t) = f(x) , \quad (6.3)$$

gdzie $t = ma$, przy czym $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$, a jest okresem funkcji.

W analizie matematycznej udowodniono, że funkcja okresowa $f(x)$ może być przedstawiona w postaci szeregu Fouriera

$$f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} f_n \cdot e^{iq_n x} . \quad (6.4)$$

Tu $q_n = n \cdot (2\pi / a)$ i

$$f_n = \frac{1}{a} \int_0^a f(x) \cdot e^{-iq_n x} dx . \quad (6.5)$$

Łatwo sprawdzić, że funkcja postaci (6.4) spełnia własność (6.3)

W przypadku funkcji okresowej trójwymiarowej $f(\vec{r})$ możemy również przedstawić tę funkcję w postaci szeregu Fouriera

$$f(\vec{r}) = \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \sum_{n_3=0}^{\infty} f_{n_1 n_2 n_3} \cdot \exp[i(q_1 x_1 + q_2 x_2 + q_3 x_3)] , \quad (6.6)$$

gdzie

$$q_1 = n_1 \cdot \frac{2\pi}{|\vec{a}_1|}, \quad q_2 = n_2 \cdot \frac{2\pi}{|\vec{a}_2|}, \quad q_3 = n_3 \cdot \frac{2\pi}{|\vec{a}_3|} \quad (6.7)$$

i

$$f_{n_1 n_2 n_3} = \frac{1}{V} \int_0^{a_1} \int_0^{a_2} \int_0^{a_3} f(\vec{r}) \cdot e^{-i(q_1 x_1 + q_2 x_2 + q_3 x_3)} dV . \quad (6.8)$$

We wzorze (6.8) V jest objętość komórki elementarnej, a x_1, x_2, x_3 są składowe wektora \vec{r} wzdłuż osi współrzędnych pokrywających się z podstawowymi wektorami komórki elementarnej $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$

$$\vec{r} = x_1 \cdot \frac{\vec{a}_1}{|\vec{a}_1|} + x_2 \cdot \frac{\vec{a}_2}{|\vec{a}_2|} + x_3 \cdot \frac{\vec{a}_3}{|\vec{a}_3|} . \quad (6.9)$$

Przypomnijmy sobie, że w ogólnym przypadku ten układ współrzędnych nie jest układem kartezjańskim, czyli $(\vec{a}_i \cdot \vec{a}_j) \neq 0$ przy $i \neq j$.

Łatwo też sprawdzić, że funkcja postaci (6.6) spełnia warunek (6.1).

Znajdziemy teraz taki wektor \vec{q}

$$\vec{q} = n_1 \cdot \vec{b}_1 + n_2 \cdot \vec{b}_2 + n_3 \cdot \vec{b}_3 , \quad (6.10)$$

żeby iloczyn skalarny dwu wektorów $(\vec{q} \cdot \vec{r})$ był równy

$$(\vec{q} \cdot \vec{r}) = q_1 x_1 + q_2 x_2 + q_3 x_3 . \quad (6.11)$$

We wzorze (6.10) n_1, n_2, n_3 są znów trzy liczby całkowite, a wektory $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$ są na razie niewiadome wektory. We wzorze (6.11) wielkości q_1, q_2, q_3 są określone wzorem (6.7).

Przez wektor \vec{q} wzór (6.6) przyjmie wtedy postać

$$f(\vec{r}) = \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \sum_{n_3=0}^{\infty} f_{n_1 n_2 n_3} \cdot e^{i(\vec{q} \cdot \vec{r})} .$$

Korzystając ze wzorów (6.7) i (6.10) zapiszmy najpierw wektor \vec{q} w postaci

$$\vec{q} = \frac{1}{2\pi} \cdot (q_1 |\vec{a}_1| \cdot \vec{b}_1 + q_2 |\vec{a}_2| \cdot \vec{b}_2 + q_3 |\vec{a}_3| \cdot \vec{b}_3) , \quad (6.12)$$

