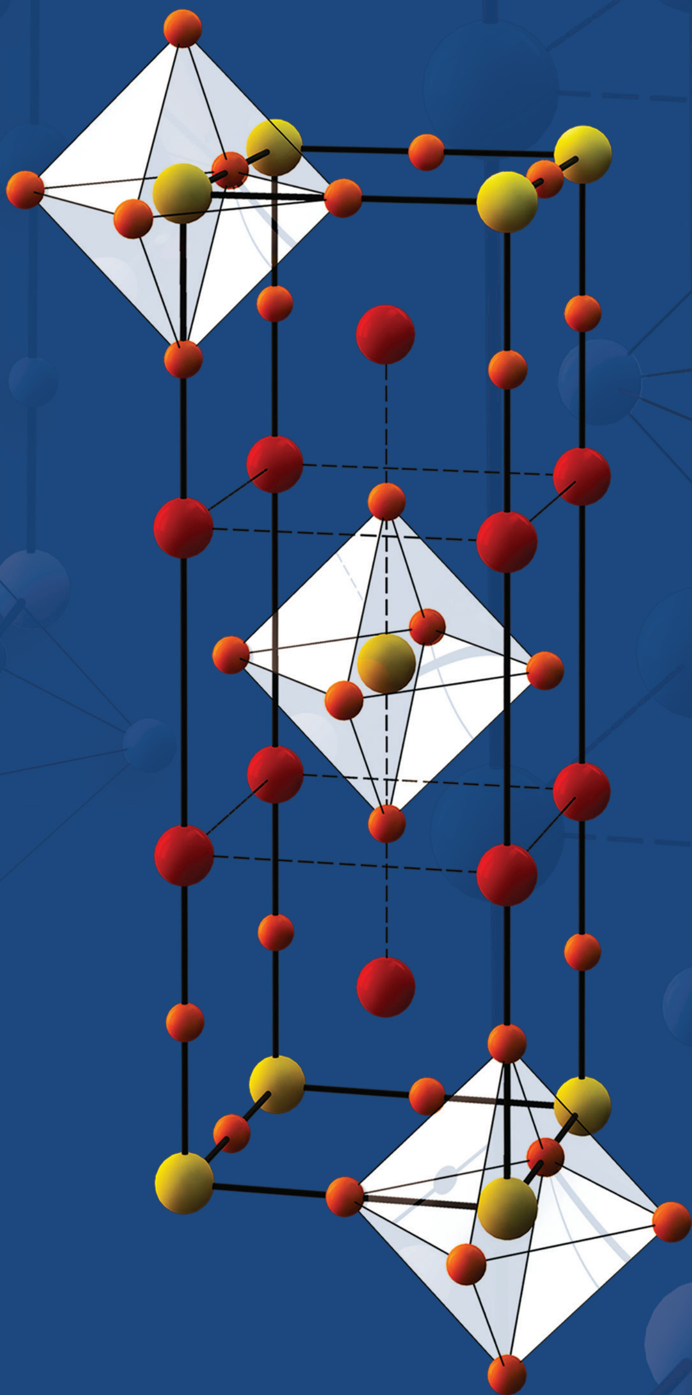
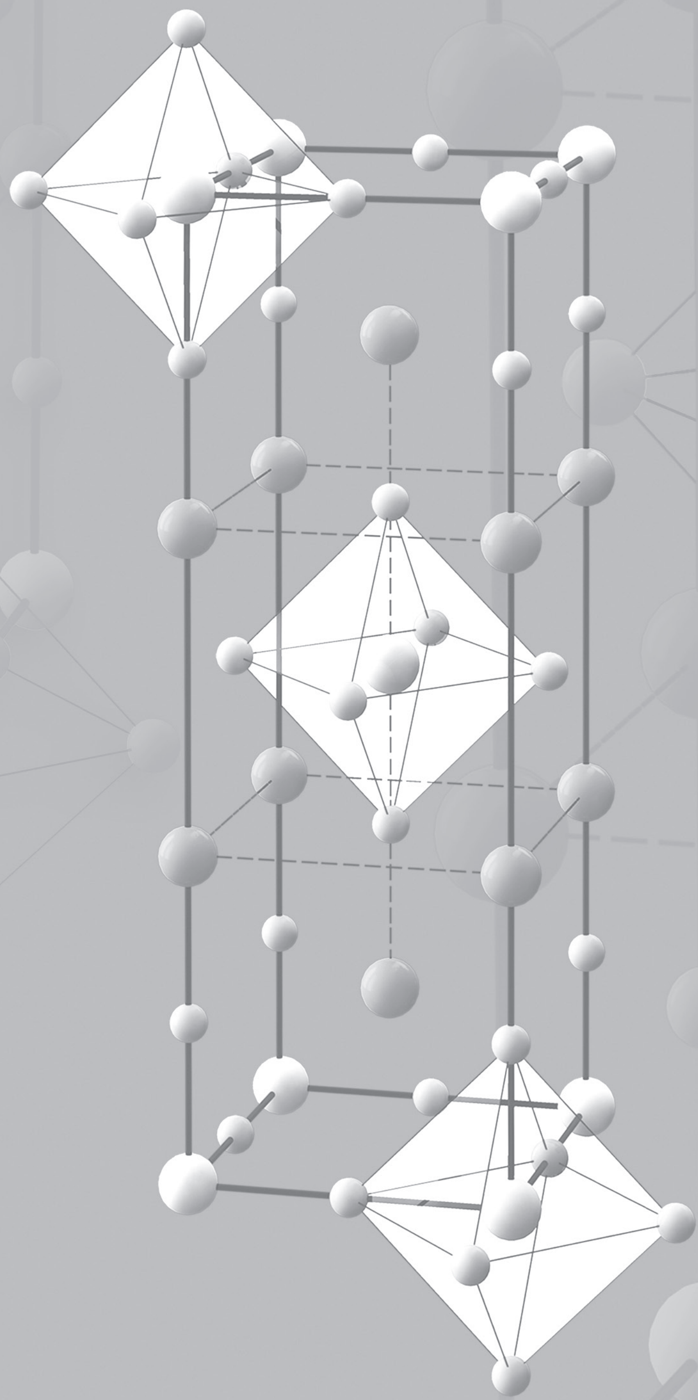
האוניברסיטה
הפתוחה



פיסיקה של
מצב מוצק

אמנון אהרוני | אורה אנטין-וולמן

האוניברסיטה
הפתוחה



פיסיקה של
מצב מוצק

אמנון אהרוני | אורה אנטין-וולמן

Solid State Physics

Prof. Amnon Aharony
Prof. Ora Entin-Wohlman

צוות הפיתוח

כתיבה: פרופ׳ אמנון אהרוני
פרופ׳ אורה אנטין-וולמן

יועצים: פרופ׳ יוסף ורבין, האוניברסיטה הפתוחה
פרופ׳ אלכסנדר פלבסקי, אוניברסיטת תל אביב
פרופ׳ יורם קירש, האוניברסיטה הפתוחה
פרופ׳ עדי שטרן, מכון ויצמן למדע
פרופ׳ אפרת שמשוני, אוניברסיטת בר-אילן

עריכה לשונית: חיה וטנשטיין-מאייר

עיצוב עטיפה: נאוה שנקמן
סדר וגרפיקה: עינב צדוק, מנוחה מורביץ
התקנה והבאה לדפוס: טלי מאן, שרונה יוהן
הכנת איורים: צוות הקורס, רחל אהרון-שריקי
טיפול בזכויות היוצרים: עדי רשף

איור העטיפה: תיאור סכמטי של סידור היונים (לנתנום, נחושת וחמצן) בסריג של לנתנום קופראט.
Image: Ella Maru Studio; בליווי יעקב כליאורין

מק״ט 20913-5037
מסת״ב ISBN 978-965-06-1573-4

בית ההוצאה לאור של האוניברסיטה הפתוחה, הקריה ע״ש דורותי דה רוטשילד, דרך האוניברסיטה 1, ת״ד 808, רעננה 4353701.
The Open University of Israel, The Dorothy de Rothschild Campus, 1 University Road, P.O.Box 808, Raanana 4353701.
Printed in Israel.

תוכן העניינים

פתח דבר

כמעט כל החומרים בטבע הופכים להיות מוצקים בטמפרטורות נמוכות. בתנאי שיווי משקל, המוצקים הללו הם גבישים, שבנויים מיחידות בסיסיות שחוזרות על עצמן באופן מחזורי. הקורס הנוכחי הוא מבוא לפיסיקה של המצב המוצק, והוא מתרכז בתכונות של גבישים מחזוריים. הפיסיקה של המצב המוצק היא חלק מהפיסיקה של החומר המעובה, שכוללת גם מוצקים שאינם מחזוריים (כגון זכוכיות) וחומרים רכים, כמו נוזלים, גבישים נוזליים, פולימרים, ממברנות ועוד. הקורס הזה מיועד גם להכין את הקורא לקורסים מתקדמים בנושאים הללו.

החומר בקורס מבוסס על קורסים שניתנו על ידי שני המחברים הן באוניברסיטת תל אביב והן באוניברסיטת בן גוריון בנגב. הצגת הדברים הותאמה במיוחד כדי ללוות קורס שמיועד ללמידה מרחוק. לצורך זה ההסברים מפורטים יותר לעומת ספרי לימוד אחרים, והפרקים משופעים בשאלות שמיועדות לאפשר לקוראים לוודא שהם מבינים את החומר, הן בגוף כל פרק והן בסופו. חשוב מאוד להתמודד עם השאלות לפני שקוראים את התשובות (שמופיעות בסוף כל פרק).

קורס בפיסיקה של המצב המוצק מיישם ומאחד מושגי יסוד שנרכשו במספר קורסים שנכללו כדרישות קדם: מכניקה, חשמל ומגנטיות, פיסיקה מודרנית, חדו״א. רבות מהתכונות של המצב המוצק נובעות מתורת הגלים, מהמכניקה הקוונטית ומהמכניקה הסטטיסטית. כיון שהקורסים בנושאים הללו לא נדרשו כדרישות קדם, עיקר החומר שמוצג בקורס הנוכחי משתמש בידע הבסיסי התואם מהקורס ״מבוא לפיסיקה מודרנית״. ההרחבות הנדרשות של הידע הזה מוסברות בפרוטרוט בגוף הספר, או נכללות בנספחים. עם זאת, ברור שכדאי ללמוד (קודם או במקביל) גם את הקורסים הנזכרים.

הספר כולל גם נושאים מתקדמים, שאפשר לדלג עליהם בקריאה ראשונה. המנחה בכל שנה יוכל לבחור על מה לדלג. עם זאת, מומלץ לקוראים להרחיב את הידע ולעקוב גם אחרי מקורות נוספים. כמעט כל נושא מפורט היום בהרבה אתרי אינטרנט. הרשת כוללת גם מצגות של קורסים דומים. קיימים גם הרבה מאוד ספרים סטנדרטיים שמשמשים להוראת הקורס באוניברסיטאות שונות בעולם. דוגמאות בולטות הן:

C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, Wiley 2005.

N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Sounders College 1976.

P. M. Chaikin and T. C. Lubensky, *Principles of Condensed Matter Physics*, Cambridge University Press 1995.

M. P. Marder, *Condensed Matter Physics*, Wiley 2010.

שני הספרים הראשונים מכילים את החומר הבסיסי שנכלל בקורס, וגם הרבה נושאים נוספים. עם זאת, הספר הנוכחי מתייחס גם לתופעות חדשות, שהתגלו אחרי שהספרים הבסיסיים הללו נכתבו (למשל קוואזי-גבישים, גבישים דו-ממדיים של פחמן – גרפן, ועוד). שני הספרים האחרונים מכילים גם נושאים בפיסיקה של החומר המעובה, שלא נכללו בקורס הנוכחי.

המחברים אסירי תודה להרבה פיסיקאים שעזרו לשפר את הצגת החומר בספר. תודה מיוחדת מגיעה לפרופסורים יוסף ורבין ויורם קירש, שהעירו הערות מועילות רבות ועקבו אחרי כל שלב בהתקדמות הספר. הפרופסורים אסא אוורבך, דרור אורגד ויעקב קנטור העירו על ההצעה המקורית של תוכן הקורס. הפרופסורים אלכסנדר פלבסקי ואפרת שמשוני עברו על כל פרק והציעו דרכים לשפרו. שלומי מתתיהו ובעיקר יעקב כליאורין בדקו את התרגילים, והכינו הרבה מהאיורים. הפרופסורים רון ליפשיץ, יורי רוזנברג וחגי שקד תרמו מהידע שלהם בנושאים מרכזיים (קוואזי-גבישים, פיזור קרני-X, פיזור נויטרונים). הערות התקבלו גם מהפרופסורים אליהו איזנברג, עדיאל שטרן ומשה שכטר. ד"ר מיכאל קרויטר הנחה את הקורס הראשון באוניברסיטה הפתוחה, ב-2015, וניסיונו תרם לשיפור המהדורה הסופית של הספר. ראוי לציין גם את העזרה הרבה של מחלקת הפיתוח האקדמי וההוצאה לאור של האוניברסיטה הפתוחה, ובמיוחד של רחל אהרון-שריקי ושל שרונה יוהן.

אמנון אהרוני
אורה אנטין-וולמן

נובמבר 2018

פרק 1
מבוא

הפרק הזה, הפותח את הקורס, מתחיל מסקירה של מצבי צבירה שונים של החומר. בגז החלקיקים נמצאים במיקומים אקראיים, בנוזל (או בזכוכית) יש סיכוי סטטיסטי מוגדל למצוא זוגות חלקיקים במרחקים מסוימים ביניהם, ובגביש החלקיקים מסודרים על סריג מחזורי. המידע על מיקומי החלקיקים כלול בפונקציית המתאם, שנותנת את הסיכוי למצוא זוגות חלקיקים במרחק נתון ביניהם. ספר זה מסביר את מושגי היסוד הדרושים כדי לדון בפיסיקה של מערכות שמכילות חלקיקים רבים, ומדגים אותם בעיקר לגבי המוצקים המחזוריים. המבנה המחזורי המסודר, שנקרא גם גביש, הוא המבנה המועדף אנרגטית בטמפרטורות נמוכות. הבנתו מסבירה את המגוון הרחב של תכונות של מוצקים שונים, ומאפשרת לפתח טכנולוגיות מתקדמות.

פחמן מופיע בטבע במבנים מחזוריים רבים ומגוונים, שמתקיימים בשלושה ממדים של המרחב, אבל גם בשני ממדים (מישורים), בממד אחד (שרשרות) ואפילו באפס ממדים (מולקולות גדולות). מבנים אלה, שחלקם התגלו רק בשנים האחרונות, מתוארים בסעיף 1.2, ומשמשים דוגמאות למבנים הרבים שיופיעו בהמשך הקורס.

סעיף 1.3 סוקר את הפרקים הבאים בקורס, שעוסקים במבנה הגבישי, בשיטות ניסיוניות לזיהוי המבנה הזה, באנרגיות הקשר שקובעות את המבנה הגבישי עבור חומרים שונים, בתנודות האטומים בגביש ובתכונות האלקטרוניות של מוצקים.

רשימת מושגים

אלוטרופים......... allotropes
אנטרופיה......... entropy
אנרגיה חופשית .... free energy
אנרגיית קשר......... bonding energy
גבישים מחזוריים .... periodic crystals
גבישים נוזליים......... liquid crystals
גז .... gas

גרפיט .... graphite
גרפן .... graphene
דינמיקה מולקולרית .... molecular dynamics
הטבלה המחזורית .... periodic table
זכוכית .... glass
חוט קוונטי .... quantum wire
חומר אמורפי .... amorphous material
חומר מעובה .... condensed matter
יהלום .... diamond
מבנה גבישי מחזורי .... periodic crystal structure
מוצק .... solid
מים .... water
ממד .... dimension
מעבר סדר ואי-סדר .... order-disorder transition
מעבר פאזה .... phase transition
מצב מטסטבילי .... meta-stable state
מצב צבירה .... state of matter
מצב שיווי-משקל .... equilibrium state
נוזל .... liquid
ננוטכנולוגיה .... nanotechnology
נקודה קוונטית .... quantum dot
סריג מחזורי .... periodic lattice
פאזות .... phases
פאזות טופולוגיות .... topological phases
פוליין .... polyyne
פולימורפים .... polymorphs
פולרין .... fullerene
פונקציית המתאם (הקורלציה) הרדיאלית .... radial correlation function
פחמן .... carbon
פיזור קרינה .... scattering of radiation
פיסיקה מזוסקופית .... mesoscopic physics
פלוקטואציות .... fluctuations
פס-ננו .... nano-ribbon
צינור-ננו .... nano-tube
קוואזי-גבישים .... quasi-crystals

קומולין .... cumulene
קרח .... ice
תנודות קוונטיות .... quantum fluctuations
תנודות תרמיות .... thermal fluctuations

1.1: מהו המצב המוצק?

הפיסיקה של המצב המוצק עוסקת במה שקורה למספר גדול מאוד של אטומים או מולקולות, כאשר כוחות המשיכה ביניהם גורמים להם להצטופף בנפח מוגבל במרחב, במבנה קשיח. חוקי הפיסיקה שקובעים את הכוחות הללו מבוססים בעיקר על תורת ה**מכניקה**, על תורת ה**חשמל** ועל תורת ה**קוונטים**. המספר הגדול של האטומים דורש גם שימוש בחוקי ה**מכניקה** ה**סטטיסטית**. הבנת הפיסיקה של המצב המוצק דורשת ידע בארבע התורות הללו. מתברר שאותם חוקי יסוד (מיקרוסקופיים) מובילים ליצירת סידורים שונים של האטומים (או המולקולות) בתוך המוצק (המקרוסקופי), וכתוצאה מכך גם למגוון גדול מאוד של תכונות פיסיקליות. מטרת הפיסיקה של המצב המוצק היא להבין מדוע אותם חוקי יסוד אחראים להופעתן של תכונות שונות כל כך. למשל, מדוע מוצקים מסוימים הם מוליכי חשמל טובים (כלומר, מתכות), ומוצקים אחרים הם מבודדים חשמליים או מוליכי-על? מדוע מוצקים מסוימים שקופים למעבר אור (או גלי קול), ומוצקים אחרים מחזירים את האור (או הקול) שפוגע בהם? מדוע מוצקים מסוימים הם קשיחים, ומוצקים אחרים הם רכים? מדוע מוצקים מסוימים מגלים תכונות מגנטיות, ומוצקים אחרים מגלים תכונות פרואלקטריות (עם מומנטי דיפול חשמליים)?

בנוסף להבנה של חומרים מוצקים שנמצאים בטבע, הפיסיקה של המצב המוצק מאפשרת גם לפתח **חומרים חדשים**, ובאמצעותם לפתח **טכנולוגיות חדשות**. דוגמאות טכנולוגיות בולטות מהמאה ה-20 כוללות את המצאת הטרנזיסטור, את פיתוח המעגלים האינטגרליים והמיקרואלקטרוניקה, את פיתוח הזיכרונות המגנטיים של מחשבים, את הננוטכנולוגיה, ועוד. ההיסטוריה של הפיסיקה של המצב המוצק התחילה בתחילת המאה ה-20, עם התגליות של פון לאואה (von Laue) ושל האב והבן ממשפחת בראג (Bragg) על תמונות העקיפה המחזוריות של קרני-X שמפוזרות מגבישים מוצקים (ראו פרק 3). נקודות ציון חשובות אחרות כללו את הבנת ההתנהגות של אלקטרונים שנעים בפוטנציאל מחזורי בגבישים על ידי בלוך (Bloch, פרק 6), גילוי הטרנזיסטור על ידי ברדין, ברטין ושוקלי (Bardeen, Brattain and Shockley), הבנת המגנטיות על ידי נֶאֶל (Néel), אנדרסון (Anderson) וון וולק (van Vleck, פרקים 2, 4, 6), גילוי מוליכות-העל על ידי קמרלינג-אונס (Kammerlingh-Onnes) והתפתחות ההבנה שלה (התאוריה של ברדין, קופר ושריפר, Bardeen, Cooper and Schrieffer, התאוריה של ג'וזפסון, Josephson, והניסיונות של גיאוור, Giaever, על מְנהור בין מוליכי-על), ועוד. עם זאת, בארבעים השנים האחרונות חלו התפתחויות רבות במיוחד בתחום: התגלו אפקט הול הקוונטי, מיקרוסקופ המְנהור האלקטרוני הסורק, מוליכות-העל בטמפרטורות גבוהות, מערכות עם תגובה מגנטו-חשמלית ענקית, קוואזי-

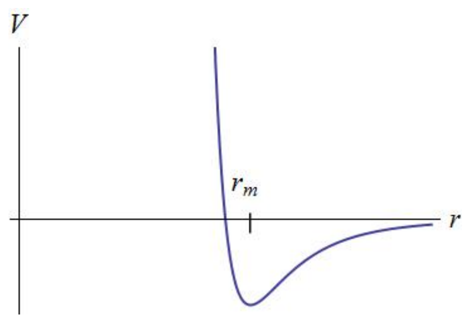
גבישים, גרפן, הפאזות הטופולוגיות, ועוד. בשנים 2016-1985 הוענקו עשרים וחמישה פרסי נובל בפיסיקה ושנים עשר פרסי נובל בכימיה על נושאים שקשורים ישירות לפיסיקה של המצב המוצק, וזאת אחרי מספר דומה של פרסים שהוענקו על נושאים דומים בכל השנים מ-1901 ועד 1985. רבים מהנושאים החדשים הללו, שהתגלו בשנים האחרונות, לא נכללו בספרי לימוד קלאסיים על המצב המוצק, אבל יוזכרו בהמשך ספר זה. גם רבות מהדוגמאות שתוצגנה בספר, תתייחסנה לחומרים ולתכונות שהתגלו לאחרונה.

המגוון הרחב של מוצקים ושל תכונותיהם אחראי לכך שיותר ממחצית הפיסיקאים בעולם חוקרים את הפיסיקה של המצב המוצק. אין היום אף פיסיקאי שמכיר את כל שיטות המחקר בתחום ואת כל סוגי החומרים המוצקים. עם זאת, כולם נזקקים קודם כול לכלים הבסיסיים שנכללים בספר הזה. כלים אלה חשובים גם לכימאים של המצב המוצק, למהנדסי חומרים ואלקטרוניקה, ועוד.

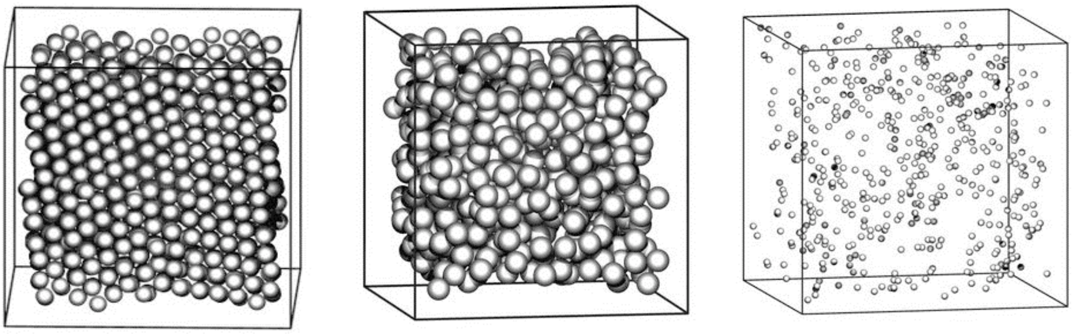
מצבי צבירה: בקורסים בסיסיים מזכירים בדרך כלל שלושה **מצבי צבירה**, או **פאזות**, של החומר: בטמפרטורות גבוהות כל החומרים נמצאים במצב שנקרא **גז**, שבו האטומים או המולקולות של החומר נעים בחופשיות בתוך הכלי שמכיל אותם, כך שהם ממלאים את הכלי באופן אקראי והומוגני. ידיעת המיקום של אטום מסוים איננה נותנת שום ידע על המיקום של אטומים אחרים בכלי, ו**הצפיפות הממוצעת** של הגז נקבעת על ידי היחס בין מספר האטומים הכללי לבין נפח הכלי. (בטמפרטורות הרבה יותר גבוהות קיים גם מצב ה**פלזמה**, שבו האטומים מתפרקים לגרעינים ולאלקטרונים.) כשמקררים את החומר, מגיעים אל **טמפרטורת הרתיחה** שלו, שבה נוצרת הפרדה בין חומר צפוף יותר, שנקרא **נוזל**, לבין אדים של החומר הזה, שממשיכים להתנהג כמו **גז**. זהו **מעבר הפאזה** בין הגז לנוזל. בגלל כוח הכובד, הנוזל הצפוף יותר ממלא את החלק התחתון של הכלי. מתח הפנים הסופי של הנוזל גורם להיווצרות משטח, שמפריד בין הנוזל לבין הגז שמעליו. הנוזל איננו קשיח, והוא מתאים את עצמו לצורת הכלי; קל לשנות את צורתו. גם בנוזל אין קשר חד-ערכי בין מיקומו של אטום למיקום האטומים האחרים, אבל יש ידע הסתברותי על המיקומים הללו – כפי שנראה בהמשך. כשממשיכים לקרר, מגיעים אל **טמפרטורת ההתכה** של החומר, שבה מתרחש מעבר הפאזה בין הנוזל למוצק. בטמפרטורות נמוכות הופכים כמעט כל החומרים להיות מוצקים. **המצב המוצק** הוא מצב קשיח, שבו האטומים או המולקולות מוגבלים בתנועתם, ויכולים לכל היותר לבצע תנודות קטנות סביב מצבי שיווי-המשקל שלהם. דוגמה מוכרת של מעברי פאזה בין מצבי הצבירה השונים שהוזכרו עד כאן היא **מים**: בלחץ אטמוספרי רגיל, מים (שהם נוזל) קופאים לקרח (שהוא מוצק) מתחת ל-$0°$ צלזיוס, והופכים לאדי מים (כלומר, לגז) מעל $100°$ צלזיוס (טמפרטורת ההתכה של מים, $0°$, וטמפרטורת הרתיחה שלהם, $100°$, קובעות את סולם הטמפרטורות של צלזיוס). טמפרטורות אלה משתנות עם שינוי הלחץ. למשל, בלחץ גבוה יותר קשה יותר למולקולות המים לעבור למצב הגזי, ולכן טמפרטורת הרתיחה עולה. בהמשך הספר נסקור פאזות נוספות של החומר.

הכוחות בין האטומים (או המולקולות): בפרק 4 נדון בסוגים השונים של כוחות שפועלים בין האטומים (או המולקולות) שמרכיבים מוצקים. בהרבה מקרים, התלות האופיינית של האנרגיה הפוטנציאלית, V, שמתארת את הכוח בין זוג חלקיקים כאלה, במרחק ביניהם, r, נראית איכותית כמו באיור 1.1.1. במרחקים קצרים הנגזרת של הפוטנציאל לפי המרחק שלילית, ולכן הכוח בין החלקיקים דוחה, מה שמונע מהחלקיקים להתקרב יותר מדי זה אל זה. במרחקים גדולים הנגזרת חיובית, והכוח מושך. הכוח בין החלקיקים מתאפס בנקודת המינימום של האנרגיה הפוטנציאלית, $r = r_m$. באופן קלאסי, אם מתעלמים מתנודות אפשריות סביב המינימום, הנקודה $r = r_m$ מתארת את **מצב שיווי-המשקל** של שני החלקיקים.

דרך פשוטה למצוא איך מתנהג אוסף גדול של חלקיקים מניחה שבין כל שני חלקיקים פועל הכוח שנגזר מהאנרגיה הפוטנציאלית שמופיעה באיור 1.1.1. ממקמים את החלקיקים במקומות התחלתיים אקראיים, עם צפיפות ממוצעת נתונה (ששווה למספר החלקיקים חלקי נפח הכלי שבו הם נמצאים). נותנים לכל חלקיק מהירות עם גודל וכיוון אקראיים (שנלקחים מהתפלגות המהירויות שנקבעת בכל טמפרטורה לפי חוקי המכניקה הסטטיסטית. ראו, למשל בקורס "יסודות הפיסיקה ב", יחידה 4, פרק 2), ומשתמשים במחשב כדי לפתור את משוואות התנועה הקלאסיות של ניוטון ולקבל את מיקומי החלקיקים בזמנים מאוחרים יותר. השיטה נקראת "**דינמיקה מולקולרית**". אחרי הרבה זמן מגיעים למצב שיווי-משקל. איור 1.1.2 מראה שלוש תמונות רגעיות של החלקיקים, שהתקבלו מחישובים כאלה במצבי שיווי-המשקל שנוצרים, כשמתחילים עם צפיפויות התחלתיות שונות של החלקיקים. כל חלקיק מתואר באיור ככדור בעל רדיוס סופי כדי להדגיש את הדחייה בין החלקיקים שמונעת מהם להתקרב זה אל זה (הכדורים מנועים מלחדור זה לתוך זה). במצב שיווי-המשקל מקבלים תמונות דומות גם בזמנים אחרים, אבל כל התמונות הרגעיות של מערכת נתונה דומות זו לזו: יש ביניהן דמיון סטטיסטי.



איור 1.1.1: תיאור סכמטי של האנרגיה הפוטנציאלית של זוג חלקיקים כפונקציה של המרחק ביניהם (פרטים בפרק 4).



(ג) (ב) (א)

איור 1.1.2: תמונות רגעיות של החלקיקים מחישובי דינמיקה מולקולרית של 500 חלקיקים, עם הפוטנציאל המתואר באיור 1.1.1, בצפיפויות ממוצעות של 0.01 (א), 0.5 (ב) ו-1 (ג) – הצפיפות משתנה כי משנים את גודל הקופסה כך שנפחה קטן כשעוברים מאיור לאיור. נלקח מהאתר
http://web.archive.org/web/20071007200029/http://matdl.org/matdlwiki/index.php/softmatter:Radial_Distribution_Function

ברשותה של פרופסור שרון גלוצר מאוניברסיטת מישיגן בארצות הברית.
החישובים נעשו על ידי C. R. Iacovella & S. C. Glotzer.

פונקציית המתאם (הקורלציה): התמונות השונות באיור 1.1.2 מתארות (לפי הסדר) גז, נוזל ומוצק. דרך כמותית לתאר את מצב הצבירה של חומר מבוססת על **פונקציית המתאם (הקורלציה) הרדיאלית** שלו. החישוב של פונקציית המתאם נעשה באופן הבא: עבור כל תמונה רגעית כמו אלה שמתוארות באיור 1.1.2 ממקמים את ראשית הצירים במרכזו של חלקיק אחד, ומזהים את כל החלקיקים האחרים שמרכזיהם נמצאים בתוך כדור סביב הראשית, שרדיוסו שווה ל-r. (הרדיוס קטן מגודל הקופסה, והכדור כולו נמצא בתוך הקופסה.) בשלב הבא סופרים את החלקיקים שמרכזיהם נמצאים בתוך כדור מעט גדול יותר, שרדיוסו שווה ל- $r + \Delta r$. ההפרש בין שני המספרים, ΔN, נותן את מספר החלקיקים בשכבה הכדורית, שנפחה הוא $4\pi r^2 \Delta r$. צפיפות החלקיקים בשכבה הזאת היא $\Delta N/(4\pi r^2 \Delta r)$. הצפיפות הזאת מייצגת את **צפיפות ההסתברות למצוא שני חלקיקים במרחק** r **ביניהם**. חוזרים על התהליך הזה עבור שכבות כדוריות סביב המרכזים של חלקיקים אחרים בתמונה, עבור תמונות רגעיות אחרות ועבור תנאי התחלה שונים (עם אותה צפיפות מרחבית ועם אותה התפלגות של מהירויות). הממוצע של התוצאות על כל התמונות (במצב שיווי-המשקל) מוגדר כ**פונקציית המתאם הרדיאלית**,

$$g(r) = \left\langle \frac{\Delta N}{4\pi r^2 \Delta r} \right\rangle . \qquad (1.1.1)$$

(כאן ובהמשך הסוגריים המשולשים מציינים ממוצע). באופן דומה, פונקציית המתאם הרדיאלית עבור מערכת דו-ממדית מתקבלת מצפיפות החלקיקים בשכבה מעגלית סביב המרכז של חלקיק במישור, $g(r) = \left\langle \frac{\Delta N}{2\pi r \Delta r} \right\rangle$. בפרק 3 נדון בניסיונות של **פיזור קרינה** מדגמים של חומרים, ונראה כי עוצמת הקרינה המפוזרת קשורה ישירות להתמרת פורייה של פונקציית המתאם. (התמרת פורייה מוסברת בנספח לפרק 3.)

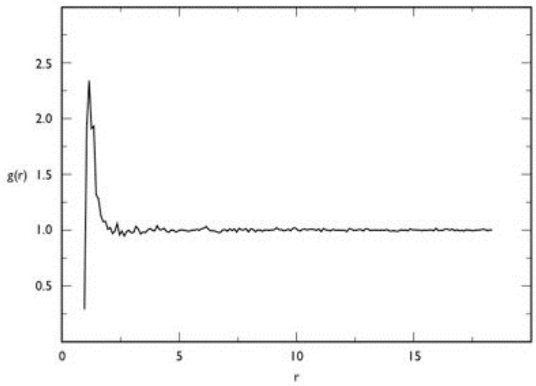
גז: איור 1.1.3 מתאר את פונקציות המתאם שחושבו עבור שלושת המקרים שנראים באיור 1.1.2. בכל האיורים, פונקציית המתאם קטנה מאוד במרחקים קטנים, כי החלקיקים מנועים מלהתקרב יותר מדי זה לזה (בגלל הכוח הדוחה החזק ביניהם במרחקים קצרים, שמיוצג על ידי הכדורים באיור 1.1.2). באיור 1.1.3(א) יש לפונקציית הקורלציה שיא בודד, במרחק שמתאים בקירוב למינימום של האנרגיה הפוטנציאלית (איור 1.1.1) עבור זוג של חלקיקים. במרחקים גדולים יותר ההסתברות למצוא חלקיק אחר היא קבועה ואיננה תלויה עוד במרחק. זהו התיאור האופייני לגז. השיא של פונקציית המתאם מבטא את העובדה שבאופן רגעי יש הסתברות גבוהה יותר למצוא זוגות של חלקיקים במרחק האופטימלי ביניהם, שנותן אנרגיה פוטנציאלית נמוכה יותר. עם זאת, פונקציית המתאם איננה כוללת שום מידע על המיקום היחסי של כל החלקיקים במרחקים גדולים יותר. כפי שנאמר לעיל, ידיעת המיקום של חלקיק אחד בגז איננה מאפשרת לנבא את מיקומם של חלקיקים אחרים, במרחקים שגדולים בהרבה מ- r_m.

נוזל: באיור 1.1.2(ב), החלקיקים צפופים הרבה יותר, ולכן תנועתם מוגבלת יותר. עם זאת, תנועה כזאת עדיין אפשרית. פונקציית המתאם באיור 1.1.3(ב) מציגה כמה שיאים רחבים, כי סביב כל חלקיק יש שכבות כדוריות מסוימות שבהן צפיפות האטומים גדולה יותר מהצפיפות הממוצעת. פונקציית מתאם כזאת מתארת **נוזל**. בניגוד לגז, שבו אין שום מתאם בין מיקומי החלקיקים, בנוזל יש הסתברויות שונות למצוא מרחקים שונים בין זוגות של חלקיקים. השיא הראשון של פונקציית המתאם דומה לזה שהתקבל בגז. השיא השני מייצג את החלקיקים השכנים של אלה ש"הופיעו" בשיא הראשון, וכן הלאה.

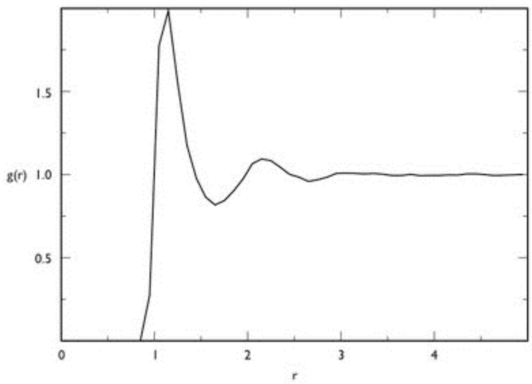
זכוכית: אם "עוצרים" את תנועת החלקיקים באיור 1.1.2(ב) (כלומר, מקטינים בבת אחת את כל המהירויות שלהם, מה שמתאים להורדה פתאומית של הטמפרטורה), החלקיקים "קופאים" במקומותיהם האקראיים. מבנה אקראי כזה אופייני ל**זכוכיות** ולחומרים שנקראים "**אמורפיים**" (מיוונית: "חסרי צורה").

מוצק מסודר: בניגוד לאיור 1.1.2(ב), רוב החלקיקים בחזית של איור 1.1.2(ג) **מסודרים באופן מחזורי**: הסביבה של כל חלקיק זהה לסביבה של כל חלקיק אחר, והמבנה כולו חוזר אל עצמו, כשזזים מחלקיק לחלקיק. אפשר לזהות באיור שורות מסודרות של חלקיקים שנוגעים זה בזה, וכל חלקיק (כדור) מוקף בדרך כלל בשישה חלקיקים (כדורים) אחרים שמקיפים אותו, שנמצאים במרחק קבוע ממנו. הגדרות מתמטיות מסודרות של **סריגים מחזוריים** (שייקראו גם **גבישים**) יינתנו בפרק 2. כפי שנראה שם, הסידור המחזורי שנראה באיור 1.1.2(ג) הוא הסידור הצפוף ביותר שאפשרי לכדורים משיקים במישור (ראו איור 2.2.1), והסידור המרחבי הצפוף ביותר בנוי גם הוא ממישורים כאלה (ראו השורה העליונה באיור 2.6.3). מאחר שכל חלקיק שכן לחלקיק המרכזי במישור מוקף גם הוא על ידי שישה חלקיקים דומים במישור, וכן הלאה, המבנה המישורי כולו מוגדר באופן יחיד, ואפשר לנבא בדיוק את מיקומיהם של כל החלקיקים בו, אם יודעים את מיקומיהם של חלקיקים בודדים (אם מתעלמים מתנודות קטנות של כל חלקיק סביב

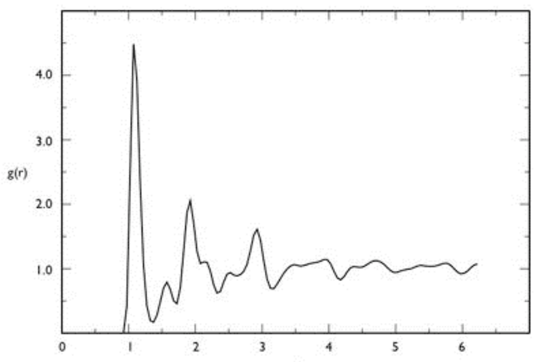
מצב שיווי-המשקל שלו). אותו דבר נכון בשלושה ממדים, כאשר כל חלקיק מוקף על ידי 12 חלקיקים שכנים. כתוצאה מכך, פונקציית המתאם באיור 1.1.3(ג) מכילה שיאים רבים, במרחקים שמתאימים לשכבות הכדוריות במבנה המסודר. השיאים הופכים להיות צרים יותר, ככל שהדגם גדל, והסטטיסטיקה משתפרת. זהו התיאור של **מוצק גבישי**, שבו נדון ארוכות בהמשך הקורס. בפרט, בפרק 3 נראה כי לכל מבנה מחזורי יש פונקציית מתאם שאופיינית לו, וכי אפשר לזהות את המבנה ממדידות של **פיזור קרינה** מהחומר, שנותנות את התמרת פורייה של פונקציית המתאם הזאת.



(א)



(ב)



(ג)

איור 1.1.3: פונקציית המתאם הרדיאלית (שמנורמלת כך שפונקציית המתאם שואפת ל-1 במרחקים גדולים מאוד, והמרחק הרדיאלי שווה ל-1 עבור $r = r_m$), עבור התמונות הרגעיות שהוצגו באיור 1.1.2. לקוח מהמקור שמצוטט באיור 1.1.2.

סדר ואי-סדר: איור 1.1.2(ג) מתאר מצב מסודר, שבו החלקיקים נמצאים על גביש מחזורי. לעומת זאת, איורים 1.1.2(א) ו-1.1.2(ב) מתארים מצבים שבהם אין סדר מוגדר למיקומי החלקיקים. בטמפרטורות נמוכות האנרגיה הכללית של המבנה המחזורי המסודר, E, היא הנמוכה ביותר. כל סטייה מהסידור המחזורי מעלה את האנרגיה. כשמעלים את הטמפרטורה, המהירויות של החלקיקים גדלות, ומופיעים סידורים נוספים שלהם. זה גורר עלייה של **האנטרופיה** של המערכת, S, שקשורה למספר המצבים שבהם המערכת יכולה להיות (עבור אותה אנרגיה). האנטרופיה גדלה, ככל שיש יותר אפשרויות שונות לסידור החלקיקים במערכת. בטמפרטורה T, המערכת נמצאת במצב שבו **האנרגיה החופשית** של המערכת, $F=E-TS$, היא מינימלית. כאשר הטמפרטורה עולה, ותרומת האנטרופיה נעשית חשובה יותר, האיבר השני "משתלט" על האנרגיה החופשית ומקטין אותה, גם אם האנרגיה עולה במקצת. גידול האנטרופיה גורר הגדלה של **אי-הסדר** במערכת. כך אפשר להבין את המעברים מהמוצק אל הנוזל, וכן מהנוזל אל הגז. לפעמים מתייחסים אל המעברים הללו כ**מעברים בין סדר לבין אי-סדר**.

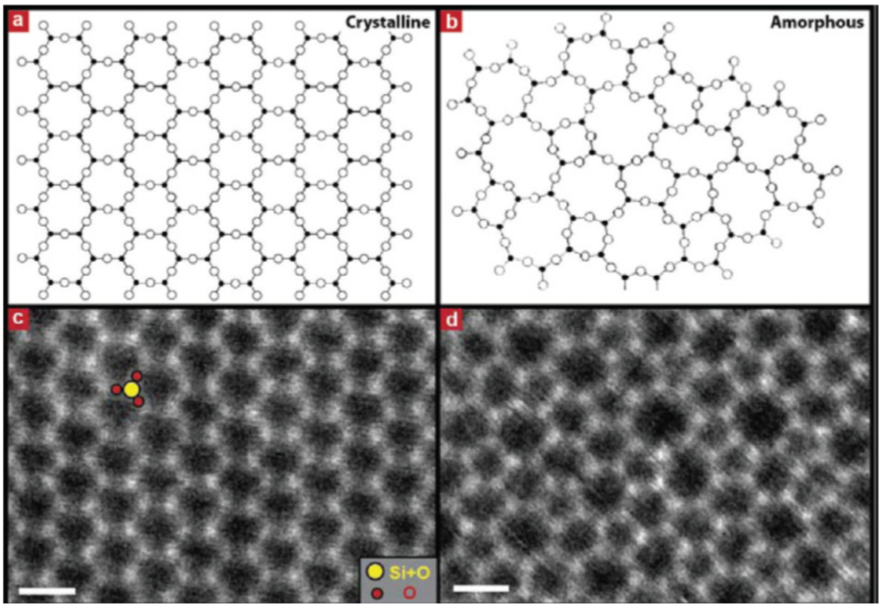
גם **פלוקטואציות** (שינויים אקראיים, תנודות) קוונטיות (כמו אלה שקיימות באוסצילטור הרמוני גם במצב היסוד הקוונטי שלו) יכולות לגרום לאי-סדר. בהליום הפלוקטואציות הללו גדולות (בגלל המסה הנמוכה של כל אטום), ולכן בלחץ אטמוספרי **הליום** נשאר במצב נוזלי (ואפילו במצב **על-נוזלי** נטול צמיגות, שהוא מצב צבירה בפני עצמו) גם בטמפרטורות נמוכות מאוד. לקורא הנבון שזוכר שאטום המימן קל יותר מאטום הליום, נסביר בפרק 4 כי הקשר בין אטומי המימן (שיש להם אלקטרונים שיכולים להשתתף בקשר ביניהם) חזק יותר מהקשר שבין אטומי ההליום (שיש להם "קליפות" אלקטרוניות מלאות, ולכן האלקטרונים שלהם אינם "פנויים" לעבור אל אטומים שכנים). לכן מימן מתמצק בטמפרטורות נמוכות מאוד (בערך 13° קלוין או –260° צלזיוס).

כל האמור לעיל מתייחס למערכות תלת-ממדיות. בשני ממדים מרחביים התנודות של האטומים הורסות את המבנה המחזורי ארוך הטווח, ובמקום הגביש המחזורי מופיעות **פאזות טופולוגיות** (סעיף 5.5; פאזות אלה נמצאות במרכז של הרבה מחקרים עכשוויים, ועל הניבוי שלהן הוענק פרס נובל בפיסיקה[1] ב-2016 לתאולס, קוסטרליץ והלדיין, Thouless, Kosterlitz & Haldane).

ההבדל בין מוצק מחזורי לבין זכוכית: כש"עוצרים" את תנועת כל החלקיקים, איור 1.1.2(ב) מתאר **זכוכית**. זאת דוגמה קיצונית של **מוצקים שאינם מחזוריים**. הזכוכית שמותקנת בדרך כלל בחלונות נוצרת, כאשר מתחילים בטמפרטורות גבוהות מהמצב הנוזלי של תחמוצת הצורן (או סיליקה), SiO_2. אם מקררים את הנוזל הזה בבת אחת לטמפרטורה נמוכה, החלקיקים (אטומים או מולקולות) "קופאים" במקומותיהם, באותו סידור אקראי (אמורפי) שהיה להם במצב הנוזלי, כמו זה שתואר באיור 1.1.2(ב). בטמפרטורות נמוכות, האנרגיה החופשית של המצב הזה גבוהה מהאנרגיה של המצב המוצק המחזורי. עם זאת, כדי להגיע לסידור המחזורי האידאלי שמתאים

1 https://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2016/press.html

לטמפרטורה הנמוכה יותר צריכים החלקיקים לזוז ולהסתדר מחדש, במבנה הגבישי המחזורי. כפי שמראה חישוב נומרי של דינמיקה מולקולרית, התהליך הזה קשה, כי כל חלקיק קפוא במינימום מקומי של האנרגיה החופשית, וכל תזוזה שלו מחייבת מעבר מעל מחסום פוטנציאל. לכן, החומר נשאר באנרגיה חופשית גבוהה יותר מזו האידאלית לטמפרטורה הנמוכה, במצב שנקרא "**מֶטָסטבילי**" או "כאילו-יציב". זמן החיים של מצב כזה, עד שידעך אל המצב האידאלי שמתאים לטמפרטורה שלו, הוא ארוך מאוד (בזכוכית זה יכול להימשך מאות שנים), ולכן הוא נראה כמו מצב יציב בזמנים אופייניים למדידות ניסיוניות. איור 1.1.4(א) מדגים את הסידור האמורפי של יוני הצורן והחמצן בדגם דו-ממדי של זכוכית. מבנה זה שונה איכותית מהמבנה המחזורי המוצג באיור 1.1.4(ב), שבו נדון בפרק הבא. כדי לקבל גבישים מחזוריים של תחמוצת הצורן צריך להתיך את הזכוכית, ולקרר את הנוזל לאט מאוד, כך שיהיה ליונים מספיק זמן להגיע לסידור האופטימלי שלהם בכל שלב ביניים. גם חומרים קרמיים ונתכים של מתכות מסוימות (כגון פלדה) נמצאים בסידור אמורפי.



(ב) (א)

איור 1.1.4: סידור אמורפי (א) וסידור גבישי מחזורי (ב) של יוני הצורן (עיגולים מלאים) ושל יוני החמצן (עיגולים ריקים) בסיליקה דו-ממדי. למעלה – מודל תאורטי. למטה – מדידות על ידי מיקרוסקופ סורק (ראו סעיף 3.1) של שכבה אחת שנספחה על מצע של גרפיט (ראו בסעיף הבא). כל אטום צורן קשור לאטום חמצן נוסף, שנמצא מתחת למישור התמונה, כך שיש שני אטומי חמצן לכל אטום צורן. נלקח מהמאמר P. Y. Huang, S. Kurasch, A. Srivastava, V. Skakalova, J. Kotakoski, A. V. Krasheninnikov, R. Hovden, Q. Mao, J. C. Meyer, J. Smet, and U. Keiser, "Direct Imaging of a Two-Dimensional Silica Glass on Graphene", *Nano Lett*. **12**, 1081 (2012).

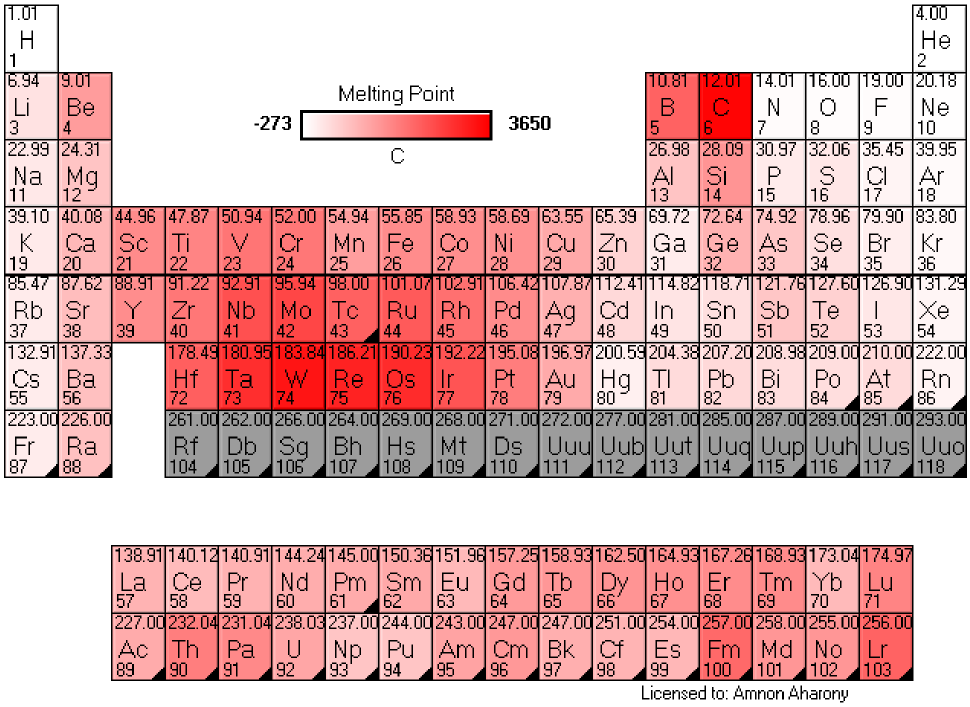
קוואזי-גבישים: נתכים של כמה חומרים (למשל, פלדת אל-חלד) יכולים להכיל את המרכיבים השונים באופן מחזורי מסודר [כמו באיור 1.1.2(ג)], אבל בהרבה מקרים הם קופאים בסידור

שאיננו מחזורי. כפי שנתגלה על ידי דן שכטמן מהטכניון (פרס נובל בכימיה 2011),[2] כשמקררים נתכים מסוימים בקצב בינוני (לא מהיר מדי ולא אִטי מדי), יוצרים מצב ביניים, שנקרא **קוואזי-גביש**. כפי שנראה בהמשך (סעיף 2.8), סידור היונים במצב הזה איננו מחזורי, אבל יש לו תכונות סימטריה מיוחדות ותופעות שדומות לאלה שנצפות בגבישים אידאליים.

חומר מעובה: כפי שראינו, מוצקים יכולים להיות מסודרים באופן גבישי, כמו באיורים 1.1.2(ג) ו-1.1.4(ב), או אמורפיים, כמו באיורים 1.1.2(ב) ו-1.1.4(א). בנוסף לנוזל ולמוצק, קיימים גם מצבים רבים אחרים של החומר. הדוגמאות כוללות **גבישים נוזליים**, שבנויים ממישורים שמסודרים באופן מחזורי במקביל זה לזה, כאשר על כל מישור יש מולקולות שחופשיות לנוע עליו כמו בנוזל, **פולימרים**, שהם מולקולות חד-ממדיות ארוכות מאוד שיכולות לנוע באופן חופשי במרחב, **ממברנות**, שהן משטחים דו-ממדיים שיכולים לנוע בניצב למשטח שלהן, ועוד. כל הדוגמאות הללו, שמייצגות שילובים של "נוזליות" ו"מוצקות", נכללות היום במדע חדש יחסית, שנקרא "**הפיסיקה של החומר המעובה**" (**condensed matter physics**). הקורס הזה מתרכז ב**מוצקים מחזוריים**, כמו הסידור שתואר באיור 1.1.3(ג), והוא חלק מהמדע הכללי יותר של החומר המעובה. סעיף 7.2 כולל סקירה קצרה של נושאים אחרים בפיסיקה של החומר המעובה.