Obliczymy teraz iloczyn skalarny $(\vec{q} \cdot \vec{r})$, biorąc pod uwagę (6.9) i (6.12)

$$\begin{aligned} (\vec{q} \cdot \vec{r}) &= \frac{1}{2\pi} (q_1 |\vec{a}_1| \cdot \vec{b}_1 + q_2 |\vec{a}_2| \cdot \vec{b}_2 + q_3 |\vec{a}_3| \cdot \vec{b}_3) \cdot (x_1 \cdot \frac{\vec{a}_1}{|\vec{a}_1|} + x_2 \cdot \frac{\vec{a}_2}{|\vec{a}_2|} + x_3 \cdot \frac{\vec{a}_3}{|\vec{a}_3|}) \\ &= \frac{1}{2\pi} \{ q_1 x_1 \cdot (\vec{b}_1 \cdot \vec{a}_1) + q_2 x_2 \cdot (\vec{b}_2 \cdot \vec{a}_2) + q_3 x_3 \cdot (\vec{b}_3 \cdot \vec{a}_3) \\ &\quad + q_1 x_2 \cdot \frac{|\vec{a}_1|}{|\vec{a}_2|} \cdot (\vec{b}_1 \cdot \vec{a}_2) + q_1 x_3 \cdot \frac{|\vec{a}_1|}{|\vec{a}_3|} \cdot (\vec{b}_1 \cdot \vec{a}_3) + q_2 x_1 \cdot \frac{|\vec{a}_2|}{|\vec{a}_1|} \cdot (\vec{b}_2 \cdot \vec{a}_1) \\ &\quad + q_2 x_3 \cdot \frac{|\vec{a}_2|}{|\vec{a}_3|} \cdot (\vec{b}_2 \cdot \vec{a}_3) + q_3 x_1 \cdot \frac{|\vec{a}_3|}{|\vec{a}_1|} \cdot (\vec{b}_3 \cdot \vec{a}_1) + q_3 x_2 \cdot \frac{|\vec{a}_3|}{|\vec{a}_2|} \cdot (\vec{b}_3 \cdot \vec{a}_2) \} \end{aligned} \quad (6.13)$$

Z porównania wzorów (6.11) i (6.13) widzimy, że równanie (6.11) będzie spełnione, gdy

$$(\vec{b}_i \cdot \vec{a}_j) = 2\pi \delta_{ij} . \quad (6.14)$$

Tu δ_{ij} jest symbolem Kroneckera.

Wektory \vec{b}_i są w prosty sposób związane z wektorami \vec{a}_j :

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{V} \cdot [\vec{a}_2 \times \vec{a}_3] , \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{V} \cdot [\vec{a}_3 \times \vec{a}_1] , \quad \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{V} \cdot [\vec{a}_1 \times \vec{a}_2] , \quad (6.15)$$

gdzie $V = \vec{a}_1 \cdot [\vec{a}_2 \times \vec{a}_3]$ jest objętością komórki elementarnej sieci krystalicznej.

Zauważmy, że wektory \vec{b}_i mają wymiar (radian / długość).

Wektory \vec{q} , zdefiniowane równaniem (6.10), wyznaczają sieć (zbiór punktów), której podstawowa komórka elementarna rozpięta jest na wektorach $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$. Sieć ta nosi nazwę *sieci odwrotnej*. Z węzłami sieci krystalicznej (albo sieci rzeczywistej) jednoznacznie związane jest przestrzenne rozmieszczenie atomów danego kryształu. Z jednoznacznego związku między siecią rzeczywistą i siecią odwrotną wynika, że obie sieci mają taki sam zbiór elementów symetrii, a więc należą do tej samej grupy symetrii punktowej. Sieć odwrotna, jak zobaczymy później, jest obrazem dyfrakcyjnym kryształu. Natomiast sieć rzeczywista jest obrazem mikroskopowym kryształu, który zaobserwowalibyśmy przy dużej rozdzielczości mikroskopu. Przestrzeń wektorowa, w którą jest zanurzona sieć odwrotna, nazywamy *przestrzenią odwrotną*. Warto zwrócić uwagę, że wektor falowy \vec{k} ($|\vec{k}| = 2\pi/\lambda$) fali o długości λ jest wektorem przestrzeni odwrotnej.

Łatwo udowodnić, że objętość komórki elementarnej sieci odwrotnej wynosi

$$\Omega = \vec{b}_1 \cdot [\vec{b}_2 \times \vec{b}_3] = \frac{(2\pi)^3}{V}, \quad (6.16)$$

czyli z dokładnością do stałego czynnika, jest równa odwrotności objętości komórki elementarnej sieci krystalicznej.