הטבלה המחזורית: רבות מהדוגמאות שתוצגנה בהמשך הקורס תתייחסנה לגבישים שבנויים מאטומים (או מיונים). ההשוואה בין אטומים שונים תתייחס למיקומם ב**טבלה המחזורית**, שמוצגת באיור 1.1.5 (ראו גם בכריכה הפנימית של הספר). הטבלה הזאת מכילה את מספרו האטומי של היסוד (מתחת לאותיות שמזהות את היסוד) ואת משקלו האטומי הממוצע (מעל לאותיות הללו). הגוונים השונים מציינים את טמפרטורת ההתכה של הגביש שבנוי מכל יסוד. כפי שרואים מהטבלה, טמפרטורות ההתכה של הגזים האצילים (בטור הימני של הטבלה) הן נמוכות מאוד. לעומת זאת, טמפרטורת ההתכה של יהלום, שבנוי מאטומי פחמן, גבוהה מאוד. טמפרטורת ההתכה גבוהה יותר, כש**אנרגיית הקשר** של הגביש (האנרגיה שמשתחררת, כשעוברים מהמצב הגזי למצב הגבישי) גבוהה יותר. אנרגיות הקשר השונות תחושבנה בפרק 4, והערכים השונים שלהן יסבירו את ההבדלים בין טמפרטורות ההיתוך של יסודות שונים. הטבלה המחזורית תופיע שוב בהמשך הקורס בהקשרים שונים: איור 2.6.1 בפרק 2 מציג את המבנים הסריגיים של גבישי היסודות השונים, ואיור 6.8.4 בפרק 6 מזהה את תכונותיהם החשמליות (מתכות, מבודדים ועוד). בנוסף לדיון בגבישים אטומיים, נדון בהמשך גם בגבישים שמורכבים מיותר מאטום אחד [למשל, מלח בישול שבנוי מיונים של נתרן ושל כלור, שמבנהו מוצג באיור 2.5.3(א)]. מבנה הגבישים הללו מושפע מהרדיוסים האפקטיביים של היונים שמרכיבים אותם (שנקבעים על ידי פונקציות הגל של האלקטרונים בכל יון), ואלה מוצגים באיור 4.2.3 בפרק 4.

2 https://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2011/popular-chemistryprize2011.pdf



איור 1.1.5: הטבלה המחזורית. הגוונים השונים מציינים את טמפרטורות ההתכה של היסודות השונים, לפי הסרגל שמופיע מעל לטבלה (כהה יותר = טמפרטורת התכה גבוהה יותר). יוצר בתוכנת Atomic PC, ראו באתר http://www.blackcatsystems.com/software/periodic-table-of-the-elements-software.html

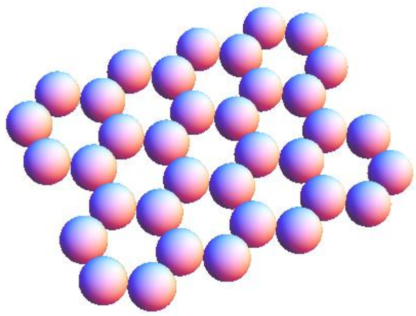
1.2: התלות בממד המרחבי

פאזות מוצקות: גם במצב הגבישי המחזורי חומרים מסוימים יכולים להופיע **במצבים מבניים שונים** (עם תכונות שונות) שנקראים "**פולימורפים**" (מרובי צורות, polymorphs). מצבים אלה נקראים "**פאזות שונות של אותו חומר מוצק**". למשל, עד היום נמצא כי מים יכולים לקפוא בשישה עשר (!) מבנים מחזוריים שונים של **קרח**, ואחדים מהמבנים הללו התגלו רק לאחרונה. אחדות מהפאזות הללו קובעות גם את המבנים היפים של פתיתי השלג, כפי שיוסבר בפרק 4 (איור 4.5.3). שינוי הטמפרטורה או הלחץ (שקשורים לשינוי האנרגיה והאנטרופיה) גורמים לפעמים למעברים של חומרים בין פאזות שונות כאלה, וכך גם יכולים לשנות את תכונותיהם; למשל, ממבודד למוליך ואפילו למוליך-על (שהוא חומר נטול התנגדות חשמלית), מחומר שאיננו מגנטי לחומר **פרומגנטי** (שיש לו מומנט דיפול מגנטי, כמו למחט המצפן), מחומר דיאלקטרי לחומר **פרואלקטרי**, שיש לו מומנט דיפול חשמלי, ועוד. אחדים מהמעברים הללו יוזכרו בהמשך הקורס.

פחמן: פחמן מופיע בטבע ביותר מארבעים מבנים שונים. בסעיף הזה נתאר כמה מהמבנים הללו, גם כדי להדגים אחדים מהמוצקים שנמצאים כיום בחזית המחקר וגם כדי להדגים סוגים שונים של מוצקים מחזוריים שיידונו בהמשך הקורס. הפולימורפים של יסודות (כמו פחמן) נקראים גם

אלוטרופים (allotropes). בפרק 2 נראה כי **בשלושה ממדים** קיימים בעיקר שני אלוטרופים מחזוריים של פחמן: איור 2.3.3(א) מתאר את הסידור של אטומי הפחמן **בגרפיט**, שהוא החומר השחור שנמצא בעפרונות. המבנה הזה מכיל מישורים מקבילים שבכל אחד מהם ישנו סידור מחזורי של משושים שבנויים מאטומי הפחמן. המבנה הזה מוסבר בסעיף 2.3. לחלופין, בלחצים גבוהים הפחמן מופיע במבנה של **יהלום**, שמתואר באיור 2.5.6(ג). במבנה הזה, כל אטום של פחמן מוקף בארבעה אטומי פחמן שכנים, כמו שמתואר באיור 4.3.7. גרפיט הוא חומר רך יחסית ומוליך חשמל, ואילו יהלום הוא חומר קשה מאוד ומבודד חשמלית. בנוסף לכך, פחמן מופיע בטבע גם במבנים אחרים, שאפשר לאפיינם על ידי ממדים מרחביים קטנים יותר. בפרק 4 נתאר את הקשרים הקו-ולנטיים בין אטומי הפחמן, שמסבירים את כל המבנים הללו ואת תכונותיהם השונות.

גרפן: בשני ממדים, אטומי הפחמן יוצרים את המבנה המחזורי שנקרא **גרפן**, שמתואר באיור 1.2.1 [ראו גם איורים 2.3.2(א) ו-2.3.4]. כפי שאפשר לראות באיור, המבנה המישורי הזה זהה לאחד ממישורי הפחמן בגביש של גרפיט, איור 2.3.3(א). ואכן, הפיסיקאים אנדרה גיים וקונסטנטין נובוסלוב (Geim and Novoselov) קיבלו את הגרפן בשנת 2004 מקילוף של שכבה חד-אטומית מגרפיט (תוך שימוש בנייר דבק, סלוטייפ!). מתברר שלגרפן יש תכונות מכניות וחשמליות מיוחדות ורבות, עם פוטנציאל לשימושים חדשניים רבים. תכונות אלה מהוות נושאים למחקר עכשווי של מאות פיסיקאים. על תגליתם זאת קיבלו גיים ונובוסלוב את פרס נובל בפיסיקה בשנת 2010.[3]



איור 1.2.1: תיאור סכמטי של אטומי הפחמן בגרפן.

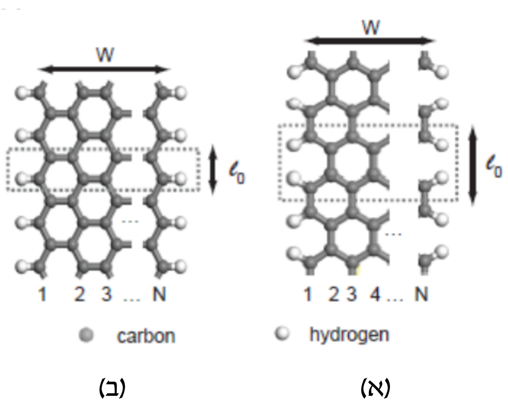
אלוטרופים חד-ממדיים של פחמן: פחמן קיים גם בכמה מבנים מחזוריים **חד-ממדיים**. איור 1.2.2 מתאר שתי מולקולות ארוכות של פחמן. **הקומולין** (cumulene) בחלק (א) בנוי מסידור מחזורי של אטומי פחמן, כשהמרחק בין כל שני אטומים שכנים הוא קבוע. לעומת זאת, **בפוליין** (polyyne) שמופיע בחלק (ב) ישנם שני סוגי קשרים בין אטומי הפחמן, שמסומנים בקו יחיד ובקו משולש. הקשרים הללו מופיעים לסירוגין לאורך המולקולה, ולכן הסידור הזה של אטומי פחמן

3 את הנימוקים לפרס אפשר למצוא באתר http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2010/illpres.html

חוזר אל עצמו רק אחרי כל פחמן שני. הדרכים המתמטיות לתאר את הסידורים החד-ממדיים האלה יוסברו בפרק 2, והמבנים האלקטרוניים שאחראים לשני המבנים יוסברו בפרק 4.

איור 1.2.2: שרשרות חד-ממדיות של פחמן : (א) קומולין, (ב) פוליין.

אלוטרופים חד-ממדיים של פחמן נוצרים גם מחיתוך של הגרפן ל**פסים צרים או "פסי-ננו"** ("nano-ribbons"), עם רוחב שמכיל מספר קטן של אטומים. כפי שאפשר לראות באיור 1.2.3, יש שתי צורות לבצע את החיתוך הזה: הדופן השמאלית בחלק (א) נקראת "**כורסה**", ואילו הדופן השמאלית בחלק (ב) נקראת "**זיגזג**", מסיבות ברורות. לכל פחמן שנמצא על הדופן יש אלקטרון "מיותר", ולכן מחברים אליו אטום מימן שיוצר אִתו קשר כימי.



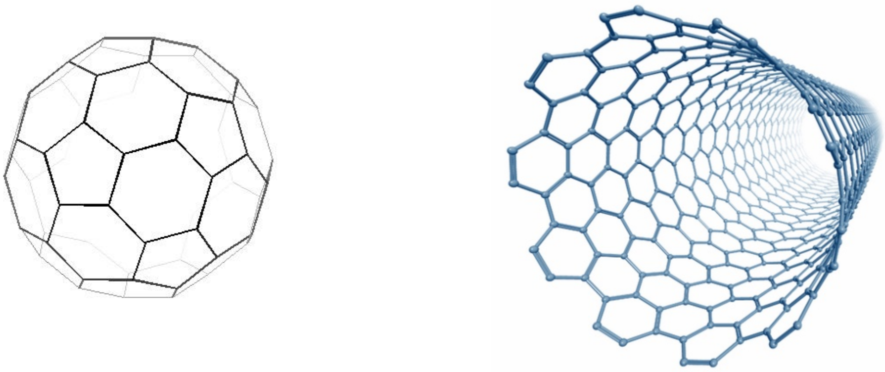
איור 1.2.3: שתי דוגמאות של פסי-ננו של פחמן. נלקח מהמאמר
P. S. E. Yeo, K. P. Loh and C. K. Gan, "Strain dependence of the heat transport properties of graphene nanoribbons", *Nanotechnology* **23**, 495702 (2012).

צינורות פחמן: כאשר "מקפלים" פס של גרפן, כמו אלה שמתוארים באיור 1.2.3, ומחברים בין הדפנות הנגדיות שלו (במקום לחבר שם מימנים), נוצר "**צינור-ננו**" (nano-tube) שבנוי מפחמנים, כמו זה שמתואר באיור 1.2.4(א). צינור זה יכול להיות ארוך מאוד. צינורות כאלה מהווים נושא למחקר עכשווי רחב, בגלל תכונות התובלה המיוחדות שלהם.

פולרין: בשנים האחרונות התפתח ענף מחקר שלם שעוסק במולקולות גדולות של פחמן. בשנת 1996 הוענק פרס נובל בכימיה להארולד קרוטו, לרוברט קרל ולריצ'ארד סמולי (Robert Curl, Harold Kroto and Richard Smalley) על תגליתם ב-1985 של המולקולות הכדוריות של $\mathbf{C_{60}}$, ראו איור 1.2.4(ב).[4] המבנה דמוי הכדורגל של המולקולות הללו נראה כמו הכיפות ההנדסיות שתכנן ב-1967 הארכיטקט בקמינסטר פולר (Buckminster Fuller) עבור התערוכה

4 פרטים על הפרס באתר http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1996/press.html

העולמית במונטריאול (ומכאן הכינויים שלהם על שמו: **הכדור של באקי**, **בקמינסטרפולרין** או בקיצור **פולרין**, fullerene). אפשר גם לחבר חצי מולקולה כזאת בכל קצה של צינור פחמן, ולקבל מולקולה ארוכה אך סופית.



(א) (ב)

איור 1.2.4: (א) אחת הגרסאות של "צינור-ננו" (nano-tube) של פחמן. (ב) מולקולת הבקמינסטרפולרין (Buckminsterfullerene) או "הכדור של באקי" (Buckyball). אטומי הפחמן נמצאים בצמתים, כך שלכל אטום יש שלושה אטומים שכנים, כמו בגרפן.

התלות בממד המרחבי: מקובל להגדיר את הממד המרחבי של חומר כמספר של הכיוונים הבלתי-תלויים במרחב שבהם הוא נפרש למרחקים גדולים מאוד. המוצק המחזורי האידאלי נפרש למרחק אינסופי בכל אחד מהכיוונים הללו. לפי ההגדרה הזאת, הגרפיט והיהלום הם תלת-ממדיים, הגרפן הוא דו-ממדי, הקומולין, הפוליין, פסי הפחמן וצינורות הפחמן הם חד-ממדיים והפולרין הוא אפס-ממדי. כפי שנראה, התכונות של החומר תלויות חזק בממד שלו, ולכן נטפל בהמשך במוצקים בממדים שונים.

ננוטכנולוגיה: האמצעים הטכנולוגיים המתקדמים מאפשרים היום לייצר חומרים אפס-ממדיים, חד-ממדיים ודו-ממדיים במעבדה, ולהשתמש בהם למטרות שונות. בטמפרטורות נמוכות מאוד ובגדלים קטנים מאוד, התכונות האלקטרוניות של המערכות הללו נשלטות על ידי המכניקה הקוונטית, ולכן הן נקראות "**נקודות קוונטיות**" (quantum dots), "**חוטים קוונטיים**" (quantum wires) או "**מערכות אלקטרוניות דו-ממדיות**" (2DEG = two dimensional electron gas), בהתאמה. הפיסיקה שעוסקת בחומרים בעלי ממדים נמוכים, ובעיקר בדגמים קטנים (בין סקאלות אורך מקרוסקופיות לסקאלות אורך מיקרוסקופיות) של חומרים, נקראת "**פיסיקה מזוסקופית**", וזהו ענף מודרני של הפיסיקה של המצב המוצק. ענף המחקר הזה כולל הן מחקר בסיסי, שמתמקד בתכונות הפיסיקליות של מערכות קטנות (שנשלטות על ידי הפיסיקה הקוונטית), והן מחקר שימושי, שמחפש שימושים טכנולוגיים למערכות קטנות כאלה – בעיקר בסקאלות אורך ננומטריות (1 ננומטר = 10^{-9} מטר). הענף האחרון נקרא גם "**ננוטכנולוגיה**". עוד על הנושא הזה בסעיף 7.3.

1.3: הקורס הנוכחי

כפי שכבר צוין, קורס זה מתרכז בעיקר בתכונות של **גבישים מחזוריים**. הגביש המחזורי הוא כמעט תמיד המבנה האידאלי של חומרים בטמפרטורות נמוכות מאוד. כמו כן, הדיון בגבישים יאפשר לנו להכיר את כל מושגי היסוד הדרושים כדי להבין נושאים מתקדמים יותר. להלן סקירה של הפרקים הבאים. בפרק 2 נראה שקיים **מספר סופי של מבנים גבישיים אפשריים**. הכרתם מאפשרת לנתח את התוצאות של **ניסיונות שבהם מפזרים** קרני-X, אלקטרונים או נויטרונים מהדגם המוצק, ולזהות באופן חד-ערכי את המבנה של כל חומר (ראו פרק 3). יתר על כן, המדידה נותנת גם מידע על **המבנה הפנימי** של כל יחידה במבנה המחזורי, עבור כל חומר. העובדה שיש מספר סופי של מבנים גבישיים מאפשרת גם לחשב את **אנרגיית הקשר** של כל מבנה כזה (האנרגיה שמשתחררת, כאשר עוברים מהמצב הגזי למצב הגבישי), בהינתן הכוחות הפועלים בין יחידותיו (פרק 4). כך אפשר לנבא מה יהיה המבנה הגבישי של כל חומר. לצורך זה, מחשבים את האנרגיה הנמוכה ביותר, שבה היחידות ממוקמות בדיוק על הצמתים המחזוריים של כל מבנה, ומשווים בין התוצאות עבור מבנים שונים. למעשה, יש להתחשב גם ב**תנודות תרמיות** (בטמפרטורה סופית) וגם ב**תנודות קוונטיות** של היחידות סביב מצבי המינימום הללו. תנודות אלה הורסות לפעמים את המצב המוצק (כמו בהליום או בשני ממדים) ואחראיות למעבר מהמוצק לנוזל (כשהטמפרטורה עולה). תנודות אלה אחראיות גם לתכונות התרמיות והאקוסטיות של מוצקים (פרק 5). בפרק 6 נעסוק ב**תכונות האלקטרוניות של מוצקים גבישיים**. תכונות אלה נקבעות על ידי המכניקה הקוונטית של אלקטרונים שנעים בפוטנציאל מחזורי. כפי שנראה, הטיפול הקוונטי הזה מאפשר לחשב את התכונות החשמליות של מוצקים רבים, ולהבחין בין מתכות, מבודדים ומוליכים למחצה. שימו לב: פרק 6 כפול בנפחו מהפרקים שלפניו, ולכן יש להקדיש לו זמן כפול. פרק 7 מכיל סקירות של כמה נושאים מתקדמים.

פרק 2
המבנה הגבישי של מוצקים

פרק זה עוסק בעיקר ב**גיאומטריה של גבישים מחזוריים**. שני הסעיפים הראשונים מציגים דוגמאות חד-ממדיות ודו-ממדיות של גבישים כאלה תוך התייחסות לצפיפות האריזה שלהם. סעיף 2.3 נותן הגדרות פורמליות של סריג ברווה (Bravais), ושל גביש שמורכב מסריג עם בסיס, ומציג דוגמאות, בעיקר דו-ממדיות (למשל, גרפן). סעיף 2.4 ממשיך בהגדרות הפורמליות של וקטורי הסריג ושל תא היחידה, לרבות התייחסות לתא היחידה הפרימיטיבי ולתא של ויגנר-זייץ. שני הסעיפים הבאים מציגים דוגמאות תלת-ממדיות חשובות של הסריגים הקוביים ושל הסריגים ההקסגונליים הצפופים, וסעיף 2.7 עוסק במיון הסריגים לפי חבורות הסימטריה שלהם. סעיף זה מראה גם כי יש מספר סופי של סריגי ברווה, ולכן אפשר לשייך כל גביש לאחד הסריגים הללו. הסעיפים הנותרים עוסקים בנושאים מתקדמים, שרובם עדיין נחקרים באופן פעיל. סעיף 2.8 מתאר קוואזי-גבישים, סעיף 2.9 מתאר ספיחה אפיטקסיאלית, שכבות דקות, על-סריגים ומבנים רב-שכבתיים, וסעיף 2.10 סוקר בקיצור גבישים מגנטיים. הנספח סוקר את הגופים האפלטוניים, שמופיעים במקומות שונים בפרק, ומשמשים גם דוגמאות להבנת הסימטריות של מוצקים.

רשימת מושגים

אוקטהדרון .... octahedron
אינקומנסורבילי .... incommensurate
איקוזהדרון .... icosahedron
אנטיפרומגנט .... antiferromagnet
אריזה צפופה .... close packing
אריחי פנרוז .... Penrose tiles
בסיס .... base
גביש .... crystal
גידול גבישים .... crystal growth
גרפיט .... graphite

גרפן	graphene
דודקהדרון	dodecahedron
דו-פרטיטי	bi-partite
הגופים של אפלטון	Plato's bodies
היפוך	inversion, point reflection
השלכה (היטל)	projection
השערת קפלר	Kepler conjecture
התמרת פורייה	Fourier transform
וורציט	Wurtzite
וקטור הסריג	lattice vector
זכוכית ספין	spin glass
חבורה מרחבית	space group
חבורה נקודתית	point group
חבורת הזזות	translation group
חבורת סימטריה	symmetry group
חומרים גרגריים	granular materials
טטרהדרון	tetrahedron
יהלום	diamond
יחס האריזה	packing ratio
יחס הזהב	golden ratio
כוחות חילוף	exchange forces
לנתנום קופראט	lanthanum cuprate
מבנה פרובסקיטי	perovskite structure
מבנים רב שכבתיים	heterostructures
מגנטון בור	Bohr magneton
מוליך-על	superconductor
מלח בישול	table salt (NaCl)
מספר הקואורדינציה	coordination number
מעבר פאזה	phase transition
מצב מטסטבילי	meta-stable state
ניפוח	inflation
ננוטכנולוגיה	nanotechnology
נעילה	lock-in
סדרת פיבונאצ׳י	Fibonacci series
סיבובים	rotations

close packing	סידור צפוף
silicene	סיליצן
symmetries	סימטריות
epitaxial absorption	ספיחה אפיטקסיאלית
lattice	סריג
orthorhombic lattice	סריג אורתורומבי
Bravais lattice	סריג ברווה
bi-partite lattice	סריג דו-פרטיטי
hexagonal lattice	סריג הקסגונלי
close-packed hexagonal lattice	סריג הקסגונלי צפוף ביותר (HCP)
tetragonal lattice	סריג טטרגונלי
trigonal lattice	סריג טריגונלי
triclinic lattice	סריג טריקליני
monoclinic lattice	סריג מונוקליני
rectangular lattice	סריג מלבני
rectangular centered lattice	סריג מלבני ממורכז
triangular (or hexagonal) lattice	סריג משולש
honeycomb lattice	סריג משושה
oblique lattice	סריג נוטה
Fibonacci lattice	סריג פיבונאצ׳י
simple-cubic lattice	סריג קובי פשוט (SC)
body-centered cubic lattice	סריג קובי ממורכז גוף (BCC)
face-centered cubic lattice	סריג קובי ממורכז פאה (FCC)
square lattice	סריג ריבועי
tri-partite lattice	סריג תלת-פרטיטי
super-lattice	על-סריג
photolithography	פוטוליתוגרפיה
polyhedra	פוליהדרונים
polymorphs	פולימורפים
mesoscopic physics	פיסיקה מזוסקופית
symmetry operation	פעולת סימטריה
ferroelectricity	פרואלקטריות
ferromagnet	פרומגנט
ferrimagnet	פרימגנט
cesium chloride (CsCl)	צזיום כלוריד

צינק-בלנדה........ Zinc Blende (ZnS)
קבועי הסריג .... lattice constants
קוואזי-גבישים .... quasi-crystals
קומנסורבילי .... commensurate
שיקוף........ mirror reflection
שכבות דקות .... thin layers
תא היחידה .... unit cell
תא ויגנר-זייץ .... Wigner-Seitz cell
תא פרימיטיבי .... primitive cell
תלת-פרטיטי .... tri-partite
תסכול .... frustration
תת-חבורה .... subgroup

2.1: סריגים וגבישים בממד אחד

מוצקים מחזוריים: רוב הפרק הזה עוסק **בתכונות הסימטריה של חומר מוצק שמסודר באופן מחזורי מושלם**. תיאור זה נכון בקירוב לגבי רוב **החומרים הגבישיים** בטבע. רק בסעיף 2.8 נדון בקצרה בסגסוגות של מתכות שמופיעות לפעמים במבנים **קוואזי-גבישיים** שאינם מחזוריים. בשלב זה נתעלם מ**תנודות האטומים בגביש** (שקיימות אפילו בטמפרטורה אפס בגלל עקרון אי-הוודאות הקוונטי), ונתמקד בסידור הגיאומטרי של המיקום הממוצע של כל אטום (או יון) בחומר. התנודות סביב המיקום הממוצע יידונו בפרק 5.

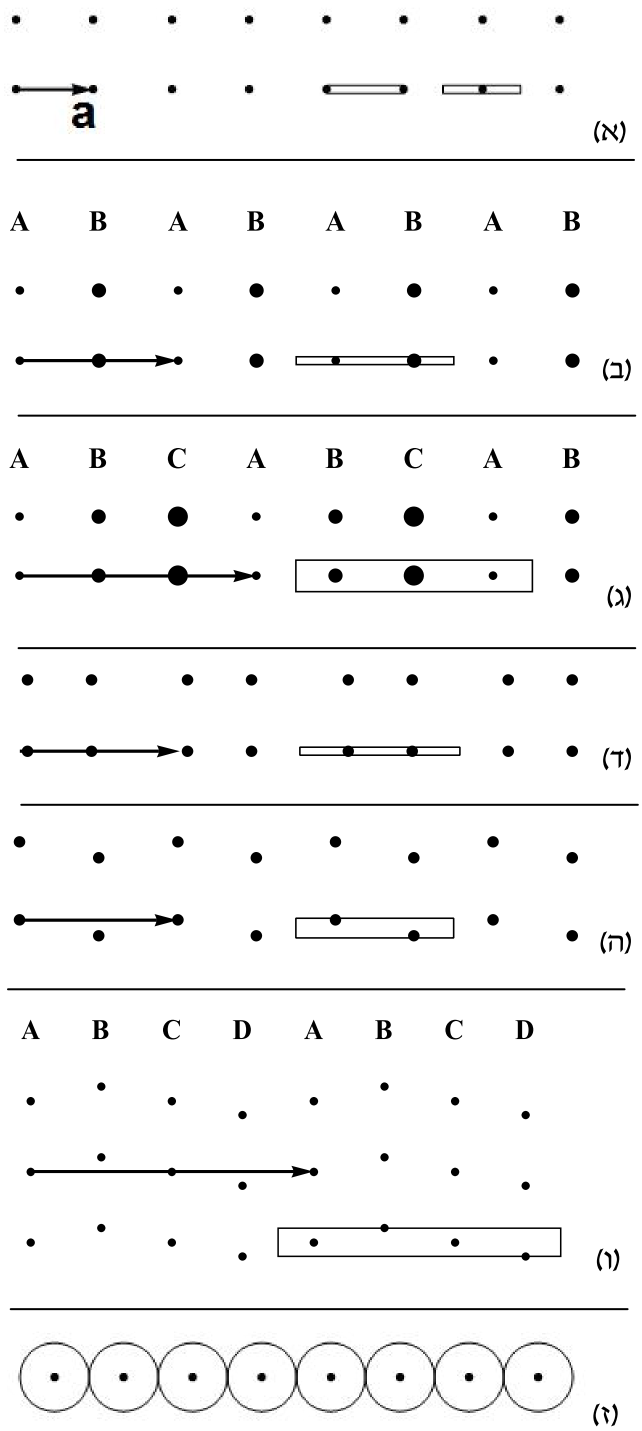
במצב אידאלי, האטומים (או המולקולות) מסודרים ב**מבנה מחזורי**, שנקרא "**גביש**". הגביש כולל יחידה בסיסית, שנקראת "**בסיס**" (ראו להלן). הבסיס יכול להכיל אטום (או יון) בודד או קבוצה של אטומים (יונים). החומר כולו בנוי מסידור מחזורי של יחידות בסיסיות כאלה. אפשר לשייך לכל בסיס יחידת נפח בסיסית, שנקראת "**תא היחידה**". תאים אלה צמודים זה לזה וממלאים את המרחב באופן מחזורי. אם כל בסיס מיוצג על ידי נקודה אחת במרחב (למשל, מרכז המסה של מרכיביו), אזי האוסף האינסופי של הנקודות הללו נקרא "**סריג**". בהמשך נציג דוגמאות של סריגים וגבישים, נעבור להגדרות מתמטיות פורמליות של כל המושגים שהודגשו לעיל, ונסיים במיון כל המבנים הגבישיים האפשריים. בשלושת הסעיפים האחרונים נסקור כמה נושאים מתקדמים שמבוססים על אותם עקרונות.

גבישים חד-ממדיים: נתחיל בדוגמה הפשוטה ביותר של **גבישים חד-ממדיים**. כפי שכבר הוזכר, קיימת היום פעילות ניסיונית ענפה במחקר של מערכות חד-ממדיות, בהקשר של **פיסיקה מזוסקופית וננוטכנולוגיה**. השורה הראשונה באיור 2.1.1(א) מראה שורה מחזורית של נקודות זהות. שורה כזאת מתקבלת, למשל, מאיור 1.2.2(א), שמתאר את ה**קומולין**, כאשר מחליפים כל

אטום פחמן שם בנקודה בודדת שנמצאת במרכז האטום הזה. השורה הזאת היא הדוגמה הפשוטה ביותר של **סריג מחזורי**. מתמטית, **סריג הוא אוסף אינסופי של נקודות**, והסריג המחזורי הוא מקרה פרטי של אוסף כזה. בדוגמה של איור 2.1.1(א), ה"סביבה" של כל נקודה בסריג הזה זהה לסביבה של כל נקודה אחרת בסריג. במילים אחרות, אם "יושבים" על נקודת סריג ו"מסתכלים" לכל הכיוונים, "רואים" בדיוק את אותו ה"נוף". **סריג שלכל הנקודות בו יש אותה סביבה מוגדר כסריג ברווה (Bravais)**.

וקטור הסריג וקבוע הסריג: השורה השנייה באיור 2.1.1(א) חוזרת ומראה את אותו הסריג, עם תוספות. החץ שמופיע שם מחבר בין שתי נקודות שכנות על הסריג. חץ זה מתאר **וקטור** $\mathbf{a}$, שמחבר בין נקודות סריג שכנות קרובות. וקטור זה נקרא **וקטור הסריג**. אורכו של וקטור הסריג, שמסומן ב-a, נקרא **קבוע הסריג**. a הוא המרחק בין נקודות שכנות בסריג. סריג ברווה החד-ממדי מאופיין על ידי התכונה הבאה: **אפשר לעבור מכל נקודה שלו אל כל נקודה אחרת על ידי וקטור ששווה לכפולה שלמה של וקטור הסריג**. במילים אחרות, הנקודה ה-n על הסריג נמצאת במיקום שמזוהה על ידי הקואורדינטה $\mathbf{R}_n = n\mathbf{a}$ (ביחס לראשית צירים שנבחרה על אחת מנקודות הסריג באופן שרירותי). לחלופין, אין שום הבדל בין הסריג המקורי לבין סריג שמתקבל ממנו על ידי הזזה של כל נקודות הסריג בְּוקטור הסריג $\mathbf{a}$ (בהנחה שהסריג אינסופי). התכונה הזאת מזהה את הסריג כ**סריג מחזורי**. בהמשך נראה שגם התכונה הזאת מגדירה סריג ברווה.

תא היחידה: על אותה שורה שנייה באיור 2.1.1(א) מופיעים גם שני מלבנים. אורך כל מלבן כזה שווה ל-a, ועוביו הוא שרירותי (במקרה החד-ממדי שנדון כאן, כל "מלבן" מייצג בעצם קטע ישר בעל עובי אפס, והרוחב הסופי של המלבנים באיור נועד רק להקל על ההסתכלות עליהם). אפשר לשייך לכל "מלבן" כזה נקודת סריג בודדת (למשל, הנקודה שנמצאת באמצע המלבן הימני, או בקצהו השמאלי של המלבן השמאלי). אם "מכסים" כל נקודה בסריג על ידי אחד משני סוגי המלבנים הללו, רואים שאוסף המלבנים הללו מכסה את כל הקו הישר. כל אחד מהמלבנים (מהקטעים) הללו מהווה דוגמה ל**תא היחידה הפרימיטיבי** של הסריג. **תא היחידה הפרימיטיבי מוגדר כקטע (או השטח בשני ממדים, או הנפח בשלושה ממדים) הקטן ביותר שמכיל את הבסיס של הסריג (שבדוגמה הנזכרת לעיל כלל נקודת סריג בודדת), והזזתו על ידי וקטור הסריג מכסה את כל הישר (או המישור, או המרחב).** כפי שאפשר לראות מהדוגמה, **תא היחידה הפרימיטיבי איננו מוגדר חד-ערכית**: כל קטע ("מלבן") בעל אורך a שמכסה נקודת סריג בודדת (שיכולה להיות במקום כלשהו עליו) יכול לשמש כתא היחידה הפרימיטיבי. כאמור, הזזה של תא היחידה הזה על ידי כל הכפולות השלמות של וקטור הסריג נותנת כיסוי מלא של הקו הישר שמכיל את הסריג.



איור 2.1.1: דוגמאות לגבישים חד-ממדיים. החִצים מייצגים את וקטור הסריג שמעביר את הגביש אל עצמו. הנקודות שאליהן אפשר להגיע עם החִצים מרכיבות את סריג ברווה. המלבנים מייצגים תאי יחידה אפשריים. חלק (א) מתאר סריג ברווה פשוט, עם בסיס שמכיל נקודה בודדת, ואילו החלקים (ב)-(ו) מתארים סריגים עם בסיסים גדולים יותר. חלק (ז) מתאר סריג שבנוי מעיגולים (או מכדורים) שמרכזיהם מסודרים באריזה צפופה על קו ישר.

גבישים עם בסיס: כל הדוגמאות האחרות [פרט לחלק (א)] באיור 2.1.1 **אינן** סריגי ברווה, כי הסביבות של הנקודות שמופיעות בהן אינן זהות. למשל, הסריג שמופיע בשורה השנייה של איור 2.1.1(ב) מכיל לסירוגין נקודות "קטנות" ונקודות "גדולות". נקודות אלה מייצגות, למשל, שני סוגי אטומים, שמסומנים ב-A וב-B ושיש להם רדיוסים שונים. קל לראות כי הסביבה של אטום A איננה זהה לסביבה של אטום B (כש"מסתכלים" מאטום A לצדדים, "רואים" אטומי B, ולהיפך). לעומת זאת, הסביבות של כל אטומי A זהות, וכן גם הסביבות של כל אטומי B. לכן, אפשר לתאר את הגביש הזה על ידי יחידה בסיסית שמורכבת מזוג נקודות A ו-B, כמו הנקודות הכלולות בתוך המלבן שמופיע בשורה השלישית שם. במקרה הזה המערכת נקראת **גביש**, הזוג הזה הוא ה**בסיס** של הגביש הנדון, והמלבן המקיף אותו יכול לשמש כ**תא היחידה הפרימיטיבי** של הגביש (כלומר, הקטע הקטן ביותר שמכיל את הבסיס פעם אחת, כך שהזזתו על ידי כל הכפולות השלמות של וקטור הסריג, שמתואר על ידי החץ באיור, מכסה את כל הישר). נדגיש שוב: הבסיס הוא אוסף הנקודות **בתוך** כל תא יחידה פרימיטיבי, והתא עצמו הוא הנפח שמכיל את הבסיס (בדוגמה החד-ממדית זהו קטע). הגביש מורכב מבסיסים שחוזרים אל עצמם באופן מחזורי. אורכו של תא היחידה הפרימיטיבי הנוכחי כפול מאורך התא שהיה בדוגמה הקודמת. גם אורכו של וקטור הסריג [החץ בשורה השלישית של איור 2.1.1(ב)] כפול מאורך וקטור הסריג של הסריג הפשוט.

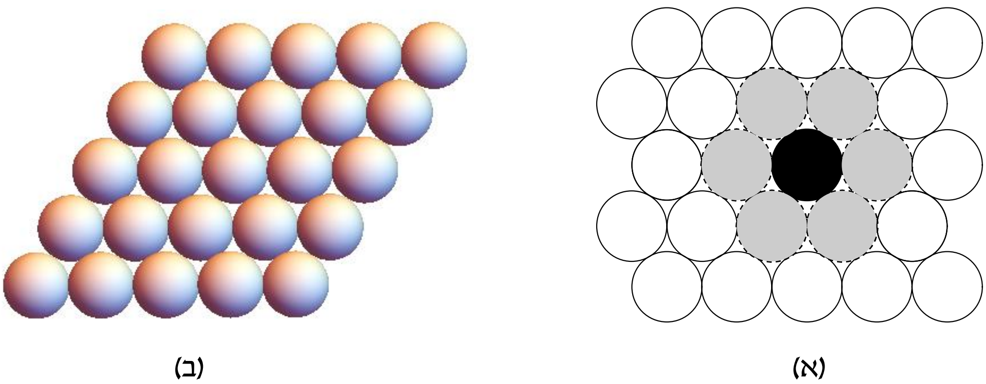
במקרה פרטי של איור 2.1.1(ב), שני האטומים A ו-B זהים, ואז הגביש באיור 2.1.1(ב) זהה לסריג שבאיור 2.1.1(א). תא היחידה שמכיל שני אטומים זהים, ושאורכו שווה ל-$2a$, עדיין יכול לתאר את הסריג הנדון. עם זאת, התא הזה **איננו פרימיטיבי**, כי קיים תא קטן יותר [כמו באיור 2.1.1(א)] שמכיל אטום בודד ושהזזתו מכסה את אותו הסריג. כפי שנראה בהמשך, לפעמים נוח לעבוד עם תאים שאינם פרימיטיביים, והתכונות הפיסיקליות שמחושבות בסופו של דבר אינן תלויות בבחירה הספציפית של תא היחידה (ובלבד שהזזתו מכסה את הסריג, ושמביאים בחשבון את מבנהו הפנימי).

באופן דומה, איור 2.1.1(ג) מתאר גביש עם בסיס שמכיל שלושה אטומים שונים, עם תא יחידה ווֶקטור סריג בעלי אורך $3a$. בדוגמאות (ד)-(ו), נקודות הסריג מוזזות יחסית למקומן במקרה ה"פשוט" באיור 2.1.1(א). למשל, הסריג שמתואר באיור 2.1.1(ד) מייצג את הגביש החד-ממדי של פחמן, הפוליין [איור 1.2.2(ב)], שבו המרחקים בין אטומי פחמן שכנים מקבלים לסירוגין שני ערכים שונים. נציין שוב שהסביבה ה"נשקפת" מכל נקודת סריג איננה זהה לסביבה של כל נקודה אחרת, והתוצאה היא גביש שמכיל בסיסים עם שני אטומים [בחלקים (ד) ו-(ה) באיור] או עם ארבעה אטומים [בחלק (ו) באיור].

2.2: דוגמאות דו-ממדיות

אריזה צפופה: בסעיף הקודם הצגנו את הסריג כאוסף מחזורי של נקודות. לחלופין, אפשר להסתכל על איור 2.1.1(א) כעל אוסף של קטעים ("מלבנים") זהים (כמו הקטעים שמופיעים שם), שנוגעים זה בזה. אם כל נקודת סריג מוחלפת על ידי "מלבן" כזה, אזי איור 2.1.1(א) מתאר את **האריזה הצפופה ביותר** של המלבנים הללו. אותה תוצאה תתקבל, אם נמקם סביב כל נקודת סריג "בסיס" שמורכב מכדור: האריזה הצפופה ביותר של הכדורים, שמרכזיהם מוגבלים להימצא על קו ישר, תתקבל כאשר הכדורים מסודרים באופן מחזורי, באופן שכל כדור משיק לשכניו משני הצדדים, כמו באיור 2.1.1(ז). בדוגמה הזאת, הסריג שבנוי ממרכזי הכדורים הוא חד-ממדי, אבל הבסיס שמשויך לכל נקודת סריג הוא כדור תלת-ממדי. בממד אחד יש רק אריזה צפופה אחת כזאת.

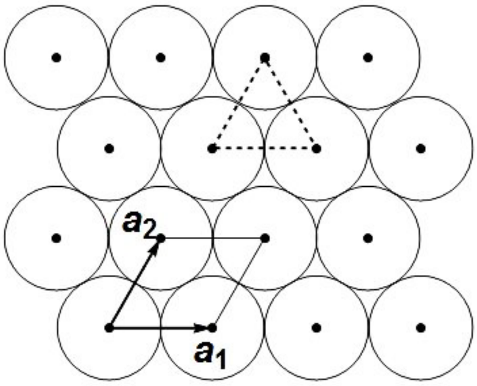
כפי שנראה להלן, בממדים גבוהים יותר יש יותר מאפשרות אחת לארוז כדורים. נתחיל מאריזה צפופה של כדורים (או עיגולים) במישור, ואז נראה כי המבנה שנוצר הוא סריג. איור 2.2.1(א) מדגים **סידור צפוף** של עיגולים זהים (למשל, מטבעות) במישור. אם מתחילים מהעיגול הכהה במרכז, ומקיפים אותו בעיגולים זהים כך שכל עיגול משיק גם לעיגול הכהה וגם לעיגול שהוספנו קודם, קל להשתכנע כי העיגול הכהה יוקף בדיוק בשישה עיגולים (שמקווקווים וממולאים בצבע אפור). אם מוסיפים עיגולים, וממשיכים לדרוש כי כל עיגול ישיק למספר גדול ככל האפשר של עיגולים שהונחו קודם לכן, מתקבל המבנה שנראה באיור. המבנה הזה ימשיך ויחזור אל עצמו גם כשנמלא את כל המישור לפי אותם כללים. **יחס האריזה של מערכת כזאת מוגדר כיחס בין השטח הכולל של העיגולים לבין השטח הכולל של המישור**. הסידור המוזכר לעיל של העיגולים נותן את **האריזה הצפופה ביותר** של עיגולים זהים במישור, כלומר, אריזה עם יחס האריזה הגבוה ביותר. ההוכחה תינתן בהמשך: נראה כי יש מספר סופי של סריגים מחזוריים אפשריים במישור, נחשב את יחסי האריזה של כולם ונקבל שהסידור באיור 2.2.1 הוא הצפוף ביותר. **מספר העיגולים השכנים הקרובים ביותר** (**nearest neighbors**) **לעיגול נתון נקרא "מספר הקואורדינציה"**, והוא מסומן בדרך כלל באות z. מספר זה שווה ל-6 עבור המבנים המתוארים באיור 2.2.1.



איור 2.2.1: אריזה צפופה ביותר על מישור של (א) עיגולים זהים ושל (ב) כדורים זהים שמונחים על מישור.

דוגמה שנייה שבה מופיעה האריזה הצפופה המוזכרת לעיל תתקבל בניסוי המתואר להלן: קחו בריכת מים, והשליכו עליה כדורי פינג-פונג. כשמספר הכדורים קטן, הם ייפלו במקומות אקראיים על פני המים. ככל שמספר הכדורים יגדל, הם יצטופפו יותר ויותר, ובסופו של דבר (במבט מלמעלה) הם יסתדרו בדיוק בסידור המתואר באיור 2.2.1(ב). סידור זה משמש לבידוד של מי בריכות השחייה החיצוניות בארצות הצפון כדי למנוע את קפיאתן בחורף. כשמישהו קופץ לבריכה כזאת (ותושבי הצפון אוהבים לעשות זאת אחרי שיצאו מהסאונה והתפלשו בשלג), הכדורים מסתלקים לכל הכיוונים, אבל אחרי שהקופץ שוחה למקום אחר, הם חוזרים ומסתדרים באריזה הצפופה, וזו עדות כי זהו הסידור האופטימלי עבורם. אף שכל יחידה ב"גביש" הזה היא כדור תלת-ממדי, מרכזי הכדורים נמצאים על מישור, ולכן נתייחס אל שני הסריגים שמוצגים באיור 2.2.1 כאל סריגים דו-ממדיים.

הסריג המשולש: אם נשאיר את המרכז של כל עיגול (או כל כדור) באיור 2.2.1 באותו מקום, ונקטין את הרדיוסים של העיגולים (או הכדורים) עד לגודל נקודתי, נקבל את הנקודות המופיעות באיור 2.2.2. הנקודות האלה מייצגות את המרכזים של העיגולים (או הכדורים) הללו. **אוסף זה של נקודות** מהווה דוגמה של **סריג מחזורי** במישור. הסריג המתואר באיור 2.2.2 נקרא "**הסריג המשולש**": חיבור של שלוש נקודות שכנות נותן משולש שווה-צלעות (כמודגם באיור בקו מקווקו), וקל לראות כי הסריג כולו בנוי ממעוינים שווי-צלעות (שכל אחד מהם מורכב משני משולשים שווי-צלעות הפוכים) שמחוברים זה לזה וחוזרים על עצמם באופן מחזורי. מעוין כזה, שמופיע גם הוא באיור, מהווה דוגמה לתא היחידה הפרימיטיבי של הסריג. בספרות תמצאו כי סריג זה נקרא גם "**הסריג ההקסגונלי**", מסיבות שנבהיר להלן.



איור 2.2.2: אריזה צפופה של עיגולים זהים במישור. הנקודות במרכזי העיגולים יוצרות את הסריג המשולש. החִצים מתארים את שני וקטורי הסריג, $\mathbf{a}_1$ ו- $\mathbf{a}_2$. תזוזה באחד מהם מחברת בין שתי נקודות סריג שכנות, ומעבירה את כל הסריג אל עצמו. אורך כל וקטור סריג כזה שווה לקבוע הסריג, ששווה למרחק בין נקודות שכנות, a. בדוגמה של איור 2.2.1, המרחק הזה שווה לקוטר של כל עיגול. המעוין שמשלים את שני וקטורי הסריג מייצג דוגמה לתא יחידה פרימיטיבי.

גידול גבישים: דרך פיסיקלית לקבל את הסריג המשולש מתחילה מאוסף של חלקיקים, שבין כל שניים מהם פועל כוח מרכזי דוחה, כאשר הם קרובים, וכוח מרכזי מושך, כאשר הם מרוחקים

יותר זה מזה. כוח כזה מתואר, למשל, על ידי הפוטנציאל באיור 1.1.1. כפי שנראה בפרק 4, האנרגיה הפוטנציאלית הזאת אופיינית להרבה סוגים של קשר גבישי. בהרבה מקרים, האנרגיה הפוטנציאלית הכללית של החלקיקים בגביש נשלטת על ידי האנרגיות שמתייחסות לכוחות בין שכנים קרובים; הכוחות שמופעלים על ידי שכנים רחוקים חשובים פחות. בשווי-משקל, המרחק בין המרכזים של חלקיקים שכנים יהיה קרוב ככל האפשר למרחק שמתאים למינימום של הפוטנציאל הדו-חלקיקי הזה. אפילו באופן אינטואיטיבי קל להבין כי כשיש הרבה חלקיקים כאלה במישור, הרווח המרבי באנרגיה של כל המערכת יתקבל, כאשר לכל חלקיק יהיה המספר הגדול ביותר האפשרי של "שכנים קרובים" (מספר הקואורדינציה הגדול ביותר), כך שכל אחד מהם מרוחק ממנו בשיעור האופטימלי (שמתאים למינימום הנזכר לעיל של האנרגיה הפוטנציאלית). רווח זה מתקבל עבור המבנה המתואר באיור 2.2.2, כאשר המרכז של כל חלקיק נמצא בנקודה של הסריג המשולש, עם שישה שכנים קרובים. כפי שנראה בהמשך, אי-אפשר לבנות סריג דו-ממדי מחזורי שבנוי מחלקיקים זהים עם מספר קואורדינציה גדול מ-6.

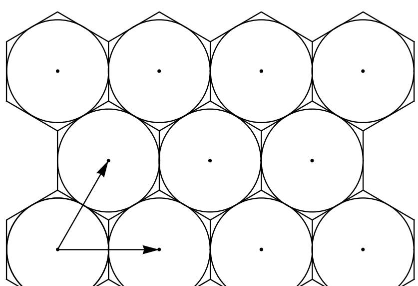
התהליך המתואר באיור 2.2.1(א), שבו מתחילים מחלקיק אחד ומצרפים אליו חלקיקים נוספים בהדרגה, מייצג **שיטת גידול שבה סופחים חלקיקים זהים בהדרגה על מצע מישורי**. אחרי שהחלקיק הראשון [המיוצג על ידי העיגול הכהה באיור 2.2.1(א)] נספח למישור, מצרפים חלקיק שני. שני החלקיקים נעים על המישור ונמשכים זה לזה על ידי הכוח שפועל ביניהם עד שהם יוצרים צביר, שבו הם נשארים במרחק שנקבע על ידי מינימום האנרגיה הפוטנציאלית שמתאימה לכוח הזה. חלקיק שלישי שיונח על המישור, ינוע גם הוא לקראת הצביר הזה, ויחד עם שני קודמיו ייצור צביר משולש שווה-צלעות, שבו כל זוג חלקיקים נמצא במרחק המתאים למינימום של הפוטנציאל (כמו המשולש המקווקו באיור 2.2.2). חלקיקים נוספים יצטרפו באופן דומה, וכך ייווצר הסריג המשולש. יש לציין כי הסריג המשולש נוצר במישור עבור חלקיקים זהים, שביניהם פועלים כוחות קצרי טווח, כך שכל חלקיק נצמד לשכניו על הסריג. גבישים שבנויים מסוגים רבים יותר של אטומים (למשל, מלח בישול שבנוי מיונים חיוביים של נתרן ומיונים שליליים של כלור), שבהם פועלים גם כוחות ארוכי טווח (למשל, כוח קולון בין היונים), יגדלו בצורה שונה וייצרו מבנים סריגיים אחרים, ובהם נדון בהמשך.

באופן מעשי המצב מסובך יותר, כי על המישור יכולים לגדול צבירים שונים, סביב נקודות התחלה שונות ועם היקפים שונים, שקשה להם להתחבר זה אל זה. התוצאה יכולה להיות מבנה מטסטבילי לא מחזורי, שבו צבירים שכנים אינם נמצאים על אותו סריג משולש. דוגמה שתידון בהמשך מתייחסת לאטומים שמסומנים ב-B וב-C באיור 2.6.2. **מצב מטסטבילי הוא מצב שבו המערכת נמצאת במינימום מקומי של האנרגיה שלה, אבל לא במינימום המוחלט של האנרגיה הזאת**. כדי לעבור מהמינימום המקומי אל המינימום המוחלט המערכת צריכה "לדלג" מעל מחסומי פוטנציאל, וזה קשה מאוד לביצוע בטמפרטורה נמוכה. עם זאת, כאשר מחממים את המצע שעליו הגביש גדל, החלקיקים יכולים לדלג מעל למחסומי הפוטנציאל המקומיים, וצבירים

קטנים יכולים להתחבר אל צבירים גדולים יותר. במצב אידאלי כל החלקיקים יתחברו לבסוף לסריג משולש יחיד.

התהליך שתואר כאן מהווה דוגמה אחת לשיטה ניסיונית של **גידול גבישים** במעבדה. בהרבה מקרים צריך לגדל גבישים במעבדה כדי לקבל דגמים מבוקרים לצורך מדידות או כדי לבנות גבישים מורכבים שאינם קיימים בטבע. קיימות שיטות רבות אחרות של גידול גבישים, שלא תפורטנה בקורס זה (עם זאת, ראו גם סעיף 2.9).

תא היחידה: איור 2.2.3 מדגים את המושג **תא יחידה** שהוזכר בתחילת הפרק (בהקשר של גביש חד-ממדי); כאשר ממלאים את השטח סביב כל עיגול באיור 2.2.1(א) עד למשיק המשותף לו ולכל שכן שלו, מקבלים אוסף מחזורי של משושים שממלאים את כל המישור. כל משושה כזה מייצג תא יחידה ש״שייך״ לעיגול שבתוכו (או לנקודת הסריג שמייצגת את העיגול הזה ונמצאת במרכזו). לחלופין, כל תא משושה באיור 2.2.3 **כולל את כל הנקודות במישור שקרובות אל נקודת הסריג שבמרכזו יותר משהן קרובות אל מרכז כל תא אחר**. תא היחידה הזה נקרא ״**התא של ויגנר-זייץ (Wigner-Seitz)**״. ההופעה של התא המשושה מסבירה גם את הכינוי של הסריג הנדון בשם ״סריג הקסגונלי״ (ביוונית, הקסגון הוא משושה). בהכללה של ההגדרות שהופיעו בסעיף הקודם, ברור שהתא של ויגנר-זייץ הוא תא יחידה פרימיטיבי של הסריג; הוא מכיל נקודת סריג בודדת (שזהה לבסיס של הסריג הזה), והזזתו על ידי וקטורי הסריג (שמופיעים באיור) מכסה את כל המישור. יש להדגיש כי תא היחידה של ויגנר-זייץ איננו התא הפרימיטיבי היחיד שאפשר לבנות. למשל, אפשר לכסות את כל שטח המישור במעוינים שזהים למעוין שמופיע באיור 2.2.2. מאחר שגם המעוינים וגם המשושים מכסים את כל המישור, ומאחר שכל מעוין וכל משושה מכילים נקודת סריג בודדת, שטח כל מעוין צריך להיות זהה לשטח של התא המשושה של ויגנר-זייץ (ראו גם שאלה 2.4.1). אפשר גם להזיז את המעוין, כך שנקודת הסריג ש״שייכת״ אליו תהיה במרכזו (או בכל מקום אחר בתוכו, במקום בקצה השמאלי התחתון שלו), ולקבל דוגמאות נוספות לתאי יחידה פרימיטיביים שיכולים לתאר את הסריג.