Zauważmy, że sieci skonstruowane za pomocą wektorów \vec{b}_i i \vec{a}_j są, w zasadzie, wzajemnie odwrotne. Każdą z tych sieci możemy uważać za sieć pierwotną, a pozostałą sieć za sieć odwrotną do niej. Należy jednak zawsze pamiętać, że sens fizyczny tych sieci jest zupełnie inny.

Można wykazać, że sieciom prostym Bravais'go wszystkich układów krystalograficznych odpowiadają sieci proste przestrzeni odwrotnej. Dla układów rombowego, tetragonalnego i regularnego siecią odwrotną do sieci Bravais'go płasko centrowanej jest sieć przestrzennie centrowana i odwrotnie. Sieciom Bravais'go centrowanym w podstawie odpowiadają sieci odwrotne, także centrowane w podstawie. Pomiędzy obrazami geometrycznymi sieci rzeczywistych i odwrotnych istnieją proste związki (patrz zadania na końcu wykładu).

Twierdzenie i funkcje Blocha

Twierdzenie F.Blocha odgrywa ważną rolę w fizyce ciał krystalicznych. Zgodnie z tym twierdzeniem *własne funkcje operatora Hamiltona kryształu (albo rozwiązania stacjonarnego równania Schrödingera) mają postać*

$$\psi(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \cdot u_{\vec{k}}(\vec{r}), \quad (6.17)$$

gdzie $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ jest funkcją okresową z okresem sieci krystalicznej:

$$u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{T}) \equiv u_{\vec{k}}(\vec{r}).$$

Funkcje określone za pomocą wzoru (6.17) noszą nazwę *funkcji Blocha*.

Strefy Brillouina i komórka Wignera – Seitza

Ze wzoru (6.17) wynika, że każdą funkcję własną hamiltonianu kryształu możemy numerować posługując wektorem falowym \vec{k} . We wzorze (6.17) wektor falowy \vec{k} może przyjmować dowolne wartości. Jednak łatwo przekonać się, że występujący w (6.17) wektor falowy \vec{k} jest określony z dokładnością do dowolnego wektora sieci odwrotnej \vec{q} . Istotnie, opierając się ważną własność funkcji $u_{\vec{k}}(\vec{r})$:

$$u_{\vec{k}+\vec{q}}(\vec{r}) = e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} \cdot \psi(\vec{r}) = e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} \cdot u_{\vec{k}}(\vec{r}),$$

otrzymujemy

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} = u_{\vec{k}} e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} \cdot e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} = u_{\vec{k}+\vec{q}}(\vec{r}) \cdot e^{i(\vec{k}+\vec{q})\cdot\vec{r}} = \psi_{\vec{k}+\vec{q}}(\vec{r}). \quad (6.18)$$

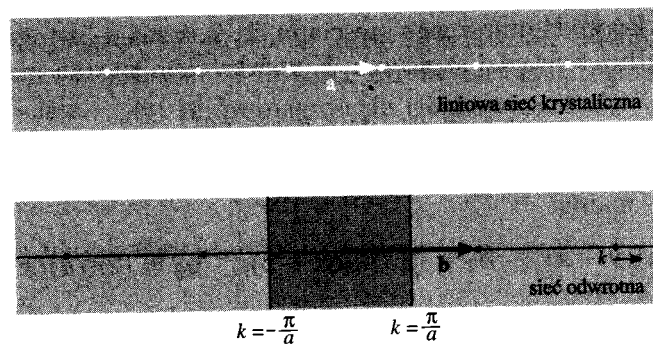
Ze wzoru (6.18) wynika, że każdy ze stanów własnych hamiltonianu może być określony nie jednym wektorem falowym, a całym zbiorem możliwych wektorów falowych, różniących się od siebie o wektory translacji sieci odwrotnej. Oczywiście, że ten zbiór możliwych wektorów falowych określa tę samą funkcję falową. (Z podobną niejednoznacznością spotykamy się, na przykład, określając położenie punktu w układzie współrzędnych kulistych: współrzędne (r, θ, φ) oraz współrzędne $(r, \theta \pm 2\pi n, \varphi \pm 2\pi m)$, gdzie $n, m = 1, 2, 3, \dots$, określają położenie tego samego punktu). Dla tego, żeby wyeliminować tę niejednoznaczność określenia stanu własnego hamiltonianu została wprowadzona procedura zrozumieć którą łatwiej rozważając przypadek sieci jednowymiarowej

$$\psi(x+t) = e^{ik \cdot t} \psi(x) . \quad (6.19)$$

Tu $t = ma$ i a - okres sieci rzeczywistej jednowymiarowej.