איור 2.2.3: תאי יחידה פרימיטיביים משושים (תאי ויגנר-זייץ) שמייצגים את הסריג המשולש מאיור 2.2.2. נקודות הסריג שמופיעות באיור 2.2.2, שהן גם מרכזי העיגולים באיור 2.2.1(א), נמצאות במרכזי המשושים. החִצים מתארים את וקטורי הסריג (כמו באיור 2.2.2).

שאלה 2.2.1

א. מהו יחס האריזה של המבנה המישורי המתואר באיור 2.2.1(א)?

ב. אם מחליפים כל עיגול באיור 2.2.1(א) בכדור, מסדרים את הכדורים באריזה צפופה כמו באיור 2.2.1(ב) על פני מישור, ומוסיפים משטח מישורי שמשיק לכדורים מלמעלה, מהו תא היחידה של ויגנר-זייץ? מהו היחס בין נפח כל הכדורים לנפח הכלוא בין שני המישורים (ששווה ליחס בין נפח כדור לנפח תא היחידה)? יחס זה מוגדר כ**יחס האריזה הנפחי** של המערכת.

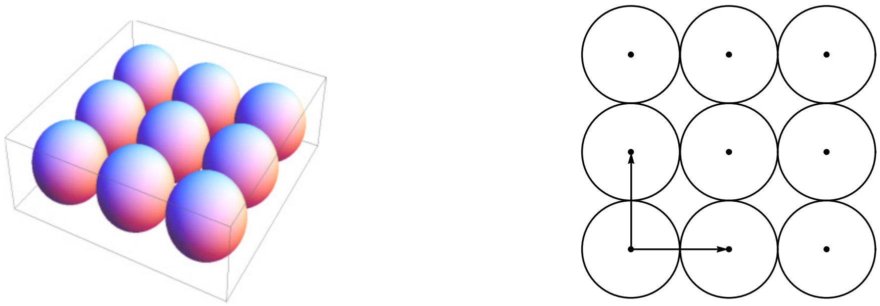
שאלה 2.2.2

איור 2.2.4(א) מתאר סידור של עיגולים שמשיקים זה לזה, שבו כל עיגול משיק רק לארבעה עיגולים אחרים בקצוות של שני קֶטרים שניצבים זה לזה. הסריג שנוצר על ידי מרכזי העיגולים הללו (שמסומנים בנקודות באיור) נקרא "**הסריג הריבועי** (**square lattice**)".

א. הקיפו כל עיגול בתא ויגנר-זייץ, באופן שכל התאים הללו ימלאו את המישור. מהי הצורה של כל תא כזה?

ב. מהו יחס האריזה של המבנה הזה?

ג. מהו יחס האריזה הנפחי עבור כדורים בסריג ריבועי [איור 2.2.4(ב), כאשר הכדורים כלואים בין מישורים שמשיקים להם מלמעלה ומלמטה]?



(ב) (א)

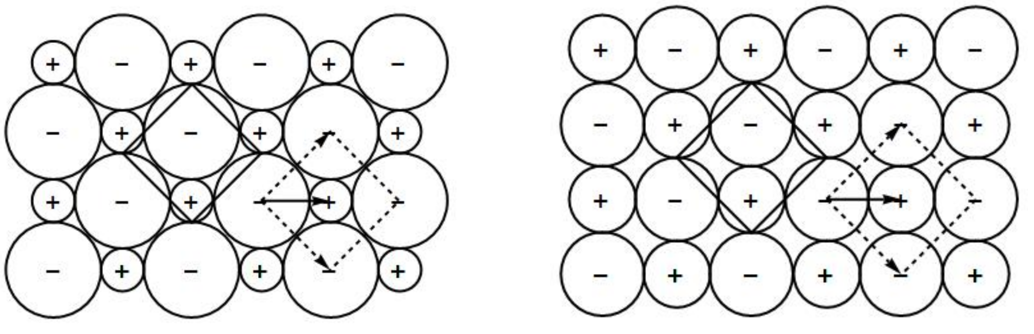
איור 2.2.4: הסריג הריבועי, בנוי (א) מעיגולים משיקים או (ב) מכדורים משיקים שמונחים על מישור. החִצים מתארים את וקטורי הסריג.

2.3: סריגי ברווה עם בסיס במישור

סריגי ברווה: הסריג המשולש והסריג הריבועי הם דוגמאות למשפחה כללית של סריגים, שנקראים **סריגי ברווה** (**Bravais**). כפי שכבר הגדרנו, **סריג ברווה מוגדר כאוסף אינסופי של נקודות, שסידורן נראה זהה כש"מסתכלים" עליו מכל אחת מהנקודות באוסף**. בהמשך הפרק נמיין את הסוגים האפשריים של סריגי ברווה, לפי תכונות הסימטריה שלהם. מתברר שמספר הסוגים האפשריים הוא סופי; ישנם רק ארבעה סוגים של סריגי ברווה במישור, ושבעה סוגים של

סריגי ברווה במרחב. הקורא הסקרן מוזמן להציץ כבר עכשיו בסעיף 2.7, ובמיוחד באיורים 2.7.2 ו-2.7.3 שמציגים את כל הסריגים הללו.

גבישים עם בסיס: קל להשתכנע כי הנקודות בסריג המשולש (איור 2.2.2) ובסריג הריבועי (איור 2.2.4) מרכיבות סריגי ברווה. עם זאת, ראינו כבר בסעיף 2.1 **שלא כל אוסף מחזורי של נקודות (או אטומים) הוא סריג ברווה**. נתבונן עכשיו בכמה דוגמאות דו-ממדיות של סריגים מחזוריים שאינם סריגי ברווה. איור 2.3.1 מתאר שתי דוגמאות של אוסף מחזורי מישורי של עיגולים גדולים וקטנים. עיגולים אלה מייצגים לדוגמה את היונים (השלילי והחיובי) של כלור ושל נתרן בחתך מישורי של גביש **מלח הבישול**, שבו כל יון חיובי של נתרן מוקף בארבעה יונים שליליים של כלור ולהיפך (מאחר שיון הכלור טעון שלילית ויון הנתרן טעון חיובית, ומטענים הפוכים מושכים זה את זה, זהו המבנה בעל האנרגיה הנמוכה ביותר עבור חומר זה, כפי שנראה בפרק 4). ברור שהגביש נראה אחרת, כש"מסתכלים" מהמרכז של עיגול גדול או מהמרכז של עיגול קטן, מאחר ששני היונים הללו שונים זה מזה. לכן, אם מתייחסים למרכז של כל עיגול כאל נקודת סריג ריבועי, הסריג הזה **איננו** סריג ברווה לפי ההגדרה שניתנה לעיל. עם זאת, אפשר עדיין לתאר את המבנים באיור 2.3.1 באמצעות אוספים של נקודות שמהן כן "רואים" בדיוק את אותה הסביבה. למשל, הסביבות של כל אחד מהמרכזים של העיגולים הגדולים זהות. אפשר לכן לחבר את המרכזים הללו, כמו בקווים המקווקווים באיור, ולקבל סריג ברווה. זהו סריג ריבועי, שמסובב ב-$45°$ לעומת הסריג המקורי, וקבוע הסריג שלו גדול פי $\sqrt{2}$ מקבוע הסריג המקורי. לחלופין, גם הסביבות הנשקפות מכל קודקוד של הריבוע המצויר בקווים מלאים באיור זהות, ולכן גם קודקודים אלה מהווים סריג ברווה, דומה לקודמו אך מוזז יחסית אליו.



(ב) (א)

איור 2.3.1: דוגמאות לגביש מישורי שבנוי לסירוגין משני סוגי עיגולים. גביש כזה יכול לייצג חתך מישורי של גביש מלח הבישול, NaCl. שני האיורים שונים זה מזה ביחסים בין הרדיוסים של העיגולים הגדולים ושל העיגולים הקטנים, ולכן גם ביחסי האריזה שלהם, אבל לשניהם סימטריה דומה. בחלק (א) העיגולים הגדולים אינם משיקים זה לזה, ואילו בחלק (ב) הם משיקים זה לזה, ומתקבלת אריזה צפופה יותר. הריבועים המופיעים באיורים יכולים לשמש תאי יחידה של סריג ברווה שמתאר את הגביש הזה: הסביבות של כל הקודקודים של ריבוע כזה זהות. כל תא יחידה מייצג בסיס שמכיל עיגול גדול ועיגול קטן. החִצים המקווקווים הם וקטורי הסריג, והחץ המלא מתאר את הוֶקטור $\mathbf{r}_2$ שמחבר בין שתי נקודות הבסיס בתוך תא היחידה המקווקו.

כל אחד מהריבועים באיור 2.3.1 יכול לשמש כתא היחידה הפרימיטיבי של סריג ברווה שמתאר את הגביש. זאת דוגמה נוספת לכך שתא היחידה איננו מוגדר חד-ערכית. הזזתו החוזרת של כל אחד מהריבועים על ידי וקטורי הסריג המופיעים באיור תביא לכיסוי כל המישור בתאים כאלה. גם ריבוע שמחבר בין המרכזים של עיגולים קטנים יכול לשמש תא כזה. עם זאת, קל לראות שכל ריבוע מייצג עכשיו **שני** עיגולים, אחד גדול ואחד קטן. דבר זה ברור לגמרי כשמסתכלים על הריבוע עם הקווים המלאים, שמכיל את המרכזים של שני העיגולים. אם מסתכלים על הריבוע המקווקו, אפשר לראות כי הוא מכיל עיגול קטן במרכזו, וארבעה רבעים של העיגול הגדול, ולכן גם הוא מכיל אריזה שמייצגת את סכום השטחים של שני העיגולים. בניגוד למקרים המישוריים שתוארו בסעיף הקודם, שבהם תא היחידה ייצג נקודת סריג בודדת, תא היחידה של הסריג ה"חדש" מכיל עכשיו שתי נקודות, האחת במרכז עיגול גדול והאחרת במרכז עיגול קטן. כפי שהזכרנו לעיל, יחידה בסיסית זאת, שכוללת את כל המרכיבים שנכללים בתוך תא יחידה פרימיטיבי אחד (בדוגמה שלנו – עיגול קטן ועיגול גדול), נקראת ה**בסיס** של המבנה המחזורי. התיאור של המבנה המצויר באיור 2.3.1 מתחלק לכן לשני חלקים: הבסיס, שמכיל את המבנה הבסיסי שחוזר אל עצמו (עיגול קטן ועיגול גדול), והסריג, שמיוצג על ידי אוסף תאי היחידה, או על ידי אוסף נקודות שכל אחת מהן מייצגת תא יחידה אחד (למשל, הנקודות במרכזי העיגולים הגדולים). שוב, יש להבחין בין המושג של בסיס ובין המושג של תא יחידה פרימיטיבי: הבסיס מורכב מקבוצת המרכיבים שחוזרת על עצמה, ואילו תא היחידה הפרימיטיבי הוא השטח הבסיסי שחוזר אל עצמו ומכסה את כל שטח המישור. עבור בחירה מסוימת של תא היחידה הפרימיטיבי יש התאמה חד-חד-ערכית בין תא היחידה לבין הבסיס ש"מוכל" בתוכו.

הגביש שתואר לעיל הוא דוגמה לכל הגבישים שיופיעו בהמשך. **כל חומר מחזורי בנוי מסריג ברווה של נקודות, שכל אחת מהן מייצגת בסיס של החומר. אוסף זה של בסיסים נקרא "גביש". הגביש בנוי מהחיבור של הסריג עם הבסיס.**

דרך שימושית להסתכל על סריג מהסוג המתואר באיור 2.3.1 היא להבחין שאם מסתכלים רק על העיגולים הגדולים (ומוחקים את העיגולים הקטנים), עיגולים אלה יוצרים סריג ריבועי, עם תא יחידה שמתואר, למשל, על ידי הריבוע המקווקו באיור. לחלופין, אם מסתכלים רק על העיגולים הקטנים (ומוחקים את העיגולים הגדולים), גם הם יוצרים סריג ריבועי, שמבנהו זהה למבנה של קודמו. בגביש המתואר באיור 2.3.1, הסריג של העיגולים הקטנים מוזז ביחס לסריג של העיגולים הגדולים על ידי הוֶקטור $\mathbf{r}_2$, שמתואר באיור על ידי החץ המלא. לכן, הגביש מורכב משני **תת-סריגים** ריבועיים, שמוזזים זה לעומת זה. תיאור דומה יהיה נכון לכל סריג עם בסיס: הגביש מורכב תמיד מכמה תת-סריגים זהים, שכל אחד מהם מתאים לאחד האלמנטים שמרכיבים את בסיסו. כל אחד מתת-הסריגים זהה לסריג ברווה שמתאר את הגביש כולו.

שאלה 2.3.1

באיור 2.3.1(א), העיגולים הקטנים משיקים לעיגולים הגדולים, אבל האחרונים אינם משיקים זה לזה.

א. חשבו את היחס בין השטח הכולל של שני סוגי העיגולים לבין השטח הכולל של המישור, כלומר, את יחס האריזה השטחי ρ של המבנה הזה, כאשר רדיוסי העיגולים הקטנים והגדולים הם $r_<$ ו- $r_>$ בהתאמה.

ב. מה צריך להיות היחס בין שני הרדיוסים, $x = r_< / r_>$, כדי לקבל את האריזה הצפופה ביותר [כאשר גם העיגולים הגדולים משיקים זה לזה, כמו באיור 2.3.1(ב)]?

ג. מהו יחס האריזה, כאשר ממשיכים להקטין את רדיוסי העיגולים הקטנים? ציירו את יחס האריזה כפונקציה של היחס בין רדיוסי העיגולים, עבור $0 < x = r_< / r_> < 1$.

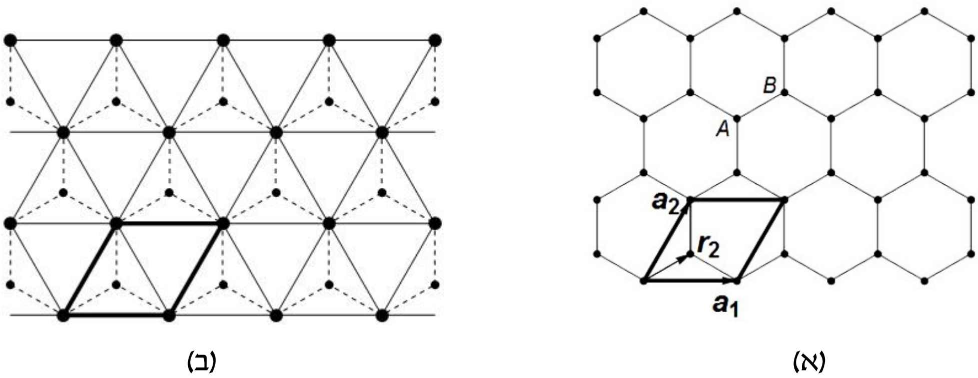
ד. בטאו את קבוע הסריג של איור 2.3.1, לכל המקרים שנדונו בחלק הקודם, באמצעות שני רדיוסי העיגולים.

הסריג המשושה – גרפן: יצוין כי **גם סריגים שמכילים סוג אחד של אטומים בכל נקודת סריג אינם בהכרח סריגי ברווה**. ראינו דוגמאות למצב הזה בחלקים (ד)-(ו) של איור 2.1.1: האטומים זהים, אבל הסביבות שלהם שונות זו מזו. דוגמה דו-ממדית לסריג כזה מופיעה באיור 2.3.2(א), שמתאר את **הסריג המשושה**, המכונה גם "honeycomb", או "חלת דבש" (מסיבות ברורות). כפי שכבר הזכרנו בפרק 1, הסריג הזה הוא נושא מחקר מרכזי בתקופה האחרונה, כי הוא מתאר את המבנה של ה**גרפן**, שבו כל נקודה על הסריג מייצגת אטום של **פחמן**.

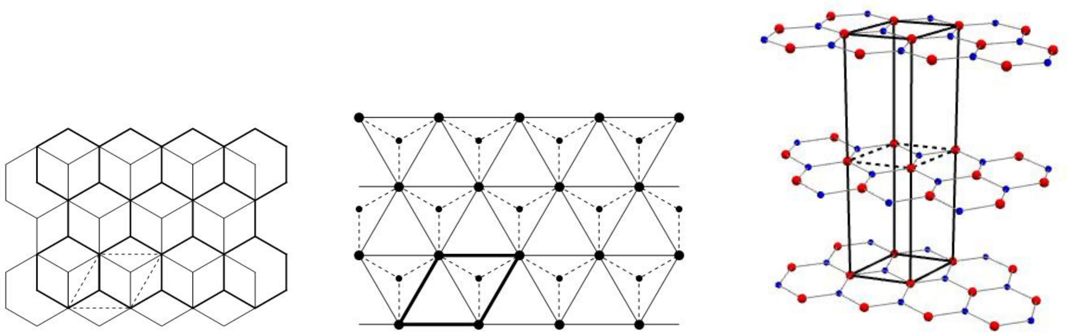
הגרפיט: כפי שכבר הזכרנו בפרק 1, פחמן מופיע בטבע בהרבה מבנים גבישיים (או "**פולימורפים**"), שנובעים מהקשרים הכימיים האפשריים בין האטומים בגביש (ראו פרק 4). המבנה הידוע ביותר של פחמן הוא ה**יהלום**, שיידון בהמשך. עם זאת, בתנאים רגילים המבנה התלת-ממדי היציב יותר של פחמן הוא המבנה שנקרא **גרפיט** (graphite) (היהלום נוצר בטבע רק בתנאי לחץ וטמפרטורה מיוחדים, ולכן קשה יותר למצוא אותו). הגרפיט בנוי משכבות מישוריות מקבילות, שבכל אחת מהן האטומים מסודרים בסריג משושה כמו באיור 2.3.2(א) [ראו איור 2.3.3(א)]. בגלל הסימטריה המשושה שלו, המבנה התלת-ממדי הזה נקרא "**הסריג ההקסגונלי**". הגרפיט הוא החומר שנמצא בתוך כל עיפרון; הקשר בין השכבות המשושות חלש יחסית, והכתיבה "מקלפת" שכבות של החומר השחור ממנו אל הנייר. כפי שכבר הזכרנו, גיים ונובוסלוב הצליחו ב-2004 "לקלף" שכבות דו-ממדיות של הגרפיט, וכך הצליחו לפתוח את תחום המחקר החזיתי של כל שכבה כזאת בנפרד, כלומר, של גרפן.

איור 2.3.4 מראה מודל של גרפן שתלוי באופן חופשי במרחב. אף כי המבנה הטופולוגי שלו הוא מישורי, הוא יכול לקבל צורה גלית או להתקפל בצורות שונות. כפי שכבר נאמר, לגרפן הדו-ממדי יש תכונות פיסיקליות מרתקות, למשל, מבנה קשיח ומוליכות חשמלית גבוהה, וחלקן יידונו בפרקים הבאים. תכונות מיוחדות אלה והאפשרות הנדירה לייצר בקלות יחסית דגמים דו-

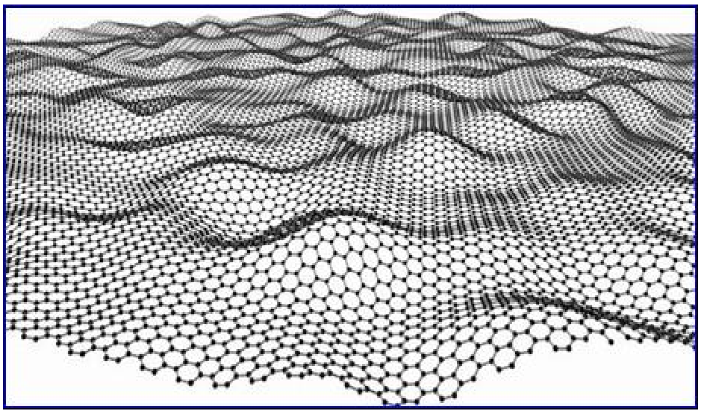
ממדיים של החומר הזה, עוררו את העניין הרב בגרפן והובילו להענקת פרס נובל לגיים ולנובוסלוב.



איור 2.3.2: הסריג המשושה. (א) נקודות הסריג, בפינות של משושים שנוגעים זה בזה. האיור מראה שני סוגים של נקודות סריג, A ו-B, שיש להן סביבות שונות. המעוין שמופיע בקווים עבים הוא תא יחידה אפשרי לסריג. התא הזה מכיל בסיס עם שתי נקודות, שמקושרות על ידי הוֶקטור $\mathbf{r}_2$. (ב) הנקודות מטיפוס A מיוצגות כאן על ידי עיגולים גדולים יותר, והקווים הדקים הרציפים מראים כי הנקודות הללו בונות סריג משולש, עם אותו תא יחידה שהופיע בחלק (א). העיגולים הקטנים יותר מייצגים את הנקודות מטיפוס B. גם הנקודות הללו בונות סריג משולש, מוזז לעומת קודמו.



איור 2.3.3: (א) הסריג ההקסגונלי שמתאר את המבנה של גרפיט. כל שכבה בסריג היא סריג משושה, זהה לסריג שהוצג באיור 2.3.2. האטומים במישור התחתון ובמישור העליון מונחים בדיוק אלה מעל אלה. הסריג המשושה במישור האמצעי מוזז לעומתם. הקווים העבים מראים את תא היחידה. חלק (ב) מראה את הסידור של האטומים במישור האמצעי, בהשוואה לאיור 2.3.2(ב) שמתאר את האטומים במישור הבסיס: האטומים מטיפוס A נמצאים באותם מקומות בשני המישורים, אבל האטומים מטיפוס B מוזזים כך שהם נמצאים מעל למרכזי המשושים במישור שמתחתם (או מעליהם). הסריגים בשני המישורים מוצגים יחד (במבט מלמעלה) בחלק (ג): הקווים העבים מתארים את המישור התחתון והדקים מתארים את המישור האמצעי.



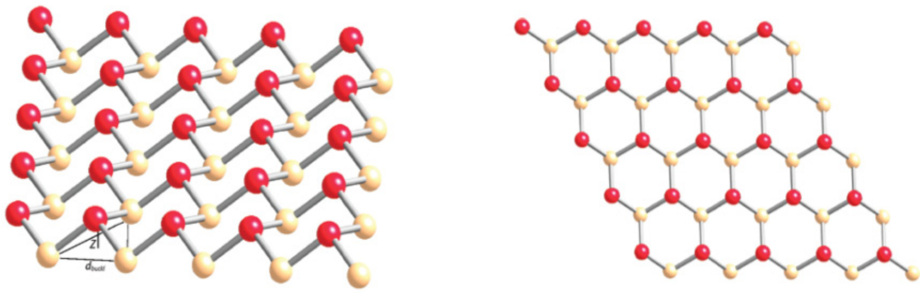
איור 2.3.4: מודל של גרפן, שתלוי באופן חופשי במרחב. נכלל ברשותו של פרופסור אנדרה גיים (Geim).

הגרפן כגביש עם בסיס: נחזור אל הסריג המשושה במישור, איור 2.3.2(א). הסתכלו על שתי הנקודות שמסומנות באיור באותיות A ו-B. קל לראות כי הסביבה הנשקפת מהנקודה A שונה מהסביבה הנשקפת מהנקודה B. למשל, כש״מסתכלים״ ימינה מהנקודה A, רואים את הנקודה B במיקום גבוה יותר (על הציר האנכי), ורואים מקום ריק באמצע המשושה מתחת לנקודה הזאת. לעומת זאת, כש״מסתכלים״ ימינה מהנקודה B, רואים נקודת סריג (שדומה לנקודה A) במיקום נמוך יותר (על הציר האנכי), ורואים מקום ריק באמצע המשושה מעל לנקודה הזאת. במילים אחרות, הנקודה A נמצאת בקצה התחתון של משושה, ולכן מעליה יש נקודה ריקה באמצע המשושה הזה, ואילו הנקודה B נמצאת בקצה העליון של משושה, והנקודה הריקה באמצע המשושה הזה נמצאת מתחתיה. מכל הנקודות שנמצאות בפינה התחתונה של משושה נשקפת אותה סביבה כמו מהנקודה A, ומכל הנקודות שנמצאות בפינה העליונה של משושה נשקפת אותה סביבה כמו מהנקודה B. מאחר ששתי הסביבות הללו אינן זהות, הסריג המשושה **איננו** סריג ברווה. עם זאת, אפשר לתאר את הסריג הזה **כגביש, כלומר, כסריג ברווה עם בסיס**, שמכיל **שתי נקודות**. איור 2.3.2(א) מראה גם תא יחידה מעוין, שבקודקודיו נמצאים אתרים מטיפוס A ובתוכו נמצאת נקודה מטיפוס B. שתי הנקודות A ו-B בתוך תא היחידה הזה הן הבסיס של הגביש הזה. כאשר מסמנים את וקטורי הסריג ב- $\mathbf{a}_1$ וב- $\mathbf{a}_2$ (ראו באיור), הוֶקטור שמחבר בין שתי נקודות הבסיס הוא $\mathbf{r}_2 = (\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2)/3$ [אורך הוֶקטור הזה שווה ל-(2/3) של גובה המשולש שווה הצלעות שמכיל את שני וקטורי הסריג, כי הנקודה השנייה נמצאת במרכז המשולש הזה – מפגש הגבהים שלו. האלכסון הארוך של המעוין, ששווה ל- $(\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2)$, שווה לשני גבהים כאלה]. כדי להדגיש את ההבדל בין שני סוגי הנקודות, באיור 2.3.2(ב) סומנו הנקודות מטיפוס A בעיגולים גדולים, והנקודות מטיפוס B סומנו בעיגולים קטנים. מהאיור הזה רואים כי כל הנקודות ה״גדולות״ (כלומר, הנקודות מטיפוס A) יוצרות סריג משולש, עם אותו תא יחידה ואותם וקטורי סריג שהופיעו בחלק (א). גם כל הנקודות ה״קטנות״ (מטיפוס B) יוצרות סריג משולש, שזהה במבנהו לסריג של הנקודות ה״גדולות״, אבל מוזז לעומתו על ידי הוֶקטור $\mathbf{r}_2$. אפשר אפוא להסתכל על הסריג המשושה כעל שילוב של שני תת-סריגים משולשים, האחד מורכב מנקודות

מטיפוס A והאחר מורכב מנקודות מטיפוס B. לחלופין, הסריג המשושה במישור הוא סריג ברווה משולש עם בסיס שמכיל שני אטומים זהים (אין להתבלבל: הסריג הוא משולש, אבל אפשר לתאר אותו על ידי תא יחידה מעוין, בדיוק כמו באיור 2.2.2).

המבנה הסריגי של גרפיט: נחזור עכשיו אל הסריג התלת-ממדי של גרפיט, איור 2.3.3. האטומים בשכבה התחתונה ובשכבה העליונה של הסריג המוצג באיור נמצאים בדיוק אלה מעל אלה. לעומת זאת, בשכבה האמצעית האטומים מטיפוס A נמצאים בדיוק מעל האטומים מטיפוס A בשכבה שמתחתם, אבל האטומים מטיפוס B מוזזים לעומת מיקומם במישור התחתון, ונמצאים מעל נקודה "ריקה" במרכז של משושה במישור הזה. במצב הזה, האטומים הללו (מסוג B) נמצאים במרחקים שווים משׁשת האטומים שבונים את המשושה הזה במישור התחתון ומשישה אטומים דומים במישור העליון, במקום להיות קרובים רק לאטום אחד בכל מישור כזה (אילו הנחנו את שני הסריגים המשושים בדיוק זה מעל זה). אף כי המרחק מכל אחד מ-12 השכנים גדול יותר לעומת החלופה האחרת, מספרם הגדול מקזז את ההבדל הזה ונותן אנרגיה פוטנציאלית נמוכה יותר. איור 2.3.3(ב) מראה את הסידור של האטומים בשכבה האמצעית. העיגולים ה"גדולים", שמייצגים את האטומים מטיפוס A, נמצאים באותם מקומות שבהם הם היו באיור 2.3.2(ב) (שתיאר את המישור התחתון של הגרפיט), אבל כל האטומים מטיפוס B מוזזים על ידי הוֶקטור $\mathbf{r}_2$ לעומת מיקומם שם. אם מסתכלים על המעוין ששימש כתא היחידה באיור 2.3.2(ב), רואים שהמעוין שמעליו [במישור האמצעי, שמוצג כקו עבה באיור 2.3.3(ב) וכקו מקווקו באיור 2.3.3(א)] מכיל גם הוא שני אטומים משני הסוגים, אבל האטום מטיפוס B, שהיה קודם לכן במרכז המשולש בחלקו השמאלי של המעוין, עבר אל מרכז המשולש (ההפוך) בחלקו הימני של המעוין.

חומרים אחרים שמתוארים על ידי הסריג המשושה: לפני סיום סעיף זה נוסיף עוד שתי הערות: ראשית, הסריג שמוצג באיור 2.3.2(ב) מתאים גם לתיאור גבישים שבנויים מ**שני סוגים של אטומים**. למשל, בורון חנקני (BN) מורכב מיונים של בורון ושל חנקן, שנמצאים באתרים המסומנים בעיגולים ה"קטנים" ובעיגולים ה"גדולים" באיור, בהתאמה. גם החומר הזה נמצא בחזית המחקר בימים אלה. דוגמה פשוטה עוד יותר היא הגבישים של **סיליצן** (silicene) ושל **גרמנן** (germanene), שבהם אטומי צורן (סיליקון) או גרמניום מחליפים את אטומי הפחמן של הגרפן. גם לחומרים הללו יש תכונות פיסיקליות מרתקות, שנחקרות במעבדות רבות. בגבישים האלה, שני האטומים בתא היחידה [איור 2.3.2(ב)] נמצאים על שני מישורים שונים, שמקבילים זה לזה (איור 2.3.5). ההבדל בין הגבישים הללו לבין גבישי הגרפן יידון בפרק 4.

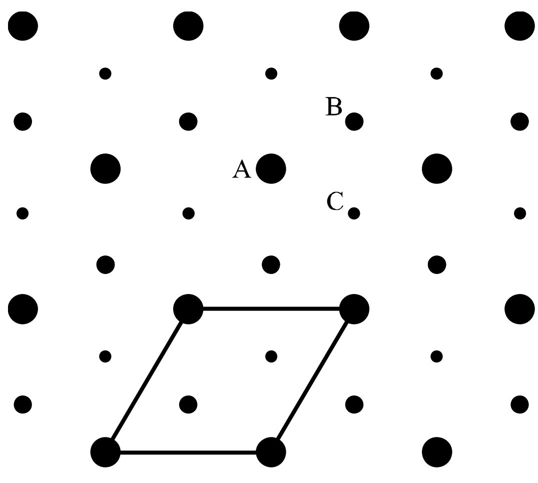


(ב) (א)

איור 2.3.5: סריג הסיליצן. (א) מבט מלמעלה; (ב) מבט מהצד, שמראה את הגבהים השונים של שני תת-הסריגים. נלקח מהמאמר

A. O'Hare, F. V. Kusmartsev, and K. I. Kugel, "A Stable 'Flat' Form of Two-Dimensional Crystals: Could Graphene, Silicene, Germanene Be Minigap Semiconductors?", *Nano Lett.* **12**, 1045 (2012).

שנית, הן הגרפן והן הבורון החנקני הם דוגמאות למקרה כללי יותר, שמוצג באיור 2.3.6. האיור הזה מראה סריג משולש, עם **שלושה סוגים של אתרים**, שמסומנים באותיות A, B ו-C (או בעיגולים עם גדלים שונים). בניגוד לסריג הריבועי שהוצג באיור 2.3.1, שנבנה מ**שני תת-סריגים** זהים שמוזזים זה לעומת זה, הסריג המשולש ניתן לתיאור על ידי **שלושה תת-סריגים** כאלה. תא היחידה של הסריג שמוצג באיור 2.3.6 עדיין זהה לאלה שהוצגו באיורים 2.3.2 ו-2.3.3(ב), אבל עכשיו הוא מכיל בסיס של **שלושה** סוגי אתרים. קל לראות כי הסריגים שמוצגים באיור 2.3.2(ב) ובאיור 2.3.3(ב) מתקבלים, אם מוחקים באיור 2.3.6 את כל הנקודות מטיפוס C או את כל הנקודות מטיפוס B, בהתאמה. לכן, שתי השכבות השונות בסריג של גרפיט הן מקרים פרטיים של איור 2.3.6. אילו מחקנו דווקא את הנקודות מטיפוס A, היינו מקבלים סריג משושה זהה לקודמיו, אבל מוזז ביחס אליהם. אפשר לבנות סריגים הקסגונליים תלת-ממדיים על ידי סידורים שונים של שלושת המבנים המישוריים הללו, זה מעל זה.



איור 2.3.6: הסריג המשולש עם שלושה סוגי אתרים.

שאלה 2.3.2

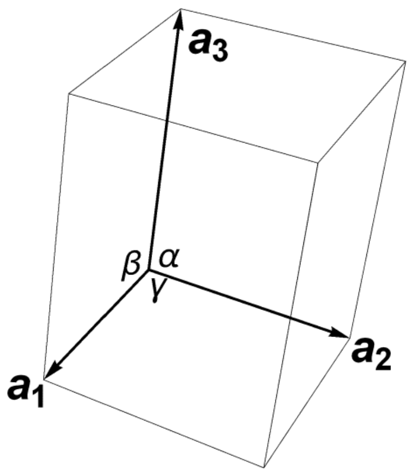
נניח כי סביב כל נקודה "גדולה" באיור 2.3.2(ב) מצויר עיגול בעל רדיוס $r_>$, וסביב כל נקודה "קטנה" באותו איור מצויר עיגול בעל רדיוס $r_<$. קבלו את יחס האריזה של המבנה שנוצר כפונקציה של היחס בין שני הרדיוסים, $x = r_< / r_>$, בשני מקרים ניוחדים: כאשר העיגולים הגדולים משיקים זה לזה וכאשר העיגולים הגדולים משיקים לעיגולים הקטנים. מתי יתקבל יחס אריזה מרבי? איך הוא משתווה למקרה הריבועי שנדון קודם לכן? עבור כל אחד מהמבנים שיתקבלו, בטאו את קבוע הסריג כפונקציה של שני הרדיוסים. מהי התוצאה עבור גרפן?

2.4: וקטורי הסריג, תא היחידה

הזזות בסריג: המחזוריות של הסריג המשולש ניתנת לביטוי באמצעות וקטורי הסריג, המיוצגים על ידי החִצים שמופיעים באיורים 2.2.2 ו-2.2.3. כל וקטור כזה מחבר בין שתי נקודות סריג שכנות. בסריג אינסופי, תזוזה ממקום כלשהו במישור בשיעור ששווה לאחד הוֶקטורים הללו (או לכפולה שלמה שלו) מעבירה אותנו בין שני סריגים זהים לחלוטין. במילים אחרות, אם מזיזים את כל הסריג בוֶקטור סריג, הסריג המוזז זהה לסריג המקורי. נעבור עכשיו לתיאור מתמטי יותר של המושגים הללו. נתחיל בהגדרה חדשה של סריג ברווה. **סריג ברווה תלת-ממדי מוגדר כאוסף כל הנקודות שאפשר לחבר בין כל שתיים מהן על ידי וקטור**

$$\mathbf{R} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3 , \qquad (2.4.1)$$

כאשר n_1, n_2, n_3 הם מספרים שלמים כלשהם (חיוביים, אפס או שליליים), ואילו $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ הם שלושה וקטורי הזזה בסיסיים בלתי תלויים (כלומר, שאינם מקבילים זה לזה ושאינם נמצאים באותו מישור), **שנקראים וקטורי הסריג.** לחלופין, אפשר לבחור אחת מנקודות הסריג כראשית הצירים, ואז המיקום של כל נקודה אחרת בסריג יינתן על ידי משוואה (2.4.1) עם מקדמים שלמים מתאימים. בסעיפים 2.1 ו-2.3 הגדרנו את סריג ברווה כ**אוסף של נקודות שיש להן סביבות זהות**. קל להשתכנע כי הדבר נכון לגבי כל הנקודות שמחוברות על ידי וקטורים שניתנים במשוואה (2.4.1). לכן, **שתי ההגדרות של סריג ברווה זהות זו לזו**. דוגמאות מישוריות (דו-ממדיות) של וקטורי סריג כאלה מיוצגות על ידי זוגות הוֶקטורים היוצאים מאותה נקודה באיורים 2.2.2 או 2.2.3. דוגמה תלת-ממדית מוצגת באיור 2.4.1: שלושת וקטורי הסריג $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ יוצרים מקבילון. אם כל קודקוד של המקבילון מכיל נקודת סריג, ואם הסריג כולו בנוי מאוסף של מקבילונים כאלה שצמודים זה לזה בפאותיהם וחוזרים על עצמם, אזי ברור שאפשר להגיע מראשית הצירים אל כל נקודה בסריג על ידי וקטורי הזזה מהסוג שניתן במשוואה (2.4.1). הסריג שייווצר הוא סריג ברווה, כי הסביבות של כל הנקודות זהות.



איור 2.4.1: תא יחידה שבנוי משלושת וקטורי הסריג $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$. כל קודקוד של המקבילון מכיל נקודת סריג. הזוויות מוגדרות כך ש-α היא הזווית בין $\mathbf{a}_2$ לבין $\mathbf{a}_3$, β היא הזווית בין $\mathbf{a}_1$ לבין $\mathbf{a}_3$, ו-γ היא הזווית בין $\mathbf{a}_1$ לבין $\mathbf{a}_2$.

תא היחידה והתא הפרימיטיבי: מאחר שהסריג בנוי מאוסף המקבילונים הנזכרים לעיל, המקבילון שמופיע באיור 2.4.1 יכול לשמש **תא היחידה** של הסריג הנדון. כל מקבילון כזה יכול להיות מזוהה, למשל, עם נקודת הסריג שנמצאת בראשית הצירים (שממנה יוצאים שלושת הוֶקטורים), ולכן כל תא יחידה מייצג נקודת סריג אחת. במילים אחרות, ה**צפיפות** של החומר המיוצג על ידי הסריג הזה שווה ליחס בין המסה של הבסיס המיוצג על ידי נקודת סריג לבין **הנפח של תא היחידה הפרימיטיבי**, שניתן על ידי הביטוי

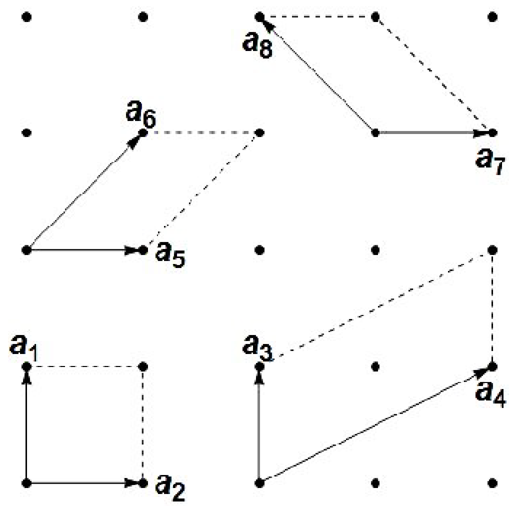
$$V = |\mathbf{a}_1 \cdot [\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3]| \qquad (2.4.2)$$

(בדקו!). כדי שהנפח לא יתאפס, ברור שיש לדרוש כי שלושת וקטורי הסריג לא יהיו באותו מישור, כפי שאכן דרשנו לעיל. עבור סריג דו-ממדי, שמתואר על ידי שני וקטורי סריג, השטח של תא היחידה הפרימיטיבי המישורי ניתן על ידי הביטוי

$$S = |\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2| \qquad (2.4.3)$$

(בדקו!). חשוב לציין כי הבחירה של וקטורי הסריג **איננה חד-ערכית**. איור 2.4.2 מראה ארבע דוגמאות לזוגות של וקטורי סריג במישור. קל להשתכנע כי קומבינציות לינאריות של זוג הוֶקטורים $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$, או של זוג הוֶקטורים $\mathbf{a}_5, \mathbf{a}_6$, או של זוג הוֶקטורים $\mathbf{a}_7, \mathbf{a}_8$, עם מקדמים שלמים [לפי משוואה (2.4.1)], יכולות להזיז אותנו מכל נקודה אל כל נקודה אחרת בסריג. לעומת זאת, קומבינציות לינאריות של זוג הוֶקטורים $\mathbf{a}_3, \mathbf{a}_4$ עם מקדמים שלמים **לא** יגיעו אל **כל** נקודות הסריג: למשל, כדי להגיע אל הנקודה שנמצאת באמצע המקבילית הבנויה משני הוֶקטורים הללו יש להשתמש בקומבינציה לינארית עם מקדמים ש**אינם** שלמים. קל לראות כי המקביליות הנוצרות מכל אחד מהזוגות הראשונים הן בעלות שטח זהה, שאכן שווה לשטח הסגולי המתאים לנקודת סריג אחת (בדקו!). לעומת זאת, שטח המקבילית הנוצרת על ידי הזוג הרביעי הוא כפול,

ולכן המקבילית הזאת מייצגת בסיס שמכיל **שתי** נקודות (למשל, הנקודה בקצה השמאלי התחתון והנקודה באמצע המקבילית). מאחר שיש יותר מזוג אחד של וקטורי סריג שמכסים את כל הסריג, הוסכם להגדיר עבור כל סריג **וקטורי סריג פרימיטיביים**: **עבור הוֶקטור $\mathbf{a}_1$ בוחרים את הוֶקטור הקצר ביותר שמחבר בין שתי נקודות שכנות בסריג. בשלב הבא, הוֶקטור $\mathbf{a}_2$ נבחר כוֶקטור הקצר ביותר בין שכנים שאיננו מקביל לקודמו, והוֶקטור $\mathbf{a}_3$ נבחר כוֶקטור הקצר ביותר בין שכנים שאיננו במישור שנקבע על ידי קודמיו.** ברור שאם לוֶקטורים $\mathbf{a}_1$ ו-$\mathbf{a}_2$ יש אורכים זהים, אפשר להחליף את סימוניהם ל-$\mathbf{a}_2$ ו-$\mathbf{a}_1$. זה היה המצב בכל הדוגמאות שהוצגו בסעיף הקודם. בדוגמה של איור 2.4.2, וקטורי הסריג הפרימיטיביים הם הוֶקטורים $\mathbf{a}_1,\mathbf{a}_2$, ששווים באורכם וניצבים זה לזה. להלן נקרא לתא היחידה שבנוי מוקטורי הסריג הפרימיטיביים "תא היחידה הפרמיטיבי".



איור 2.4.2: דוגמאות לזוגות של וקטורי סריג (ותאי יחידה) במישור.

גם הבחירה של תא היחידה איננה חד-ערכית: באיור 2.2.3 בחרנו כתא יחידה את המשושה שמקיף כל עיגול, שנקרא התא של ויגנר-זייץ. המשושה הזה מכיל את כל הנקודות במישור שקרובות יותר לנקודת הסריג שבמרכזו מלכל נקודת סריג אחרת במישור. קל להשתכנע כי המשושה הזה מוקף על ידי האנכים האמצעיים לקטעים, שמחברים את נקודת הסריג הנדונה עם כל אחת משש השכנות שלה. ההכללה לשלושה ממדים ברורה: מתחילים מנקודה על הסריג, ומחברים אותה עם כל אחת מהנקודות האחרות בסריג. לכל קו כזה שמחבר זוג נקודות סריג מוצאים עכשיו את המישור שמאונך לו באמצעו. **תא ויגנר-זייץ (Wigner-Seitz) התלת-ממדי מורכב מהנפח הכלוא בין המישורים הללו, שמכיל את הנקודה ההתחלתית.** איור 2.4.1 כלל בחירה שונה של תא היחידה: כאן תא היחידה הוא מקבילון שבנוי משלושת וקטורי **הסריג הפרימיטיביים** של הסריג. בדוגמה של איור 2.2.2, תא היחידה הזה היה מעוין שאורך כל אחת מצלעותיו שווה לקבוע הסריג, כלומר, למרחק בין שני שכנים קרובים על הסריג, כמו התא שמופיע בקצה השמאלי התחתון של האיור. המישור כולו יכול להיות מוצג כאוסף של המעוינים הללו, או כאוסף של

המשושים שהוצגו באיור 2.2.3. מאחר שכל תא כזה (המעוין או המשושה) מייצג נקודת סריג אחת, ושטחם מכסה את כל המישור, אפשר לצפות כי השטחים של שני תאי היחידה הללו יהיו שווים זה לזה (שאלה 2.4.1). במקרה הכללי, שמוצג באיור 2.4.1, שלושת וקטורי הסריג הפרימיטיביים יכולים להיות בעלי אורכים שונים. אורכים אלה נקראים "**קבועי הסריג**" (בהכללה של המקרה החד-ממדי שהוסבר בסעיף 2.1). בדוגמה של הסריג המשולש, האורכים שווים ומדובר בקבוע סריג יחיד. כפי שנראה בהמשך, במקרים מסוימים נוח להשתמש בתא שבנוי מוֶקטורי הסריג הפרימיטיביים, ובמקרים אחרים נוח יותר להשתמש בתא של ויגנר-זייץ. שניהם מייצגים נאמנה את הסריג (והם אינם תאי היחידה היחידים). לפעמים נשתמש גם בתאי יחידה שאינם פרימיטיביים, ואז ישתנו גם ההגדרות של קבועי הסריג.

שאלה 2.4.1

א. עבור הסריג המשולש, חשבו את השטחים של תא היחידה של ויגנר-זייץ (איור 2.2.3) ושל תא היחידה המעוין שבאיור 2.2.2, באמצעות קבוע הסריג a. האומנם הם שווים?

ב. איך נראים שני תאי היחידה הללו (ויגנר-זייץ או המעוין שבנוי מוקטורי הסריג) עבור הסריג הריבועי, שנדון בשאלה 2.2.2? מהם השטחים של תאי היחידה במקרה זה?

ג. בהינתן וקטורי הסריג של הסריג הריבועי, שאתריו מאוכלסים בשני סוגי העיגולים, מהם וקטורי הסריג הפרימיטיביים של הסריג באיור 2.3.1? מהו שטח תא היחידה הפרימיטיבי שבנוי מהם?

גביש עם בסיס: כאשר הבסיס מכיל יותר מנקודה אחת, אזי בחירת המיקום של נקודות הבסיס בתוך תא היחידה איננה חד-ערכית. באיור 2.3.1 הצגנו שתי דוגמאות לתאי יחידה, שכל אחד מהם הכיל את נקודות הבסיס במיקומים שונים בתוך התא. כל בחירה כזאת רק מזיזה את כל הסריג בהזזה קבועה שאיננה משנה את התכונות הפיסיקליות של החומר. אותו דבר נכון לגבי תאי היחידה שהוצגו באיורים 2.3.2(ב) ו-2.3.3(ב). כללית, אם נמקם את נקודת הסריג שמייצגת תא יחידה מסוים בראשית הצירים, אזי מקובל לסמן את **המיקומים של נקודות הבסיס** ביחס לראשית (כלומר, בתוך תא היחידה) על ידי

$$\mathbf{r}_i = x_1^i \mathbf{a}_1 + x_2^i \mathbf{a}_2 + x_3^i \mathbf{a}_3 , \qquad (2.4.4)$$

כאשר $i = 1, \ldots n_B$ מונה את n_B נקודות הבסיס, וכאשר $\left|x_\alpha^i\right| < 1$. בתאי היחידה המקווקווים באיור 2.3.1, שתי נקודות הבסיס נמצאות בנקודות $\mathbf{r}_1 = 0$ ו-$\mathbf{r}_2 = (\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2)/2$, כשוֶקטורי הסריג $\mathbf{a}_1$ ו-$\mathbf{a}_2$ מסומנים על ידי החִצים המקווקווים.

שאלה 2.4.2

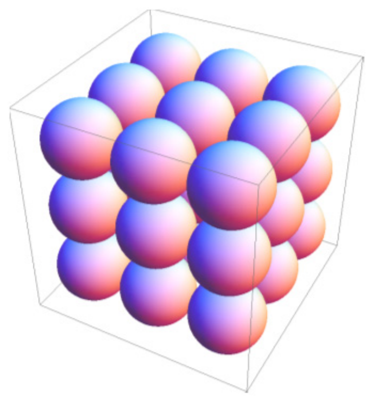
הראו כי תא היחידה המתואר על ידי הוֶקטורים $\mathbf{a}_3, \mathbf{a}_4$ באיור 2.4.2 יכול לשמש לתיאור הסריג הריבועי, כאשר התא הזה מכיל בסיס של שתי נקודות. מהם המיקומים של נקודות הבסיס, באמצעות וקטורי הסריג הללו? מהו שטח תא היחידה?

שאלה 2.4.3

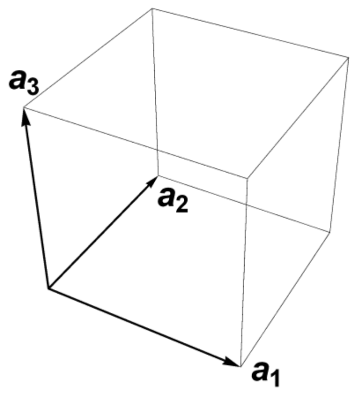
עבור תא היחידה המתואר על ידי הקווים העבים באיור 2.3.2, בטאו את וקטורי הסריג בקואורדינטות קרטזיות באמצעות המרחק בין שכנים קרובים על הסריג המשושה המקורי, ורשמו את המיקומים של נקודות הבסיס באמצעות וקטורי הסריג הללו. מהי התשובה עבור תא היחידה באיור 2.3.3(ב)?

2.5: הסריגים הקוביים

הסריג הקובי הפשוט: רוב הגבישים שמתארים חומרים בטבע הם **תלת-ממדיים**. נעבור עתה לכמה דוגמאות של גבישים כאלה. הדרך הפשוטה ביותר לבנות סריגים תלת-ממדיים היא להתחיל מסריג דו-ממדי, ולהניח עליו סריג דו-ממדי זהה, כך שכל נקודת סריג במישור הבא נמצאת בדיוק מעל לנקודת סריג במישור הקודם. נתחיל מהסריג הריבועי של הכדורים המשיקים באיור 2.2.4, ונניח שכבות נוספות כאלה זו על גבי זו, כך שהכדורים בכל שכבה נמצאים בדיוק מעל הכדורים בשכבה הקודמת ומשיקים לכדורים באותה שכבה. המבנה שנוצר מוצג באיור 2.5.1(א). אם מסתכלים רק על מרכזי הכדורים הללו, קל לראות כי וקטורי הסריג הפרימיטיביים של הסריג שנוצר ניצבים זה לזה, שווים כולם באורכם ויוצרים צלעות של קובייה. בקואורדינטות קרטזיות, וקטורי הסריג הם $\mathbf{a}_1 = a\hat{\mathbf{x}},\ \mathbf{a}_2 = a\hat{\mathbf{y}},\ \mathbf{a}_3 = a\hat{\mathbf{z}}$, כאשר a הוא קבוע הסריג (ששווה לאורך צלע הקובייה ולקוטר הכדורים המשיקים) וְקטורי היחידה $\hat{\mathbf{x}}$, $\hat{\mathbf{y}}$ ו-$\hat{\mathbf{z}}$ מצביעים בכיווני הצירים הקרטזיים. אפשר לבחור את הקובייה הזאת כתא היחידה הפרימיטיבי של הסריג [ראו איור 2.5.1(ב)], שנקרא לכן "**הסריג הקובי הפשוט**", או simple cubic, ובקיצור **SC**.