W tym przypadku analogiem sieci odwrotnej jest zbiór węzłów, określonych wzorem (rys.6.2)

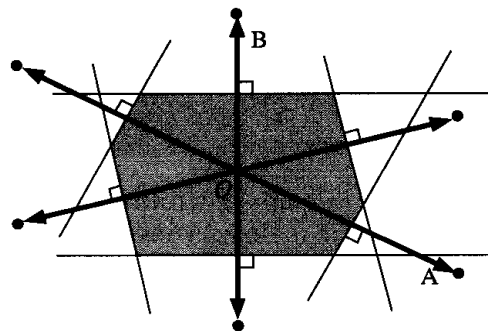
$$q_n = n \cdot \frac{2\pi}{a} \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots . \quad (6.20)$$



Rys.6.2. Sieć odwrotna w przypadku jednowymiarowym

Zgodnie z (6.18), danemu stanowi możemy przypisać dowolną liczbę falową ze zbioru

$$k' = q_n + k = n \cdot \frac{2\pi}{a} + k . \quad (6.21)$$



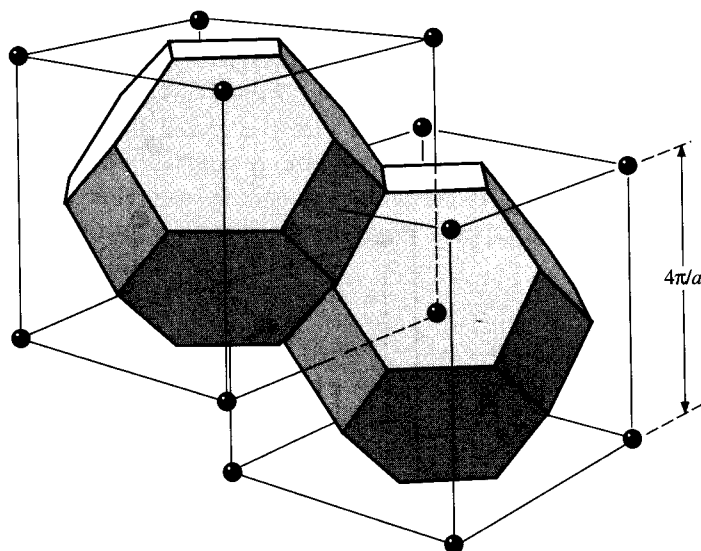
Rys.6.3. Komórka Wignera - Seitza dla sieci dwuwymiarowej

Chcąc, jednoznacznie przypisać danemu stanowi jedną liczbę falową, będziemy wybierali spośród możliwych wartości liczb falowych, określonych równaniem (6.21), możliwie najmniejsze k . Łatwo widzieć z rys.6.2, że możliwie najmniejsze wartości liczby falowej k leżą w przedziale

$$-\frac{\pi}{a} < k \leq \frac{\pi}{a} . \quad (6.22)$$

Określony w taki sposób przedział możliwych wartości liczby falowej k nosi nazwę *pierwszej strefy Brillouina* jednowymiarowej sieci.

W przypadku dwuwymiarowym i trójwymiarowym postępujemy w podobny sposób - wektor falowy \vec{k} wybieramy tak, aby leżał on tak blisko początku układu współrzędnych, jak tylko jest to możliwe. Przedział możliwych wektorów falowych \vec{k} dla dwuwymiarowej sieci odwrotnej jest przedstawiony na rys.6.3. Z tego rysunku widać, że obszar możliwych wektorów falowych \vec{k} jest ograniczony sześciokątem, zawierającym jeden węzeł sieci odwrotnej, położony w środku. Tak zbudowana komórka nosi nazwę w krystalografii *komórki Wignera – Seitz*. W fizyce ciała stałego komórka Wignera – Seitz sieci odwrotnej, zawierająca wszystkie możliwe wektory falowe \vec{k} , nazywa się *pierwszą strefą Brillouina*.



Rys.6.4. Strefy Brillouina sieci regularnej powierzchniowo centrowanej.