(א)



(ב)

איור 2.5.1: תא היחידה (הקובי) של הסריג הקובי הפשוט (ב) ודגם שמכיל שמונה תאים כאלה (עם 27 כדורים), שבנויים מכדורים משיקים (א).

שאלה 2.5.1

א. מהו נפח תא היחידה של הסריג הקובי הפשוט, שבנוי ממרכזי הכדורים המשיקים בעלי קוטר a? מהו יחס האריזה הנפחי? מהו מספר הקואורדינציה שלו?

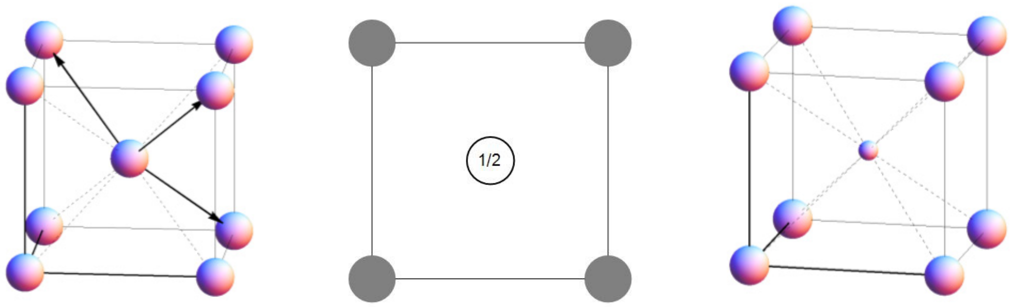
ב. איך נראה תא ויגנר-זייץ של סריג זה?

ג. הציעו שתי מערכות של וקטורי סריג שאינם פרימיטיביים, אבל מכסים את כל נקודות הסריג. מהו הנפח של כל תא יחידה שבנוי מוֶקטורי הסריג הללו?

גבישים מטיפוס צזיום כלוריד: כפי שראינו בשאלה 2.2.2, יחס האריזה של עיגולים שמסודרים על הסריג הריבועי, 0.5236, איננו אופטימלי; האריזה הצפופה של עיגולים במישור היא על הסריג המשולש, עם יחס אריזה 0.6046. באופן דומה, גם יחס האריזה של הסריג הקובי הפשוט (איור 2.5.1) איננו אופטימלי. [מומלץ לקורא לעצור עכשיו ולנסות לזהות (למשל, בניסוי עם כדורים) מהו הסריג התלת-ממדי שנותן את האריזה הצפופה ביותר של כדורים במרחב? (למשל: איך מסודרים התפוזים בחנות הפירות?) התשובה תופיע בהמשך]. בסביבת המרכז של תא היחידה הקובי הפשוט קיים אזור ריק בין שמונת הכדורים שמקיפים אותו, וזו הסיבה ליחס האריזה הנמוך יחסית של הסריג הזה. דרך אחת להגדיל את יחס האריזה של הסריג הקובי היא הוספת כדור קטן, עם רדיוס $r_<$, במרכז כל קובייה, כלומר, סביב הנקודה $\mathbf{r}_2 = (a/2)(\hat{\mathbf{x}} + \hat{\mathbf{y}} + \hat{\mathbf{z}}) = (\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2 + \mathbf{a}_3)/2$. התהליך דומה לתהליך שנעשה במקרה המישורי המתואר באיור 2.3.1. הכדור הזה יכול לגדול עד שהוא משיק לשמונת הכדורים הללו. מאחר שאורך אלכסון הקובייה הוא $a\sqrt{3}$, ורדיוס כל כדור בפינות הקובייה הוא $r_> = a/2$ (כי הכדורים על כל צלע משיקים זה לזה), אזי אם רוצים שהכדורים הגדולים ימשיכו להשיק זה לזה – רדיוס הכדור שנוסף במרכז הקובייה חייב לקיים $2(r_> + r_<) \le a\sqrt{3}$ (האלכסון חייב להכיל שני רדיוסים של הכדורים הגדולים ועוד קוטר של הכדור הקטן). לכן, צריך להתקיים אי-השוויון $r_< \le (\sqrt{3} - 1)r_> = 0.732 r_>$. מאחר שבמצב הזה שני הכדורים אינם זהים, ברור שהסריג שנוצר איננו סריג ברווה, אלא **סריג קובי פשוט עם בסיס** שמורכב מכדור אחד גדול (למשל, בפינת הקובייה) ומכדור אחד קטן (למשל, במרכז הקובייה). אם משתמשים בבסיס של הסריג הקובי המקורי, אזי הוֶקטור המחבר בין שני ה"אטומים" בתא היחידה הוא $\mathbf{r}_2 = (\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2 + \mathbf{a}_3)/2$. תא היחידה של הסריג הזה מתואר באיור 2.5.2(א). מבלי להתייחס ליחס הרדיוסים, תא היחידה הזה מתאר את הגביש של המלח **צזיום כלוריד** (CsCl), ולכן נהוג לכנות כל גביש שיש לו מבנה כזה **גביש מטיפוס צזיום כלוריד**. פינות התא מכילות את היון השלילי הגדול יותר של כלור, ומרכז הקובייה מכיל את יון הצזיום החיובי (הקטן יותר).

בהרבה מקרים נוח לתאר תא יחידה כזה על ידי השלכתו על הפאה המישורית התחתונה, כפי שנעשה באיור 2.5.2(ב). פרט ליונים (או לאטומים) שנמצאים על המישור הזה (שמסומנים על ידי העיגולים הכהים), ליד כל יון (אטום) אחר מצוין הגובה שלו ביחידות של קבוע הסריג בכיוון הניצב לבסיס (במקרה שלנו 1/2). נציין גם כי סריג הצזיום כלוריד בנוי למעשה משני תת-סריגים

בעלי מבנה קובי פשוט, שמוזזים זה לעומת זה על ידי הוֶקטור $\mathbf{r}_2$. כפי שצוין כבר כמה פעמים, **כל גביש עם בסיס יכול להיות מתואר על ידי תת-סריגים זהים, שכל אחד מהם מכיל אטומים אחרים של הבסיס**.



(א) (ב) (ג)

איור 2.5.2: (א) תא יחידה של הגביש מטיפוס צזיום כלוריד (CsCl) (רדיוסי הכדורים הוקטנו באיור כדי לאפשר לראות את שני סוגי הכדורים). (ב) השלכה של תא היחידה על הפאה המישורית התחתונה. העיגולים הכהים בפינות הריבוע מייצגים את ארבעת יוני הכלור על הבסיס (שנמצא במישור XY), והעיגול הלבן באמצע הריבוע מייצג השלכה של יון הצזיום מגובה של $a/2$ על הפאה התחתונה (הגובה מסומן על ידי המספר בתוך העיגול הלבן). (ג) תא היחידה של הסריג הקובי ממורכז הגוף (BCC). וקטורי הסריג הפרימיטיביים [משוואה (2.5.1)] מסומנים על ידי החִצים העבים.

הסריג הקובי ממורכז הגוף (BCC): מקרה פרטי של הגביש המתואר באיור 2.5.2(א) מתקבל, כאשר במרכז הקובייה נמצא אטום זהה לאטומים שנמצאים בפינותיה. מקרה זה מתואר באיור 2.5.2(ג). הסריג שמופיע שם נקרא "**הסריג הקובי ממורכז הגוף**" (**body centered cubic**) או בקיצור **BCC**. קל להשתכנע כי כעת הנקודה במרכז הקובייה שקולה לנקודה שבפינת הקובייה; משתיהן נראית בדיוק אותה סביבה. לכן, סריג BCC הוא סריג ברווה, ותא היחידה הקובי שבאיור **איננו** התא הפרימיטיבי של הסריג הזה (כי הוא מכיל שתי נקודות זהות, למשל בפינת הקובייה ובמרכזה). וקטורי הסריג הפרימיטיביים של סריג ברווה מתקבלים, כאשר בוחרים שלושה וקטורים שמחברים נקודה בסריג אל שלושה שכנים קרובים שלה. אם מסתכלים על נקודת סריג הצירים במרכז הקובייה, וממקמים אותה בראשית הצירים, אזי קל לראות שהנקודה הזאת מוקפת על ידי שמונה שכנים קרובים בנקודות $(a/2)(\pm\hat{\mathbf{x}} \pm \hat{\mathbf{y}} \pm \hat{\mathbf{z}})$ (בקואורדינטות קרטזיות). וקטורי סריג פרימיטיביים אפשריים הם לכן

$$\mathbf{a}_1 = (a/2)(-\hat{\mathbf{x}} + \hat{\mathbf{y}} + \hat{\mathbf{z}}),\quad \mathbf{a}_2 = (a/2)(\hat{\mathbf{x}} - \hat{\mathbf{y}} + \hat{\mathbf{z}}),\quad \mathbf{a}_3 = (a/2)(\hat{\mathbf{x}} + \hat{\mathbf{y}} - \hat{\mathbf{z}}). \tag{2.5.1}$$

וקטורים אלה מופיעים כחִצים באיור 2.5.2(ג). הם מחברים את מרכז הקובייה עם שלוש מתוך שמונת הפינות שלה. אף על פי שתא היחידה הקובי באיור 2.5.2(ג) איננו תא יחידה פרימיטיבי של סריג ה-BCC, בהרבה מקרים קל יותר להשתמש בתא הזה במקום להשתמש בתא הפרימיטיבי שבנוי משלושת הוֶקטורים במשוואה (2.5.1). התא הקובי נוח יותר, כי הוא משקף

את הסימטריות לסיבובים בזוויות ישרות, שקשה לראותן מהתא הפרימיטיבי. התא הקובי מתאים יותר לחישובים שונים גם בגלל נוחיות השימוש בקואורדינטות קרטזיות. עם זאת, מומלץ לעתים להשוות את החשבונות עם שני תאי היחידה (הקובי והפרימיטיבי) ולוודא כי התוצאה הפיסיקלית איננה תלויה בבחירת תא היחידה.

מהדיון הקודם ברור שאם נניח כדורים זהים סביב כל נקודה בסריג ה-BCC, ונגדיל אותם עד שכל כדור ישיק לכל שמונת שכניו, אזי הכדורים בפינות הקובייה לא ישיקו זה לזה (כי הרדיוסים של כל הכדורים יהיו שווים לרבע אלכסון הקובייה, $r = a\sqrt{3}/4$, שקטן מ-$a/2$). נפח הקובייה הוא a^3, והיא מכילה שני כדורים (עבור תא היחידה שבציור, הקובייה מכילה כדור שלם במרכז ושמינית כדור בכל אחת משמונה הפינות), שנפחם הכולל הוא $2\times 4\pi r^3$. לכן, יחס האריזה הנפחי הוא $\pi\sqrt{3}/8 \approx 0.680$. האריזה הזאת צפופה יותר מהאריזה של הסריג הקובי הפשוט.

שאלה 2.5.2

מהי התלות של יחס האריזה עבור הגבישים מטיפוס צזיום כלוריד ביחס הרדיוסים $x = r_< / r_>$? מהו היחס הגדול ביותר שאפשר להשיג במבנה כזה?

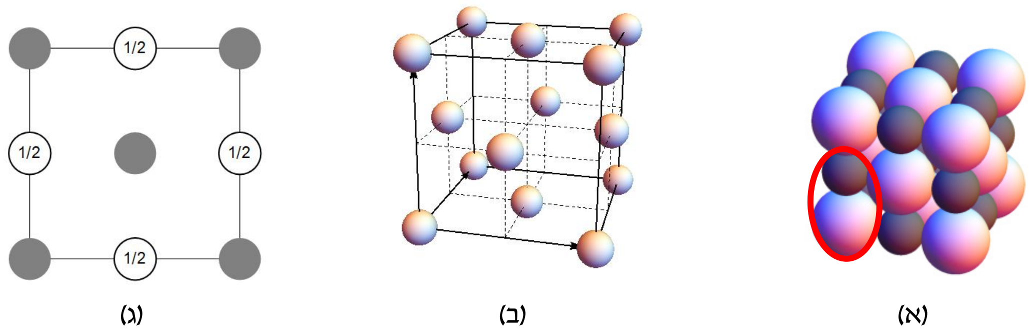
שאלה 2.5.3

א. מהו נפח התא שבנוי מוֶקטורי הסריג הפרימיטיביים במשוואה (2.5.1)? איך הוא מתקשר לנפח תא היחידה הקובי שנדון לעיל?

ב. תא יחידה חלופי שהוצע עבור סריג ה-BCC מורכב מהוֶקטורים $\mathbf{a}_1 = a\hat{\mathbf{x}},\ \mathbf{a}_2 = a\hat{\mathbf{y}},\ \mathbf{a}_3 = \mathbf{r}_2 = a(\hat{\mathbf{x}} + \hat{\mathbf{y}} + \hat{\mathbf{z}})/2$. כמה אטומים שייכים לתא היחידה הזה? מהו נפחו? האם זה תא פרימיטיבי? האם אלה וקטורי סריג פרימיטיביים?

מלח בישול והסריג הקובי ממורכז הפאה (FCC): דרך אחרת להכליל את הסריג הקובי הפשוט היא לאכלס את אתריו לסירוגין בשני סוגים של אטומים (או יונים), כפי שעשינו במקרה המישורי המתואר באיור 2.3.1. התוצאה היא המבנה המרחבי (התלת-ממדי) של **מלח בישול** (NaCl), שמוצג באיור 2.5.3(א). מבנה זהה קיים בטבע גם כשמחליפים את הנתרן באטומים אלקאלים אחרים מהטור הראשון של הטבלה המחזורית, למשל, ליתיום (Li) או אשלגן (K), וכן אם מחליפים את היון השלילי (ההלוגני) ביונים אחרים מהטור שלפני האחרון באותה טבלה, למשל, פלואור (F) או יוד (I). בהכללה, כאשר נקודת סריג של הסריג הקובי מכילה יון קטן (למשל, נתרן), אזי כל שש הנקודות השכנות הקרובות אליה (שתי נקודות בכיוון החיובי ובכיוון השלילי של כל אחד מהצירים הקרטזיים) מכילות את היון הגדול (למשל, כלור), ולהיפך. כפי שנראה בפרק 4, מבנה זה נותן אנרגיה פוטנציאלית מינימלית עבור היונים הנדונים, בטווח מסוים של יחס הרדיוסים. קל לראות כי הגביש המתואר באיור 2.3.1 הוא חתך מישורי של המבנה באיור 2.5.3(א), למשל, המישור העליון המופיע באיור זה. עם זאת, מישורים שכנים כאלה אינם מונחים

בדיוק זה מעל זה; מעל כל יון נתרן נמצא יון כלור, ולהיפך. המישורים השכנים מוזזים זה לעומת זה. כמו בדוגמה של איור 2.3.1, ברור כי כשמסתכלים על כל האטומים שמופיעים באיור 2.5.3(א), אין להם סביבות זהות, ולכן המבנה הזה איננו סריג ברווה. ברור גם כי הבסיס של הגביש הזה מכיל שני יונים שכנים, כדור קטן וכדור גדול. זוג כזה מוקף על ידי האליפסה באיור 2.5.3(א). לחלופין, הגביש באיור 2.5.3(א) מורכב משני תת-סריגים זהים, שמוזזים זה לעומת זה ביחידת הסריג הקובי המקורי בכיוון אחד הצירים הקרטזיים, למשל, על ידי הוֶקטור $\mathbf{r}_2 = (a/2)\hat{\mathbf{z}}$ שמקשר בין שני האטומים בבסיס המוקף על ידי האליפסה באיור. כפי שכבר ראינו בדוגמה הדו-ממדית, אפשר לייצג כל בסיס כזה על ידי נקודת סריג בודדת. למשל, אפשר לתאר את הגביש הזה על ידי הסריג שבנוי רק מהכדורים הגדולים, כשכל נקודת סריג (במרכז של כדור גדול) מייצגת את הבסיס כולו. הסריג שמתקבל מוצג באיור 2.5.3(ב) ובאיור 2.5.3 (ג) (השלכה על מישור הפאה התחתונה).



איור 2.5.3: (א) הגביש של מלח בישול. האליפסה מקיפה את הבסיס (שמורכב מיון כלור – הכדור הגדול ומיון נתרן – הכדור הקטן). (ב) הסריג הקובי ממורכז הפאה (FCC), שהוא סריג ברווה של מלח הבישול. כל נקודת סריג מייצגת את הבסיס [שמוקף באליפסה בחלק (א)]. הסריג הזה מתאר, למשל, רק את יוני הנתרן (או רק את יוני הכלור) במלח בישול. החִצים מתארים את וקטורי הסריג הקובי. (ג) השלכה של תא היחידה הקובי של סריג ה-FCC על מישור הפאה התחתונה.

דרך אחת לתאר את הסריג המופיע באיור 2.5.3(ב) היא שימוש בקובייה המופיעה באיור הזה כתא היחידה שחוזר אל עצמו. אף שהתא הזה איננו התא הפרימיטיבי של הסריג הזה (שבו נדון להלן), התיאור הזה נוח בגלל הזוויות הישרות בין צלעות הקובייה, שמשקפות את הסימטריה של הסריג הזה לסיבובים ב-$90°$, למשל, סביב כל ציר של מערכת הצירים הקרטזית. אם משתמשים בקובייה הזאת כתא היחידה, אזי וקטורי הסריג הם שלושה וקטורים ניצבים זה לזה (בכיווני הצירים הקרטזיים), כל אחד בעל אורך a, בדיוק כמו בסריג הקובי שבאיור 2.5.1. עם זאת, בניגוד לתא היחידה של הסריג הקובי הפשוט, תא היחידה הזה מכיל ארבע נקודות סריג. כל פאה ריבועית של הקובייה מכילה נקודת סריג נוספת באמצעה. לכן, הסריג הזה נקרא **"הסריג הקובי ממורכז הפאה"**, או **face centered cubic**, ונהוג לקצר את שמו על ידי שימוש בראשי התיבות **FCC**. נראה עכשיו כי כל קובייה כזאת מכילה בסיס של ארבע נקודות סריג. אפשר לקבל זאת, אם מזיזים מעט את הקובייה מראשית הצירים בכיוון השלילי של כל הצירים, מבלי להזיז את

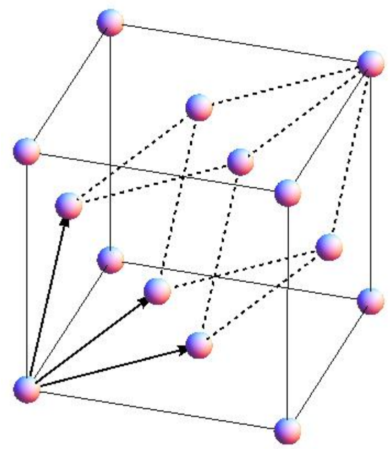
נקודות הסריג עצמן. הקובייה המוזזת מכילה את הנקודה בראשית הצירים הקודמת, וכן את שלוש הנקודות השכנות הנמצאות בנקודות

$$\mathbf{r}_1 = (a/2)(\hat{\mathbf{x}} + \hat{\mathbf{y}}),\quad \mathbf{r}_2 = (a/2)(\hat{\mathbf{x}} + \hat{\mathbf{z}}),\quad \mathbf{r}_3 = (a/2)(\hat{\mathbf{y}} + \hat{\mathbf{z}}) \tag{2.5.2}$$

דרך אחרת לקבל אותה תוצאה משאירה את הקובייה במקומה, כמו בציור, אבל מחלקת את ה"מסה" של האטום בכל נקודת סריג בין תאי היחידה שהוא משותף להם. נקודת סריג בפינה של הקובייה משותפת לשמונה קוביות, ואילו נקודת סריג באמצע פאה של הקובייה משותפת לשתי קוביות (משני צִדי הפאה הזאת). אם נייחס ל"תרומה" של כל נקודה בפינה "מסה" של $1/8$, ול"תרומה" של כל נקודה באמצע פאה "מסה" של $1/2$, ואם נזכור כי יש שמונה פינות ושש פאות, נקבל כי ה"מסה" הכוללת בתוך התא היא $8 \times (1/8) + 6 \times (1/2) = 4$. מאחר שנפח הקובייה הוא a^3, מתקבל כי הנפח הסגולי (ליחידת בסיס) הוא $a^3/4$. אם נזכור כי כל נקודת סריג מייצגת גם את הבסיס של מלח בישול, שמורכב משני היונים, נסיק לבסוף כי הבסיס של תא היחידה הקובי של מלח בישול מכיל שמונה יונים: ארבעה יוני נתרן וארבעה יוני כלור.

לאמיתו של דבר, גם **סריג ה-FCC הוא סריג ברווה**. כל נקודה בסריג הזה מוקפת בדיוק באותה הסביבה של 12 שכנים קרובים. למשל, אם מתחילים מהקודקוד השמאלי התחתון של איור 2.5.3(ב) (ראשית הצירים במערכת הצירים הקרטזית XYZ), אפשר לראות כי לנקודת סריג זו יש ארבעה שכנים קרובים על כל אחד מהמישורים XY, XZ ו-YZ, ולכן בסך הכול 12 שכנים קרובים. אותו דבר נכון לכל נקודה בסריג (למשל, הנקודה באמצע הפאה), ולכן לכולן יש סביבות זהות. מספר גדול זה של שכנים קרובים פירושו גם כי האריזה של כדורים בסריג ה-FCC היא צפופה. כפי שנראה בסעיף הבא, הסריג הזה אכן נותן את האריזה הצפופה ביותר של כדורים זהים בשלושה ממדים.

תא היחידה הפרימיטיבי של סריג FCC: כאמור, תא היחידה הקובי איננו תא היחידה הפרימיטיבי של סריג ה-FCC. כפי שהסברנו, וקטורי הסריג הפרימיטיביים מתקבלים, כשמקשרים נקודת סריג לשלושה משכניה הקרובים ביותר. בסריג ה-FCC יש לכל נקודה 12 שכנים קרובים, כולם באותו מרחק (ששווה למחצית אלכסון הפאה, כלומר, ל-$a/\sqrt{2}$). לכן, וקטורי הסריג הפרימיטיביים יכולים להיבחר ככל שלישייה של וקטורים שמחברים את הראשית לשכנים כאלה, ובלבד שלא יהיו באותו מישור. דוגמה לוֶקטורי סריג כאלה (ולתא היחידה הפרימיטיבי שבנוי מהם) ניתנת על ידי שלושת הוֶקטורים המופיעים במשוואה (2.5.2) ובאיור 2.5.4.



איור 2.5.4: קווים דקים מלאים: תא היחידה הקובי של סריג ה-FCC, שמכיל ארבע נקודות סריג. החִצים מראים את וקטורי הסריג הפרימיטיביים. יחד עם הקווים המקווקווים הם בונים את תא היחידה הפרימיטיבי של סריג ברווה.

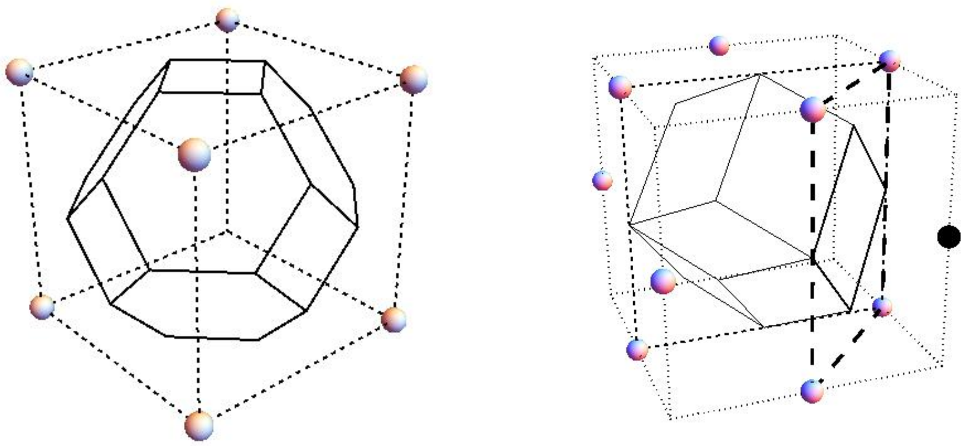
שאלה 2.5.4

א. מהו הנפח של תא היחידה הפרימיטיבי באיור 2.5.4?

ב. סביב כל נקודה בסריג ה-FCC אפשר ל"נפח" בהדרגה כדור. ממשיכים בניפוח הזה עד שהכדורים משיקים לשכניהם ואינם יכולים לגדול עוד. כך מתקבלת האריזה הצפופה של סריג זה. מהו יחס האריזה שלו?

תאי ויגנר-זייץ: כפי שהוסבר לעיל, תא היחידה של ויגנר-זייץ מכיל את כל הנקודות שקרובות לנקודת סריג מסוימת יותר מלכל נקודת סריג אחרת. איור 2.5.5 מדגים את תאי ויגנר-זייץ עבור הסריגים FCC ו-BCC. בסריג ה-FCC, לכל נקודת סריג ישנם 12 שכנים קרובים זהים, בנקודות $(a/2)(\pm\hat{\mathbf{x}} \pm \hat{\mathbf{y}})$, $(a/2)(\pm\hat{\mathbf{x}} \pm \hat{\mathbf{z}})$, $(a/2)(\pm\hat{\mathbf{y}} \pm \hat{\mathbf{z}})$. תא ויגנר-זייץ מוקף לכן במישורים שמאונכים לכל אחד מהוֶקטורים הללו באמצעיהם. התבוננו, למשל, בשכן שמסומן בכדור שחור [איור 2.5.5(א)]. המישור המאונך לקו שמחבר אותו עם הנקודה במרכז, באמצע הקו הזה, מסומן על ידי הריבוע שמוקף בקווים עבים. נסתכל עכשיו על ארבעת השכנים שמחוברים על ידי מלבן שמסומן על ידי קווים מקווקוים עבים. ארבעת המישורים הקשורים אל השכנים הללו חותכים את המישור הקודם על הקווים העבים, וקל לראות מטעמי סימטריה שהקווים הללו יוצרים ריבוע (הסימטריה קובעת שכל הצלעות וכל הזוויות במרובע הזה שוות). אפשר עכשיו לחזור על השיקול הזה לגבי שכנים אחרים, והמסקנה הסופית היא שתא ויגנר-זייץ של סריג ה-FCC הוא פוליהדרון שבנוי מ-12 פאות ריבועיות זהות. התא הזה נקרא **דודקהדרון רומבי** (rhombic dodecahedron). אף שהוא בנוי מ-12 ריבועים זהים, הגוף הזה איננו אחד הפוליהדרונים האידאליים של אפלטון, כי הקודקודים שלו אינם זהים זה לזה (ראו בנספח). לעומת זאת, לתא ויגנר-זייץ של סריג ה-BCC [איור 2.5.5(ב)] יש שני סוגי פאות: שמונה פאות הן משושים שווי-צלעות, שמפרידים בין כל נקודת סריג לבין שמונת שכניה הקרובים (בפינות הקובייה), ושש פאות נוספות הן ריבועים (שנמצאים על פאות התא הקובי המקורי), שמפרידים בינה לבין ששת השכנים הבאים (במרכזי

התאים השכנים). גם כאן אפשר להשתכנע שהצלעות של המשושים ושל הריבועים שוות כולן זו לזו, מטעמי סימטריה.



(ב) (א)

איור 2.5.5: תאי ויגנר-זייץ לסריגים FCC (א) ו-BCC (ב). כל פאה של התא היא מישור מאונך אמצעי לקו המחבר את האטום במרכז הקובייה אל השכנים שלה (שמסומנים בכדורים).

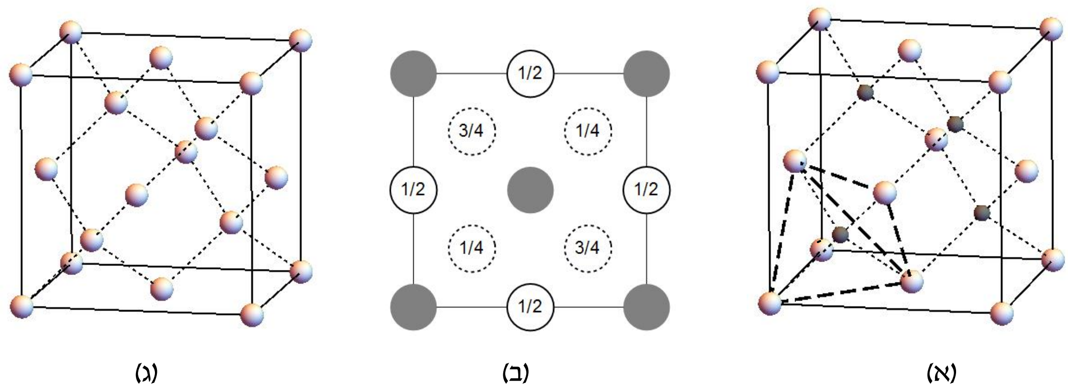
שאלה 2.5.5

חשבו את אורך הצלע של תא ויגנר-זייץ עבור סריג ה-FCC.

גביש מטיפוס צינק-בלנדה: כמו בדוגמה של צזיום כלוריד, גם את הסריג של מלח בישול אפשר לבנות, אם מתחילים מסריג ה-FCC של כדורי הכלור, ומוסיפים כדור קטן (יון נתרן) ליד כל כדור גדול, בנקודה שמוזזת ממנו על ידי הוֶקטור $\mathbf{r}_2 = (a/2)\hat{\mathbf{z}}$. במקרה של מלח בישול, כדור הנתרן "נכנס" לחלל שנוצר בין כל ששת כדורי הכלור ש"מקיפים" אותו, בדיוק כפי שתיארנו את המבנה של החתך המישורי של מלח בישול בהקשר של איור 2.3.1 (שבו כל נתרן נכנס לחלל שבין ארבעה יוני כלור במישור). אפשר גם לחזור ולחשב את יחס האריזה של גבישים מהטיפוס של מלח בישול, עבור יחסים שונים בין הרדיוסים של שני היונים (ראו שאלה לחזרה 2.7 בסוף הפרק). גבישים רבים בטבע מתוארים גם הם על ידי תת-סריגים עם מבנה FCC, אבל עם "מילוי" של חללים אחרים בין הכדורים של מבנה זה. למשל, איור 2.5.6(א) מתאר את אחד המבנים של **אבץ גופרתי** (ZnS), שידוע גם בשמו הגרמני **צינק-בלנדה** (Zinc blende). הכדורים הגדולים והכדורים הקטנים (הכהים יותר) מתארים את יוני הגופרית והאבץ, וכל אחד מסוגי היונים משתייך לסריג FCC. שני הסריגים מוזזים זה לעומת זה על ידי הוֶקטור $\mathbf{r}_2 = (a/4)(\hat{\mathbf{x}} + \hat{\mathbf{y}} + \hat{\mathbf{z}})$ (רבע האלכסון של הקובייה). ההיטל של תא היחידה הקובי הזה על מישור הפאה התחתונה מופיע באיור 2.5.6(ב). שימו לב כי במקרה הזה, יון האבץ נכנס לחלל שנוצר בין ארבעה יוני גופרית, אלא שעכשיו היונים האלה אינם נמצאים על אותו מישור. הם נמצאים, למשל, בראשית הצירים ובשלוש הנקודות שניתנות במשוואה (2.5.2). חיבור של כל שתיים מבין ארבע הנקודות הללו (קו מקווקו עבה) יוצר

טטרהדרון במרחב, ויון האבץ נמצא במרכזו (מפגש הגבהים שלו). (טטרהדרון הוא הפוליהדרון הפשוט ביותר של אפלטון, שמורכב מארבע פאות שכל אחת מהן היא משולש שווה צלעות, ראו בנספח). המבנה מטיפוס צינק-בלנדה חשוב במיוחד עבור **מוליכים למחצה**: זהו המבנה של חומרים כגון גליום ארסניד (GaAs), אלומיניום ארסניד (AlAs) ואינדיום ארסניד (InAs), שבהם משתמשים בהתקנים אלקטרוניים רבים.

היהלום: כמו בדוגמה של איור 2.5.2, גם בגבישים מטיפוס צינק-בלנדה מתקבל מבנה מיוחד במקרה הפרטי שבו שני תת-הסריגים מכילים את אותו האטום. בגבול הזה, הסריג שנוצר מופיע באיור 2.5.6(ג). זהו בדיוק המבנה של סריג **היהלום**. במבנה הזה כל אטום פחמן מוקף על ידי ארבעה שכנים קרובים (כלומר, הפחמן נמצא במרכז טטרהדרון שבנוי מאטומי פחמן שכנים), כמו במבנה הצינק-בלנדה. נסביר את המבנים הללו בפרק 4. מיקומי הטטרהדרונים הללו במרחב שונים עבור אטומי פחמן שונים. אפשר לראות זאת באיור 2.5.6(א): הסביבה הנשקפת מכל נקודת סריג "כהה" שונה מהסביבה הנשקפת מכל נקודה "בהירה"; הטטרהדרונים מכוונים בכיוונים שונים במרחב. עם זאת, הסביבות של כל היונים ה"כהים" או של כל היונים ה"בהירים" זהות. לכן, סריג היהלום חייב להיות מתואר על ידי **שני** תת-סריגים, כלומר, על ידי סריג FCC עם בסיס שמכיל שני אטומים, בדיוק כמו האבץ הגופרתי.

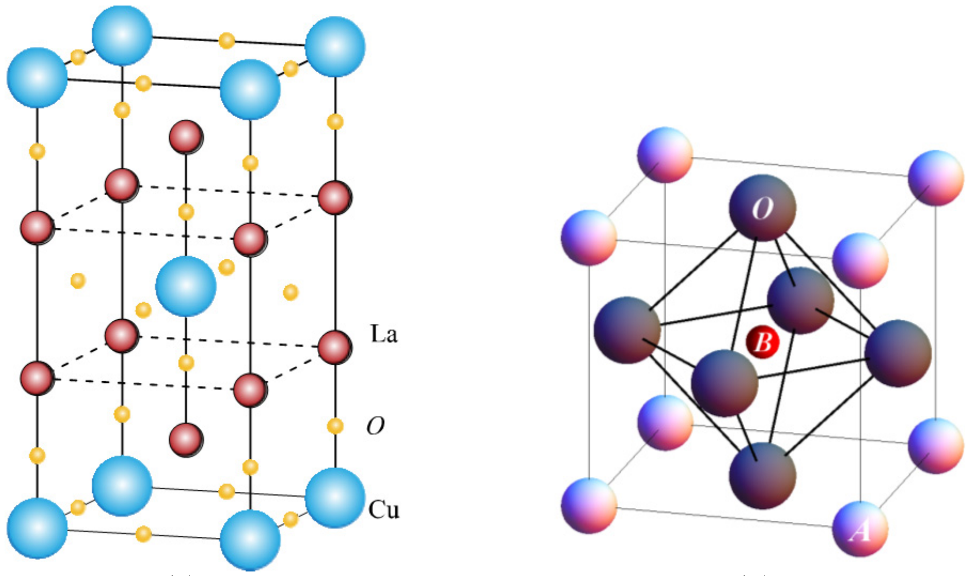


איור 2.5.6: (א) המבנה של צינק-בלנדה. הכדורים הגדולים (הבהירים) – גופרית. הכדורים הקטנים (הכהים) – אבץ. לכל יון אבץ יש ארבעה שכנים של יוני גופרית (שמחוברים אליו בקווים מקווקווים), ולהיפך. הקווים המקווקווים העבים מייצגים את הטטרהדרון שכולא בתוכו את אחד מיוני האבץ. (ב) השלכת תא היחידה הקובי על מישור הפאה התחתונה (העיגולים המקווקווים מייצגים את יוני האבץ). (ג) תא היחידה הקובי של יהלום.

פרובסקיטים: עד כה ראינו שלושה מבנים אפשריים של גבישים יוניים, שכל אחד מהם מכיל רק שני סוגים של יונים: גבישים מטיפוס צזיום כלורי, גבישים מטיפוס מלח בישול וגבישים מטיפוס גופרתי צינק-בלנדה. במבנים הללו, מספר השכנים החיוביים של כל יון שלילי (ולהיפך) יורד בהדרגה משמונה לשישה ולארבעה. בפרק 4 נסביר כי ההבדלים בין המבנים הגבישיים נובעים מהיחסים השונים בין הרדיוסים של שני סוגי היונים בחומרים הנדונים. תאי היחידה של גבישים שונים הולכים ומסתבכים, כאשר הגביש מכיל יותר משני סוגים של יונים. נציג כאן רק שתי

דוגמאות של גבישים כאלה, שיש להן חשיבות רבה הן במחקר הבסיסי והן במחקר השימושי. איור 2.5.7(א) מציג את **המבנה הפרובסקיטי** (perovskite) עם הנוסחה הכימית ABO_3 (כאשר A ו-B מייצגים יונים חיוביים). למשל, סטרונציום טיטנאט, $SrTiO_3$, מכיל את יוני הסטרונציום בפינות הקוביות, ואת יוני הטיטניום במרכזי הקוביות, בדיוק כמו במבנה של צזיום כלוריד, אלא שעכשיו שני היונים הללו הם חיוביים, Ti^{4+} ו-Sr^{2+}, ואילו יוני החמצן השליליים, O^{2-}, נמצאים על אמצעי הפאות של הקובייה, וכך הם יוצרים **אוקטהדרון** שמקיף את היון B (או Ti) במרכז התא – ראו את הקווים העבים באיור 2.5.7(א). (גם אוקטהדרון הוא אחד הפוליהדרונים של אפלטון. הוא בנוי משמונה משולשים שווי-צלעות זהים, ראו בנספח). דוגמה אחרת של גביש פרובסקיטי היא בריום טיטנאט, $BaTiO_3$, שהוא חומר חשוב כי יש לו מעבר פאזה פרואלקטרי: בטמפרטורות נמוכות היונים החיוביים זזים לעומת היונים השליליים, וכך נוצר מומנט דיפול חשמלי (ראו להלן, בסוף סעיף 2.7). פרובסקיטים רבים הם קוביים בטמפרטורות גבוהות, כמו באיור 2.5.7(א), אבל עוברים למבנה טטרגונלי או אורתורומבי בטמפרטורות נמוכות (המבנים האלה יוגדרו באיור 2.7.3).

פרובסקיטים מוכללים: איור 2.5.7(ב) מראה את המבנה של לנתנום קופראט, La_2CuO_4, שהוא דוגמה למבנה כללי מהצורה A_2BO_4. מבנה זה איננו קובי, כי הצלע האנכית של תא היחידה ארוכה יותר משתי הצלעות של הבסיס (ששוות זו לזו). כל וקטורי הסריג ניצבים זה לזה. כפי שנפרט בהמשך, סריג כזה (שבו הזוויות בין שלושת וקטורי הסריג ישרות, ואחד מֶוקטורי הסריג שונה באורכו משני האחרים ששווים זה לזה) נקרא "**טטרגונלי**" (ראו איור 2.5.7). אפשר לראות כי יש דמיון מסוים בין סריג הלנתנום קופראט לבין המבנה הפרובסקיטי: שניהם מכילים מישורים אופקיים של AO או של BO_2. עם זאת, באיור 2.5.7(ב) יש שני מישורים מהסוג הראשון בין כל שני מישורים מהסוג השני, לעומת מישור אחד כזה באיור 2.5.7(א). נוסף על כך, כל יון נחושת בלנתנום קופראט מוקף גם הוא באוקטהדרון של חמצנים. חומרים כאלה מכונים בשם "**פרובסקיטים מוכללים**". הלנתנום קופראט זכה לפרסום רב מאז 1987, כאשר מילר ובדנורץ (Müller and Bednorz, זוכי פרס נובל בפיסיקה, 1987) גילו כי דילול של הלנתנום על ידי בריום או סטרונציום הופך אותו ל**מוליך-על** מתחת לטמפרטורה של 35^o קלוין, שהיא גבוהה הרבה יותר מהטמפרטורות שבהן התקבלו מוליכי-על עד אז. מאוחר יותר התברר כי אפשר להוסיף עוד מישורי ביניים בין המישורים שמכילים נחושת, ולקבל מוליכות-על אפילו בטמפרטורות של כ-138^oK. המכניזם הפיסיקלי שאחראי למוליכות העל בחומרים הללו הוא עדיין נושא למחקר ולוויכוחים רבים בין הפיסיקאים. גם התקווה למצוא שימושים מועילים לחומרים הללו (למשל, רכבות שמרחפות ללא התנגדות מעל הפסים, בגלל התכונות של מוליכי-על) עדיין מחכה למימוש.



(א) (ב)

איור 2.5.7: (א) המבנה הפרובסקיטי של ABO_3. למשל, $A = Sr, La, Ba$ ו-$B = Ti, Al, Mn$. (ב) המבנה הטטרגונלי של לנתנום קופראט, La_2CuO_4 (הכדורים הקטנים יותר מייצגים יוני חמצן, והאחרים מייצגים יוני לנתנום או נחושת כמסומן; ראו גם האיור שעל כריכת הספר). קבועי הסריג הטטרגונלי הם $a_1 = a_2 = a,\ a_3 = c$.

שאלה 2.5.6

מהו סריג ברווה של סטרונציום טיטנאט [איור 2.5.7(א)]? מהו תא היחידה הפרימיטיבי? מהו הבסיס של הגביש הזה? מהו הקשר בין מבנה הבסיס לבין הנוסחה הכימית של החומר?

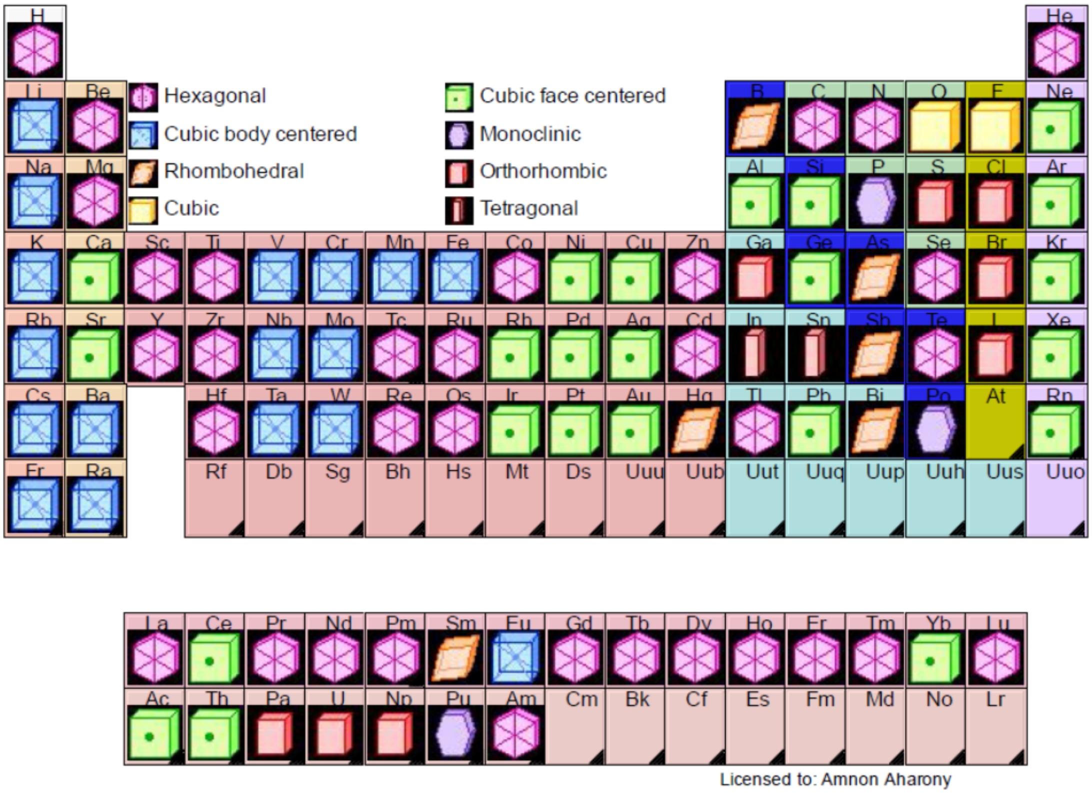
שאלה 2.5.7

האם המבנה הטטרגונלי של לנתנום קופראט שמופיע באיור 2.5.7(ב) הוא התא הפרימיטיבי של החומר הזה? אם לא, מהו התא הפרימיטיבי ומהו הבסיס? מהם וקטורי הסריג הפרימיטיביים של הסריג הזה?

2.6: אריזה צפופה במרחב

מבנים סריגיים של היסודות הכימיים: איור 2.6.1 מראה את הטבלה המחזורית של היסודות בטבע. הציור בתוך כל משבצת מציין את **המבנה הסריגי של הגביש** הבנוי מאותו יסוד (במצב המוצק של החומר, בטמפרטורות מספיק נמוכות). כפי שאפשר לראות, מתכות רבות מסתדרות בסריגים FCC או BCC, שנדונו לעיל. סידור נפוץ נוסף הוא **הסריג ההקסגונלי** (hexagonal), או בקיצור **HEX**. מבנה זה יוסבר בסעיף זה. כפי שרואים באיור 2.6.1, המבנה היציב של פחמן הוא הקסגונלי, והוא מתאים למבנה של גרפיט שתואר באיור 2.3.3(א). עם זאת, יש רק הבדל אנרגטי קטן בין המבנה הזה למבנה של יהלום, שמופיע בטבלה כמבנה FCC היציב של צורן (Si) ושל

גרמניום (Ge) שנמצאים מתחת לפחמן באותו הטור בטבלה המחזורית (ולכן תכונותיהם הכימיות דומות לתכונות של פחמן).



איור 2.6.1: המבנים של סריגי היסודות בטבלה המחזורית: הציור בכל משבצת מציין את המבנה הסריגי של היסוד (קובי ממורכז פאה FCC, קובי ממורכז גוף BCC, הקסגונלי HEX ועוד). הטבלה נוצרה בתוכנת Atomic PC, ראו באתר
http://www.blackcatsystems.com/software/periodic-table-of-the-elements-software.html

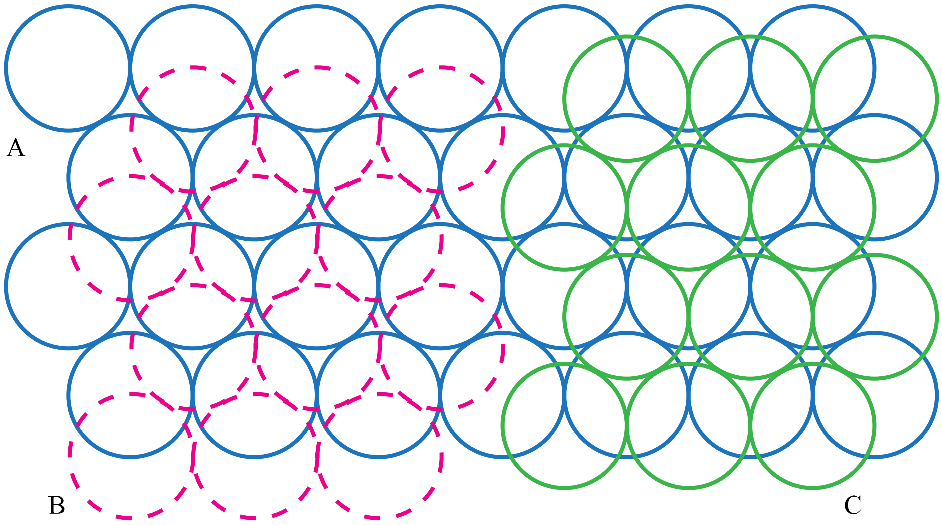
אריזה צפופה במרחב: בסעיף 2.2 תיארנו את הסריג המשולש, שמייצג אריזה צפופה של עיגולים במישור. הזכרנו גם את כדורי הפינג-פונג בבריכה, שגם הם מסתדרים בסריג משולש, כמו באיור 2.2.1. כפי שראינו בפתרון לשאלה 2.2.1(ב), יחס האריזה הנפחי של שכבה מישורית כזאת של כדורים הוא 0.6046. **בסריג ההקסגונלי הפשוט**, סריגים משולשים כאלה מונחים זה על גבי זה, כך שבכיוון הניצב למישור מתקבלים קווים ישרים שמכילים נקודות סריג. אם הכדורים משיקים גם לכדורים המונחים בשני המישורים השכנים, אזי יתקבל אותו יחס אריזה נפחי כמו בשכבה בודדת (שאלה 2.2.1). יחס זה קטן, אם מגדילים את המרחק בין המישורים (כך שנוצר רווח בין הכדורים במישורים שכנים).

יחס האריזה בסריג ההקסגונלי הפשוט איננו אופטימלי. כדי לבנות את האריזה הצפופה במרחב, נתחיל מהאריזה הצפופה במישור, כלומר, מסידור מישורי משולש אינסופי של כדורים, כמו באיור 2.2.1, ונוסיף בהדרגה כדורים נוספים. הכדורים בשכבה הראשונה מסומנים באיור 2.6.2

במעגלים עבים ובאות A. הכדור הראשון שיצורף למערכת יצטרך להתחיל שכבה חדשה של כדורים. אם הכדור ה״חדש״ נמשך אל כל כדור בשכבה המישורית באותו אופן (וזה מצב סביר, אם כל הכדורים זהים), הוא ״ישאף״ להימצא קרוב ככל האפשר למספר רב ככל האפשר של כדורים בשכבה הקיימת. לכן, הוא ״ימצא את עצמו״ בתוך ה״עמק״ שנוצר באמצע משולש שמורכב מכדורים שכנים בשכבה הראשונה (ולא מעל כדור בודד באותה שכבה, כמו במבנה ההקסגונלי הפשוט). כשמחברים את מרכז הכדור הזה עם מרכזי שלושת הכדורים השכנים במישור שמתחתיו, מתקבל **טטרהדרון**. טטרהדרונים כאלה חוזרים על עצמם וממלאים את האריזה הצפופה התלת-ממדית של כדורים, בדיוק כפי שהמשולשים שווי-הצלעות שימשו בסיס לאריזה הצפופה בשני ממדים.

קל לראות כי כל כדור בשכבה הראשונה מוקף על ידי שישה ״עמקים״. קל גם להשתכנע כי ברגע שמאכלסים עמק אחד מתוך השישה, שני העמקים הסמוכים אליו אינם פנויים עוד לאכלוס על ידי כדורים זהים (כדורים בשני עמקים סמוכים חייבים ״לחדור״ חלקית זה לתוך זה), ולכן יאוכלסו רק שלושה ״עמקים״ סביב הכדור מהשכבה התחתונה, למשל, בסידור של המעגלים המקווקווים (שמסומנים באות B) באיור 2.6.2. כשממשיכים את הסידור הזה, מתקבל סריג משולש של מעגלים מקווקווים. לעומת זאת, אילו התחלנו מה״עמק״ הסמוך לזה שבחרנו קודם לכן, היינו מקבלים את הסריג המשולש שמסומן באות C (מעגלים בקו דק רציף). אם מגדלים את הסריג על ידי הוספת אטומים בודדים בזה אחר זה, עלולים להיווצר בשכבה השנייה אזורים מטיפוס B ואזורים מטיפוס C, והם אינם יכולים לחבור יחד. כפי שהסברנו בסעיף 2.2, כדי להשתחרר מהמצבים המטסטביליים הללו יש להיזהר בשלב הגידול, ולפעמים יש לעבור כמה מחזורים של חימום וקירור, עד שמקבלים לבסוף סידור שמבוסס רק על אחד משניהם.

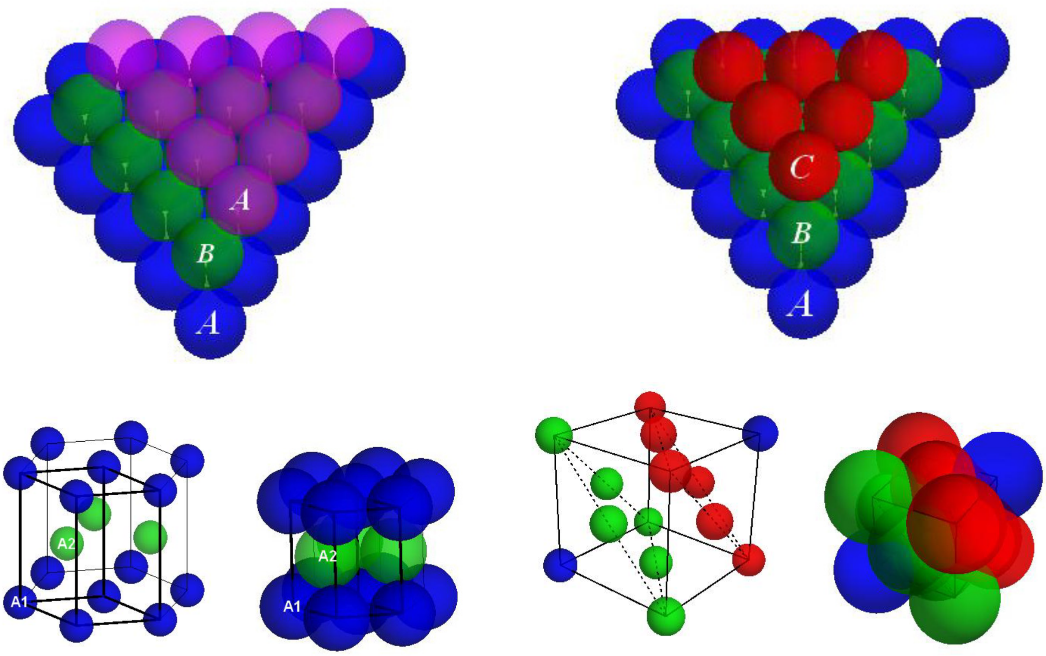
נסמן את שתי השכבות הראשונות של המבנה באותיות A ו-B. נעבור עתה לשכבה השלישית של כדורים. כמו קודם, גם כאן יש שתי אפשרויות: הכדורים בשכבה הזאת יכולים להימצא בדיוק מעל הכדורים שבשכבה הראשונה, כמו באיור 2.6.3(ב), ואז נסמן גם את השכבה השלישית באות A. למבנה שנוצר, שאותו אפשר גם לראות (בשתי גירסאות) בחלק התחתון של איור 2.6.3(ב), יש מחזוריות של שתי שכבות בכיוון הניצב למישור, והאריזה שלו היא האריזה הצפופה ביותר של כדורים במרחב. לפעמים מייצגים את המבנה הזה על ידי הסימון ...ABABAB... הסריג הזה נקרא ״**הסריג ההקסגונלי הצפוף**״ (**hexagonal closed packed**), או בקיצור **HCP**. לחלופין, מרכזי הכדורים בשכבה השלישית יכולים להימצא מעל ה״עמקים״ בשתי השכבות שלפניה, כפי שמוצג באיור 2.6.3(א). במקרה הזה נסמן את השכבה השלישית באות C. אם השכבה הבאה זהה לשכבה הראשונה, וכן הלאה, אזי המבנה מסומן על ידי ...ABCABCABC... כפי שנראה מיד, המבנה הזה



איור 2.6.2: מיקומים אפשריים של הכדורים בשכבה השנייה מעל לסריג המשולש. האות A מייצגת את השכבה הראשונה (מעגלים עבים), ואילו האותיות B (מעגלים מקווקווים) ו-C (מעגלים דקים) מייצגות שני סידורים אפשריים של השכבה השנייה.

זהה לסריג FCC, ולכן הוא נקרא לפעמים "**הסריג הקובי הצפוף ביותר**" (**cubic closed packed, CCP**). כדי לראות זאת, התבוננו בחלק התחתון של איור 2.6.3(א). חלק זה מראה (בשתי גרסאות) את תא היחידה הקובי של סריג ה-FCC, כמו באיור 2.5.3(ב). שימו לב לכדורים הצבועים בירוק, שמרכזיהם מונחים כולם על מישור שמחבר שלושה קודקודים נגדיים של הקובייה (שני קודקודים נגדיים במישור הבסיס וקודקוד "נגדי" במישור שמעליו. שלושת הקודקודים מחוברים על ידי הקווים המקווקווים באיור). קל להשתכנע כי הכדורים הירוקים מהווים סריג משולש. באופן דומה, גם מרכזי הכדורים האדומים מונחים על מישור שמחבר שלושה קודקודים נגדיים של הקובייה, וגם הם מהווים סריג משולש, מקביל לקודמו. קל לראות כי כל כדור אדום מונח מעל ה"עמק" שבין הכדורים במישור הקודם, של הכדורים הירוקים. באופן דומה, הכדורים הכחולים בכל צד של שני המישורים הללו יוצרים את השכבה השלישית בסידור ABCABC המוזכר לעיל.

הסריג ההקסגונלי הצפוף: המנסרה המשושה שמופיעה בחלק התחתון של איור 2.6.3(ב) יכולה לשמש תא יחידה של סריג ה-HCP. עם זאת, זה איננו תא היחידה הפרימיטיבי. כפי שראינו באיור 2.2.2, תא היחידה הפרימיטיבי של הסריג המשולש במישור הוא מעוין. במבנה ה-HCP, הסריג המשושה הזה חוזר בדיוק אל עצמו בשכבה השנייה שמעליו, ולכן תא היחידה הפרימיטיבי הוא המנסרה עם הבסיס המעוין שמופיעה באיור בקווים עבים. אל שני וקטורי הסריג המישוריים המופיעים באיורים 2.2.2 ו-2.2.3, $\mathbf{a}_1=(a,0,0)$ ו- $\mathbf{a}_2=(a/2,a\sqrt{3}/2,0)$ (שניהם בעלי אורך a עם זווית של 60° ביניהם) מיתוסף עכשיו וקטור שלישי $\mathbf{a}_3=(0,0,c)$, שניצב למישור ושאורכו c. המנסרה הזאת מכילה שתי נקודות סריג, שמסומנות באותיות A1 ו-A2 באיור. נקודות הבסיס



(ב) (א)

איור 2.6.3: (א) FCC = CCP. (ב) HCP. כל צבע מסמן שכבה מישורית צפופה.

בתוך תא היחידה נמצאות בראשית הצירים ובנקודה $\mathbf{r}_2 = (a/2, a\sqrt{3}/6, c/2)$ (שנמצאת מעל למרכז המשולש שווה-הצלעות שמתחתיה). במבנה ההקסגונלי הצפוף, הכדורים בשכבת הביניים משיקים לכדורים שבמישור העליון ובמישור התחתון. כשמוסיפים את האילוץ $|\mathbf{r}_2| = 2r = a$ (כאשר $2r = a$ הוא הקוטר של כל כדור), מתקבל $c = 2a\sqrt{2/3} \approx 1.633a$ ($c/2 = a\sqrt{2/3}$ הוא הגובה של הטטרהדרון שמורכב מהכדור שבתוך תא היחידה ומשלושת הכדורים בבסיס שמשיקים לו, שצלעו שווה ל-a. בדקו!). עם זאת, בחומרים הקסגונליים רבים מתקיים $c > 1.633a$. הסימון HCP משמש רק עבור **המבנה הצפוף**, שעבורו מתקיים $c = 2a\sqrt{2/3} \approx 1.633a$.

שאלה 2.6.1

א. מהו יחס האריזה של סריג ה-HCP?

ב. השווה את התוצאה לתוצאה עבור סריג ה-FCC (שאלה 2.5.4). האם התוצאה מפתיעה?

שאלה 2.6.2

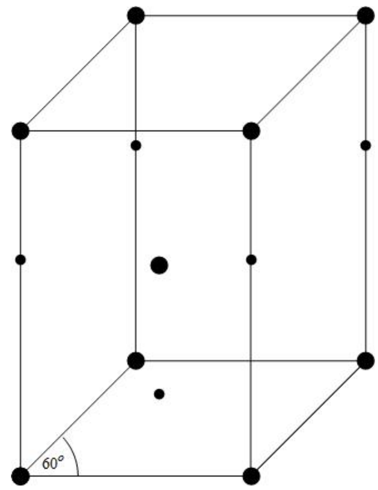
מסדרים סריגים משולשים של כדורים בשכבות מישוריות, במבנה ...ABCBABCBA. מהו תא יחידה פרימיטיבי של מבנה זה? מהו יחס האריזה שלו?

לשני המבנים שתוארו כאן, HCP ו-FCC, יש אותו יחס אריזה, 0.74, שמתאים לאריזה הצפופה ביותר של כדורים זהים במרחב (ראו שאלה 2.6.1). אם מתחשבים רק באנרגיה הפוטנציאלית של שכנים קרובים, לשני המבנים הללו יש גם אנרגיה זהה. כפי שרואים בטבלה המחזורית באיור 2.6.1, שני המבנים נפוצים מאוד. הגורמים הקובעים מי משניהם יציב יותר כוללים שיקולים נוספים, למשל, הכוחות בין שכנים רחוקים יותר (ראו פרק 4). ההבדלים העדינים בין הסידורים של המישורים העוקבים יוצרים לפעמים גם מבנים מסובכים יותר, למשל ...ABCBABCBABCBA... (שאלה 2.6.2), ...ABCACBABCACB... (עם מחזור של שישה מישורים) ועוד. לכל המבנים הללו יש יחס אריזה זהה, שמתאים לאריזה הצפופה ביותר של כדורים במרחב. לפעמים מופיעים בטבע גם סידורים אקראיים, ללא שום מחזוריות בכיוון הניצב למישורים.

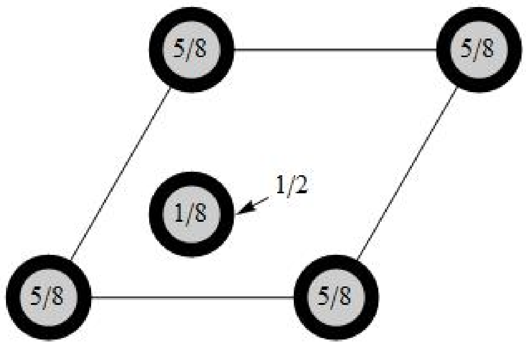
השערת קפלר: השאלה "מהו יחס האריזה הגבוה ביותר של כדורים זהים במרחב?" נשאלה כבר על ידי האסטרונום יוהנס קפלר (Kepler) ב-1611 (בעקבות שאלה מהמאה הקודמת בדבר סידור של כדורי תותח על הספינות ששטו לאמריקה). קפלר שיער כי יחס האריזה המרבי האפשרי הוא 0.74, אבל הוא לא הצליח למצוא הוכחה מתמטית להשערה הזאת. ב-1831 הצליח גאוס (Gauss) להוכיח כי אם הכדורים מסודרים במבנה מחזורי, אזי אכן לא קיים מבנה מחזורי צפוף יותר מהמבנים שנדונו לעיל (HCP או FCC). בהמשך נמנה את כל המבנים המחזוריים שאפשר לקבל במרחב, וחישוב פשוט של יחסי האריזה של כולם אכן משחזר את התוצאה הזאת. השאלה אם קיימים מבנים צפופים יותר שאינם מחזוריים נותרה פתוחה, ואף נכללה ברשימת השאלות המתמטיות הבלתי פתורות של הילברט (Hilbert) מ-1900. אחת הדרכים לבדוק זאת משתמשת בתוכניות מחשב מסובכות, שבוחנות את כל האפשרויות. ב-1998 טען תומס היילס (Hales) שיש לו הוכחה להשערת קפלר. היילס ושותפיו פרסמו הוכחה פורמלית ב-2014 (ראו https://code.google.com/p/flyspeck/wiki/AnnouncingCompletion). מבנים שאינם מחזוריים של כדורים זהים (וגם של צורות אחרות) חשובים מאוד להבנת הפיסיקה של **חומרים גרגריים**, שנוצרים, למשל, כששופכים גרגרים באופן אקראי לתוך גליל (כמו בסילו של תבואה או במכונת ייצור של גלולות בתעשיית התרופות). אף על פי שהמחקר של חומרים גרגריים נמשך כבר כמה מאות שנים, עדיין נותרו בתחום הזה שאלות פתוחות רבות, שמעסיקות הן פיסיקאים והן מהנדסים.

גבישים הקסגונליים עם בסיס – וורציט: בדיון על הסריגים הקוביים ראינו דוגמאות שבהן הסריג בנוי **משני סוגי יונים**. למשל, במבנים של מלח בישול או של צינק-בלנדה (איורים 2.5.3, 2.5.6), המבנה כולל שני סריגי FCC שמשולבים זה בזה, האחד של יוני נתרן (אבץ) והאחר של יוני כלור (גופרית). מתברר שאבץ גופרתי (ZnS) קיים גם במבנה המכונה **וורציט (Wurtzite)**, שמוצג באיור 2.6.4. כמו בצינק-בלנדה, גם המבנה הזה נוצר, כך שיוני האבץ ממלאים חללים טטרהדרוניים בין יוני הגופרית, אלא שבמקרה של וורציט יוני הגופרית נמצאים על מבנה HCP. אפשר לראות בגביש הוורציט שילוב של שני תת-סריגי HCP, שמוזזים זה לעומת זה בכיוון ציר c

בשיעור 5/8 של תא היחידה. בשל ההבדלים הקטנים בין סריגי ה-CCP=FCC וה-HCP, שהוזכרו לעיל, אבץ גופרתי מופיע בטבע בשני המבנים (הפולימורפים), והמבנה המסוים נקבע על ידי פרטים מיוחדים, כמו אינטראקציות ארוכות טווח, שיטת הגידול של הגביש ותנאי הסביבה (לחץ, טמפרטורה).



(א)



(ב)

איור 2.6.4: (א) מבנה הוורציט. הכדורים הגדולים – גופרית. הכדורים הקטנים – אבץ. היונים מכל סוג מרכיבים סריג HCP. (ב) השלכה על מישור הבסיס של תא היחידה ההקסגונלי (יוני הגופרית – עיגולים כהים גדולים – נמצאים בגובה 0 או 1/2, ויוני האבץ – עיגולים בהירים קטנים – נמצאים בגבהים 1/8 ו-5/8).

שאלה 2.6.3

מהו תא היחידה הפרימיטיבי של הוורציט? מהו הבסיס של הגביש הזה?

2.7: מיון סריגים מחזוריים לפי הסימטריה שלהם

חבורות הסימטריה של גבישים: עבור כל סריג (או גביש) אפשר לזהות פעולות שמעבירות את הסריג (או הגביש) אל עצמו. פעולה כזאת נקראת "**פעולת סימטריה**". למשל, ראינו כי כל הזזה על ידי וקטור מהסוג שמופיע במשוואה (2.4.1) מעבירה את הסריג אל עצמו, ולכן היא **פעולת סימטריה של הסריג**. יתרה מזאת, אוסף כל ההזזות המיוצגות על ידי כל הקומבינציות הלינאריות עם מקדמים שלמים של וקטורי הסריג מהווה **חבורה** במובן האלגברי: סכום של כל שני וקטורים כאלה, או מכפלה של וקטור כזה במספר שלם, מהווים גם הם וקטורים מאותו סוג, ולכן פעולות הסימטריה המיוצגות על ידם שייכות לאותה חבורה (התכונות הללו מהוות את ההגדרה המתמטית של חבורה). החבורה הזאת נקראת **חבורת ההזזות של הסריג**.

באופן דומה, רוב הסריגים עוברים אל עצמם אחרי **סיבובים**. למשל, הסריג המשולש במישור איננו משתנה, כשמסובבים אותו ב-$60°$ סביב ציר שניצב למישור ועובר דרך אחת מנקודות הסריג. הסריג הקובי (כל אחד מהם) אינו משתנה, כשמסובבים אותו ב-$90°$ סביב ציר שעובר דרך אחד מֶוקטורי הסריג בתא היחידה שלו, או ב-$120°$ סביב ציר שעובר דרך אלכסון של תא היחידה הקובי. בהמשך נזהה עוד סוגים של פעולות סימטריה. בסעיף הזה נראה כי אפשר למיין את סריגי ברווה לפי הסימטריות שלהם. קיים מספר סופי של משפחות סריגים, ולכל הסריגים באותה משפחה יש בדיוק אותן פעולות שמעבירות אותם אל עצמם. כפי שנראה בפרק 3, גם תמונות העקיפה של קרני-X מהסריג אינן משתנות אחרי אותן פעולות סימטריה. מאחר שמספרן של משפחות הסריגים סופי, אפשר לזהות את המבנה הסריגי של כל חומר על ידי התבוננות בסימטריות של תמונת העקיפה שלו.

מאחר שהסריג איננו משתנה אחרי כל פעולת סימטריה, ברור שגם הפעלת שתי פעולות כאלה זו אחרי זו משאירה את הסריג ללא שינוי, ולכן גם פעולה משולבת כזאת היא פעולת סימטריה. התכונה הזאת קובעת כי אוסף כל פעולות הסימטריה של סריג מסוים מהווה **חבורה**, במובן האלגברי של המילה. החבורה הזאת נקראת "**חבורת הסימטריה של הסריג**". מקובל להבחין בין שני סוגים של פעולות סימטריה וחבורות סימטריה:

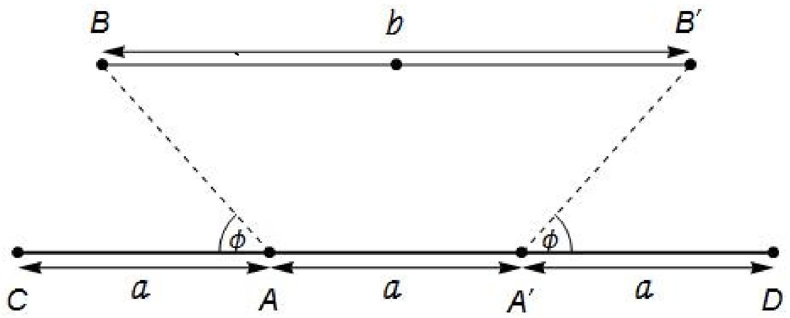
חבורה נקודתית של פעולות סימטריה מוגדרת כאוסף של פעולות שמעבירות את הסריג אל עצמו, אבל משאירות נקודת סריג אחת במקומה. חבורה מרחבית כוללת גם פעולות סימטריה שבהן כל נקודות הסריג משנות את מיקומן, למשל עקב הזזה. ככל שהסריג סימטרי יותר, חבורת הסימטריה שלו גדולה יותר.

זוויות הסיבוב המותרות לסריג מחזורי: נתמקד עכשיו בפעולות הסימטריה הנקודתיות שמסובבות את הסריג ומעבירות אותו אל עצמו, ונראה שהמבנה הסריגי המחזורי מאפשר רק את קיומן של זוויות סיבוב מסוימות ובודדות. כדי להדגים זאת, נתבונן בשורה ישרה של נקודות בסריג, CAA'D באיור 2.7.1, כשהמרחקים בין כל שתי נקודות שכנות שווים זה לזה ושווים לקבוע הסריג בכיוון הזה, a. נניח שקיים ציר שניצב למישור הדף, שעובר דרך הנקודה A, כך שהסריג חוזר אל עצמו אחרי סיבוב בזווית ϕ סביב הציר הזה. אחרי הסיבוב תעבור הנקודה C אל נקודת הסריג המסומנת ב-B (הנקודות B ו-C נמצאות באותו מרחק מהנקודה A, $AB = AC = a$). קיומו של סיבוב בזווית ϕ מחייב שהסריג איננו משתנה גם בעקבות הסיבוב ההפוך, בזווית $-\phi$. סיבוב כזה סביב ציר שעובר דרך הנקודה 'A ומקביל לקודמו יביא את הנקודה D אל נקודת הסריג המסומנת ב-'B, כאשר $A'D = A'B' = a$. הנקודות B ו-'B יוצרות קו ישר, מקביל לקו המקורי CD. מאחר שהנקודות A ו-'A נמצאות על הסריג, המרחק ביניהן חייב להיות כפולה שלמה m של קבוע הסריג בכיוון הזה, $AA' = ma$ (בציור $m = 1$). מאחר שהקו 'BB מקביל לקו CD, המרחק בין הנקודות B ו-'B חייב גם הוא להיות כפולה שלמה של אותו קבוע סריג, עם מקדם שלם אחר m': $b = BB' = m'a$ (באיור $m' = 2$). ההפרש בין 'BB ל-'AA שווה לפעמיים ההיטל של BA על CA, וחישוב טריגונומטרי פשוט מראה כי ההפרש הזה הוא $(m' - m)a = 2a\cos\phi$. לכן,

$$\cos\phi = (m' - m)/2 \ . \qquad (2.7.1)$$

מאחר ש-m ו-m' הם מספרים שלמים, וקיים $|\cos\phi| \le 1$, הזווית ϕ יכולה לקבל רק את הערכים המותרים לפי המשוואה הזאת, שמתקבלים עבור $m' - m = 2, 1, 0, -1, -2$: $\phi = 0, \pi/3, \pi/2, 2\pi/3, \pi$ (או $\phi = 0, 60°, 90°, 120°, 180°$).

מקובל לרשום את זוויות הסיבוב המותרות בצורה $\phi = 2\pi/n$, ואז המספר השלם n יכול לקבל רק את אחד הערכים $n = 1, 2, 3, 4, 6$. כאשר הזווית המותרת היא $2\pi/n$, ציר הסיבוב מכונה **"ציר מסדר *n*"**. ($n = 1$ מייצג סיבוב ב-$360°$, שזהה לסיבוב ב-$0°$). הטיעון שהוצג לעיל **אוסר** על סיבובים אחרים, למשל, מסדר 5 או מסדר 10.



איור 2.7.1: סיבובים בסריג. צירי הסיבוב ניצבים למישור הדף ועוברים דרך הנקודות A ו-A'. קבוע הסריג בכיוון הקווים CD או BB' שווה ל-a.

פעולות סימטריה נוספות: נוסף על הזזות וסיבובים, כל סריג ברווה עשוי לחזור אל עצמו גם אחרי פעולות סימטריה נוספות:

א. **שיקוף על ידי מראה מישורית**, למשל, אם המראה ניצבת לציר x בראשית הצירים, אזי השיקוף מעביר כל נקודה (x, y, z) אל הנקודה $(-x, y, z)$.

ב. היפוך (אינוורסיה) דרך נקודה: כל וקטור $\mathbf{r}$ שיוצא מנקודה מסויימת במרחב עובר אל הוֶקטור $-\mathbf{r}$.

ג. **סיבוב מורכב**, שמשלב סיבוב ושיקוף או סיבוב והזזה (למשל, תנועת בורג).

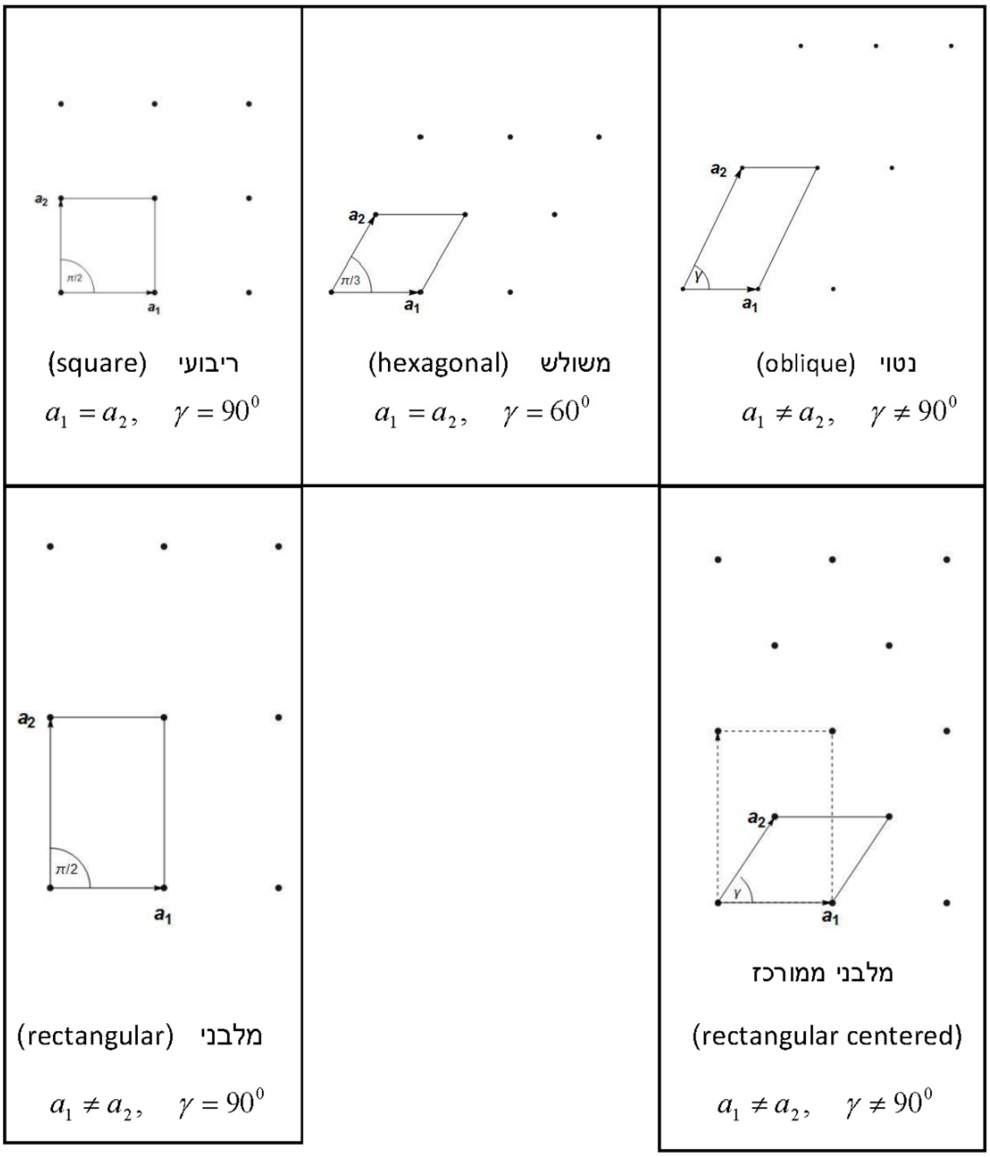
חלק מהפעולות הללו שייכות לחבורה הנקודתית (למשל, היפוך דרך נקודת סריג או שיקוף דרך מראה שעוברת דרך נקודת סריג), וחלק אחר שייך רק לחבורה המרחבית (למשל, היפוך דרך נקודה שאיננה נקודת סריג, או סיבוב מורכב). הנספח מתאר את הגופים של אפלטון, שלכל אחד מהם יש חבורת סימטריה שכוללת הרבה איברים. כפי שמוזכר שם, חלק מחבורות הסימטריה הללו מופיעות גם במוצקים מחזוריים. למשל, חבורות הסימטריה של הקובייה ושל האוקטהדרון זהות בהרבה מובנים לחבורות של הסריגים הקוביים.

מיון סריגים חד-ממדיים: אפשר למיין את הסריגים המחזוריים בהתאם לסימטריות שלהם. נתחיל ב**סריגים חד-ממדיים**. סריג ברווה היחיד שקיים בממד אחד בנוי מסידור מחזורי של

נקודות, עם הקואורדינטות $\mathbf{r} = n\mathbf{a}$, כאשר n מספר שלם ו-**a** וקטור הסריג [ראו איור 2.1.1(א)]. סריג זה חוזר אל עצמו אחרי סיבובים מסדר 1 או 2 (סביב ציר שניצב לסריג החד-ממדי במרחב תלת-ממדי, שעובר דרך נקודת סריג או דרך אמצע הקטע בין נקודות סריג שכנות). חבורת הסימטריה שלו כוללת גם שיקוף על ידי מישור שניצב לסריג בנקודת סריג או באמצע הקטע שבין נקודות סריג שכנות, וכן היפוך דרך נקודות אלה (בממד אחד שתי הפעולות האחרונות זהות).

מיון הסריגים הדו-ממדיים: נעבור ל**סריגים דו-ממדיים**, ונבחן את תכונות הסימטריה שלהם. **הסריג הריבועי** (square) באיור 2.2.4 חוזר אל עצמו אחרי סיבובים מסדר 2 ומסדר 4 (למשל, סביב ציר שניצב למישור דרך נקודת סריג, או דרך המרכז של כל ריבוע. כל ציר סיבוב מסדר 4 הוא גם ציר סיבוב מסדר 2, אבל לא להיפך: ציר שמאונך למישור באמצע הקטע בין שתי נקודות סריג הוא ציר סיבוב מסדר 2 בלבד). לעומת זאת, **הסריג המשולש** (או ההקסגונלי, hexagonal) באיור 2.2.2 חוזר אל עצמו אחרי סיבובים מסדר 2, 3 או 6. תכונות הסימטריה הללו אינן תלויות ב**אורכים** של קבועי הסריג, ולכן הן מאפיינות את **כל** הסריגים בעלי אותו מבנה. ל**סריג המלבני** (rectangular), שבו וקטורי הסריג ניצבים זה לזה אבל הם בעלי אורכים שונים, יש רק צירי סיבוב מסדר 2. לסריג המישורי הכללי ביותר, שנקרא **הסריג הנוטה** (oblique), שמוצג באיור 2.7.2, יש שני וקטורי סריג בעלי אורכים שונים, אשר הזווית ביניהם איננה ישרה. גם לסריג הזה יש רק צירי סיבוב מסדר 2. הסריג המלבני סימטרי יותר מהסריג הנוטה, כי (בניגוד לסריג הנוטה) הוא חוזר אל עצמו גם אחרי שיקוף על ידי מראה שניצבת לאחד הצירים בנקודת סריג או באמצע הקטע ביו שתי נקודות כאלה. **ארבעת** הסריגים הללו, שמוצגים יחד באיור 2.7.2, הם **סריגי ברווה היחידים שיכולים להתקיים במישור ולציית למגבלה ממשוואה (2.7.1)**. עבור כל סריג, איור 2.7.2 מציג גם את וקטורי הסריג הפרימיטיביים $\mathbf{a}_1$ ו-$\mathbf{a}_2$ ואת הזווית ביניהם γ, וכן את תא היחידה הפרימיטיבי שבנוי מהוֶקטורים הללו.

הסריג המלבני הממורכז: כמו בדוגמאות שתוארו בסעיף 2.5, לפעמים נוח לתאר סריג בעזרת **תא יחידה שאיננו פרימיטיבי**. הדוגמה המקבילה במישור היא של **הסריג המלבני הממורכז**, שבו במרכז כל מלבן יש נקודת סריג נוספת. החלק הימני התחתון באיור 2.7.2 מראה הן את תא היחידה המלבני (מקווקוו, עם בסיס שמכיל שתי נקודות) והן את התא הפרימיטיבי, שדומה לתא של סריג נוטה. כשעובדים עם התא המלבני, נוח לנצל את הקואורדינטות הקרטזיות הפשוטות יותר. איור 2.7.2 מונה בנפרד את הסריג המלבני הממורכז, כי הוא סימטרי יותר מהסריג הנוטה הכללי, וחולק סימטריות עם הסריג המלבני: למשל, חבורת הסימטריה שלו כוללת שיקוף דרך מראות שניצבות למישור ועוברות דרך אחת מצלעות המלבן (בניגוד לסריג הנוטה הכללי). לפעמים סופרים את הסריג המלבני הממורכז כסוג נפרד של סריגי ברווה במישור, ואז יש במישור **חמישה** סוגים של סריגי ברווה.



איור 2.7.2: ארבעת סריגי ברווה המותרים במישור: ריבועי, משולש, נוטה ומלבני. כל אחד מהאיורים מראה גם את וקטורי הסריג, את הזווית ביניהם ואת תא היחידה הפרימיטיבי שבנוי מהם. וקטורי הסריג הפרימיטיביים של הסריג החמישי באיור, המלבני הממורכז, נראים כמו וקטורי הסריג הנוטה, עם זווית כללית γ. עם זאת, האורכים של וקטורי הסריג הזה מקיימים $\cos\gamma = a_1/(2a_2)$, ולכן יש זווית ישרה בין הוֶקטורים $\mathbf{a}_1$ ו-$(2\mathbf{a}_2 - \mathbf{a}_1)$. שני הוֶקטורים האחרונים יוצרים מלבן, שמוצג באיור על ידי הקווים המקווקווים. המלבן הזה מתאר תא יחידה של סריג מלבני, עם בסיס שמכיל נקודה בפינת המלבן ונקודה במרכזו.

עבור הסריגים באיור 2.7.2 מתקבלות החבורות הנקודתיות האלה (בכל המקרים שיתוארו להלן, צירי הסיבוב ומישורי המראות ניצבים למישור): לסריג הנוטה הכללי יש רק סיבובים מסדר 2 סביב צירים שעוברים דרך כל נקודת סריג, דרך האמצע של כל צלע ודרך המרכז של כל תא.

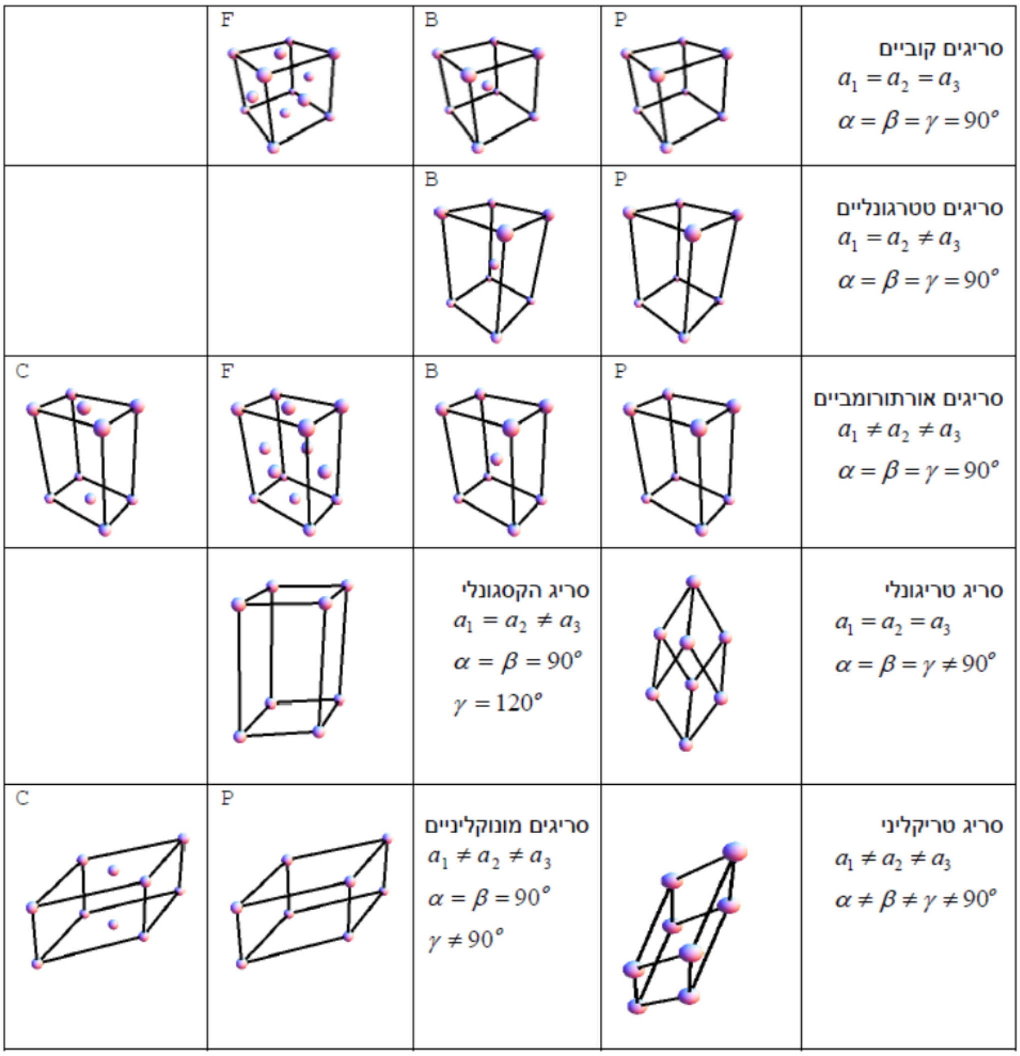
כשעוברים ממנו אל הסריג המלבני, נוספים גם מישורי שיקוף שניצבים לכל אחד מהצירים, בכל נקודת סריג, באמצע כל צלע ובמרכז כל מלבן. כשמגדילים את הסימטריה עוד יותר, ועוברים אל הסריג הריבועי, נוספים על אלה גם צירי סיבוב מסדר 4 דרך כל נקודת סריג ודרך מרכז כל ריבוע וכן מישורי מראה דרך אלכסוני כל ריבוע. לבסוף, הסריג המשולש מאופיין על ידי סיבובים מסדר 2 סביב אמצע כל צלע, סיבובים מסדר 3 סביב המרכז של כל משולש, וסיבובים מסדר 2, 3 או 6 סביב כל נקודת סריג. כמו כן, חבורת הסימטריה של הסריג המשולש כוללת מישורי מראה דרך כל צלע, בניצב לכל צלע באמצעה.

שאלה 2.7.1

מדוע לא מנינו גם את הסריג הריבועי הממורכז?

מיון הסריגים המותרים בשלושה ממדים: איור 2.7.3 מראה את **סריגי ברווה המותרים במרחב**. האורכים של וקטורי הסריג הפרימיטיביים והזוויות ביניהם הוגדרו באיור 2.4.1. כפי שרואים באיור, יש **שבעה סוגים** של סריגים כאלה, עם תא יחידה שמכיל נקודת סריג יחידה. בשלושה מהסוגים, וקטורי הסריג הפרימיטיביים ניצבים זה לזה: ב**סריג הקובי** (כל וקטורי הסריג הפרימיטיביים שווים באורכם), ב**סריג הטטרגונלי** (שני וקטורי סריג שווים באורכם והשלישי שונה) וב**סריג האורתורומבי** (כל האורכים שונים). לכל שלושת הסוגים יש צירי סיבוב מסדר 2, ובשני הראשונים יש גם צירים מסדר 4. בסריג הקובי יש גם צירים מסדר 3 (סביב אלכסון הקובייה). ראוי לציין כי כל פעולות הסימטריה של הסריג הקובי הן גם פעולות סימטריה של הדודקהדרון הרומבי שמופיע באיור 2.5.5(א). נוסף על כך, קיימים גם **הסריג ההקסגונלי התלת-ממדי** (שהוצג באיור 2.3.3 בהקשר של גרפיט ובאיור 2.6.3 בהקשר של סריג ה-HCP), שמאפשר צירים מסדר 2, 3 ו-6, **הסריג המונוקליני**, שמאפשר רק צירים מסדר 2, **הסריג הטריגונלי** (נקרא לפעמים גם **רומבוהדרלי**), שבו כל האורכים שווים וכל הזוויות שוות, ולכן יש לו ציר סיבוב מסדר 3 סביב האלכסון של תא היחידה (שיוצר זוויות שוות עם כל וקטורי הסריג) ו**הסריג הטריקליני**, שאין לו שום ציר סיבוב פרט לציר הסיבוב הטריוויאלי, מסדר 1.

לחלק מהסריגים הללו יש גם **מבנים עם בסיס**, למשל, המבנים BCC ו-FCC או היהלום שנדונו קודם לכן, שלכולם יש סימטריות זהות לסימטריות של הסריג הקובי הפשוט. המבנה של לנתנום קופראט, שהוצג באיור 2.5.7(ב), מהווה דוגמה של **הסריג הטטרגונלי ממורכז הגוף**. איור 2.7.3 מפרט גם מבנים אחרים שיש להם בסיס ושיש להם סימטריה דומה לסימטריה של אחד משבעת הסריגים הבסיסיים. כל המבנים הללו הם סריגי ברווה, אבל קל יותר לראות את הסימטריות שלהם אם מתייחסים אליהם כאל גבישים עם בסיס. אם סופרים גם את המבנים עם בסיס, מקבלים 14 סוגים של סריגי ברווה במרחב.



איור 2.7.3: שבעת סריגי ברווה במרחב (עם נקודת סריג בודדת בתא היחידה הפרימיטיבי), וכן שבעה סריגים נוספים עם בסיס (שחולקים סימטריה עם אחד מהשבעה הקודמים). האות P מציינת "פרימיטיבי" (או "פשוט"), האות B מציינת "ממורכז גוף", האות F מציינת "ממורכז פאה" והאות C מציינת "ממורכז בסיס". האורכים של שלושת וקטורי הסריג מסומנים על ידי a_1, a_2, a_3, והזוויות ביניהם מוגדרות באיור 2.4.1.

שאלה 2.7.2

מדוע לא מנינו בנפרד את הסריג הטטרגונלי ממורכז הבסיס ואת הסריג הטטרגונלי ממורכז הפאה?

שאלה 2.7.3

הראו כי הסריגים שמורכבים מתאי היחידה הפרימיטיביים של סריגי ה-BCC וה-FCC, שהוצגו באיורים 2.5.2 ו-2.5.4, הם מקרים פרטיים של סריג טטרגונלי. מהן הזוויות בין וקטורי הסריג בכל אחד מהמקרים?

שאלה 2.7.4

הראו כי כל סריג ברווה חוזר אל עצמו תחת היפוך דרך נקודת סריג.

שאלה 2.7.5

א. מהן פעולות הסימטריה של הסריג הטטרגונלי?

ב. אילו איברים בחבורה לא יופיעו, כשמעוותים את הסריג והופכים אותו לסריג אורתורומבי?

ג. אילו איברים ייתוספו לחבורה, כאשר מעוותים את הסריג הטטרגונלי והופכים אותו לסריג קובי?

שאלה 2.7.6

בכל נקודה על הסריג הנוטה (הדו-ממדי) ממוקם עיגול, שמשיק לעיגולים שממוקמים באתרי הסריג השכנים הקרובים. חשבו את יחס האריזה השטחי של האריזה הזאת, והראו כי (בגבולות המתאימים) התוצאה משחזרת את יחסי האריזה של כל הסריגים האחרים באיור 2.7.2. חשבו גם את המקסימום של יחס האריזה הכללי שקיבלתם. לאיזה סריג הוא מתאים? [רמז: טפלו תחילה בטווח $60° < \gamma < 120°$ ואז הראו שזוויות אחרות ניתנות למיפוי לטווח הזה.]

תת-חבורות של חבורת הסימטריה: ראוי לציין כי הסימטריה של **גביש שמכיל בסיס**, או סריג שבו כל נקודה מאוכלסת על ידי אטום או מולקולה בעלי מבנה פנימי (שאיננו כדורי), יכולה להיות נמוכה מהסימטריה של הסריג הנקודתי ה"טהור". למשל, אם נמקם בכל נקודה של הסריג החד-ממדי [איור 2.1.1(א)] מבנה שנראה כמו הספרה 0, הסריג עדיין יחזור אל עצמו תחת שיקוף, תחת סיבובים מסדר 2 ותחת היפוך. לעומת זאת, אם נמקם שם מבנה שצורתו כמו האות E, נפסיד את כל הסימטריות הללו. מבנה מהצורה W יותיר את השיקוף, אבל יהיה לו רק ציר סיבוב מסדר 1. כל חומר מאופיין על ידי חבורת הסימטריה המרחבית שלו, שהיא בדרך כלל **תת-חבורה** של חבורת הסימטריה שמאפיינת את סריג ברווה הנקודתי. לכן, לגבישים מורכבים יש הרבה יותר חבורות סימטריה (לעומת סריגי ברווה הנקודתיים). במרחב התלת-ממדי קיימות 32 חבורות נקודתיות ו-230 חבורות מרחביות. לכל חבורה כזאת קיימים סימונים שונים, ונהוג לזהות כל חומר על ידי חבורת הסימטריה שלו. נושא זה הוא טכני, ולכן לא נרחיב עליו כאן. אפשר למצוא את חבורות הסימטריה ואת הסימונים השונים שלהן בספרות, למשל,

A. J. C. Wilson, *International Tables for Crystallography* (Kluwer Academic, Dordrecht, 1995).

שאלה 2.7.7

זהו את כל פעולות הסימטריה של כל אחד מהגבישים החד-ממדיים באיור 2.1.1.

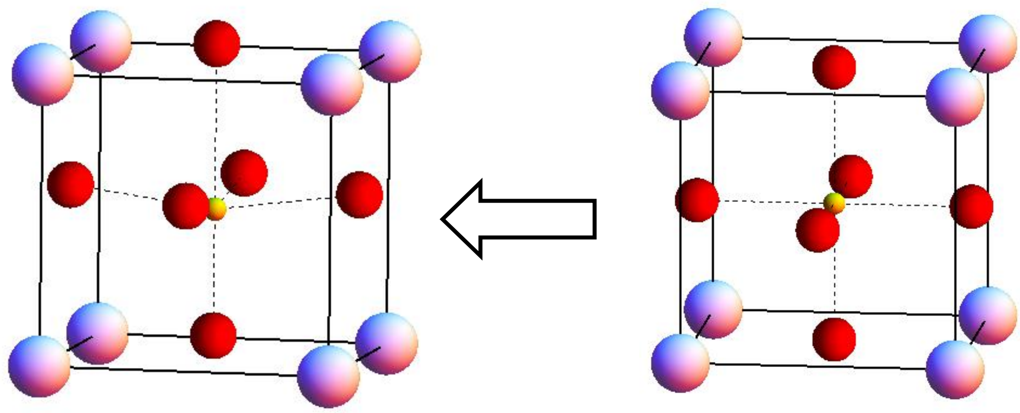
שאלה 2.7.8
בכל אחד מתאי היחידה של הסריגים המישוריים באיור 2.7.2 מונח בסיס, עם אטום אחד בראשית הצירים של התא ואטום נוסף בנקודה $\mathbf{r}_2 = (\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2)/3$. איך ישתנו חבורות הסימטריה לעומת חבורות הסימטריה של סריגי ברווה המקוריים?

מעברי פאזה: לפני סיום הסעיף הזה נציין עוד כי בטמפרטורות סופיות הסידור הגבישי של חומר נקבע בסופו של דבר על ידי התחרות בין האנרגיה E ובין האנטרופיה S. כזכור, **האנרגיה החופשית** ניתנת על ידי $F = E - TS$, והמערכת "שואפת" להימצא במצב שבו האנרגיה החופשית מינימלית. [די לציין כי הסיכוי הבולצמני למצוא את המערכת בטמפרטורה T באנרגיה E מתכונתי (עד כדי נרמול של סכום הסיכויים) ל- $g(E)e^{-E/k_BT}$, כאשר $g(E)$ הוא הניוון של האנרגיה E (מספר המצבים השונים בעלי אותה אנרגיה), ו- k_B הוא הקבוע של בולצמן. אם מגדירים את האנטרופיה על ידי הקשר $g(E) = e^{S/k_B}$, אזי הסיכוי הנזכר לעיל מתכונתי ל- $e^{-(E-TS)/k_BT} = e^{-F/k_BT}$, ולכן יש סיכוי גבוה יותר שהמערכת תימצא במצב שבו האנרגיה החופשית F היא נמוכה יותר.] האנטרופיה S "מעדיפה" מצבים סימטריים יותר [כי אז יש יותר מצבים מיקרוסקופיים שמתאימים לכל מצב מקרוסקופי, כלומר, $g(E)$ גדול יותר ולכן גם האנטרופיה גדולה יותר]. האיבר השני באנרגיה החופשית "מנצח" בטמפרטורות גבוהות, ואז מועדפים מצבים עם אנטרופיה גבוהה, כלומר, עם סימטריה גבוהה. ככל שהטמפרטורה T יורדת, המשקל של האיבר TS קטן, ואז אפשר להקטין את הסימטריה, לקבל מצבים מסודרים יותר ולהרוויח אנרגיה (האנרגיה בדרך כלל יורדת כשהסימטריה קטנה). לכן, חומרים רבים עוברים **מעברי פאזה** בין מבנים שונים של הגביש שלהם, כשמשנים את הטמפרטורה. מעברים אלה קורים בטמפרטורות שנקראות "**טמפרטורות המעבר**", והם יכולים להיות מ**סדר ראשון**, כשהחומר "קופץ" באופן בלתי רציף ממבנה אחד למשנהו, או מ**סדר שני**, כשהמבנה מתחיל להשתנות באופן רציף, כשהטמפרטורה יורדת מתחת לטמפרטורת המעבר. מקובל להתייחס למעברים כאלה כאל **מעברים שוברי סימטריה**. כך, למשל, ייתכן שחומר יעבור (עם ירידת הטמפרטורה) ממצבו הגזי למצבו הנוזלי, ממנו למבנה קובי, ממנו למבנה טטרגונלי, שהוא פחות סימטרי, ואז למבנה אורתורומבי, שהוא בעל סימטריה נמוכה עוד יותר. זה קורה, למשל, לשני המבנים הפרובסקיטיים, שתוארו באיור 2.5.7. לחלופין, סריג הקסגונלי יכול להקטין את הסימטריה שלו על ידי מעבר לסריג טריגונלי או לסריג אורתורומבי.

פרואלקטריות: דוגמה חשובה למעבר פאזה שובר סימטריה היא **החומרים הפרואלקטריים**, למשל, בריום טיטנאט, $\mathrm{BaTiO_3}$. בטמפרטורות גבוהות יש לחומר הזה **מבנה פרובסקיטי** (perovskite), כמו המבנה שמוצג באיור 2.5.7(א). יוני הבריום נמצאים בפינות הקובייה, שמסומנות ב-A באיור. בטמפרטורות גבוהות המבנה קובי כמו באיור, ולכן מרכזי המסה של המטענים החיוביים ושל המטענים השליליים (בכל תא יחידה) נמצאים בדיוק באותה נקודה: לתא הקובי שבצד ימין של איור 2.7.4 יש לשייך מטען 4+ במרכז הקובייה, שמונה שמיניות של מטען 2+ מפינות הקובייה, וכן שישה חצאים של מטען 2– מאמצעי הפאות. בסך הכול יש בתא

היחידה הקובי מטען +6 ומטען −6 שאפשר לשייך למרכז הקובייה. עקב הזהות הזו של מרכזי המסה, אין לגביש הזה מומנט דיפול חשמלי (שקיים רק אם יש מרחק סופי בין שני מרכזי המסה הללו; מומנט דיפול חשמלי נוצר, כאשר מרכזי הכובד של המטענים החיוביים ושל המטענים השליליים נמצאים במרחק סופי ביניהם. המומנט שווה למכפלת אחד המטענים, ששווים זה לזה עד כדי הסימן, במרחק הזה). מתחת לטמפרטורה של מעבר הפאזה זזים כל יוני הטיטניום והבריום בכיוון אחד הצירים (שנקבע באופן אקראי), ואילו היונים האחרים נשארים במקומם. עקב התזוזה הזאת הסימטריה המרחבית יורדת מקובית לטטרגונלית, ונוצר מומנט דיפול חשמלי של הגביש בכיוון התזוזה, ראו צד שמאל של איור 2.7.4. במצב החדש, מרכז המסה של המטענים החיוביים מוזז ביחס למרכז הקובייה, בכיוון אחד הצירים הקרטזיים. אם מקררים את הגביש בנוכחות שדה חשמלי חיצוני, שמקביל לאחד הצירים, יזוזו היונים כך שמומנט הדיפול שייווצר מתחת לטמפרטורת המעבר יהיה מקביל לשדה הזה, ויישאר באותו הכיוון גם אחרי שמכבים את השדה החשמלי. באופן דומה, היפוך השדה החשמלי יגרום להיפוך של כיוון התזוזה ולכן להיפוך של כיוון מומנט הדיפול.

הפאזה החדשה נקראת "**פרואלקטרית**" (**ferroelectric**). מקור הציון "פרו" בדמיון לתופעת הפרומגנטיות (סעיף 2.10), והוא מאפיין את העובדה שלכל תא יחידה יש אותו מומנט דיפול, וכולם מצביעים **באותו** כיוון (בדומה למומנטי הדיפול המגנטיים בברזל). הציון "אלקטרית" מאפיין את התגובה לשדה חשמלי. היכולת לגרום לגביש לקבל מומנט דיפול בכיוון שנקבע על ידי השדה החשמלי מאפשרת לשמור מידע בגבישים קטנים ולעבד אותו, ולכן יש לחומרים פרואלקטריים שימושים רבים בטכנולוגיה.



איור 2.7.4: מעבר הפאזה של בריום טיטנאט מהמבנה הקובי (מימין) אל המבנה הטטרגונלי הפרואלקטרי (משמאל). יוני הבריום והטיטניום זזים לעומת מצבם בסריג הפרובסקיטי שבאיור 2.5.7(א).