Pierwsza strefa Brillouina (albo komórka Wignera – Seitz’a sieci odwrotnej) konstruuje się w następujący sposób. Z dowolnego węzła sieci odwrotnej wykreślamy odcinki łączące go z najbliższymi węzłami. Następnie przez środki tych odcinków przeprowadzamy płaszczyzny prostopadłe do odcinków. Zbiór otrzymanych płaszczyzn wydziela pewną część przestrzeni wokół wybranego węzła, która i jest pierwszą strefą Brillouina. Ogólnie jest ona wielościanem (rys.5.4), zawierającym jeden węzeł sieci odwrotnej.

Można wykazać, że w odróżnieniu od zwykłej komórki elementarnej, która jest równoległościanem, komórka Wignera - Seitz’a zawiera pełną informację o elementach symetrii kryształu związanych z obrotami i odbiciami.

Fizyka ciała stałego – nauka o kwazicząstkach

W nowoczesnej fizyce dualizm fala - cząstka jest jednym z podstawowych pojęć. Z tym pojęciem jesteśmy dobrze zaznajomieni na przykładzie światła. Wiemy, że z jednej strony światło jest falą elektromagnetyczną o częstotliwości ν . Świadczą o tym eksperymenty po interferencji i dyfrakcji światła. Z drugiej strony z doświadczeń, takich jak efekt fotoelektryczny, efekt Comptona itd., wynika, że światło składa się z cząstek, które nazywamy *fotonami*. Fotony są *kwantami pola elektromagnetycznego*, a pęd \vec{p} i energia tych kwantów E są w sposób prosty powiązane z częstotliwością ν i długością $\lambda = c/\nu$ fali elektromagnetycznej

$$E = h\nu ,$$

$$p = \frac{h}{\lambda} .$$

Tu h jest stała Plancka.

W kryształach istnieje wielu pól fizycznych, które, podobnie do pola elektromagnetycznego, możemy rozważać z jednej strony jak fale, a z drugiej strony jako cząstki (ściśle mówiąc, jako kwazicząstki). Kwanty tych pól fizycznych otrzymały swoje nazwy. Kwanty pola, związanego z falami sprężystymi, nazywamy *fononami*. Kolektywne drgania cieplne atomów w kryształach są termicznie wzbudzonymi fononami, analogicznie do termicznie wzbudzonych fotonów w zrównoważonym promieniowaniu elektromagnetycznym ciała doskonale czarnego. *Magnony* są to kwazicząstki związane z kolektywnymi drganiami momentów magnetycznych atomów, które powstają w magnetycznie uporządkowanych kryształach. Kwanty pola, związanego z drganiami przestrzennymi gazu elektronowego w

metalach nazywamy *plazmonami*. *Eksytyony* i *polarony* są kwantami pola polaryzacji elektrycznej w dielektrykach i półprzewodnikach. Ogólnie mówiąc, fizyka ciała stałego jest nauką o kwazicząstkach i ważną rolę w ich opisie odgrywa pojęcie *sieci odwrotnej*.

Zadania do Wykładu 6

6.1. Udowodnić, że funkcja postaci (6.4) ma własność (6.3).

6.2. Udowodnić, że funkcja postaci (6.6) ma własność (6.1).

6.3. Wykazać, że związki między wektorami \vec{b}_i sieci odwrotnej i wektorami \vec{a}_j sieci prostej (krystalicznej) są określone wzorami (6.15).

6.4. Wykazać, że objętość komórki elementarnej sieci odwrotnej wynosi

$$\Omega = \vec{b}_1 \cdot [\vec{b}_2 \times \vec{b}_3] = \frac{(2\pi)^3}{V} .$$

6.5. Wykazać, że sieć odwrotna do sieci regularnej centrowanej przestrzennie jest siecią regularną centrowaną powierzchniowo i na odwrót.

6.6. Wykazać, że sieciom prostym Bravais'go wszystkich układów krystalograficznych odpowiadają sieci proste przestrzeni odwrotnej.

6.7. Wykazać, że dla układu rombowego siecią odwrotną do sieci Bravais'go płasko centrowanej jest sieć przestrzennie centrowana i odwrotnie.

6.8. Wykazać, że sieciom Bravais'go centrowanym w podstawie odpowiadają sieci odwrotne, także centrowane w podstawie.

6.9. Narysować komórkę Wignera – Seitz dla sieci krystalicznej regularnej przestrzennie centrowanej.

6.10. Narysować komórkę Wignera – Seitz dla sieci krystalicznej regularnej powierzchniowo centrowanej.