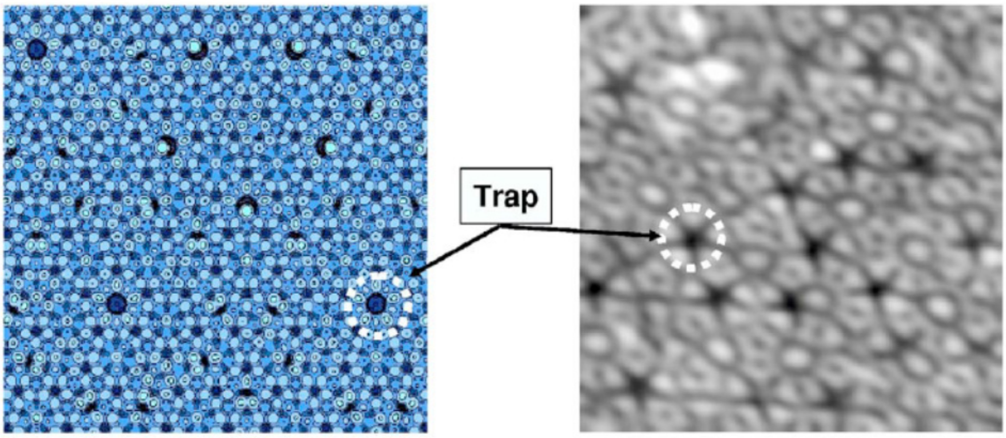
שאלה 2.7.9

בהסתמך על איור 2.1.1, הציעו מודל חד-ממדי למעבר פאזה פרואלקטרי.

2.8: קוואזי-גבישים

התגלית של שכטמן – קוואזי-גבישים: הסעיף הקודם קבע כי לסריג ברווה ייתכנו **רק** צירי סיבוב מסדר 1, 2, 3, 4 או 6, ולכן סריג כזה יכול לחזור אל עצמו רק אחרי סיבובים ב-$360°$, ב-$180°$, ב-$120°$, ב-$90°$ או ב-$60°$. בפרק 3 נדון בדרכים הניסיוניות לזהות את המבנה הגבישי של חומר נתון. דרך יעילה ביותר מבוססת על תמונת העקיפה שנוצרת עקב התאבכות של גלי קרינה שמפוזרים על ידי המבנה המחזורי של הגביש. כפי שנראה שם, תמונת העקיפה משקפת את תכונות הסימטריה של הגביש המפוזר. בפרט, בתמונת העקיפה מופיעים אותם צירי סיבוב שקיימים בסריג המקורי. ב-1982 שהה פרופסור דן שכטמן מהטכניון בשבתון במכון התקנים האמריקאי ליד וושינגטון, ושם הוא חקר סגסוגות שגידל מנתך של אלומיניום ומנגן. למרבה הפתעתו, תמונת העקיפה שהתקבלה הכילה "מעגלים" סביב מרכז התמונה, שכללו **עשר** נקודות, ונקודות אלה עברו אל עצמן תחת סיבוב בזווית של $36°$. סימטריה כזאת, של ציר סיבוב מסדר 10, סותרת את משוואה (2.7.1), ולכן היא אסורה לפי האמור בסעיף הקודם. אכן, הקהילייה המדעית פקפקה בנכונות התוצאות, ופרסומן המדעי התעכב עד 1984. התגלית קיבלה הכרה סופית ומוסמכת ב-2011, כשהוענק לשכטמן פרס נובל בכימיה. מאז התגלו חומרים רבים שמציגים סימטריות דומות, וכן צירי סיבוב מסדרים "אסורים" אחרים, כמו 8 או 12, ומקובל על כולם כי שכטמן גילה בעצם **מצב צבירה חדש של החומר**. מתברר שהסימטריות ה"חדשות" אפשריות, כי האטומים בחומרים הללו **אינם** מסודרים באופן מחזורי; אלה **אינם סריגי ברווה**. החומרים האלה נקראים מאז בשם "**קוואזי-גבישים**", וקיימות כיום קבוצות מחקר רבות שחוקרות את תכונותיהם המעניינות.

כפי שנראה בפרק הבא, תמונת העקיפה נותנת מידע על **התמרת פורייה** (Fourier transform) של התפלגות צפיפות החומר בתוך הדגם. התפלגות החומר עצמה מתקבלת מחישוב ההתמרה ההפוכה. עבור הנתונים הניסיוניים של שכטמן, חישוב זה אכן נותן מבנים מורכבים, שהאטומים בתוכם מסודרים לפי כללים מוגדרים, אבל **אין להם מחזוריות**. לחלופין, אפשר לחקור את המבנה המרחבי של האטומים בקוואזי-גבישים על ידי מדידות של משטחי השפה שלהם. אפשר להסתכל על השפה ישירות, באמצעות מיקרוסקופ אלקטרוני סורק (ראו בפרק הבא), ואפשר גם לספוח אטומים מסוימים על גבי השפה ואז לעקוב אחר מיקומיהם. כפי שנראה בסעיף הבא, אטומים אלה ייספחו במקומות שבהם יש לאנרגיה הפוטנציאלית של השפה ערכים מינימליים, ומדידת מיקומיהם מאפשרת לחקור את מבנה השפה עצמה. איור 2.8.1(א) מראה תמונת מיקרוסקופ אלקטרוני סורק של אטומי כסף שסופחו למשטח של קוואזי-גביש שמורכב מאלומיניום, פלדיום ומנגן. איור 2.8.1(ב) מראה את מפת האנרגיה הפוטנציאלית של המשטח, כפי שהוסקה מאיור 2.8.1(א). גוונים כהים יותר מייצגים אנרגיה פוטנציאלית נמוכה יותר. האיור מדגיש לדוגמה אתר עם משיכה חזקה, שאכן ספח אליו אטום כסף. הסתכלות על התמונה משמאל מראה הרבה נקודות עם סביבה בעלת סימטריה מקומית לסיבובים מסדר 5.



(ב) (א)

איור 2.8.1: (א) תמונת מיקרוסקופ אלקטרוני סורק של אטומי כסף שנספחו למשטח של הקוואזי-גביש Al-Pd-Mn. (ב) מפת האנרגיה הפוטנציאלית של המשטח הזה. נלקח מהמאמר
B. Unal et al., "Nucleation and growth of Ag islands on fivefold Al-Pd-Mn quasicrystal surfaces: Dependence of island density on temperature and flux", *Phys. Rev. B* **75**, 064205 (2007).

הגדרה חדשה של ״גביש״: מיד אחרי התגלית של שכטמן היה ברור כי ה״**קוואזי-גבישים**״ **אינם יכולים להיות מחזוריים**, ולכן אי-אפשר לתאר אותם על ידי סריגי ברווה שדורשים תא יחידה **יחיד** שחוזר אל עצמו באופן מחזורי. לכן, הם נקראים ״**קוואזי-מחזוריים**״ (כמו-מחזוריים). עם זאת, יש להם תכונות סימטריה שדומות במובנים מסוימים לתכונות של סריגים, ויש בהם סדר מסוים (מהסוג שיודגם בהמשך). כפי שנראה בפרק הבא, גם תמונת העקיפה המתקבלת מהם מכילה נקודות אור בדידות – כמו בסריג מחזורי. תגליתו של שכטמן גרמה לכן לארגון הבינלאומי לקריסטלוגרפיה לשנות את ההגדרה של ״גביש״, ולהשמיט ממנה את המילה ״מחזורי״. החל מ-1992, **גביש מוגדר כחומר שתמונת העקיפה שלו כוללת נקודות בדידות**.

הסדרה של פיבונאצ׳י: לפני שניתן תיאור כללי של קוואזי-גבישים, נתחיל בדוגמה של **הסדרה של פיבונאצ׳י ושל הסריג הקשור אליה**, ונראה כי אפשר לבנות באמצעותם קוואזי-גביש חד-ממדי. הסדרה הזאת הוצעה ב-1202 על ידי ליאונרדו די פיזה, הידוע גם בשם פיבונאצ׳י (Fibonacci), כמודל לתיאור הגידול של אוכלוסיית ארנבים. במודל הזה, L(=long) מתאר זוג ארנבים מבוגרים ו-S(=short) מתאר זוג ״תינוקות״. כל חודש הזוג המבוגר ״מוליד״ זוג צעיר, ולכן כל L מוחלף ב-LS (כאן ובהמשך, הסימון הזה מציין סידור שבו S מופיע מימין ל-L). באותו זמן, הזוג הצעיר מתבגר, ולכן כל S מוחלף ב-L. השורות בטבלה 2.8.1 מתארות את ההתפתחות בזמן של האוכלוסייה לפי הכללים הללו: כל שורה מייצגת דור. בגבול של מספר אינסופי של דורות, שורת האותיות נקראת ״**הסדרה של פיבונאצ׳י**״ (**Fibonacci sequence**).

S

L

LS

LSL

LSLLS

LSLLSLSL

LSLLSLSLLSLLS

LSLLSLSLLSLLSLSLLSLSL

………

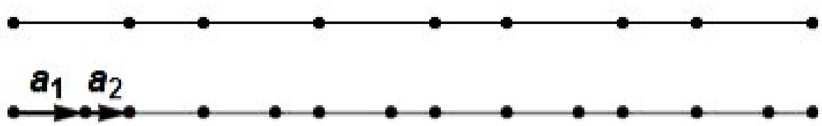
טבלה 2.8.1: דורות עוקבים של אוכלוסיות של זוגות הארנבים (הסדר בכל שורה חשוב!).

הטור של פיבונאצ'י: קל לראות כי כל שורה בטבלה מורכבת מחיבור של שתי השורות שקדמו לה, אם מניחים את השורה הקודמת משמאל לשורה שלפניה. לכן, מספר האותיות (זוגות הארנבים) בשורה ה-n, F_n, מקיים את המשוואה

$$F_n = F_{n-1} + F_{n-2} . \tag{2.8.1}$$

אם מתחילים עם S, כמו בטבלה 2.8.1, תנאי ההתחלה הם $F_0 = 1, F_1 = 1$, ואז מתקבל הפתרון $F_n = (1, 1, 2, 3, 5, 8, 13, 21, 34, \dots)$. טור המספרים הזה נקרא "**הטור של פיבונאצ'י**" (Fibonacci series), או "מספרי פיבונאצ'י". בגבול של n גדול אפשר להראות כי היחס בין מספרי האותיות (הארנבים) בשני דורות עוקבים, F_n/F_{n-1}, שואף לגבול קבוע, שמקיים את המשוואה הריבועית $\tau = 1 + 1/\tau$. פתרונה החיובי של המשוואה הזאת נקרא **יחס הזהב**, או "חיתוך הזהב", $\tau = (\sqrt{5}+1)/2 = 1 + 2\cos(2\pi/5) = 1.618\dots$ (ראו שאלה 2.8.1). מספר אי-רציונלי זה מופיע בהרבה הקשרים הן במתמטיקה והן בפיסיקה (ראו, למשל, את ספרו של מריו ליביו, **חיתוך הזהב: קורותיו של מספר מופלא**, הוצאת אריה ניר, 2004.)

הסריג של פיבונאצ'י (Fibonacci lattice): כדי לקשר את סדרת פיבונאצ'י לענייננו, נחליף את האותיות בכל שורה בטבלה 2.8.1 בקטעים על קו ישר. האות L תוחלף בקטע ארוך, שאורכו τ, והאות S תוחלף בקטע קצר יותר, שאורכו 1. לכן, השורה שלפני האחרונה בטבלה תוחלף ב"סריג" החד-ממדי המתואר בשורה התחתונה באיור 2.8.2, והשורה שלפניה תוחלף ב"סריג" המתואר בשורה העליונה באיור הזה (אורכי הקטעים הבסיסיים שונים בשתי השורות, בשל גורם כפלי שיוסבר בהמשך, שנבחר כך ששלשתיהן יש אורך כולל זהה).



איור 2.8.2: הסריג של פיבונאצ'י: סריגים שבנויים מהקטעים של שני דורות עוקבים לפי כללי פיבונאצ'י. כל קטע ארוך מסומן ב- $\mathbf{a}_1$, וכל קטע קצר מסומן ב- $\mathbf{a}_2$.

הסתכלות פשוטה מראה כי הנקודות באיור 2.8.2 **אינן** מהוות סריג ברווה. אי-אפשר לתאר את אוסף הנקודות הללו על ידי כפולות שלמות של וקטור סריג בודד, והסביבות של כל הנקודות שונות זו מזו. לעומת זאת, אל כל נקודה באוסף הזה מגיעים אחרי מספר שלם של צעדים מטיפוס L ואחרי מספר שלם (אחר) של "צעדים" מטיפוס S. לכן, אפשר לרשום את המיקום של הנקודה הזאת על הישר (ביחס לנקודה הראשונה בשורה) בצורה $\mathbf{x}_n = m_1\mathbf{a}_1 + m_2\mathbf{a}_2$, עם מקדמים שלמים, כאשר הווקטורים $\mathbf{a}_1$ ו- $\mathbf{a}_2$ מופיעים גם הם באיור ומייצגים את שני סוגי ה"צעדים", L ו-S בהתאמה. אף כי מדובר ב"סריג" חד-ממדי (כלומר, באוסף של נקודות על הישר), ה"סריג" הזה מתואר על ידי **שני וקטורי סריג שונים**, שהיחס בין אורכיהם, τ, איננו רציונלי. יש לציין כי – בניגוד לסריגים שהכרנו עד כה – המקדמים m_1 ו- m_2 **אינם** יכולים לקבל ערכים שלמים כלשהם! עבור כל סריג הם נקבעים על ידי החוק של פיבונאצ'י, שמגביל אותם מאוד. למשל, בסידורים שמופיעים בטבלה 2.8.1 אף פעם לא מופיעים הסידורים SS או LLL. המרחק מהראשית (שהיא אחת הנקודות על הסריג הנדון) של הנקודה $\mathbf{x}_n$ שווה ל- $|x_n| = m_1\tau + m_2$. אם m_1 ו- m_2 היו יכולים לקבל כל ערך שלם (חיובי או שלילי), אזי אפשר להשתכנע כי $|x_n|$ יכול להתקרב כרצוננו לכל ערך מספרי שנרצה. למשל, הביטוי $518\tau - 835 \approx 3.14161$ נותן קירוב ל-π שנכון עד הספרה הרביעית אחרי הנקודה (הקורא מוזמן לקרב מספר ממשי כלשהו באופן דומה). לכן, אילו היינו מתירים את כל הערכים השלמים של המקדמים הללו, אזי היינו מקבלים נקודות סריג קרובות כרצוננו לכל נקודה על הישר, ואז היינו מקבלים צפיפות גדולה מאוד של נקודות, בניגוד לאיור 2.8.2 שבו המרחק בין נקודות שכנות אף פעם איננו קטן מ-1. אף על פי שהסריג המתואר באיור 2.8.2 איננו מחזורי, המגבלה של פיבונאצ'י יוצרת חוקיות פשוטה שקובעת את מיקומי הנקודות בסריג הזה, ומכתיבה קשרים בין המיקומים הללו. כפי שנראה בפרק הבא, החוקיות הזאת גורמת לכך שתמונת העקיפה של הסריג הזה כוללת נקודות בדידות. לכן הסריג הזה הוא דוגמה של קוואזי-גביש חד-ממדי.

שאלה 2.8.1

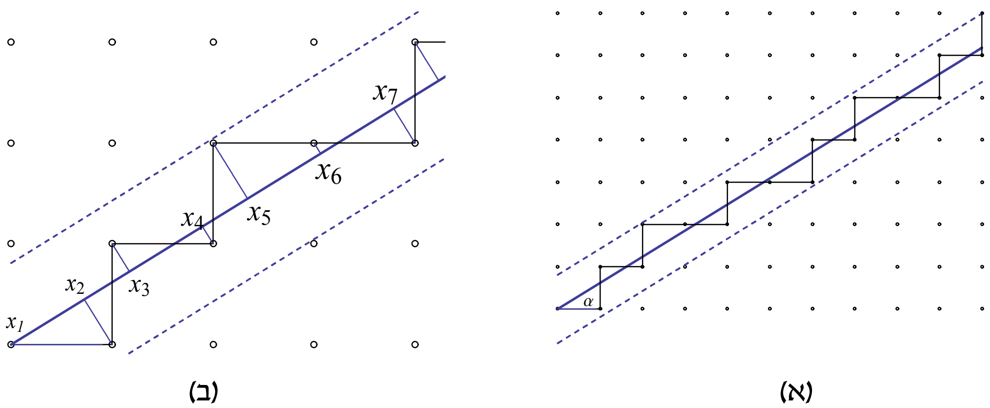
א הוכיחו כי היחס $t_n = F_n/F_{n-1}$ שואף אל יחס הזהב בגבול של n גדול.

ב מהו היחס בין מספר הקטעים הארוכים לבין מספר הקטעים הקצרים בסריג פיבונאצ'י אינסופי?

סימטריה של ניפוח: כפי שצוין, הסריג של פיבונאצ'י איננו מחזורי. עם זאת, הסימטריה תחת הזזות מוחלפת כאן בסימטריה אחרת: הסריג הזה דומה לעצמו תחת **הטרנספורמציה של ניפוח** (אינפלציה). במילים אחרות, אפשר להסתכל עליו בעזרת סרגלים בסיסיים בעלי יחידות אורך שונות, והוא ייראה אותו הדבר בלי קשר לאורך היחידות על הסרגל. דרך פשוטה לראות זאת היא להתחיל מהסריג שמופיע בשורה התחתונה של איור 2.8.2, ולמפות אותו בחזרה ל"דור" הקודם של פיבונאצ'י: כל זוג קטעים שמיוצג על ידי ה"מילה" LS, שנותן קטע שאורכו הכולל הוא $(\tau + 1)$, יוחלף בקטע בודד בשורה העליונה של האיור, שייקרא 'L. באופן דומה, כל

״מילה״ בודדת L, שאין אחריה S, תועתק לשורה העליונה של האיור ללא שינוי באורך שלה, ותיקרא 'S. קל לראות שהשורה העליונה באיור 2.8.2 מייצגת בדיוק את הדור הקודם של סריג פיבונאצ׳י (כלומר, את הסדרה שמופיעה בשורה השלישית מהסוף בטבלה 2.8.1), ובלבד שנזהה את הקטעים הארוכים ה״חדשים״ על ידי 'L ואת הקטעים הקצרים ה״חדשים״ על ידי 'S. שיטת המיפוי שלנו קובעת כי האורך של 'L הוא $(\tau + 1)$, ואילו האורך של 'S הוא τ. לכן, היחס בין האורכים הוא $\mathrm{L'/S'} = (\tau + 1)/\tau = \tau$ (השוויון הימני הוא בדיוק המשוואה הריבועית שקבעה את יחס הזהב). הסריג בשורה העליונה של איור 2.8.2 זהה לסריג שבשורה התחתונה שם, ובלבד שמכפילים את יחידת האורך ב-τ! סימטריה כזאת תחת ניפוח מאפיינת הרבה מערכות פרקטאליות, ראו פרק 7.

תיאור סריג פיבונאצ׳י על ידי השלכה מסריג ריבועי: מתברר שהתיאור של סריג פיבונאצ׳י החד-ממדי על ידי שני וקטורי סריג איננו מקרי. כפי שנראה להלן, הסריג הזה יכול גם להתקבל על ידי **השלכה** (או היטל) של סריג ריבועי פשוט. איור 2.8.3 מתאר השלכה של הסריג הריבועי על קו, שמייצג את המרחב הפיסיקלי, ורק אותו רואים במעבדה. מתחילים מסריג ריבועי (דמיוני), עם קבוע הסריג a, ומסמנים עליו קו שיוצר זווית α עם ציר-x (הקו המשופע העבה באיור). השיפוע של הקו שווה להיפוך יחס הזהב, $\tan\alpha = 1/\tau$. מסתכלים עכשיו על פס בעל רוחב סופי, במקביל לקו הנזכר לעיל (הפס הזה נמצא בין שני הקווים המקווקווים באיור). כל נקודות הסריג בתוך הפס מושלכות על הקו העבה. אפשר לבחור את המרחק בין הקווים המקווקווים, w, כך שיתקיים $3a\sin\alpha < w < 2a\cos\alpha$. למשל, נבחר $w = a(\cos\alpha + \sin\alpha)$ (מתברר שהתוצאה הסופית איננה תלויה בבחירה השרירותית הזאת). במקרה זה, אוסף הנקודות שיושלכו על הקו העבה ייצור סדרה של מדרגות עולות, כפי שרואים באיור. אי-השוויון השמאלי מבטיח שלא יופיעו שלושה קטעים אופקיים עוקבים על אותה מדרגה, ואי-השוויון הימני מבטיח שהגובה של מדרגה לא יעלה על צעד אחד. אם מסמנים את הקואורדינטות העוקבות של נקודות הסריג הללו על ידי $\mathbf{r}_n = m_1\mathbf{a}_1' + m_2\mathbf{a}_2'$, כאשר $\mathbf{a}_1'$ ו-$\mathbf{a}_2'$ הם וקטורי הסריג של הסריג הריבועי, אזי ההשלכות על הקו העבה תהיינה בנקודות $x_n = a(m_1\cos\alpha + m_2\sin\alpha)$. לכן, המרחקים בין שתי נקודות עוקבות על ההשלכה הזאת יכולים לקבל רק אחד משני ערכים, שמתאימים להשלכות של שני וקטורי הסריג של הסריג הריבועי (האנכי או האופקי). למשל, המרחק בין הנקודות x_1 ו-x_2 הוא $\mathrm{L} = a\cos\alpha$, והמרחק בין הנקודות x_2 ו-x_3 הוא $\mathrm{S} = a\sin\alpha$. היחס בין שני המרחקים הללו שווה ל-τ. התנאי על w מבטיח שלא יופיעו הסידורים SS או LLL, ולכן אפשר להראות כי הסדר שבו מופיעים הקטעים L ו-S על הקו העבה זהה לסדר בסדרת פיבונאצ׳י. במיוחד, סדר הקטעים באיור 2.8.3 זהה לסדר שמופיע בשורה האחרונה של טבלה 2.8.1, החל מהאות הרביעית שם (גם נקודת ההתחלה הזאת שרירותית, ונובעת מהבחירה של רוחב הפס לעיל).



איור 2.8.3: השלכה מהסריג הריבועי אל המבנה הקוואזי-גבישי החד-ממדי; (א) נקודות הסריג שבין שני הקווים המקווקווים יושלכו על הקו העבה שביניהם. (ב) הגדלה שמראה את הנקודות x_n על גבי הקו הזה.

שאלה 2.8.2

הוכיחו כי מרחקי הנקודות על הקו העבה באיור 2.8.3 מראשית הצירים ניתנים על ידי

$$x_n = \mathrm{S}[n + \|n/\tau\|/\tau] \,, \qquad (2.8.2)$$

כאשר $\|y\|$ הוא המספר השלם הקרוב ביותר אל y. הנוסחה הזאת מאפשרת להכליל את סריג פיבונאצ׳י גם עבור n-ים שליליים. איך מוכיחים כי זה אכן סריג פיבונאצ׳י?

שאלה 2.8.3

א עבור המקרה המתואר באיור 2.8.3, בהנחה שהקו העבה עובר דרך אחת מנקודות הסריג הריבועי, כמה נקודות סריג ריבועי נוספות יהיו על הקו הזה?

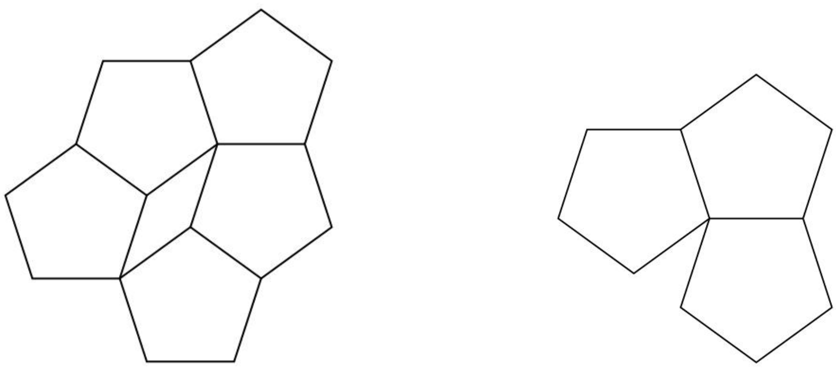
ב איזה סריג יתקבל מההשלכה על הקו העבה באיור 2.8.3, אם נחזור על תהליך ההשלכה המוצג שם, כאשר שיפוע הקו העבה הוא רציונלי, $\tan\alpha = p/q$ (p ו-q הם שלמים, בלי גורם משותף)?

ג אפשר לקרב את המספר האי-רציונלי $\tau \approx 1.61803$ על ידי סדרה של מספרים רציונליים, 1.6, 1.61, 1.618. לכל אחד מהקירובים הללו, מהו המבנה הסריגי של ההשלכה משני ממדים לממד אחד?

בדוגמה החד-ממדית הנזכרת לעיל ראינו כי המבנה שנוצר בהשלכה החד-ממדית דורש **שני** וקטורי סריג, עם יחס אי-רציונלי בין אורכיהם. **מתברר שזוהי תכונה כללית של קוואזי-גבישים: אפשר לתארם על ידי מספר סופי של וקטורי סריג, שמספרם גדול יותר מהממד המרחבי שלהם, ואפשר לקבלם על ידי השלכות ממרחב מחזורי בממדים גבוהים יותר.**

האריחים של פנרוז: נעבור לשני ממדים. דוגמה מישורית למבנים קוואזי-גבישיים נחקרה כבר על ידי קפלר (Kepler) במאה ה-17, ועל ידי פנרוז (Penrose) בשנות השבעים של המאה ה-20. פנרוז התמקד בשאלה של **כיסוי המישור על ידי אריחים** (tiling). מאיור 2.7.2 ברור שסריגי ברווה מאפשרים כיסוי של המישור במלואו על ידי סידור מחזורי של אריחים נוטים, ריבועיים,

משולשים, מלבניים או משושים זהים. לעומת זאת, אי-אפשר לכסות את המישור על ידי אריחים מחומשים זהים: אם מנסים להקיף נקודה על ידי מחומשים זהים, שהזווית ליד כל קודקוד שלהם היא $3\pi/5=108°$ (אפשר לחלק את המחומש לשלושה משולשים, ולכן סכום הזוויות שלו הוא 3π), אפשר להניח שם שלושה מחומשים צמודים, אבל אז נשאר מרווח של $36°$ בלבד, ראו איור 2.8.4(א). עם זאת, איור 2.8.5(ב) מראה כי כאשר ממשיכים להוסיף מחומשים שצמודים למחומשים הקודמים, מתקבל כי ניתן לכסות אל כל המישור, אם מוסיפים גם אריחים מעוינים, עם זווית פתיחה של $36°$. לכן, ניתן **לכסות את כל המישור עם שני סוגים של אריחים**. פנרוז הראה כי אפשר גם לכסות את כל המישור עם שני סוגים של אריחים מעוינים, עם זוויות פתיחה של $36°$ ושל $72°$ ועם אותן צלעות, כמו באיור 2.8.5(א). כפי שניתן לראות באיור, בנקודות מסוימות מופיעה סימטריה לסיבוב מסדר 5 (למשל כאשר חמישה מעוינים "גדולים" נפגשים בנקודה). אם אורך הצלע של המעוינים שווה ל-1, אזי אורך האלכסון הארוך של המעוין העבה יותר שווה ל-τ, ואורך האלכסון הקצר של המעוין הצר שווה ל- $1/\tau$ (בדקו!). כפי שאפשר לראות באיור 2.8.5(ב), קיימים חיתוכים של המבנה של פנרוז, בכיוונים מיוחדים במישור, שהמרחקים ביניהם יוצרים את סריג פיבונאצ׳י. אפשר גם להראות כי במבנה של פנרוז היחס בין מספרי המעוינים הגדולים והקטנים שווה ל- $1/\tau$, בדומה לסריג החד-ממדי של פיבונאצ׳י. אף על פי שהאריחים של פנרוז ממלאים את המישור, ואף שסיבוב של המבנה המופיע באיור 2.8.5(א) בזווית של $72°$ מעביר אותו אל איור דומה באופן איכותי, כך שאפשר לדבר על **סימטריה שמתקיימת באופן סטטיסטי**, המבנה איננו מחזורי: הוא איננו חוזר בדיוק אל עצמו אחרי הסיבוב ואיננו מתואר על ידי תא יחידה יחיד. מעניין לציין כי **אפשר לקבל את המבנה הדו-ממדי של פנרוז כהשלכה דו-ממדית של סריג קובי בעל חמישה ממדים**. כל החומרים הקוואזי-גבישיים שהתגלו בינתיים ניתנים גם הם לתיאור על ידי שני תאי יחידה שונים (או יותר) שממלאים את המרחב. כפי שהראו שטיינהרט ולוין ב-1984, אפשר לשחזר את תמונת העקיפה של שכטמן כאשר מכלילים של המבנה של פנרוז לשלושה ממדים, עם שני תאי יחידה בסיסיים שונים, שמכילים גם הם את היחס τ. ההכללה הזאת דורשת **שישה וקטורי הזזה בסיסיים** (במקום השלושה של סריג ברווה), כלומר, השלכה מסריג מחזורי בעל **שישה ממדים**.



(ב) (א)

איור 2.8.4: ניסיונות לכסות את המישור באריחים מחומשים.

האיור הוסר. אפשר למצוא אותו במצגת של פרופסור פול שטיינהרט (Steinhardt) בכתובת http://www.physics.princeton.edu/~steinh/QuasiIntro.ppt, בעמ' 27-31 (איור 2.8.5(א) – עמ' 27 ; איור 2.8.5(ב) – עמ' 31)

איור 2.8.5: (א) האריחים של פנרוז ; (ב) קווים מקבילים שהמרחקים ביניהם מהווים סדרת פיבונאצ'י.

שאלה 2.8.4

א. הציעו חמישה וקטורים במישור, כך שכל נקודה בסריג של פנרוז ניתנת לתיאור כקומבינציה לינארית שלהם עם מקדמים שלמים.

ב. הראו כי חמשת הוֶקטורים הללו יכולים להתקבל מהשלכה של וקטורי סריג היפר-קובי חמש-ממדי על מישור שניצב לאחד מאלכסוניו.

על הקשר בין סימטריות גבישים וקוואזי-גבישים לבין הפוליהדרונים של אפלטון: הנספח מתאר את חמשת הגופים של אפלטון, שהם פוליהדרונים סימטריים בעלי פאות שוות-צלעות זהות. הטטרהדרון, הקובייה והאוקטהדרון כבר הופיעו בהקשרים של סריגים מחזוריים. עם זאת, שני המבנים האפלטוניים הגדולים יותר, ה**איקוזהדרון** וה**דודקהדרון**, אינם מופיעים בסריגים מחזוריים, אבל הם כן מופיעים בקוואזי-גבישים. הממצאים המקוריים של שכטמן זוהו כמייצגים קוואזי-גבישים **איקוזהדרליים**: תמונות העקיפה מזהות חבורת סימטריה נקודתית איקוזהדרלית, ואפשר לתארן על ידי שישה וקטורי סריג שמכוונים אל הקודקודים של איקוזהדרון. בספרות הופיעו גם תיאורים של הסגסוגות של אלומיניום ומנגן כאריזה של איקוזהדרונים, שאטומי האלומיניום והמנגן נמצאים בקודקודיהם.

2.9: גידול אפיטקסיאלי, שכבות דקות, על-סריגים ומבנים רב-שכבתיים

גידול גבישים: חומרים רבים נמצאים במרבצים טבעיים בצורתם הגבישית. גבישים נוצרים גם על ידי קירור אִטי של נוזלים, או על ידי התגבשות של מלחים מתוך תמיסה. עם זאת, כפי שכבר

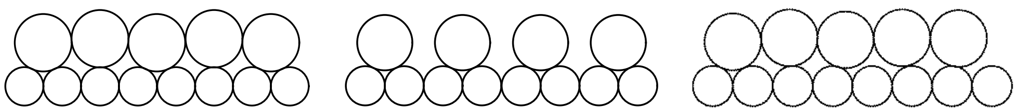
צוין בסעיפים קודמים, בהרבה מקרים עדיף לגדל גבישים במעבדה, באופן מבוקר. **גידול גבישים** הוא נושא טכנולוגי חשוב, ואין לנו מקום להתעמק בו כאן. ככלל, רוב השיטות לגידול גבישים מתחילות ממצע גבישי (של החומר המבוקש או של חומר דומה), שעליו סופחים אטומים או מולקולות של החומר המבוקש ומאפשרים להם לנוע על המצע ולמצוא את מקומם בגביש המסודר. הזכרנו דוגמאות לתהליכים כאלה בסעיף 2.2 ובסעיף 2.6, בהקשר של האריזות הצפופות במישור ובמרחב. ברוב מעבדות המחקר בעולם קיימת קבוצה מיוחדת שעוסקת בגידול הגבישים הדרושים למחקר. שיטה נפוצה ויעילה היא **גידול אפיטקסיאלי מאלומות מולקולריות (MBE=molecular beam epitaxy)**. ביוונית, "אפי" פירושו "מעל", ו"טקסיס" פירושו "באופן מסודר" (זהו גם המקור למילה העברית "טקס", שמתארת הליך עם כללים ברורים וסדורים). לכן, מדובר בגידול מסודר של שכבות אטומיות (או מולקולריות), שבו השכבות החדשות מתאימות את עצמן למחזוריות של המצע שעליו מתבצע הגידול. בשיטה אחרת, שנקראת **"השקעה עם לייזר פועם" (PDE=Pulsed Laser Deposition)**, מאיידים חומר מוצק על ידי חימומו בעזרת קרן לייזר בתוך תא ואקום, ואז משקעים את האטומים מהאדים.

גידול אפיטקסיאלי על מצע גבישי: כפי שאפשר להבין מפרק זה, לחומרים שונים יש סימטריות שונות וקבועי סריג שונים. לכן, יש לבדוק הרבה אפשרויות כדי לבחור מצע מתאים לגידול של חומר נתון. כפי שנראה בפרק הבא, חיתוכים מישוריים של גבישים בכיוונים שונים יוצרים סריגים מישוריים בעלי סימטריה וקבועי סריג שנקבעים על ידי כיוון החיתוך. למשל, חיתוכים שונים של סריג ה-FCC (איור 2.5.3 או איור 2.6.3) יכולים ליצור מישורים שהאטומים עליהם יוצרים סריג משולש או סריג ריבועי, עם קבועי סריג שנגזרים גם הם מכיוון החיתוך (בדקו!). לכן, כשמתכננים גידול אפיטקסיאלי מעל מצע, יש לתכנן מראש גם מעל איזה מישור של המצע יבוצע הגידול. הטכנולוגיות המודרניות מאפשרות היום לגדל **שכבות דקות**, שמכילות שכבה בודדת של האטומים הנספחים או מספר סופי קטן של שכבות כאלה. טכנולוגיות אלה מאפשרות לחקור במעבדה את ההתנהגות של שכבות דו-ממדיות (יש לזכור כי הן מונחות על מצע, ולכן – שלא כמו הגרפן באיור 2.3.4 – המערכת הכוללת איננה בדיוק דו-ממדית). אפשר גם לגדל מערכות חד-ממדיות, למשל, על ידי ספיחה על משטח עם שקע צר בתוכו, ואז סילוק של כל החומר הספוח פרט לחומר שהצטבר בתוך השקע.

גידול אפיטקסיאלי חד-ממדי: כשלגביש הגדל יש מישורים בעלי סימטריה זהה לסימטריה של מישור המצע, וכשקבועי הסריג מתאימים, אין קושי לגדל את הגביש החדש. עם זאת, התאמה מושלמת כזאת נדירה. נחזור, למשל, לתהליך הגידול שתיארנו בסעיף 2.6, אבל בגרסה הפשוטה יותר של מצע חד-ממדי. מתחילים משורה ישרה של עיגולים, וסופחים עליהם מלמעלה עיגולים אחרים, בעלי רדיוס שונה, כפי שמודגם באיור 2.9.1. באיורים (א) ו-(ב) רדיוס העיגולים החדשים גדול פי $\sqrt{2}$ מהרדיוס של העיגולים במצע. אם כוח המשיכה בינם לבין העיגולים של המצע חזק יותר מכוח המשיכה שביניהם לבין עצמם, הם "יעדיפו" להימצא ב"עמקים" של המצע, כמו באיור (ב). התוצאה היא סריג מחזורי חדש בשכבה השנייה, עם קבוע סריג כפול מקבוע הסריג של

המצע. קבוע הסריג החדש הזה מתאר גם את הסריג המשותף של שתי השכבות יחד (כל תא יחידה מכיל שני עיגולים קטנים ועיגול גדול אחד). במקרה זה נאמר שהסידור החדש "**קומנסורבילי**" (תואם) עם הסידור הקודם. סריג מחזורי דומה יתקבל גם בכל פעם שיחס הרדיוסים הוא מספר רציונלי. למשל, באיור 2.9.1(ג) יחס הרדיוסים הוא בדיוק 3/2. לכן, העיגולים הנספחים יכולים להשיק זה לזה, ועדיין "לשקוע" לתוך אחד מכל שלושה "עמקים". שוב מתקבל סריג מחזורי, הפעם עם קבוע סריג כפול פי שלושה מקבוע הסריג של המצע.

לעומת זאת, אם כוח המשיכה בין העיגולים החדשים לבין עצמם חזק יותר מכוח המשיכה שבינם לבין עיגולי המצע, הם "יעדיפו" להשיק זה לזה, גם במחיר של התרחקות מחלק מעיגולי המצע. התוצאה מוצגת באיור 2.9.1(א). הדרישה שהכדורים הנספחים ישיקו זה לזה גורמת לכך שפרט לעיגול הראשון שום עיגול בשכבה השנייה לא יימצא **בדיוק** בתוך "עמק". במילים אחרות, אורכו של תא היחידה בסריג המשותף החדש הוא אינסופי: אי-אפשר להגיע מנקודה נתונה אל שום נקודה אחרת על ידי כפולה שלמה של וקטור סריג בעל אורך סופי. למבנה המתקבל קוראים "**סידור אינקומנסורבילי**" (בלתי-תואם). תוצאה דומה צפויה בכל מקרה שבו יחס הרדיוסים הוא מספר אי-רציונלי, והעיגולים הנספחים נמשכים זה לזה בקשר חזק. שימו לב לכך שגם בקוואזי-גבישים נתקלנו ביחסים אי-רציונליים, וגם שם אין מחזוריות סריגית עם תאי יחידה סופיים, וכך גם הקוואזי-גביש ניתן לתיאור על ידי תא יחידה אינסופי. כפי שראינו, אפשר לתאר את התפלגות האטומים על כל ציר סימטריה של הקוואזי-גבישים על ידי סכום של מספר סופי (2 או יותר) של וקטורי סריג, עם קבועי סריג שהיחסים ביניהם הם אי-רציונליים. תיאור דומה נכון גם לגבי הסידור האינקומנסורבילי שתואר לעיל: כל שכבה מתוארת על ידי וקטור סריג משלה, ולכן אפשר להגיע אל כל נקודה בסריג המשותף על ידי קומבינציה לינארית של שני וקטורי הסריג הללו, עם מקדמים שלמים כלשהם.



(ג) (ב) (א)

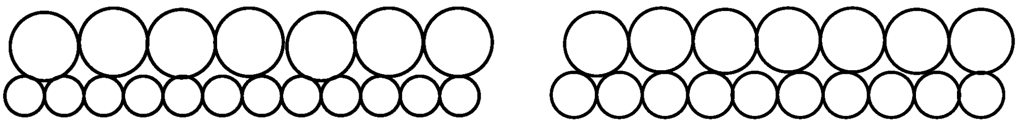
איור 2.9.1: ספיחה על מצע חד-ממדי. (א) ספיחה אינקומנסורבילית. (ב) ו-(ג): ספיחה קומנסורבילית, עם צעד סריג כפול ומשולש (בהתאמה) מצעד הסריג של המצע.

שאלה 2.9.1

אם היחס בין רדיוסי העיגולים בשכבה העליונה ובמצע הוא $r_2/r_1 = p/q$, כאשר p ו-q הם מספרים שלמים ללא גורם משותף, מהו אורך תא היחידה של הסריג המשותף שיתקבל? מהו הבסיס שלו?

נעילה של סידור קומנסורבילי: איור 2.9.2(א) מתאר סידור אינקומנסורבילי של עיגולים בעלי רדיוס ששווה ל- $\sqrt{3}$ על מצע חד-ממדי של עיגולים בעלי רדיוס 1. כמו באיור 2.9.1(א), תא

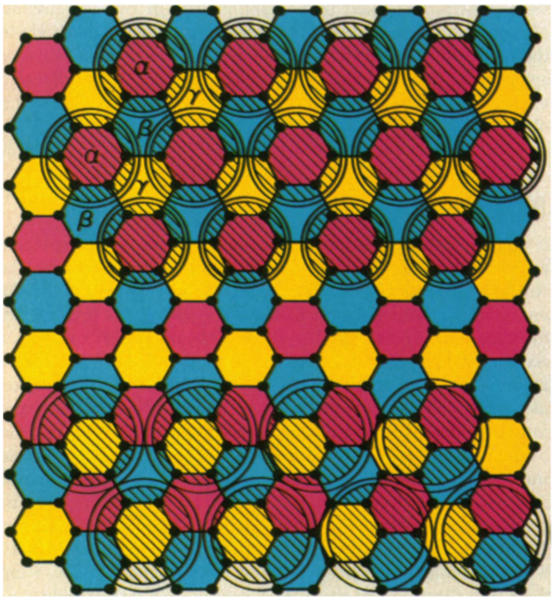
היחידה של המבנה המשותף לשתי השורות הוא אינסופי. עם זאת, שימו לב כי העיגול החמישי משמאל בשכבה השנייה קרוב מאוד ל״עמק״ השמיני במצע. לכן, ייתכן מצב שבו יתקבל רווח אנרגטי, אם העיגול הזה יזוז קצת ימינה, לתוך העמק הזה, גם אם ייווצר מרחק קטן בינו לבין קודמו בשורה השנייה. מצב זה מתואר באיור 2.9.2(ב). הסביבה של העיגול החמישי בשורה השנייה זהה עתה לסביבת העיגול הראשון שם, וקיבלנו מבנה קומנסורבילי, כלומר, סריג ברווה עם תא יחידה שאורכו 7 (ביחידות של קוטר העיגולים במצע). מעבר כזה, מסידור אינקומנסורבילי לסידור קומנסורבילי, נקרא **״נעילה״ (lock-in)**. הוא יקרה בדרך כלל, כאשר קיים קירוב רציונלי טוב ליחס האי-רציונלי בין רדיוסי העיגולים. בדוגמה שלנו, המרחק בין מרכזי העיגול הראשון לחמישי בשורה השנייה מוחלף מ- $4\sqrt{3} \approx 6.9282$ ל-7. החלפה זאת שקולה לקירוב של $\sqrt{3}$ על ידי המספר הרציונלי $7/4 = 1.75$. נעילה דומה יכולה להתרחש, כאשר מקרבים את $\sqrt{3}$ על ידי כל מספר רציונלי אחר, למשל, 173/100.



(ב) (א)

איור 2.9.2: (א) ספיחה אינקומנסורבילית; (ב) ״נעילה״ קומנסורבילית של הספיחה הקודמת.

גידול אפיטקסיאלי דו-ממדי: המצב בשני ממדים מורכב קצת יותר, כי יש הרבה יותר אפשרויות לסידורים קומנסורביליים ואינקומנסורביליים על פני המישור. דוגמה שממחישה את המושגים שהוגדרו לעיל עוסקת בגידול של אטומי גז אציל, למשל קריפטון, על מצע של גרפיט. כזכור, המישורים שמהם הגרפיט בנוי הם סריגים מישוריים משושים, כמו סריג הגרפן (איורים 2.3.2, 2.3.3). הסידור של אטומי הקריפטון מותנה בתחרות בין שתי אינטראקציות. כל אטום קריפטון נמשך אל המינימום של האנרגיה הפוטנציאלית שקיים במרכז של כל משושה על המצע. גם אם נניח כי זאת האינטראקציה היחידה שקיימת, עדיין יש בעיה: קוטר אטומי הקריפטון גדול יותר מהמרחק בין מרכזי משושים שכנים, ולכן האטומים האלה אינם יכולים למלא את **כל** המשושים. בתסריט הזה האטומים הנספחים יוצרים סריג משולש חדש, שמכסה רק שליש מכל המשושים (המסומנים באדום ובאות α באיור 2.9.3). כפי שנראה בחלק העליון של איור 2.9.3, יש שלוש דרכים שונות לכסות את המצע, וייתכנו אזורים עם סידורים שונים של השכבה הקריפטונית (על משושים בעלי צבעים שונים במצע), בדומה לשתי האפשרויות לסידור השכבה השנייה באריזה הצפופה של כדורים שתוארו באיור 2.6.2.



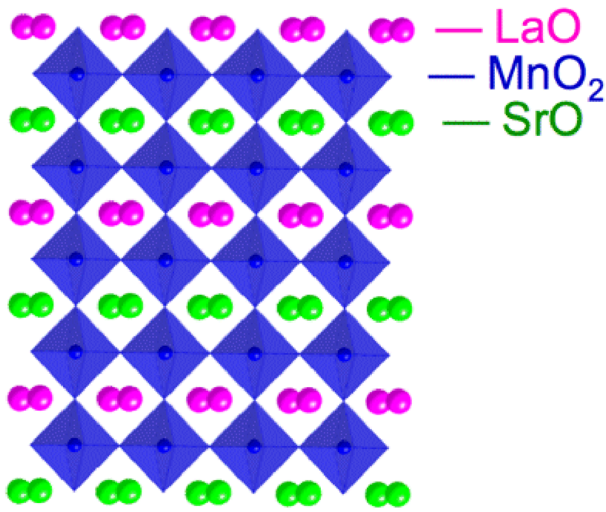
איור 2.9.3: ספיחה של אטומי קריפטון על מצע של גרפיט; שלושת הצבעים מייצגים שלושה מיקומים אפשריים של האטומים הספוחים על המצע. למעלה: ספיחה קומנסורבילית. למטה: ספיחה אינקומנסורבילית. מבוסס על המאמר
R. J. Birgeneau and P. M. Horn, "Two-Dimensional Rare Gas Solids", *Science* **232**, 329 (1986).

עד כאן התעלמנו מהאינטראקציה בין זוגות של אטומי הקריפטון, שבגללה הם כשלעצמם היו מעדיפים להסתדר באריזה צפופה עם מרחק סריג שנקבע על ידי המינימום של האנרגיה הפוטנציאלית של האינטראקציה הזאת. אם האינטראקציה הזאת חזקה בהרבה מהאינטראקציה בין אטומי הקריפטון לבין אטומי המצע, נקבל את הסידור המופיע בחלק התחתון של איור 2.9.3. בדוגמה המצוירת, המבנה התחתון אכן אינקומנסורבילי עם המצע: לכל שכבה יש קבוע סריג משלה, והיחס ביניהם הוא אי-רציונלי (אטומי הקריפטון אינם בדיוק כדורים, והרדיוסים שלהם באיור הותאמו למבנים השונים האפשריים). ייתכנו גם מצבי ביניים: אם שתי האינטראקציות הנזכרות לעיל הן מאותו סדר גודל, ייתכן שאחרי כמה מחזורים של השכבה העליונה יגיע אטום קריפטון קרוב מאוד למרכז של משושה, ויוכל "להרוויח" יותר אנרגיה, אם יתמקם בדיוק שם [כמו באיור 2.9.2(ב)], תוך הגדלה קטנה של כל המרחקים עם עמיתיו, או תוך יצירה של מרווח קטן בין שני אזורים צפופים (**קיר בין אזורים**, **domain wall**). נעילה (lock-in) כזאת של השכבה החדשה תייצר סריג משותף חדש לשתי השכבות, עם תא יחידה גדול יותר. קבוע הסריג החדש הוא המרחק בין המרווחים הללו.

שאלה 2.9.2

מהו תא היחידה המשותף לשתי השכבות בסריג הקומנסורבילי שבחלק העליון של איור 2.9.3? מהו הבסיס?

על-סריג: עד כאן דיברנו על גידול של שכבה דקה בודדת. אפשר גם לגדל "כריך" שמכיל כמה שכבות. איור 2.9.4 מציג שכבות אחדות של לנתנום מנגנאט ושל סטרונציום מנגנאט, בסידור מחזורי שבו כל מחזור כולל שכבה אחת של כל אחד מהפרובסקיטים הללו; בכיוון האנכי החומר בנוי לסירוגין משכבות של שני החומרים. מתברר כי קבועי הסריג שלהם קרובים מאוד, ולכן קל לגדל את החומר החדש הזה, שמהווה דוגמה ל"**על-סריג**" (**super-lattice**), עם מספרים רצויים של מישורים בכל שכבה. **על-סריג הוא מבנה שבו שכבות גבישיות שונות בעלות עובי סופי חוזרות על עצמן באופן מחזורי.** לחומר המתואר באיור משויכת הנוסחה הכימית $La_{1-x}Sr_xMnO_3$, עם $x = 1/2$. חומר זה הוא אנטי-פרומגנטי (ראו בסעיף הבא) ומבודד. בריכוזים נמוכים יותר של הסטרונציום, $x < 1/2$, החומר הוא פרומגנטי ומתכתי. בגלל התכונות השונות של מרכיבי העל-סריג (למשל, תכונות אלסטיות, חשמליות או מגנטיות שונות), אפשר "להנדס" חומרים חדשים בעלי תכונות רצויות, למשל חוזק גבוה, יכולת לאכסן מידע מגנטי ועוד.



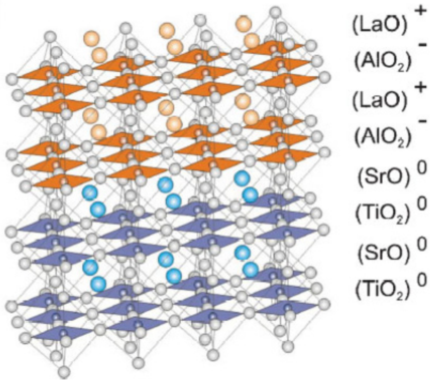
איור 2.9.4: דוגמה לעל-סריג – שכבות של לנתנום מנגנאט ושל סטרונציום מנגנאט; החמצנים נמצאים על קודקודי האוקטהדרונים, שכל אחד מהם מקיף יון של מנגן [כמו באיור 2.5.7(א)]. הכדורים הסגולים והירוקים מציינים יונים של לנתנום ושל סטרונציום בהתאמה. נלקח מהמאמר
T. S. Santos, S. J. May, J. L. Robertson, and A. Bhattacharya, "Tuning between the metallic antiferromagnetic and ferromagnetic phases of $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ near x = 0.5 by digital synthesis", *Phys. Rev. B* **80**, 155114 (2009).

שאלה 2.9.3

מהו תא היחידה של המבנה באיור 2.9.4? איך משתנה תשובתכם לגבי החומר המחזורי המתאים ל-$x = 1/3$?

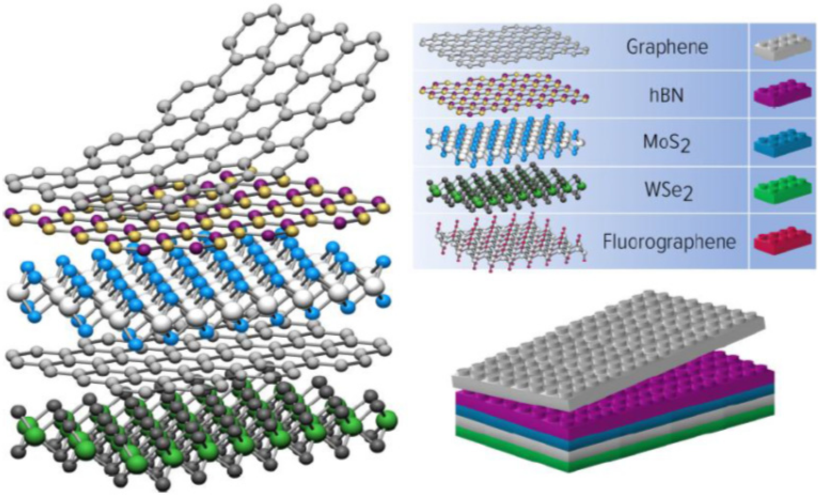
משטח מישורי בין שני סריגים תלת-ממדיים: לפעמים, לשכבת המגע בין המצע לבין הגביש שגדל מעליה יש תכונות חדשות ומעניינות מאוד. דוגמה מהשנים האחרונות עוסקת במשטח המגע בין הפרובסקיטים [איור 2.5.7(א)] סטרונציום טיטנאט ($SrTiO_3$) ולנתלום אלומינאט ($LaAlO_3$),

כפי שנראה באיור 2.9.5. קבועי הסריג של שני החומרים הללו קרובים מאוד זה לזה, ולכן קל יחסית לחבר ביניהם. מאחר שכל שכבה של אלומיניום וחמצן טעונה שלילית (בגלל סכום המטענים על היונים השונים), שכבת המגע במבנה המאויר צוברת עודף של אלקטרונים, ולכן היא יכולה להציג תכונות חשמליות ומגנטיות ייחודיות (לרבות אפילו מוליכות-על!). תכונות אלה משתנות עם מספר השכבות של הלנתנום אלומינאט. המשטח הזה הוא נושא למחקרים עכשוויים במעבדות רבות בישראל ובעולם.



איור 2.9.5: גידול של $LaAlO_3$ על מצע של $SrTiO_3$. נלקח מהמאמר
M. Huijben, A. Brinkman, G. Koster, G. Rijnders, H. Hilgenkamp, and D. H. A. Blank, "Structure–Property Relation of $SrTiO_3/LaAlO_3$ Interfaces", *Advanced Materials* **21**,1665 (2009).

מבנים רב-שכבתיים (heterostructures): לפני סיום, כמה מילים על תחום שמתפתח בימים אלה, עם פוטנציאל אדיר לשימושים טכנולוגיים בעתיד. הזכרנו כבר שגרפיט בנוי משכבות עוקבות של גרפן. הזכרנו גם שיש חומרים מישוריים רבים אחרים שמבוססים על אותו סריג משושה כמו הגרפן, למשל, הסיליצן או הבורון החנקני. דוגמאות אחרות כוללות מישורים של מוליבדן דו-גופרתי (MoS_2, שבו יוני הגופרית נמצאים מעל ומתחת לנקודות של אחד התת-סריגים בסריג המשושה), טונגסטן (וולפרם) דו-סלנייד (WSe_2) ועוד. מה שמאפיין את כל החומרים המישוריים הללו הוא הקשר החזק שקיים בתוך המישור. מהניסיון של גרפיט למדנו שהקשר בין מישורים חלש יותר (ונדון בכך בפרק 4). איור 2.9.6 לקוח ממאמר של גיים (שהתחיל את הפעילות הגדולה על גרפן) ושל גריגוריבה, שהופיע ב-2013. במאמר הזה הם סוקרים את האפשרויות לגידול **חומר רב-שכבתי** (שנקרא באנגלית heterostructure), שמורכב משכבות מישוריות עוקבות של חומרים דו-ממדיים שונים. הם מדמים את תהליך הגידול של החומרים אלה למשחק בלגו, שבו כל שכבה מיוצגת על ידי חלקי לגו בצבעים שונים. כבר כיום קיימים חומרים רב-שכבתיים רבים שמציגים תכונות פיסיקליות מרתקות. גיים וגריגוריבה מנבאים עתיד גדול במיוחד לחומרים כאלה, שיורכבו משכבות של סריגים משושים דמויי גרפן.



איור 2.9.6: מבנה רב-שכבתי שבנוי מסריגים משושים מישוריים של חומרים שונים. נלקח מהמאמר
A. K. Geim and I. V. Griegorieva, "Van der Waals heterostructures", *Nature* **499**, 419 (2013).

2.10: מגנטיות

מעברי פאזה מגנטיים: עד כאן עסקנו רק **בסידור הגיאומטרי** של האטומים או היונים בגביש. כפי שכבר הזכרנו, חומרים גבישיים עוברים לעתים קרובות **מעברי פאזה**, כך שמתחת לטמפרטורת המעבר מופיעות תכונות פיסיקליות חדשות. בהרבה מקרים התכונות האלה קשורות גם לשינוי הסימטריה של הגביש (למשל, בדוגמה של פרואלקטריות שהוזכרה בסוף סעיף 2.7). בסעיף הזה נדגים את התופעה בהקשר של **מגנטיות**. התכונות המגנטיות של חומרים שמופיעות, כשמקררים חומרים אלה לטמפרטורות נמוכות, דורשות דיון ארוך, שאיננו מתאים להיקף המצומצם של הקורס הזה. עם זאת, חשוב להכיר את המושגים הנוגעים לנושא, וכל קורא יוכל להמשיך ולעיין בספרות הרחבה שקיימת בתחום.

כפי שידוע מפיסיקה אטומית, לאטומים וליונים רבים יש **מומנט מגנטי**, שנובע מ**התנע הזוויתי המסלולי** של תנועת האלקטרונים (ו/או החלקיקים המרכיבים את הגרעין), וכן מ**הספין** של כל החלקיקים הללו. המומנט המגנטי האלקטרוני נמדד בדרך כלל ביחידות של **המגנטון של בוהר**, $\mu_B = e\hbar/(2m_0c) = 9.274\times 10^{-21} ergGauss^{-1}$, כאשר e הוא מטען האלקטרון, m_0 היא מסת האלקטרון, $\hbar$ הוא קבוע פלנק ו-c היא מהירות האור. בתיאור פשטני אפשר לייחס לכל נקודת סריג i מומנט מגנטי שמיוצג על ידי וקטור $\boldsymbol{\mu}_i$ (תיאור זה איננו מתאים למתכות, שבהן המומנטים המגנטיים שייכים לאלקטרונים שנעים על כל הגביש). בטמפרטורות נמוכות (לעומת טמפרטורת המעבר לפאזה המגנטית), גודל המומנטים הללו הוא בדרך כלל מסדר גודל של המגנטון של בור לכל אטום (או יון) מגנטי בגביש. בין המומנטים השונים פועלים כמה כוחות: הכוח שכבר מוכר לכולנו הוא הכוח האלקטרומגנטי בין כל שני מומנטי דיפול מגנטיים, שדועך לאט עם המרחק ביניהם. בנוסף אליו פועלים גם כוחות שנקראים "**כוחות חילוף**" (exchange), שנובעים ישירות

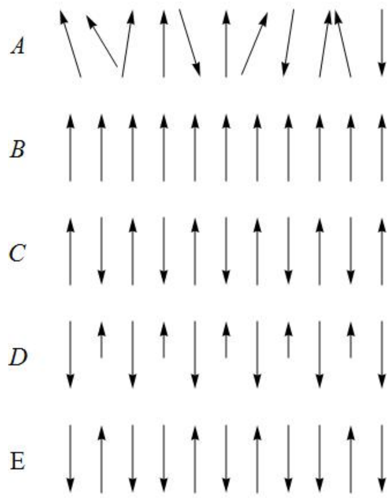
מהמכניקה הקוונטית (ויוסברו בפרק 4). שילוב כל הכוחות הללו גורם לפעמים בטמפרטורות נמוכות לסידור מחזורי של המומנטים הללו במרחב.

סידורים מגנטיים: במקרה הפשוט ביותר, האינטראקציות בין המומנטים המגנטיים גורמות להם להסתדר במקביל זה לזה, בסידור שנקרא **פרומגנטי** (**ferromagnetic**). סידור כזה מודגם בשורה B של איור 2.10.1. עקב כך, לחומר יש **מומנט דיפול מגנטי מקרוסקופי**. לעומת זאת, במקרים מסוימים האינטראקציות בין מומנטים שכנים מעדיפות שהם יהיו אנטי-מקבילים זה לזה. התוצאה היא הסידור **האנטי-פרומגנטי** המוצג, למשל, בשורה C של איור 2.10.1. אינטראקציות בין שכנים רחוקים יותר עשויות לגרור סידורים מסובכים יותר, כמו אלה שמוצגים בשורות האחרות של איור 2.10.1. אינטראקציות כאלה עשויות גם לגרום ל**סידורים אינקומנסורביליים** של המומנטים המגנטיים ביחס לסריג המבני שלהם. למשל, המומנטים המגנטיים יכולים להסתובב באופן מחזורי, כשמתקדמים בכיוון כלשהו בסריג, עם מחזור שאיננו קומנסורבילי עם קבועי הסריג.

זכוכית ספין: הכיוונים האקראיים של המומנטים המגנטיים בשורה A של איור 2.10.1 יכולים לייצג שני מצבים אפשריים. בטמפרטורות גבוהות, המערכת עוברת בין כל הכיוונים האפשריים של כל המומנטים המגנטיים בתוכה, בדומה לאטומים בגז שמתנועעים דרך כל נקודות המרחב, והשורה הזאת מתארת תמונה רגעית של המומנטים הללו. הממוצע הזמני של כל מומנט מגנטי הוא אפס, ואין סדר מגנטי. הסדר היחיד שנותר במערכת הוא הסדר הסריגי של האטומים או היונים המרכיבים את החומר, עם תא יחידה שמכיל אטום (או יון) בודד. אם מורידים את הטמפרטורה של החומר בבת אחת לטמפרטורות נמוכות מאוד, ייתכן מצב שבו המומנטים המגנטיים "קפאו" באחד הסידורים האקראיים שהיו בו בטמפרטורה הגבוהה, ואז שורה A באיור תתאר מצב קבוע בזמן של המערכת, שבו המערכת איננה נמצאת במינימום של האנרגיה החופשית שלה, אלא ב**מצב מטסטבילי**. מצב זה נקרא "**זכוכית ספין**", והוא דומה לזכוכיות ה"רגילות", שגם בהן האטומים קופאים במצבים שאינם מחזוריים (ראו פרק 1). זכוכית ספין נוצרת לפעמים גם כאשר יש תחרות בין האינטראקציות המגנטיות: חלקן מעדיפות סידורים מקבילים של המומנטים, וחלקן מעדיפות סידורים אנטי-מקבילים של זוגות מומנטים, וכך נוצר "**תסכול**" (frustration) של המומנטים, שגורר סידור שלהם בכיוונים אקראיים (ראו להלן). זכוכיות ספין, וכן מערכות אחרות עם אינטראקציות אקראיות בין המומנטים, עדיין מציבות שאלות פתוחות רבות שמהוות נושאים למחקר עכשווי. זהו המחקר על **מערכות אקראיות** (random systems). בקורס הזה נתרכז בעיקר במבנים מחזוריים.

תא היחידה המגנטי: למבנה הפרומגנטי B באיור 2.10.1 יש אותה מחזוריות כמו לסריג המקורי, כי כל המומנטים זהים. לכן תא היחידה שלו מכיל אטום בודד, בדומה לסריג המקורי. אף על פי שתא היחידה איננו משתנה, ראוי לציין כי חבורת הסימטריה כן משתנה, מאחר שיש להביא בחשבון גם את המומנטים המגנטיים: הסריג המקורי לא השתנה תחת סיבובים מסדר 2, ואילו לסריג הפרומגנטי אין שום סימטריה תחת סיבובים. עם זאת, הסימטריה תחת שיקופים דרך

מראות שניצבות לסריג עדיין נשמרת. לעומת זאת, הן המחזוריות והן חבורת הסימטריה של המבנים C, D ו-E באיור שונות מאלה של הסריג המקורי, ותא היחידה כולל יותר אטומים או יונים. המבנה באנטי-פרומגנט הפשוט (שורה C), כמו גם בשורה D (שהסידור בה נקרא **פרימגנטי**, **ferrimagnetic**, כי יש בו גם אלמנט פרומגנטי – מומנט מגנטי שקול שאיננו מתאפס – וגם מרכיב אנטי-פרומגנטי), דומה למבנה המתואר באיור 2.1.1(ב), או למבנה של מלח בישול, איורים 2.3.1 או 2.5.3(א), שגם בהם תא היחידה מוכפל פי שניים יחסית לתא של הסריג המקורי. הסימטריה של האנטי-פרומגנט הפשוט C גבוהה יותר מהסימטריה של המבנה הפרימגנטי D.



איור 2.10.1: סידורים מגנטיים שונים; מלמעלה: זכוכית ספין, פרומגנט, אנטיפרומגנט פשוט, פרימגנט ומבנה שמשלב סידור אנטי-פרומגנטי מורכב עם פרומגנט.

שאלה 2.10.1

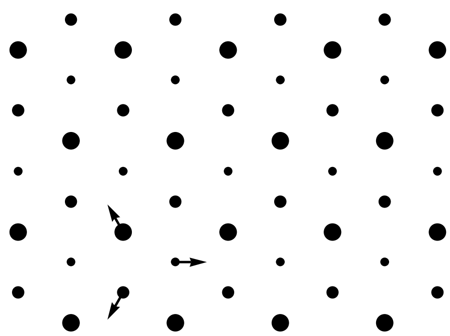
מהם תאי היחידה המגנטיים של כל אחד מהמבנים C, D ו-E באיור 2.10.1? מהן פעולות הסימטריה שמתאימות לכל מבנה כזה?

שאלה 2.10.2

המומנטים המגנטיים של האטומים בחומר מסוים בעל סריג קובי פשוט, עם קבוע סריג a, מכוונים כולם על אותו ציר, וניתנים על ידי הנוסחה $\mu(\mathbf{R}) = \mu_0 \cos(\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R})$, כאשר הוֶקטור $\mathbf{Q}$ נתון על ידי $\mathbf{Q} = (1,1,1)(\pi/a)$ ו- $\mathbf{R}$ מתאר נקודה כלשהי בסריג. מהו המבנה הסריגי המגנטי? מהו תא היחידה הפרימיטיבי? מה יהיה תא היחידה, אם $\mathbf{Q} = (1,1,1)(\tau/a)$, כאשר τ הוא יחס הזהב?

תסכול וסידורים תלת-פרטיטים: לפני סיום נוסיף הערה חשובה. בדוגמה האנטי-פרומגנטית שנראית בשורה C של איור 2.10.1, תא היחידה מכיל שני מומנטים מגנטיים, ואפשר להסתכל על הסריג כצירוף של שני תת-סריגים חד-ממדיים פשוטים שמשולבים זה בזה. אותה תוצאה

מתקבלת גם בדוגמה שמופיעה בחלק הראשון של שאלה 2.10.2: הסריג הנדון שם דומה לסריג של מלח בישול, ושני סוגי היונים מתאימים לשני כיווני המומנטים המגנטיים. אם מחליפים בכל אתר את ה"נתרן" בגביש מלח בישול במומנט מגנטי חיובי, ואת כל אחד מיוני ה"כלור" באותו גביש במומנט מגנטי שלילי, מקבלים תא יחידה שמכיל שני אתרים, והגביש כולו מורכב **משני תת-סריגים** שבכל אחד מהם יש לאתרים מומנט מגנטי זהה. סריג שמקיים את התכונה הזאת נקרא **דו-פרטיטי** (**bi-partite**, בעל שני חלקים). אף כי מצב דומה קיים בסריגים אחרים רבים, הוא איננו אפשרי בסריג המשולש: כפי שאפשר לראות מאיור 2.10.2 (וכפי שראינו באיור 2.3.6), הסריג המשולש בנוי מ**שלושה** תת-סריגים זהים; כל אתר בסריג נתון מוקף על ידי שלושה שכנים ששייכים לכל אחד משני תת-הסריגים האחרים (ולכן יש כאן שלושה תת-סריגים בסיסיים, והסריג הוא **תלת-פרטיטי**). אם משייכים לכל אתר מומנט מגנטי שיכול להצביע רק באחד משני כיוונים (למשל, למעלה או למטה, כמו באיור 2.10.1), ואם האינטראקציה המגנטית בין שכנים קרובים היא אנטי-פרומגנטית (כלומר, "מעדיפה" ששני מומנטים שכנים יהיו אנטי-מקבילים זה לזה), אזי אי-אפשר לסדר את המומנטים הללו באופן שכל הקשרים המגנטיים יהיו "מרוצים". הגענו למצב של "תסכול". קיימים בטבע חומרים רבים עם סימטריה משולשת או משושה, ובכולם קיימת התופעה הזאת. עם זאת, אילו הרשינו למומנטים המגנטיים להצביע בכיוון כללי במישור, אזי אפשר למצוא עבורם סידור אופטימלי, שבו המומנטים המגנטיים בכל אחד משלושת תת-הסריגים יצביעו בכיוונים שיוצרים זוויות של $120°$ זה עם זה (ראו את החִצים באיור 2.10.2.) הסידור הזה עדיין כולל "תסכול" מסוים, כי המומנטים השכנים אינם בדיוק אנטי-מקבילים זה לזה. נחזור אל התוצאה הזאת בפרק 4.



איור 2.10.2: חלוקת הסריג המשולש לשלושה תת-סריגים; החִצים מתארים את כיווני המומנטים המגנטיים בכל תת-סריג במצב האנרגטי האופטימלי, כשהאינטראקציות מעדיפות שכל זוג שכנים יצביעו בכיוונים הפוכים.

שאלה 2.10.3

מהו תא היחידה הפרימיטיבי של הסריג באיור 2.10.2? מהו הבסיס?

נספח: הגופים האפלטוניים

הפוליהדרונים של אפלטון: סימטריות היו נושא להתעניינות מאז ימי קדם, וגופים סימטריים מופיעים ביצירות אמנות קדומות. כבר אפלטון (בערך בשנת 400 לפני הספירה) עסק במיון של **פוליהדרונים**, שהם גופים תלת-ממדיים בעלי פאות דו-ממדיות, צלעות חד-ממדיות ופינות נקודתיות. **גוף אפלטוני מושלם** הוא פוליהדרון קמור שבו כל הפאות, כל הצלעות וכל הפינות זהות זו לזו, ולכן יש לו **סימטריות מושלמות**. פוליהדרון מושלם בנוי ממצולעים שווי-צלעות זהים, כך שמצולעים שכנים נפגשים רק על אחת הצלעות שלהם, וכל הפינות זהות (עם אותו מספר של מצולעים שנפגשים בכל פינה). כפי שתראו בשאלה 2.1נ, **קיימים רק חמישה גופים אפלטוניים** שמקיימים את הדרישות הללו. הם מוצגים באיור 2.1נ, ואפשר לבדוק כי כולם מקיימים את **משפט אוילר**: $V - E + F = 2$, כאשר V, E ו-F הם מספרי הפינות, הצלעות והפאות, בהתאמה (באתר http://www.ics.uci.edu/~eppstein/junkyard/euler/ אפשר למצוא 20 הוכחות של המשפט החשוב הזה, שנכון לכל פוליהדרון). בסעיפים קודמים נתקלנו כבר ב**קובייה** וב**טטרהדרון**. ציינו גם כי כל יון B במבנה הפרובסקיטי שבאיור 2.5.7 מוקף על ידי שישה יוני חמצן (בכיוונים החיוביים והשליליים של הצירים הקרטזיים של הקובייה), שחיבור ביניהם יוצר **אוקטהדרון**.

שאלה 2.1נ

לכל פאה של פוליהדרון מושלם יש S צלעות, ובכל פינה שלו נפגשות P פאות. הסבירו מדוע ליד פינה אחת, סכום P הזוויות על הפאות שנפגשות בה חייב להיות קטן מ-$360°$, ולכן חייב להתקיים $P(1 - 2/S) < 2$. השתמשו בתוצאה כדי להוכיח שקיימים רק חמישה גופים אפלטוניים.

סימטריות: ברור מהאיור שכל גוף אפלטוני איננו משתנה אחרי פעולות סימטריה רבות, שמרכיבות את חבורת הסימטריה שלו. למשל, חבורת הסימטריה של הקובייה זהה לזו של הסריג הקובי הפשוט. אפשר גם לראות כי חבורת הסימטריה של האוקטהדרון זהה לזו של הקובייה: האוקטהדרון באיור 2.5.7(א) איננו משתנה תחת כל פעולות הסימטריה של הקובייה. בפרט, האוקטהדרון כולל שלושה ריבועים ושמונה משולשים שאינם משתנים תחת סיבובים ב-$90°$ או ב-$120°$, בהתאמה. לכל פוליהדרון אפלטוני יש פוליהדרון דואלי, שמתקבל מחיבור בין הנקודות שנמצאות במרכזי פאות שכנות. לשני הגופים הדואליים יש סימטריות זהות. האוקטהדרון הוא הגוף הדואלי של הקובייה, הדודקהדרון הוא הגוף הדואלי של האיקוזהדרון, והטטרהדרון דואלי לעצמו.

דרך אחת לקבל את חבורות הסימטריה של הגופים האפלטוניים מבוססת על העובדה שכל פעולת סימטריה מעבירה את כל הפינות של הפוליהדרון אל עצמן. למשל, לטטרהדרון יש ארבע פינות, ולכן קיימות $4! = 24$ תמורות של הפינות, שנותנות 24 איברים בחבורת הסימטריה שלו. השיקול הזה פועל רק עבור הטטרהדרון, שבו כל פינה היא שכנה של כל הפינות האחרות. במוצקים

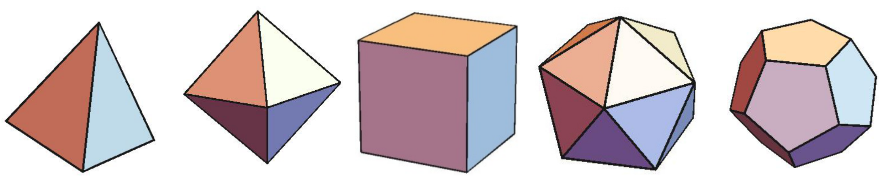
הגדולים יותר, שאינם דואליים לעצמם, לא כל התמורות מותרות: חלק מהתמורות אינן שומרות על הדרישה שפינות שכנות תשארנה שכנות זו לזו גם אחרי פעולת הסימטריה. במקרה הכללי מתארים כל פעולת סימטריה על ידי שילוב של סיבובים ושיקופים של הפוליהדרון. למשל, אם לכל פאה של פוליהדרון מושלם יש S צלעות, ובכל פינה שלו נפגשות P פאות, אזי הקו שמחבר את מרכז הפוליהדרון עם המרכז של כל פאה הוא ציר סיבוב מסדר S, והקו שמחבר את אותו מרכז עם כל פינה הוא ציר סיבוב מסדר P.

שאלה 2.2נ

זהו את פעולות הסימטריה של הטטרהדרון כסיבובים ושיקופים.

חבורת הסימטריה של האיקוזהדרון: התבוננות באיור 2.1נ מראה כי מול כל פאה של האיקוזהדרון נמצאת פאה מקבילה, כך שהמשולשים על שתי הפאות מסובבים ב-$180°$ זה לעומת זה. באופן דומה, מול כל פאה של הדודקהדרון נמצאת פאה מקבילה, כך שהמחומשים עליהן מסובבים ב-$180°$ זה לעומת זה. כמו כן, מול כל צלע של הפוליהדרונים הללו נמצאת צלע שמקבילה לה. מהשיקול הכללי שהוזכר לעיל, חבורת הסימטריה של האיקוזהדרון מכילה ארבעה סיבובים מסדר 5 (בזוויות $2\pi\ell/5,\ \ell=1,2,3,4$) סביב כל אחד מהצירים שמחברים מרכזים של שישה זוגות של פינות נגדיות, ושני סיבובים מסדר 3 סביב כל אחד מהצירים שמחברים עשרה זוגות של פאות נגדיות. כמו כן, קיים סיבוב מסדר 2 סביב כל אחד מהצירים שמחברים 15 אמצעים של צלעות נגדיות. יחד עם היחידה, כל אלה נותנים חבורת סימטריה עם 60 איברים. ה**איקוזהדרון** וה**דודקהדרון** אינם מופיעים בסריגים מחזוריים, אבל כן מופיעים בקוואזי-גבישים (ראו סעיף 2.8). כפי שראינו לעיל, חבורת הסימטריה הנקודתית של האיקוזהדרון כוללת סיבובים מסדר 5, כפי שנצפו ניסיונית בקוואזי-גבישים.

באיור 2.5.5 ובשאלה 3.6.2 מוזכר גם **הדודקהדרון הרומבי**. בגוף הזה אמנם כל הפאות הן ריבועים זהים, אבל רואים בבירור שלא כל הפינות זהות: יש פינות עם שלוש פאות ויש פינות עם ארבע פאות. לכן הגוף הזה איננו גוף אפלטוני מושלם. עם זאת, אפשר להשתכנע כי גם חבורת הסימטריה של הגוף הזה זהה לזו של הקובייה.



איור 2.1נ: הגופים האפלטוניים. משמאל לימין: הטטרהדרון (ארבעה משולשים שווי-צלעות, שש צלעות וארבע פינות), האוקטהדרון (שמונה משולשים שווי-צלעות, 12 צלעות ושש פינות), הקובייה (שישה ריבועים, 12 צלעות ושמונה פינות), האיקוזהדרון (20 משולשים שווי-צלעות, 30 צלעות ו-12 פינות) והדודקהדרון (12 מחומשים שווי-צלעות, 30 צלעות ו-20 פינות).

תשובות לשאלות בגוף הפרק

תשובה 2.2.1

א. יחס האריזה מוגדר כיחס בין השטח הכולל של העיגולים לשטח הכולל של המישור. מאחר שהסריג מחזורי, יחס זה שווה ליחס בין השטח של עיגול בודד לשטח תא היחידה, למשל, תא ויגנר-זייץ המשושה באיור 2.2.3. כל משושה באיור 2.2.3 מורכב משישה משולשים שווי-צלעות, בעלי גובה ששווה לרדיוס העיגול שבתוכו, r, ולכן שטח ששווה ל- $r^2/\sqrt{3}$. המשושה מקיף עיגול אחד. לכן, יחס האריזה הוא $\pi r^2/[6r^2/\sqrt{3}] = \pi/(2\sqrt{3}) = 0.9069$. דרך אחרת לקבל אותה תשובה: נסתכל על המשולש שווה הצלעות שנוצר משני וקטורי הסריג שמופיעים באיור 2.2.3 ומהקו שמחבר את קצותיהם. צלע המשולש היא $a = 2r$, ולכן שטחו הוא $a^2\sqrt{3}/4 = r^2\sqrt{3}$. המשולש כולל שלוש גזרות של עיגולים, שכל אחת מהן כולאת זווית של $60°$, ולכן שטחה הוא $\pi r^2/6$. מכאן, יחס האריזה הוא $\rho = 3(\pi r^2/6)/(r^2\sqrt{3}) = \pi/(2\sqrt{3})$.

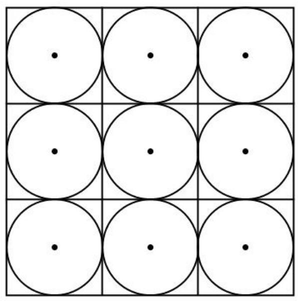
ב. תא היחידה של ויגנר-זייץ הוא עכשיו מנסרה שבסיסה המשושה הנזכר לעיל וגובהה שווה ל-$2r$. מכאן שנפח המנסרה המקיפה כדור בודד הוא $(2r)(6r^2/\sqrt{3}) = 12r^3/\sqrt{3}$. לכן, יחס האריזה הנפחי הוא $[4\pi r^3/3]/[12r^3/\sqrt{3}] = \pi/(3\sqrt{3}) = 0.6046$.

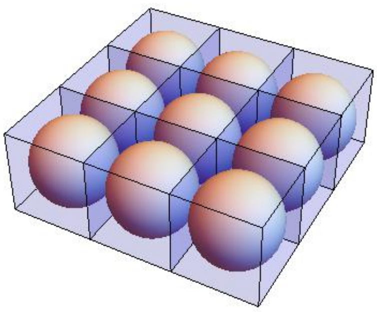
תשובה 2.2.2

א. כדי למצוא את תא ויגנר-זייץ, נחבר נקודת סריג כלשהי אל נקודות הסריג השכנות ונחצה את הקווים הללו על ידי אנכים אמצעיים. תא ויגנר-זייץ שמתקבל על ידי אוסף האנכים הללו הוא ריבוע, בעל צלע ששווה לקוטר כל עיגול, $a = 2r$, כאשר רדיוס כל עיגול מסומן ב-r. ראו האיור הימני להלן.

ב. כל ריבוע כזה מכיל עיגול בודד, ולכן יחס האריזה הוא $\pi r^2/(2r)^2 = \pi/4 \approx 0.7854$.

ג. עכשיו תא ויגנר-זייץ הוא קובייה בעלת צלע 2r (האיור השמאלי להלן), ולכן יחס האריזה הוא $(4\pi r^3/3)/(2r)^3 = \pi/6 \approx 0.5236$.





תשובה 2.3.1

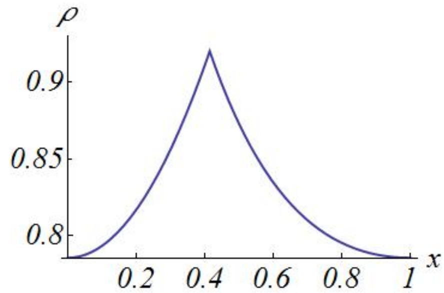
א. אורך האלכסון של תא היחידה המקווקו הוא $2(r_> + r_<)$. לכן, אורך הצלע של התא הזה (ששווה לקבוע הסריג) הוא $a = 2(r_> + r_<)/\sqrt{2} = \sqrt{2}(r_> + r_<)$. המבנה שבאיור 2.3.1(א)

מתקיים (בלי שהעיגולים הגדולים משיקים זה לזה), רק כל עוד הצלע הזאת ארוכה יותר מהקוטר של עיגול גדול, $a=\sqrt{2}(r_>+r_<)>2r_>$, כלומר, כל עוד $x=r_</r_>>\sqrt{2}-1$. בתחום הזה, יחס האריזה הוא $\rho=\pi(r_>^2+r_<^2)/[\sqrt{2}(r_>+r_<)]^2=\pi(x^2+1)/[2(x+1)^2]$.

ב. העיגולים הגדולים משיקים, כאשר מתקיים השוויון $a=\sqrt{2}(r_>+r_<)=2r_>$, כלומר, $x=\sqrt{2}-1$.

ג. עבור $x<\sqrt{2}-1$, העיגולים הקטנים נמצאים ברווחים שבין העיגולים הגדולים, ואינם משיקים להם. לכן, קבוע הסריג ממשיך להיות שווה ל- $a=2r_>$, ויחס האריזה הוא $\rho=\pi(r_>^2+r_<^2)/[2r_>]^2=\pi(x^2+1)/4$. האיור להלן מתאר את התלות של יחס האריזה ב-x. בגבול $x=0$ (וגם בגבול $x=1$) המערכת חוזרת להיות סריג ריבועי פשוט, ולכן מתקבלת התוצאה $\rho=\pi/4\approx0.7854$ שהתקבלה בשאלה 2.2.2. המקסימום, $\rho=0.92$, מתקבל בנקודת הביניים $x=\sqrt{2}-1$.

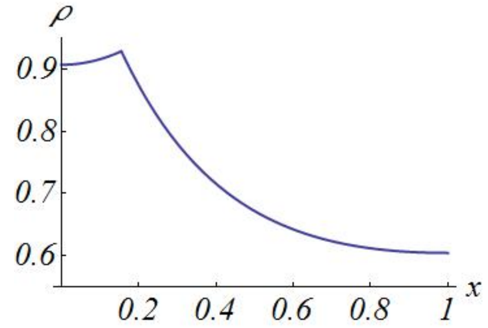
ד. קבוע הסריג הוא a, כפי שחושב בכל חלק לעיל.



תשובה 2.3.2

נסמן את קבוע הסריג (המרחק בין מרכזי שני עיגולים גדולים) ב-a. המרחק בין המרכזים של שני שכנים קרובים, עיגול גדול ועיגול קטן, שווה לשני שלישים של גובה המשולש הבסיסי (שבנוי משלוש נקודות "גדולות" שכנות), ולכן המרחק הזה שווה ל- $a/\sqrt{3}$. שטח תא היחידה המעוין הוא $a^2\sqrt{3}/2$, והוא מכיל עיגול קטן ועיגול גדול. לכן, יחס האריזה הוא היחס בין סכום השטחים של שני העיגולים לשטח המעוין, $\rho=\pi(r_<^2+r_>^2)/[a^2\sqrt{3}/2]$. כאשר העיגולים הגדולים אינם משיקים זה לזה, קיים $2r_><a$, ובמקרה זה נניח כי העיגול הגדול משיק לעיגול הקטן, ולכן המרחק ביניהם מקיים $r_>+r_<=a/\sqrt{3}$, ואז $\rho=2\pi(x^2+1)/[3\sqrt{3}(x+1)^2]$. התנאי $2r_><a$ מתקיים, כאשר $x>2\sqrt{3}/3-1\approx0.1547$. לעומת זאת, כאשר $x<2\sqrt{3}/3-1$, העיגולים הגדולים משיקים זה לזה, ומתקיים $a=2r_>$. במקרה זה, $\rho=\pi(x^2+1)/[2\sqrt{3}]$. לכן, התוצאה דומה איכותית לתוצאה שהתקבלה בשאלה 2.3.1: יחס האריזה הוא מרבי, עם הערך 0.9286, עבור $x=2\sqrt{3}/3-1$, והוא מקבל את הערך שמתאים לסריג המשולש הרגיל, $\rho=\pi/[2\sqrt{3}]\approx0.9069$, כאשר $x=0$. עבור גרפן מתקיים $x=1$, ולכן מתקבל $\rho=\pi/[3\sqrt{3}]\approx0.6046$. יחס זה הוא בדיוק שני שלישים של היחס עבור סריג משולש מלא, כפי

שאפשר לצפות: הסריג המשושה מתקבל מהסריג המשולש, כאשר מוציאים ממנו שליש מהאתרים. התוצאה מוצגת באיור:



תשובה 2.4.1

א. צלע המעוין באיור 2.2.2 שווה לקבוע הסריג, a, וגובהו שווה ל- $a\sqrt{3}/2$. לכן, שטח תא היחידה המעוין הוא $a^2\sqrt{3}/2$. תא היחידה המשושה באיור 2.2.3 מורכב משישה משולשים שווי צלעות, שגובה כל אחד מהם הוא $a/2$, ולכן צלע כל אחד מהם שווה ל- $x = a/\sqrt{3}$. מכאן ששטח המשושה הוא $6ax/4 = a^2\sqrt{3}/2$. אכן, שתי התשובות זהות.

ב. עבור הסריג הריבועי, שני תאי היחידה הם ריבועים בעלי צלע a, ולכן שטחי שניהם שווים ל- a^2.

ג. נסמן את וקטורי הסריג הפרימיטיביים של הסריג הריבועי הפשוט (למשל, באיור 2.2.4 או באיור 2.4.2) ב- $\mathbf{a}_1$ וב- $\mathbf{a}_2$. וקטורי הסריג הפרימיטיביים של הגביש המתואר באיור 2.3.1 (הקווים המקווקווים שם) ניתנים לכן על ידי $\mathbf{a}_1' = \mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2$ ו- $\mathbf{a}_1'' = \mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2$. אם קבוע הסריג המקורי הוא a, אזי אורך וקטור הסריג ה"חדש" הוא $a\sqrt{2}$, ולכן שטח התא ה"חדש" הוא $2a^2$, כפי שאכן ראוי לתא שמכיל שתי נקודות מקוריות או שני "אטומים".

תשובה 2.4.2

תא היחידה הזה מכיל שתי נקודות סריג זהות, האחת ממוקמת בראשית, $\mathbf{r}_1 = 0$, והאחרת ממוקמת באמצע האלכסון של תא היחידה, $\mathbf{r}_2 = (\mathbf{a}_3 + \mathbf{a}_4)/2$. שטח התא הוא $2a^2$, כש-a הוא קבוע הסריג הריבועי המקורי. זה אכן מתאים לשטח הסגולי שמייצג שתי נקודות סריג.

תשובה 2.4.3

נסמן את קבוע הסריג המשולש ב-a. בקואורדינטות קרטזיות מקבלים $\mathbf{a}_1 = (a,0)$ ו- $\mathbf{a}_2 = (a, a\sqrt{3})/2$. המרחק בין שכנים קרובים ניתן על ידי $R = a/\sqrt{3}$, ולכן $a = R\sqrt{3}$. בתא המתואר על ידי הקווים העבים באיור 2.3.2, נקודת בסיס אחת ממוקמת בראשית, $\mathbf{r}_1 = 0$, והאחרת ממוקמת ב- $\mathbf{r}_2 = (\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2)/3$. עבור תא היחידה באיור 2.3.3(ב), נקודת בסיס אחת עדיין נמצאת בראשית, אבל עכשיו $\mathbf{r}_2 = 2(\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2)/3$.

תשובה 2.5.1:

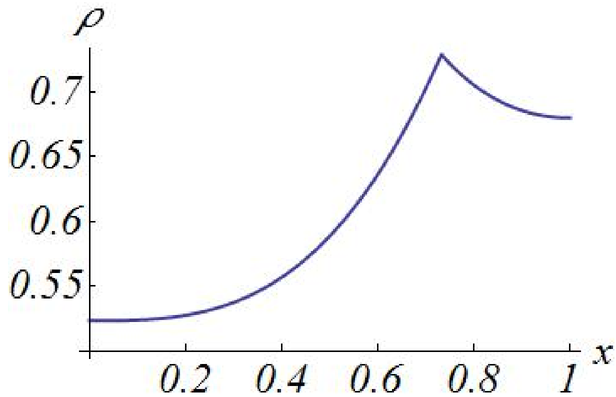
א. הנפח הוא a^3. יחס האריזה הנפחי הוא $\pi/6 \approx 0.524$ (כמו בשאלה 2.2.2). מספר הקואורדינציה הוא 6: שני שכנים קרובים בכיוון כל אחד משלושת הצירים.

ב. תא ויגנר-זייץ הוא קובייה, דומה לתא היחידה הקודם אך מוזזת כך שמרכזה מתלכד עם מרכז של כדור והכדור מוכל בתוכה ומשיק לפאותיה (כמו בשאלה 2.2.2).

ג. נשתמש בוֶקטורי הסריג הקרטזיים המופיעים באיור 2.5.1(ב). דוגמה לוֶקטורי סריג חלופיים מכילה את הוֶקטורים $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, (\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_3)$. הם יוצרים מקבילון, אבל גם נפחו שווה ל-a^3, וגם הוא מייצג נקודת סריג בודדת. דוגמה נוספת, עם אותו נפח, מכילה את הוֶקטורים $\mathbf{a}'_1 = \mathbf{a}_1,\ \mathbf{a}'_2 = (\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2),\ \mathbf{a}'_3 = (\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2 + \mathbf{a}_3)$. בדוגמה האחרונה, נקודת סריג כללית ניתנת על ידי $\mathbf{R} = n'_1\mathbf{a}_1 + n'_2(\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2) + n'_3(\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2 + \mathbf{a}_3)$, עם מספרים שלמים כלשהם $n'_1,\ n'_2,\ n'_3$. קל לראות שאוסף זה של נקודות זהה לאוסף שהיה מתקבל ממשוואה (2.4.1), עם מקדמים שלמים אחרים: $n_1 = n'_1 + n'_2 + n'_3,\ n_2 = n'_2 + n'_3,\ n_3 = n'_3$.

תשובה 2.5.2

הקובייה בסריג הצזיום כלוריד, איור 2.5.2(א), מכילה תמיד שמונה שמיניות של הכדורים הגדולים, בפינות הקובייה, וכדור אחד קטן במרכזה. לכן, הנפח הכלול בכדורים בתוך תא היחידה הוא $4\pi(r_>^3 + r_<^3)/3$, ואילו נפח התא הוא a^3. יחס האריזה הוא אפוא $\rho = 4\pi(r_>^3 + r_<^3)/(3a^3)$. הדיון באיור 2.5.2 עסק במקרה שבו הכדור במרכז הקובייה קטן, $x < (\sqrt{3} - 1)$. במקרה זה, קבוע הסריג הוא $a = 2r_>$, ולכן $\rho = \pi(x^3 + 1)/6$. כאשר $x > (\sqrt{3} - 1)$, הכדורים הגדולים כבר אינם משיקים זה לזה, ולכן מתקיים $a > 2r_>$. עם זאת, בתחום הזה הכדור במרכז הקובייה משיק לשכניו הגדולים, ולכן אורך אלכסון הקובייה שווה ל-$a\sqrt{3} = 2(r_> + r_<)$. אי לכך, $\rho = \pi\sqrt{3}(x^3 + 1)/[2(x + 1)^3]$. האיור להלן מראה את התלות של יחס האריזה ביחס הרדיוסים. עבור $x = 0$, היחס מתאים לסריג קובי פשוט, $\rho = \pi/6 \approx 0.5236$, ואילו עבור $x = 1$ מתקבלת התוצאה של סריג BCC, $\rho = \pi\sqrt{3}/8 \approx 0.68$. יחס האריזה המקסימלי, 0.729, מתקבל בנקודה שבה כל הכדורים משיקים זה לזה, $x = (\sqrt{3} - 1) \approx 0.732$.



תשובה 2.5.3

א. נפח התא הזה ניתן על ידי משוואה (2.4.2):

$$V = |\mathbf{a}_1 \cdot [\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3]| = \begin{vmatrix} -a/2 & a/2 & a/2 \\ a/2 & -a/2 & a/2 \\ a/2 & a/2 & -a/2 \end{vmatrix} = a^3/2$$

אפשר לקבלו גם מתוך ההבנה שתא היחידה הקובי מכיל שתי נקודות סריג, ולכן נפחו כפול מהנפח של התא הפרימיטיבי.

ב. גם התא הזה מכיל נקודת סריג אחת, ולכן נפחו $a^3/2$. אפשר לקבל זאת גם ישירות: זהו מקבילון שבסיסו ריבוע עם צלע a, וגובהו שווה ל-$a/2$. עם זאת, וקטורי הסריג הנדונים אינם פרימיטיביים, כי הם אינם הוֶקטורים הקצרים ביותר שמקשרים בין נקודת סריג לשכנותיה.

תשובה 2.5.4

א. $a^3/4$. אפשר לקבל תשובה זאת בשתי דרכים: גם על ידי חישוב מפורש, תוך הצבת משוואה (2.5.2) במשוואה (2.4.2), וגם מתוך העובדה שתא היחידה הקובי של סריג ה-FCC, שנפחו a^3, מכיל ארבע נקודות סריג.

ב. תא היחידה הקובי מכיל ארבעה כדורים עם רדיוס $r = a\sqrt{2}/4$ (מתקבל מהאלכסון של פאה), ולכן יחס האריזה הנפחי הוא $4 \times (4\pi r^3/3)/a^3 = \pi\sqrt{2}/6 \approx 0.740$.

תשובה 2.5.5

דרך אחת לקבל את התוצאה היא להסתכל על הריבוע המקווקו (בעובי בינוני) באיור 2.5.5(א). קל להשתכנע כי אמצעי הצלעות של הריבוע הזה נמצאים על השפה של תא ויגנר-זייץ, כי כל אחת מהן נמצאת על אנך אמצעי לקווים שמחברים את קודקודי הריבוע הזה עם הראשית במרכז הקובייה. הריבוע שמחבר בין נקודות האמצע הללו מורכב מארבעה אלכסונים של ריבועים שמהווים פאות של תא ויגנר-זייץ. מאחר שצלע הריבוע המקווקו שווה ל-a, כל אלכסון כזה שווה ל-$a/\sqrt{2}$, ולכן צלע הפאה של תא ויגנר-זייץ שווה ל-$a/2$.

דרך נוספת מבוססת על המלבן המקווקו שמסומן על ידי קווים עבים. אורך הצלע הקטנה של המלבן הזה שווה ל-$a/\sqrt{2}$, ושווה גם לאלכסון הפאה של תא ויגנר-זייץ, ולכן צלע הפאה שווה ל-$a/2$.

תשובה 2.5.6

סריג ברווה של הסטרונציום טיטנאט הוא קובי פשוט, עם מרחק סריג ששווה למרחק בין יוני סטרונציום שכנים, a. קל לראות כי הסביבות של כל אחד מיוני הסטרונציום, שיוצרים סריג כזה, זהות. גם הסביבות של כל אחד מיוני הטיטניום, שגם הם יוצרים סריג זהה, זהות. לעומת זאת, הסביבות של כל אחד מיוני החמצן אינן זהות זו לזו. רק אם נזיז יון חמצן על ידי וקטור סריג של

הסריג הקובי הנזכר לעיל, הוא יחזור למיקום עם סביבה דומה. לכן, תא היחידה הפרימיטיבי הוא הקובייה השלמה שמופיעה באיור 2.5.7(א). אם מזיזים את הקובייה מעט בכיוון אחד מאלכסוניה (למשל, בכיוון השלילי של כל הצירים), אזי רואים בבירור כי בתוך הקובייה המוזזת יישארו יון סטרונציום אחד (בראשית הצירים), יון טיטניום אחד (במרכז הקובייה, כמו בסריג של צזיום כלוריד), ועוד שלושה יוני חמצן, בנקודות $(a/2,a/2,0),(a/2,0,a/2),(0,a/2,a/2)$. לכן, הבסיס של הגביש מכיל בדיוק את הנוסחה הכימית של החומר, $SrTiO_3$.

תשובה 2.5.7

כפי שאפשר לספור, התא הטטרגונלי באיור מכיל פעמיים את הנוסחה הכימית של החומר: שני יוני נחושת, ארבעה יוני לנתנום ושמונה יוני חמצן. היתרון של התא הטטרגונלי המצויר הוא בזוויות הישרות בין וקטורי הסריג שלו. מאחר שהתא מכיל יון נחושת גם במרכז התיבה, הסריג הזה נקרא "**טטרגונלי ממורכז גוף**", מסיבות ברורות. עם זאת, הסביבה של יון הנחושת במרכז התא זהה לסביבה של היון בפינה התחתונה השמאלית שלו, ולכן אפשר לבנות את התא הפרימיטיבי, כך שהוא יכיל את מחצית היונים שבאיור, כלומר, נוסחה כימית בודדת. תא יחידה אפשרי מורכב לכן משני וקטורים $(a,0,0),(0,a,0)$ שבונים את הריבוע של יוני נחושת בבסיס התא שבאיור, ומוֶקטור שלישי $(a/2,a/2,c/2)$ שמחבר את הראשית אל יון הנחושת שבמרכז התא הטטרגונלי. הבסיס של הגביש מכיל יון נחושת בראשית, שני יוני לנתנום בנקודות $(a/2,a/2,c/6),(0,0,c/3)$ וארבעה יוני חמצן בנקודות $(a/2,0,0),(0,a/2,0),(0,0,c/6),(a/2,a/2,c/3)$. בסיס זה מהווה הכללה של הבסיס שהוצג כבר בשאלה 2.5.3(ב). עם זאת, וקטורי הסריג שבונים את התא הפרימיטיבי הזה הם גם וקטורי סריג פרימיטיביים, רק אם מתקיים $(a^2+c^2)/4>a^2$, כלומר, $c>a\sqrt{3}$. אם $c<a\sqrt{3}$, אזי וקטורי הסריג הקצרים ביותר, ולכן וקטורי הסריג הפרימיטיביים, דומים לאלה שהופיעו באיור 2.5.2(ג) ובמשוואה (2.5.1): $\mathbf{a}_1=(a/2)(-\hat{\mathbf{x}}+\hat{\mathbf{y}})+(c/2)\hat{\mathbf{z}}$, $\mathbf{a}_2=(a/2)(\hat{\mathbf{x}}-\hat{\mathbf{y}})+(c/2)\hat{\mathbf{z}}$, $\mathbf{a}_3=(a/2)(\hat{\mathbf{x}}+\hat{\mathbf{y}})-(c/2)\hat{\mathbf{z}}$.

תשובה 2.6.1

א. נסתכל על תא היחידה של סריג ה-HCP, קווים עבים באיור 2.6.3(ב). כזכור, קבוע הסריג המשולש במישור הוא $a=2r$, כאשר r הוא רדיוס הכדורים באריזה המישורית הצפופה. נפח התא הוא $ca^2\sqrt{3}/2$, כאשר c הוא גובה התא. מאחר שהתא מייצג שתי נקודות סריג, הנפח הכולל של הכדורים סביבן הוא $8\pi r^3/3$ (אפשר לראות שזהו נפח חלקי הכדורים בתוך תא היחידה גם כש"מחלקים" כל כדור בפינות תא היחידה בין כל התאים השכנים; במישור התחתון ובמישור העליון יש בסך הכול ארבעה כדורים ש"תורמים" $1/6$ מנפחם וארבעה כדורים ש"תורמים" $1/12$ מנפחם. לכן, תרומתם הכוללת היא $4\times\frac{1}{6}+4\times\frac{1}{12}=1$ של נפח כדור, ולכך יש להוסיף את נפח הכדור ה"פנימי"). לכן, יחס האריזה הוא $\rho=(8\pi r^3/3)/(ca^2\sqrt{3}/2)=2\pi a/(3\sqrt{3}c)$. בסריג הצפוף ביותר, $c=2a\sqrt{2/3}\approx1.633a$, ואז $\rho=\pi/(3\sqrt{2})\approx0.74$.

ב. לסריג ה-FCC קיבלנו $\rho = (16\pi r^3/3)/a^3 = \pi/(3\sqrt{2}) \approx 0.74$, שזהה לתוצאה הנזכרת לעיל. התוצאה איננה מפתיעה, כי בשני המקרים כל שכבה נמצאת ב"עמקים" של קודמתה, והצפיפות איננה מושפעת מההזזה של השכבה בין ה"עמקים" הללו.

תשובה 2.6.2

מאחר שהסידור A חוזר אל עצמו אחרי ארבע שכבות, המבנה הסריגי הוא עדיין הקסגונלי. תא היחידה הוא מנסרה שבבסיסה המעוין הבסיסי של הסריג המשולש במישור, אבל גובהה הוא עכשיו כפול מהגובה של תא היחידה במבנה HCP הפשוט, כלומר $c = 4a\sqrt{2/3} \approx 3.266a$. מאחר שהמרחק בין שכבות שכנות נקבע על ידי תנאי ההשקה של הכדורים, מרחק זה איננו משתנה. גובה המנסרה מוכפל פי שניים, אבל גם מספר הכדורים בתוכה מוכפל פי שניים (ארבעה במקום שניים), ויחס האריזה איננו משתנה, $\rho \approx 0.74$.

תשובה 2.6.3

תא היחידה זהה לתא של סריג ה-HCP, אלא שעכשיו הבסיס כולל שני יוני אבץ, בנקודות $(0,0,5c/8)$, $(a/2, a\sqrt{3}/6, c/8)$, ושני יוני גופרית, בנקודות $(a/2, a\sqrt{3}/6, c/2)$, $(0,0,0)$.

תשובה 2.7.1

סריג זה זהה לסריג הריבועי, שמסובב לעומת קודמו בזווית של $45°$. אם קבוע הסריג הריבועי המקורי הוא a, אזי קבוע הסריג הריבועי הממורכז הוא $a/\sqrt{2}$ (מחצית מאלכסון ריבוע עם צלע a).

תשובה 2.7.2

הסריג הטטרגונלי ממורכז הבסיס בנוי משכבות של סריגים ריבועיים ממורכזים שמונחות זו על גבי זו. כפי שראינו בשאלה 2.7.1, הסריג הריבועי הממורכז זהה לסריג ריבועי שמסובב ב-$45°$, עם צלע שקטנה פי $\sqrt{2}$. לכן, הסריג הטטרגונלי ממורכז הבסיס זהה לסריג טטרגונלי. ראו גם שאלה לחזרה 2.3(ב). באופן דומה, הסריג הטטרגונלי ממורכז הפאה זהה לסריג טטרגונלי ממורכז גוף שמסובב גם הוא ב-$45°$. הנקודות שהיו במרכזי הפאות נמצאות במרכזי התא של הסריג הטטרגונלי ממורכז הגוף.

תשובה 2.7.3

בשני המקרים מתקיים $a_1 = a_2 = a_3$ וכן $\alpha = \beta = \gamma$, ולכן שני התאים הפרימיטיביים בונים סריגים **טריגונליים**. הזווית בין שני וקטורי סריג מתקבלת, למשל, מהקשר $\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 = a_1 a_2 \cos\gamma$. משוואות (2.5.1) ו-(2.5.2) נותנות לכן $\alpha = \beta = \gamma = 109.47°$ עבור BCC ו-$\alpha = \beta = \gamma = 60°$ עבור FCC. את התוצאה האחרונה אפשר גם לראות ישירות באיור 2.5.4: כל פאה של התא הפרימיטיבי היא מעוין שמורכב משני משולשים שווי-צלעות, עם אלכסון קצר ששווה גם הוא לצלעות (ולמרחק בין נקודות סריג שכנות).

תשובה 2.7.4

במשוואה (2.4.1), שמגדירה סריגי ברווה, כל נקודת סריג מתוארת על ידי $\mathbf{R} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3$, עם מקדמים שלמים כלשהם. היפוך דרך הראשית מעביר את הנקודה הזאת אל הנקודה $-\mathbf{R} = -n_1\mathbf{a}_1 - n_2\mathbf{a}_2 - n_3\mathbf{a}_3$. גם המקדמים כאן הם שלמים, ולכן גם הנקודה הזאת היא נקודת סריג.

תשובה 2.7.5

א. נסמן ציר סיבוב מסדר n ב-A_n, מישור מראה ב-m ומרכז היפוך ב-i. לסריג הטטרגונלי יש ציר סימטריה אחד מסדר 4, שניצב לפאה הריבועית של תא היחידה שלו באמצעה, וארבעה צירים מסדר 2, שניצבים לפאות המלבניות של תא היחידה במרכזיהן. כמו כן, לסריג הזה יש שלושה מישורי מראה, שמקבילים לפאות באמצע המרחק ביניהן ושני מישורי מראה שמחברים בין אלכסונים של הפאות הריבועיות הנגדיות. לסריג יש גם מרכז היפוך ביחס למרכז תא היחידה. לכן, חבורת הסימטריה שלו כוללת את האלמנטים $i, 1A_4, 4A_2, 5m$.

ב. במקרה הזה הבסיס הריבועי של תא היחידה הופך מריבוע למלבן בעל צלעות שונות באורכן, ולכן יבוטלו הסיבוב מסדר 4 ושני מישורי המראה שעוברים דרך אלכסוני הבסיס הזה.

ג. במקרה זה כל הפאות הן ריבועיות, ולכן נוספים מישורי מראה דרך אלכסוני הפאות האחרות, והסיבובים סביב הצירים באמצע כל פאה הם A_4. נוסף על כך, יש עכשיו סיבובים A_3 סביב כל אחד מאלכסוני הקובייה. בסך הכול, חבורת הסימטריה של הסריג הקובי כוללת שלושה צירים מסדר 4, שישה צירים מסדר 2, ארבעה צירים מסדר 3, תשעה מישורי שיקוף ומרכז היפוך אחד.

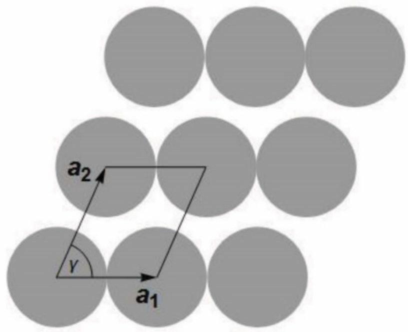
תשובה 2.7.6

הסריג הנוטה הכללי מוצג באיור (א) להלן, עבור המקרה שבו $|\mathbf{a}_2| = a_2$ גדול בהרבה לעומת $|\mathbf{a}_1| = a_1$. מתקבלות שורות נפרדות ומקבילות של עיגולים, שמשיקים זה לזה בתוך כל שורה אבל אינם נוגעים בעיגולים שבשורות השכנות. שטח תא היחידה הוא $a_1 a_2 \sin\gamma$, ושטח כל עיגול הוא $\pi r^2 = \pi(a_1/2)^2$ ($r = a_1/2$ הוא הרדיוס של כל עיגול). לכן, יחס האריזה הכללי הוא $\rho = [\pi a_1^2/4]/[a_1 a_2 \sin\gamma] = \pi a_1/(4a_2 \sin\gamma)$. כאשר $a_2 < a_1$, צריך פשוט להחליף ביניהם בנוסחה.

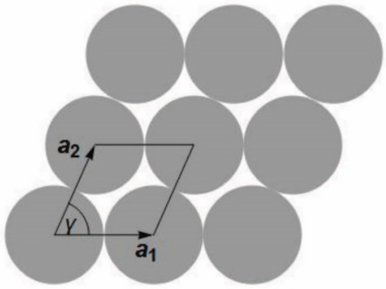
ברור מהאיור כי אפשר להגדיל את יחס האריזה על ידי קירוב השורות זו לזו. כאשר $60° < \gamma < 120°$, אפשר להקטין את a_2 עד שהעיגולים ישיקו, כמו באיור (ב) להלן. במקרה הזה מתקבל $a_2 = a_1 = 2r$, ויחס האריזה הקטן ביותר עבור סריג נוטה עם הזוויות בתחום הזה הוא $\rho = \pi/(4\sin\gamma)$. בפרט, התוצאה הזאת משחזרת את יחס האריזה של הסריג הריבועי, $\rho = \pi/4$, כאשר $\gamma = \pi/2$, ואת יחס האריזה של הסריג המשולש, $\rho = \pi/(4\sin 60°) = \pi/[2\sqrt{3}]$, כאשר $\gamma = \pi/3$. בשלב הבא אפשר להגדיל את יחס האריזה על ידי הקטנת המכנה, כלומר, על ידי הקטנת $\sin\gamma$. מהאיור אפשר לראות כי כאשר $a_2 = a_1 = 2r$, אי-אפשר להקטין את γ מעבר לערך $\gamma = \pi/3 = 60°$, כי אז העיגולים בשתי השורות השכנות יתחילו לחפוף זה את זה. מאותה סיבה אי-אפשר להגדיל את γ מעבר לערך $\gamma = 2\pi/3 = 120°$. לכן, יחס האריזה המרבי עבור

סריג נוטה עם זוויות בתחום $60° < \gamma < 120°$ מתקבל בשני הגבולות הללו, $\gamma = \pi/3 = 60°$ או $\gamma = 2\pi/3 = 120°$. בשני המקרים הללו מתקבל הסריג המשולש שמוצג באיור (ג) להלן, עם יחס האריזה $\rho = \pi/(4\sin 60°) = \pi/[2\sqrt{3}]$.

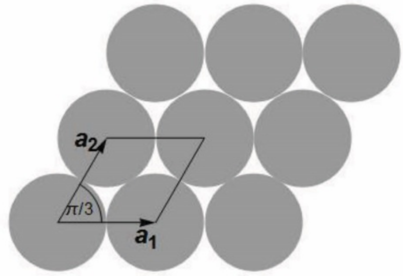
אם הזווית γ נמצאת בתחום $\gamma < 60°$, אי-אפשר להקטין את a_2 עד שהוא משתווה ל- a_1, כי אז שוב מתקבלת חפיפה של עיגולים בשכבות שכנות. המצב האופטימלי במקרה הזה מתואר באיור (ד) להלן. עכשיו הוֶקטור $\mathbf{a}_2$ הוא הבסיס של משולש שווה-שוקיים (שאחת משוקיו היא הוֶקטור $\mathbf{a}_1$), ולכן $a_2 = 2a_1 \cos\gamma$. מכאן, $\rho = \pi/(4\sin 2\gamma)$. עם זאת, התוצאה הזאת נכונה רק בטווח $30° < \gamma < 60°$, כי כאשר γ מגיעה לערך $30°$ מתקבל האיור (ה) להלן, וערכים יותר קטנים של הזווית שוב יגררו חפיפה של עיגולים. קל לראות כי עבור הטווח הזה של ערכי γ התוצאה הגדולה ביותר מתקבלת בקצוות, שבהם שוב חוזרים אל הסריג המשולש. ההבדל היחיד הוא שבאיור (ה) תא היחידה כבר איננו מורכב מוֶקטורי סריג פרימיטיביים: וקטורי הסריג הפרימיטיביים של הסריג המשולש ניתנים באיור (ג).



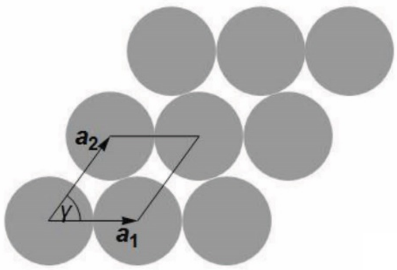
(א)



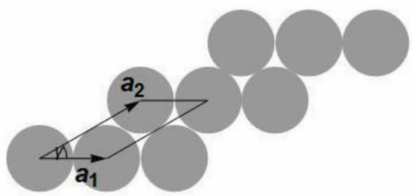
(ב)



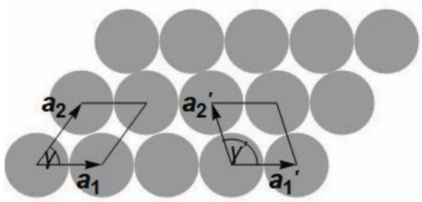
(ג)



(ד)



(ה)



(ו)

דרך אחרת לטפל באיור (ד) היא להבחין שאפשר לתאר אותו על ידי תא שבנוי מוֶקטורי סריג פרימיטיביים, כמו זה שמצויר בצד ימין של איור (ו). התא הזה הוא תמונת שיקוף של התא באיור (ב), ולכן אפשר להשתמש עבורו בתוצאות שהתקבלו עבור איור (ב).

תשובה 2.7.7

א. סיבוב מסדר 2 סביב ציר שניצב לסריג דרך כל נקודת סריג ודרך אמצע הקטע בין שתי נקודות סריג שכנות, שיקוף דרך מראה ניצבת לסריג בכל נקודת סריג ובאמצע הקטע בין נקודות סריג, היפוך ביחס לכל נקודת סריג ולכל נקודה באמצע הקטע שבין שתי נקודות סריג.

ב. סיבוב מסדר 2 סביב ציר שניצב לסריג דרך כל נקודת סריג, שיקוף דרך מראה שניצבת לסריג בכל נקודת סריג, היפוך ביחס לכל נקודת סריג.

ג. אין פעולות סימטריה פרט להזזות.

ד. סיבוב מסדר 2 סביב ציר שניצב לסריג דרך אמצע הקטע בין שתי נקודות סריג, שיקוף דרך מראה שניצבת לסריג באמצע הקטע בין נקודות סריג שכנות, היפוך ביחס לכל נקודה באמצע הקטע שבין שתי נקודות סריג.

ה. שיקוף דרך מראה שניצבת למישור הסריג בכל נקודת סריג.

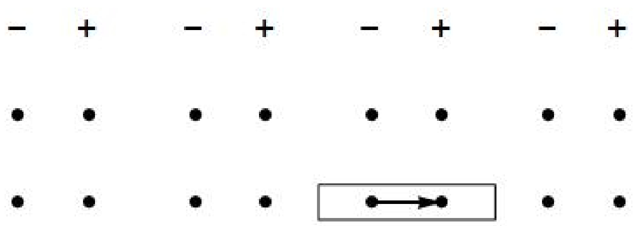
ו. סיבוב מסדר 2 סביב ציר שניצב למישור הסריג דרך הנקודות A או C, שיקוף דרך מראה שניצבת למישור הסריג בנקודות B או D, היפוך ביחס לנקודות A או C.

תשובה 2.7.8

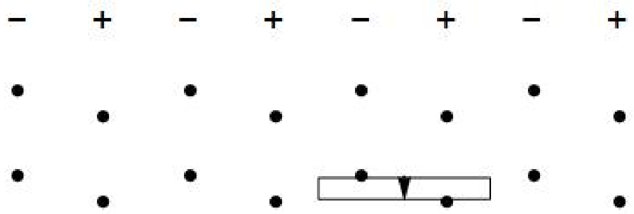
רוב פעולות הסימטריה תתבטלנה. היחידות שתישארנה הן בסריג המשולש ובסריג הריבועי: שיקוף דרך מראה שניצבת למישור דרך הוֶקטור $(\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2)$.

תשובה 2.7.9

בחלק (ד) של איור 2.1.1, אם לשני היונים בתא היחידה יש מטענים הפוכים, אזי התזוזה שלהם לעומת המבנה בחלק (א) של אותו איור יוצרת מומנט דיפול בכיוון הסריג. מומנט הדיפול מוצג על ידי החץ שמופיע בתוך תא היחידה באיור להלן.



אותו דבר קורה בחלק (ה) של אותו איור, כשנוצר מומנט דיפול חשמלי בכיוון התזוזה היחסית של שני סוגי היונים:



תשובה 2.8.1

א. נחלק את משוואה (2.8.1) על ידי F_{n-1}, ונקבל $t_n = 1 + 1/t_{n-1}$. בהנחה שהיחס הזה שואף לגבול כלשהו, שנסמנו על ידי $t_n \to \tau$, המשוואה הזאת הופכת להיות $\tau = 1 + 1/\tau$, ופתרון המשוואה הריבועית הזאת הוא יחס הזהב. אם מחסירים את שתי המשוואות זו מזו, מקבלים $|t_n - \tau| = |t_{n-1} - \tau|/(t_{n-1}\tau)$. מאחר שהמכנה באגף ימין גדול מ-1, ההפרש $|t_n - \tau|$ קטן בכל דור ושואף לאפס.

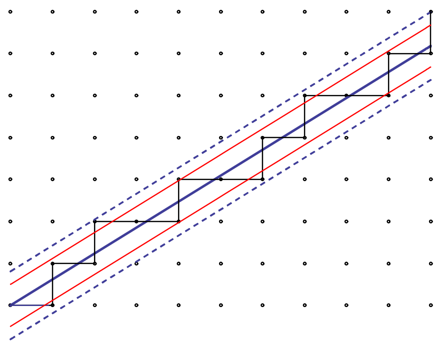
ב. נסמן את מספרי הקטעים הארוכים והקצרים באיטרציה ה-n על ידי $N_L(n)$ ו-$N_S(n)$, בהתאמה. הכלל שממפה את S אל L ואת L אל LS גורר את הקשרים $N_S(n+1) = N_L(n)$, $N_L(n+1) = N_L(n) + N_S(n)$. אם נחלק את המשוואות זו בזו, ונסמן $x(n) = N_L(n)/N_S(n)$, נקבל את המשוואה $x(n+1) = 1 + 1/x(n)$. בגבול $n \to \infty$, שמתאים לסריג האינסופי, מציבים $x(n), x(n+1) \to x(\infty)$, ומקבלים בדיוק אותה משוואה שהתקבלה בחלק (א), $x(\infty) = 1 + 1/x(\infty)$, עם הפתרון $x(\infty) = \tau$.

תשובה 2.8.2

נניח כי הקו העבה עובר דרך נקודת הסריג (0,0), כמו באיור. לכן, משוואת הקו הזה היא $y = x/\tau$, ומשוואות הקווים המקווקווים הן $y = x/\tau \pm y_0$, כאשר $2y_0 = w/\cos\alpha$ היא המרחק בין חיתוכי הקווים המקווקווים עם ציר-y. אם בוחרים $w = a(\cos\alpha + \sin\alpha)$, אזי $y_0 = a(1+\tau)/(2\tau) = a\tau/2$. נסמן נקודת סריג כללית בין הקווים המקווקווים על ידי $\mathbf{r}_n = m_1(n)\mathbf{a}_1' + m_2(n)\mathbf{a}_2'$. במעבר מהנקודה ה-$n$ אל הנקודה ה-$(n+1)$ מתקיים $m_2(n+1) = m_2(n)$, $m_1(n+1) = m_1(n) + 1$ (אם הולכים לאורך ציר-y בסריג) או $m_2(n+1) = m_2(n) + 1$, $m_1(n+1) = m_1(n)$ (אם הולכים לאורך ציר-x בסריג).

לכן, $m_1(n+1) + m_2(n+1) = m_1(n) + m_2(n) + 1$, ואפשר לסמן $m_1(n) + m_2(n) = n$. כדי שהנקודה $\mathbf{r}_n$ תהיה בין שני הקווים המקווקווים, צריך להתקיים $m_1 a/\tau - y_0 < m_2 a < m_1 a/\tau + y_0$, וכן $(m_2 a - y_0)\tau < m_1 a < (m_2 a + y_0)\tau$. שני אי-השוויונות שקולים זה לזה, ושימוש בזהות $\tau = 1 + 1/\tau$ נותן $m_1 - 1/2 < n/\tau < m_1 + 1/2$. לכן, $m_1 = \|n/\tau\|$. מכאן, $x_n = m_1(n)L + m_2(n)S = nS + m_1(n)(L - S) = S[n + \|n/\tau\|/\tau]$.

לחלופין, $m_1 < n/\tau + 1/2 < m_1 + 1$, ולכן $m_1 = [n/\tau + 1/2]$, כאשר $[y]$ הוא החלק השלם של y. כדי להוכיח כי זאת אכן סדרת פיבונאצ'י, נבצע טרנספורמציית ניפוח. באיור להלן הוספנו לאיור 2.8.3 פס חדש, בין הקווים הרציפים הדקים (האדומים), שרוחבו w/τ. קל לראות כי הפס החדש איננו כולל אף אחד מהצעדים האנכיים של הקו המדורג המקורי, שהשלכתם נתנה את הקטעים באורך S. נקודות הסריג שנותרו בתוך הפס החדש יוצרות השלכות שאורכן הוא רק L' = L + S או S' = L, והסדרה החדשה של קטעים (החל מהקצה השמאלי) היא L'S'L'S'L'L'S'L'L'S', שגם היא סריג פיבונאצ'י, עם סקלת אורך גדולה בפקטור τ.

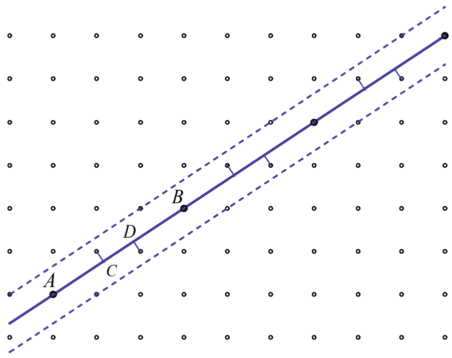


תשובה 2.8.3

א. אם מניחים את הראשית בנקודת הסריג הנדונה, אזי משוואת הקו העבה היא $y = x\tan\alpha$. כל נקודות הסריג מאופיינות אז על ידי $x = n_1 a, y = n_2 a$. מכאן נובע כי היחס $x/y = n_1/n_2$ הוא מספר רציונלי, והוא אף פעם לא יהיה שווה ל- $\tan\alpha = 1/\tau$, ולכן לא תהיינה עוד נקודות סריג על הקו הזה.

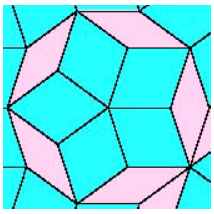
ב. כאשר השיפוע רציונלי, נעביר את הקו העבה דרך נקודת סריג, ואז הקו הזה יעבור דרך כל נקודות הסריג שמקיימות את היחס $n_1/n_2 = p/q$. האיור להלן מראה את התוצאה עבור $\tan\alpha = 2/3$. כפי שאפשר לראות באיור, נקודות הסריג הריבועי שמונחות על הקו העבה יוצרות סריג מחזורי, עם מרחק סריג ששווה ל- $a' = a\sqrt{p^2 + q^2}$. עבור הפס שבין הקווים המקווקווים באיור, כל תא יחידה כזה יכיל גם את ההשלכות של שתי נקודות נוספות, בנקודות $x_1 = a(2 \pm \sin\alpha\cos\alpha)/(2\sin\alpha)$; המרחקים על הקו העבה ניתנים על ידי $CD = a\cos\alpha$, $AB = 2a/\sin\alpha$. אפשר גם לתאר את הסריג הזה על ידי הסדרה המחזורית LSLLSLLSLLS. עבור עוביים שונים של הפס ייתכנו בסיסים מסובכים עוד יותר.

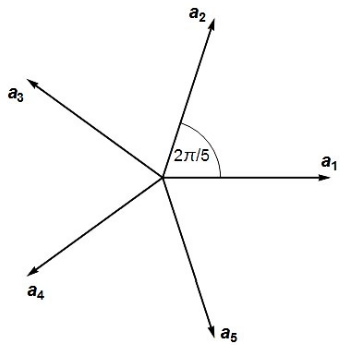
ג. מאחר שמתקיים $8/5 = 1.6$, $161/100 = 1.61$, $809/500 = 1.618$, נקבל במקרים הללו סריגים עם המחזורים $\sqrt{8^2 + 5^2} \approx 9.43$, $\sqrt{161^2 + 100^2} \approx 189.5$, $\sqrt{809^2 + 500^2} \approx 951.$, כולם ביחידות של קבוע הסריג הריבועי. כל תא יחידה ייצג בסיס עם מספר הולך ועולה של נקודות סריג, עם קואורדינטות אי-רציונליות בתוך התא. בגבול האינסופי, תא היחידה יזדהה עם הסריג כולו.



תשובה 2.8.4

א. דוגמה לבסיס כזה מופיעה באיור להלן, שמכיל חמישה וקטורים בעלי אורך שווה כך שכל שני וקטורים קרובים יוצרים זווית של $72°$ ביניהם. אפשר להשתכנע כי כל אחת מהצלעות באיור 2.8.5 מקבילה לאחד מחמשת הוֶקטורים הללו: אם ממקמים את הראשית במפגש המעוינים במרכז האיור השמאלי להלן, אזי ברור שאפשר להגיע ממנה אל כל הפינות של המעוינים הכחולים שבמרכז האיור הזה. קל לראות שכל צלע של מעוין בהיר באיור מקבילה לצלע של מעוין כהה, ולכן גם היא שווה לאחד מוֶקטורי הסריג המוצעים.





ב. הסריג ההיפר-קובי ב-d ממדים מתואר על ידי בסיס קרטזי, שבו וקטור הסריג ה-n-י הוא וקטור עם d מרכיבים, שכולם שווים ל-0 חוץ מהמרכיב ה-n-י, ששווה ל-1. בחמישה ממדים, וקטורי הבסיס הם

$$\mathbf{a}_1 = (1,0,0,0,0),\ \mathbf{a}_2 = (0,1,0,0,0),\ \mathbf{a}_3 = (0,0,1,0,0),\ \mathbf{a}_4 = (0,0,0,1,0),\ \mathbf{a}_5 = (0,0,0,0,1)$$

אחד האלכסונים של הקובייה ה-5-ממדית הוא, למשל, בכיוון הוֶקטור $\hat{\mathbf{u}} = (1,1,1,1,1)/\sqrt{5}$. חמשת וקטורי הסריג הללו יוצרים זוויות שוות עם הוֶקטור הזה, $\mathbf{a}_n \cdot \hat{\mathbf{u}} = 1/\sqrt{5}$, ולכן חמשת וקטורי הסריג מסודרים בצורה סימטרית סביב האלכסון הזה. סיבוב מסדר 5 סביב הוֶקטור הזה מעביר את חמשת הוֶקטורים הללו אל עצמם: $\mathbf{a}_1$ עובר אל $\mathbf{a}_2$, $\mathbf{a}_2$ עובר אל $\mathbf{a}_3$, וכולי (התוצאה הזאת דומה לסימטריה של הסריג הקובי לסיבובים ב-$120°$ סביב אלכסון הקובייה). לכן האלכסון הזה הוא ציר סיבוב מסדר 5 עבור הסריג ההיפר-קובי ה-5-ממדי. כש״מסתכלים״

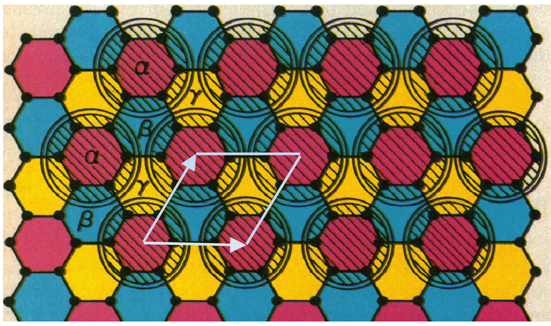
על חמשת וקטורי הסריג מכיוון וקטור האלכסון, רואים זוויות שוות בין כל שני וקטורים "שכנים". לכן, ההשלכה שלהם על מישור שמאונך לאלכסון נראית בדיוק כמו האיור דלעיל.

תשובה 2.9.1

נניח כי תא היחידה המשותף לשתי השכבות מכיל m_1 עיגולים על המצע ו-m_2 עיגולים בשכבה הבאה. אורך תא היחידה הוא $2m_1r_1 = 2m_2r_2$, כאשר $2r_1$ ו-$2r_2$ הם קוטרי העיגולים בהתאמה. לכן, חייב להתקיים $m_1/m_2 = r_2/r_1 = p/q$, והערכים השלמים הקטנים ביותר שמקיימים זאת הם $m_1 = p,\ m_2 = q$. אורך תא היחידה הוא אם כן $2pr_1 = 2qr_2$. הבסיס מכיל $m_1 = p$ עיגולים על המצע ו-$m_2 = q$ עיגולים בשכבה הבאה.

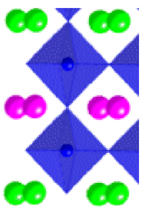
תשובה 2.9.2

האטומים הנספחים יוצרים סריג משולש, עם תא יחידה מעוין שאורך הצלע שלו שווה ל-$3a$, כאשר a הוא המרחק בין שכנים קרובים על סריג הגרפיט של המצע, ראו באיור להלן. אם מזיזים את המעוין הזה קצת למטה ושמאלה, רואים כי בתוכו נמצא אטום קריפטון אחד (בפינה השמאלית התחתונה של המעוין) וכן נמצאים בתוכו שישה אטומי פחמן, שמקיפים את המשושה שבתוכו. לכן הבסיס כולל אטום קריפטון אחד ושישה אטומי פחמן.



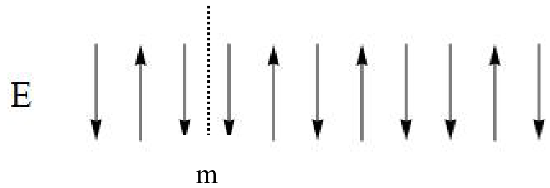
תשובה 2.9.3

עבור המבנה שבאיור, תא היחידה הטטרגונלי כולל שני תאים פרובסקיטיים קוביים [איור 2.5.7(א)], זה מעל זה. בכיוון הניצב לשכבות, הסידור הזה כולל מישור SrO, מישור MnO_2, מישור LaO ומישור MnO_2, ובסך הכול יון סטרונציום, יון לנתנום, שני יוני מנגן ושישה יוני חמצן (ראו באיור להלן). כאשר $x = 1/3$, צריכות להופיע שתי שכבות של LaO על כל שכבה של SrO, ולכן תא היחידה הטטרגונלי כולל יון סטרונציום, שני יוני לנתנום, שלושה יוני מנגן ותשעה יוני חמצן.



תשובה 2.10.1

תאי היחידה של המבנים C ו-D מכילים שתי נקודות סריג, ואילו תא היחידה של E מכיל חמש נקודות סריג. חבורת הסימטריה של C כוללת סיבובים מסדר שני סביב צירים ניצבים לסריג, באמצע הקטע בין שני שכנים קרובים, וכן היפוך דרך נקודות אלה. היא כוללת גם שיקוף דרך מראות ניצבות לסריג דרך נקודות הסריג. חבורת הסימטריה של D כוללת רק את השיקוף האחרון. חבורת הסימטריה של E כוללת רק שיקוף דרך מראות שניצבות לסריג באמצע הקטע בין שני המומנטים השכנים שמצביעים "למטה", כמסומן באיור להלן:



תשובה 2.10.2

קל לבדוק כי המומנט המגנטי בראשית הצירים הוא $+\mu_0$, וכי המומנט המגנטי מחליף סימן לסירוגין, כשנעים לאורך כל ציר. לכן, הסריג המגנטי דומה לסריג של מלח בישול: כל אתרי ה"כלור" מייצגים מומנט $+\mu_0$, וכל אתרי ה"נתרן" מייצגים מומנט $-\mu_0$. מכאן שהבסיס של הסריג המגנטי מכיל שני אתרים, האחד עם מומנט $+\mu_0$ והאחר עם מומנט $-\mu_0$ (כמו הזוג המוקף באליפסה באיור 2.5.3), ולסריג יש מבנה של סריג FCC. בניגוד למלח בישול, שבו שני תת-הסריגים הכילו יונים שונים, ולכן לא היתה שום פעולת סימטריה שקישרה ביניהם, עכשיו אפשר למפות כל תת-סריג אל משנהו על ידי פעולות סימטריה אחדות, למשל שיקוף דרך מישור שעובר באמצע בין פאות הקובייה. כאשר $\mathbf{Q} = (1,1,1)(\tau/a)$, ו- $\mathbf{R} = (n_1, n_2, n_3)a$, נקבל $\mu(\mathbf{R}) = \mu_0 \cos[\tau(n_1 + n_2 + n_3)]$. המומנט המגנטי בראשית הוא עדיין $+\mu_0$, אבל אין שום נקודת סריג אחרת שבה המומנט יהיה שוב $+\mu_0$, כי שום כפולה שלמה של τ אף פעם לא תהיה גם כפולה שלמה (וזוגית) של π; היחס τ/π איננו רציונלי. לכן, במקרה הזה הסידור המגנטי איננו קומנסורבילי עם הסריג המקורי, ותא היחידה הוא אינסופי.

תשובה 2.10.3

תא היחידה הוא אותו המעוין שהיה הבסיס לסריג המשולש (איור 2.2.2) או לסריג המשושה (איור 2.3.2), אלא שעכשיו הוא מכיל בסיס של שלושה אתרים, כשכל אחד מהם שייך לתת-סריג אחר – ראו באיור 2.3.6. אם משתמשים בתא היחידה הזה, אזי הבסיס מכיל את הנקודות $\mathbf{r}_1 = 0$, $\mathbf{r}_2 = (\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2)/3$, $\mathbf{r}_3 = 2(\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2)/3$.

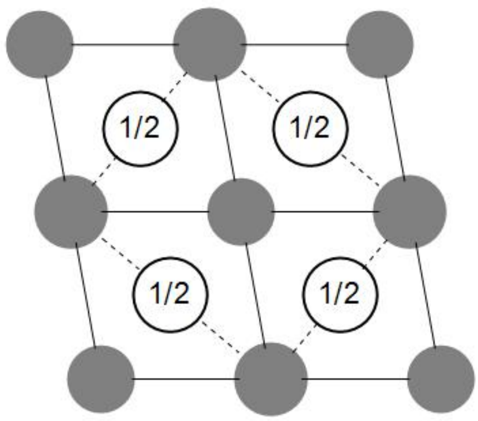
תשובה 2.1נ

אם מחברים קודקוד אחד של מצולע שווה-צלעות ל-$(S-3)$ הקודקודים האחרים שאינם שכנים שלו, המצולע מתחלק ל-$(S-2)$ משולשים. לכן, סכום הזוויות של המצולע הוא $(S-2)180°$.

למצולע יש S פינות, ולכן הזווית ליד כל פינה שווה ל- $(S-2)180°/S$. מכאן נובע שסכום הזוויות הללו ליד פינה של הפוליהדרון הוא $P(S-2)180°/S$. מאחר שהפוליהדרון חייב להיות קמור, סכום הזוויות הזה חייב להיות קטן מ-$360°$; כשהסכום שווה ל-$360°$, הפאות נמצאות על מישור, וכשהסכום גדול יותר, הגוף נהיה קעור. מכאן, $P(1-2/S) < 2$. כדי לקבל מצולע, חייב להתקיים $S \geq 3$. באופן דומה, כדי לקבל פינה צריך להתקיים $P \geq 3$. עבור $S = 3$, אי-השוויון מתקיים רק עבור $P = 3$, $P = 4$ או $P = 5$, שמתאימים לטטרהדרון, לקובייה ולאיקוזהדרון. עבור $S = 4$ ועבור $S = 5$, אי-השוויון מתקיים רק עבור $P = 3$, שמתאים לקובייה ולדודקהדרון. אי-השוויון איננו מתקיים עבור שום ערך אחר של S ושל P, ולכן אלה הגופים האפלטוניים היחידים.

תשובה 2.2נ

מכל קודקוד של הטטרהדרון יורד גובה שלו אל מרכז הפאה שמולו. סביב כל אחד מארבעת הגבהים הללו יש שני סיבובים מסדר 3, למשל בזוויות $\pm 2\pi/3$, בסך הכול שמונה סיבובים. לכל אחת מארבע הפאות של הטטרהדרון יש שלושה גבהים, ולכן בסך הכול יש 12 גבהים. כשמחברים כל גובה כזה עם הקודקוד שמול הפאה, מתקבלת מראה מישורית, ששיקוף דרכה משאיר את הטטרהדרון ללא שינוי. שמונה הסיבובים מתאימים לתמורות בין 3 קודקודים, ו-12 השיקופים מתאימים לתמורות בין זוגות של קודקודים. נוסף עליהם, יש שלוש פעולות סימטריה שמעבירות בבת אחת את ארבעת הקודקודים למקומות חדשים, למשל $ABCD \rightarrow DABC$. אפשר לקבל כל אחת מהפעולות הללו בשני שלבים: $ABCD \rightarrow ADBC \rightarrow DABC$. השלב הראשון הוא סיבוב של המשולש BCD, והשלב השני הוא שיקוף שמחליף בין AD ל-DA. יחד עם איבר היחידה מתקבלות 24 פעולות סימטריה.



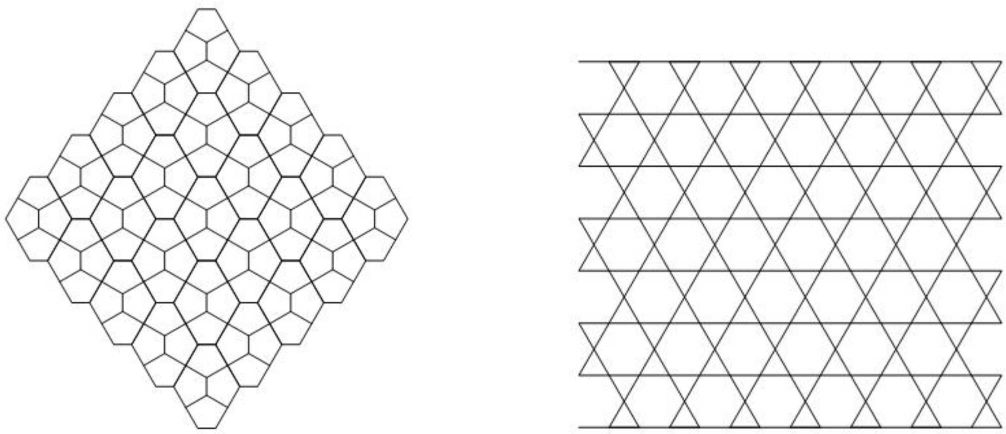
שאלות לחזרה ולהערכה עצמית

שאלה 2.1

שרטטו את תאי ויגנר-זייץ עבור כל אחד מהסריגים הבסיסיים שבאיור 2.7.2.

שאלה 2.2

האיור להלן מציג שני סריגים, שנקראים סריג קגומה (Kagomé, מימין) וסריג קהיר (משמאל). הראשון בנוי ממשולשים שווי-צלעות, והשני בנוי ממחומשים שלכל אחד מהם יש ארבע צלעות בעלות אורך שווה וצלע אחת יותר קצרה, עם שלוש זוויות בנות $120°$ ושתי זוויות ישרות. שני הסריגים מתארים חומרים רבים בטבע. מהם תאי היחידה הפרימיטיביים? מהם וקטורי הסריג? אם התא מכיל יותר מנקודת סריג אחת (צומת בסריג המצויר), מהם הוֶקטורים של נקודות הבסיס בתוך תא היחידה?



שאלה 2.3

האם הסריגים הבאים הם סריגי ברווה? אם כן – רשמו את וקטורי הסריג. אם לא – תארו את הסריג כסריג ברווה עם הבסיס המינימלי האפשרי. במקרה השני, רשמו את וקטורי הסריג הפרימיטיביים ואת הקואורדינטות של נקודות הבסיס בתוך תא היחידה.

א. סריג ריבועי (דו-ממדי) עם נקודת סריג נוספת באמצע כל צלע.

ב. סריג קובי פשוט עם נקודות סריג נוספות במרכזים של שני הבסיסים (הפאות האופקיות).

ג. סריג קובי פשוט עם נקודות סריג נוספות במרכזים של ארבע הפאות האנכיות.

ד. סריג קובי פשוט עם נקודות נוספות באמצע כל צלע.

שאלה 2.4

מהו סריג ברווה שנוצר מכל הנקודות (n_1, n_2, n_3) בקואורדינטות קרטזיות, אם:

א. n_i הם כולם זוגיים, או כולם אי-זוגיים?

ב. $(n_1 + n_2 + n_3)$ תמיד זוגי?

ג. $(n_1 + n_2 + n_3)$ תמיד אי-זוגי?

שאלה 2.5

איור 2.5.5 מראה את תאי ויגנר-זייץ של סריגי ה-BCC וה-FCC. במקרה של ה-BCC, הוכיחו כי כל המרובעים על הדפנות של התא הם ריבועים, וכי כל המשושים על הדפנות של התא הם שווי-צלעות. הראו גם כי אורך כל צלע כזאת שווה ל- $a\sqrt{2}/4$, כאשר a הוא אורך צלע התא הקובי.

שאלה 2.6

א. נתרן עובר בטמפרטורה של $23°$ K ממבנה BCC למבנה HCP מושלם. בהנחה שהצפיפות נשארת קבועה, מצאו את קבוע הסריג החדש (ביחידות של הקבוע הקודם, $a(\text{BCC}) = 4.23$ Å).

ב. לברזל יש מבנה FCC בטמפרטורות מעל $900°$ C ומבנה BCC מתחת לטמפרטורה הזאת. בהנחה ששני המבנים בנויים מכדורים משיקים בעלי אותו רדיוס, מהו יחס הצפיפויות בין שני המבנים הללו? אם נתון כי הצפיפות של ברזל BCC היא 7900kg/m^3, מהו קבוע הסריג? (המסה האטומית של ברזל היא 55.85, ומסת הפרוטון היא 1.6726×10^{-27} kg).

שאלה 2.7

א. מהו יחס האריזה של גביש מסוג מלח הבישול, שבו יוני ה"כלור" הגדולים יותר משיקים זה לזה ויחס הרדיוסים של יוני ה"נתרן" וה"כלור" הוא x? באיזה טווח של ערכי x התשובה הזאת קבילה?

ב. מהו יחס האריזה, כאשר היונים משני הסוגים משיקים זה לזה, אבל יוני ה"כלור" אינם משיקים ביניהם?

ג. הציגו שרטוט של תלות יחס האריזה ביחס הרדיוסים.

שאלה 2.8

א. מהו יחס האריזה של סריג הצינק-בלנדה, שבו יוני ה"גופרית" הגדולים יותר משיקים זה לזה ויחס הרדיוסים של יוני ה"אבץ" וה"גופרית" הוא x? באיזה טווח של ערכי x התשובה הזאת קבילה?

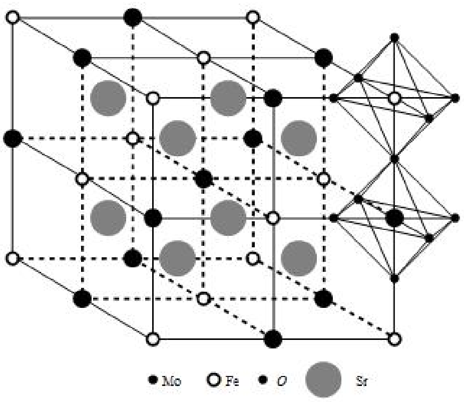
ב. מהו יחס האריזה, כאשר היונים משני הסוגים משיקים זה לזה, אבל יוני ה"גופרית" אינם משיקים ביניהם?

ג. הציגו שרטוט של תלות יחס האריזה ביחס הרדיוסים. איפה נמצא היהלום בשרטוט הזה? השוו את התוצאות עם אלה שהתקבלו קודם לכן עבור המבנים מטיפוס מלח בישול וצזיום כלורי. איזו אריזה צפופה יותר עבור ערכים שונים של x?

ד. המרחק בין מרכז יון הגופרית למרכז יון האבץ השכן בצינק-בלנדה הוא $0.234\ \mathrm{nm}$. מהי הצפיפות של החומר הזה? (המשקלות האטומיים של אבץ ושל גופרית הם 65.38 ו-32.064 בהתאמה, ומסת הפרוטון היא $1.6726\times10^{-27}\ \mathrm{kg}$).

שאלה 2.9

האיור להלן מציג את המבנה הפרובסקיטי הכפול, $A_2BB'O_6$, שבו מחצית מהיונים B בסריג המקורי [איור 2.5.7(א)] מוחלפים לסירוגין ביונים אחרים 'B (באיור מוצג המבנה של החומר Sr_2MoFeO_6). בחלק השמאלי של האיור מוצגים רק היונים B ו-'B (עיגולים מלאים וריקים בהתאמה), ובצד ימין מוצגים האוקטהדרונים של יוני החמצן שמקיפים כל אחד מהם. מהו הסריג שמתאר את המבנה הזה? מהו תא היחידה הפרימיטיבי? מהו הבסיס?



שאלה 2.10

א. מהו תא היחידה הפרימיטיבי של סריג הגרפיט שמופיע באיור 2.3.3? מהם וקטורי הסריג עבור התא הזה? מהו הבסיס, ומהן הקואורדינטות של האטומים השייכים אליו (באמצעות וקטורי הסריג)?

ב. באיור 2.3.6 אפשר לסמן את המישורים שנוצרים ממחיקת האטומים מטיפוס A, ‏B או C באותיות A, ‏B ו-C. בדיון שהופיע אחרי איור 2.3.3 ראינו כי סריג הגרפיט מתואר על ידי סידור מהטיפוס CBCBCB..., כאשר C מייצג את הסידור באיור 2.3.2(ב) ו-B מתאר את הסידור באיור 2.3.3(ב). ענו על כל הפרטים שנמנו בחלק (א) לגבי סידור ABCABCABC... של שכבות גרפן.

שאלה 2.11

בהתייחס לאיור 2.7.3, בטאו את הנפח של תא היחידה הפרימיטיבי עבור הסריגים המפורטים להלן, באמצעות שלושת קבועי הסריג ושלוש הזוויות ביניהם:

א. אורתורומבי ממורכז פאה
ב. טריקליני
ג. מונוקליני
ד. טריגונלי

שאלה 2.12

גביש תלת-ממדי מתואר על ידי $a_1 = a_2 = a$, $a_3 = c = a[1 + \Delta(\sqrt{8/3} - 1)]$, $\alpha = \beta = 90°$, $\gamma = 30°(3 - \Delta)$. הבסיס של הגביש מכיל שתי נקודות, בראשית ובנקודה $\mathbf{r}_2 = [(1 - \Delta/3)(\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2) + \mathbf{a}_3]/2$. בכל נקודה כזאת יש כדור, ושני הכדורים משיקים זה לזה. ציירו את יחס האריזה של הגביש הזה עבור $0 < \Delta < 1$. מהו יחס האריזה המקסימלי? מהם המבנים הסריגיים בשני קצות הטווח הזה?

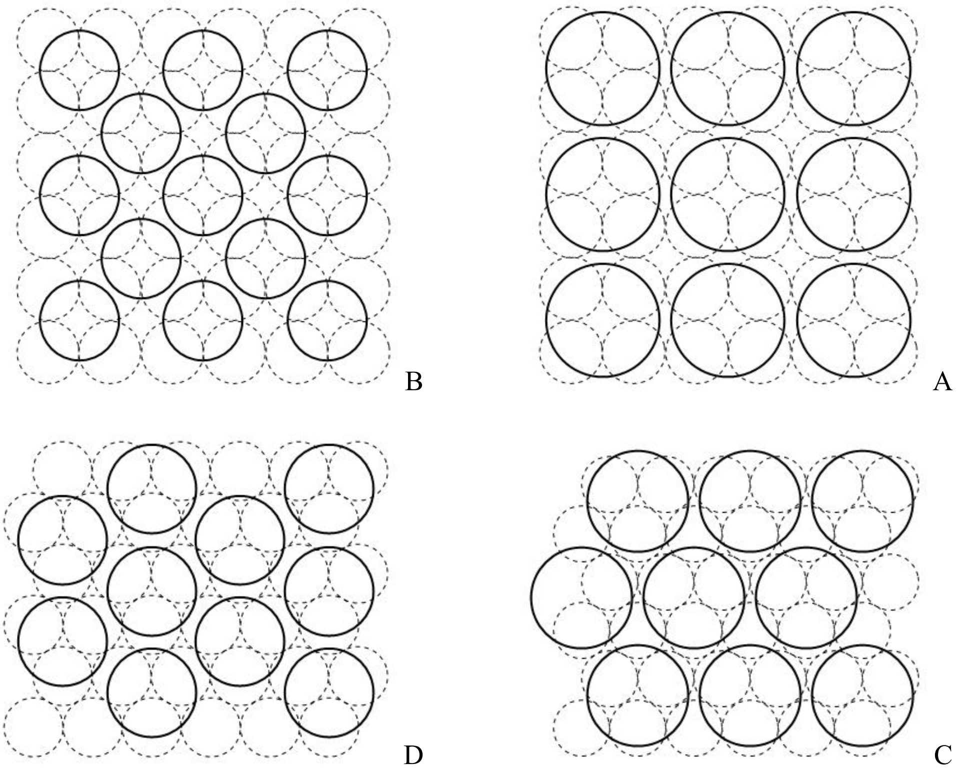
שאלה 2.13

חוזרים על תהליך ההשלכה שמתואר באיור 2.8.3, אבל שיפוע הקו שעליו משליכים הוא $\tan\alpha = 1/\sqrt{2}$. מהו המבנה של הסריג שייווצר על הקו הזה?

שאלה 2.14

האיורים להלן מתארים ספיחה של "אטומים" כדוריים על שני חתכים מישוריים של סריג ה-FCC של ברזל, כך שהאטומים הנספחים נמצאים במרכזי "שקעים" שנוצרים בין אטומי המצע. העיגולים המקווקווים הקטנים מתארים את אטומי הברזל, והעיגולים המלאים הגדולים מייצגים את האטומים הנספחים. איורים A ו-B מתארים ספיחה על מישור שעובר דרך פאה של הסריג הקובי באיור 2.5.3(ב) (למשל, הפאה העליונה), ואיורים C ו-D מתארים ספיחה על מישור שעובר דרך שני אלכסוני פאות סמוכות שיוצאים מאותה נקודה [למשל, הנקודות הירוקות בחלק התחתון של איור 2.6.3(א)]. המישור האחרון ניצב לאלכסון הראשי של תא היחידה הקובי.

א. מהו המבנה הסריגי הדו-ממדי של כל אחד מהמישורים הללו (לפני הספיחה)? מהו קבוע הסריג הפרימיטיבי המתאים (במונחים של קבוע סריג ה-FCC המקורי, a)?
ב. בכל אחד מהאיורים, מהם התאים הפרימיטיביים של הסריגים המורכבים מהמישור הנספח וממישור המצע? מהם קבועי הסריג? מהו הבסיס?
ג. בכל אחד מהאיורים, מהו הרדיוס המקסימלי של האטומים הנספחים שעדיין מאפשר את המבנה באיור?
ד. מה צריכים לקיים רדיוסי האטומים הנספחים כדי לאכלס את כל ה"שקעים" במצע? במקרה הזה, מהן התשובות לשאלה (ב)?

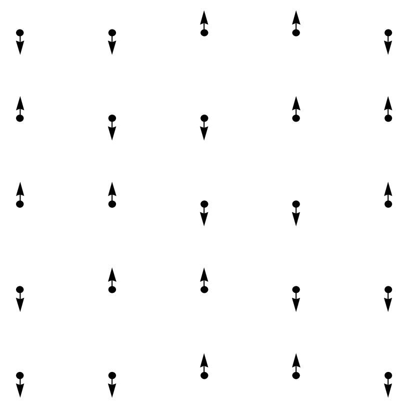


שאלה 2.15

אפשר לתאר את הגרפן כסריג משושה (איור 2.3.2) של כדורים, בעלי רדיוס r_0, שמשיקים זה לזה – איור 1.2.1. על המצע הזה סופחים אטומים, שמתוארים על ידי כדורים בעלי רדיוס r_1. כוח המשיכה של הכדורים הנספחים אל אטומי המצע גדול בהרבה מהכוח שפועל ביניהם. מהי האריזה הצפופה ביותר האפשרית של האטומים הנספחים (בשכבה מישורית אחת), כאשר היחס $x = r_1/r_0$ מקבל ערכים בין 1 לבין 3?

שאלה 2.16

האיור להלן מתאר סידור אנטי-פרומגנטי של מומנטים מגנטיים על סריג ריבועי. מהו תא היחידה הפרימיטיבי המגנטי של הסריג הזה? מהו הבסיס שלו?



שאלה 2.17

איור 2.5.7(ב) מראה את המבנה הטטרגונלי של לנתנום קופראט. המבנה הזה קיים רק בטמפרטורות גבוהות. האיור להלן מתאר מישור אחד של CuO_2 בתוך הסריג הזה. הנקודות הגדולות מייצגות את יוני הנחושת, והנקודות הקטנות מייצגות את יוני החמצן שם. כשמורידים את הטמפרטורה, האוקטהדרונים שמקיפים כל אחד מיוני הנחושת (בסריג התלת-ממדי) מסתובבים בזוויות קטנות, ϕ : האוקטהדרונים שמקיפים את אטומי הנחושת שמחוברים על ידי קו מלא באיור להלן מסתובבים סביב הקו הזה בכיוון השעון, והאוקטהדרונים האחרים מסתובבים סביב הקווים המקווקווים בכיוון הפוך לכיוון השעון. כתוצאה מהסיבוב, יוני החמצן המסומנים בקו אופקי נעים אל מתחת למישור, ויוני החמצן המסומנים בקו אנכי נעים אל מעל למישור. האוקטהדרונים משמרים את צורתם המקורית, ולפיכך המרחקים בין החמצנים אינם משתנים. התוצאה היא כיווץ של כל הסריג בכיוון שניצב לצירי הסיבוב, כמו באקורדיון, ולכן יש מעבר בין הפאזה הטטרגונלית שהיתה קיימת בטמפרטורות גבוהות לבין פאזה חדשה, עם סימטריה נמוכה יותר.

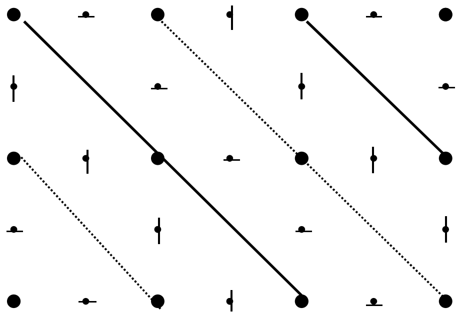
א. מה היה תא היחידה הפרימיטיבי בסריג המישורי שמוצג באיור להלן, ומה היה הבסיס שלו לפני מעבר הפאזה (כלומר, בלי הסיבובים של האוקטהדרונים)?

ב. מהו מבנה הסריג המישורי הזה אחרי מעבר הפאזה, מהם קבועי הסריג שלו, מהו התא הפרימיטיבי שלו ומהו הבסיס?

ג. בטמפרטורות נמוכות יותר מתרחש מעבר פאזה נוסף, כאשר יוני הנחושת מסתדרים בסידור אנטי-פרומגנטי. לכל היונים המחוברים על ידי קווים מלאים באיור של המישור יש מומנט מגנטי $+1$ (ביחידות המתאימות), ולכל היונים המחוברים על ידי קווים מקווקווים יש מומנט מגנטי -1. מהו תא היחידה המגנטי במישור?

ד. כל אחד ממישורי הנחושת-חמצן באיור 2.5.7(ב) עובר אותם מעברי פאזה, כשצירי הסיבוב והסידורים המגנטיים מוזזים במקביל לעצמם, כשעוברים ממישור למישור. יוני הנחושת במישור האמצעי של התא הטטרגונלי באיור 2.5.7(ב) נשארים מעל למרכז המעוין שנוצר במישור שמתחתם בגלל הכיווץ שתואר לעיל. אם מתעלמים מעיוותים אפשריים של הסריג

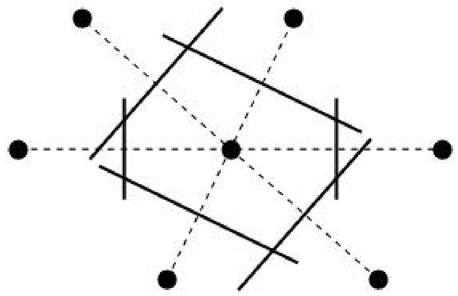
בכיוון שניצב לבסיס, מהו המבנה הסריגי התלת-ממדי, מהו תא היחידה ומהו הבסיס שלו בטמפרטורה נמוכה?



תשובות לשאלות לחזרה ולהערכה עצמית

תשובה 2.1

תא ויגנר-זייץ של הסריג המשולש הוצג כבר באיור 2.2.3. תאי ויגנר-זייץ של הסריג הריבועי ושל הסריג המלבני הם אותם תאים שמורכבים מוֶקטורי הסריג שלהם, אבל ראשית הצירים מוזזת למרכז התא המקורי, ראו שאלה 2.2.2. תא ויגנר-זייץ של הסריג הנוטה מוצג להלן, בקווים עבים. כל קו עבה הוא אנך אמצעי לקו המקווקו שמחבר בין האתר שבמרכז לבין אחד משכניו.



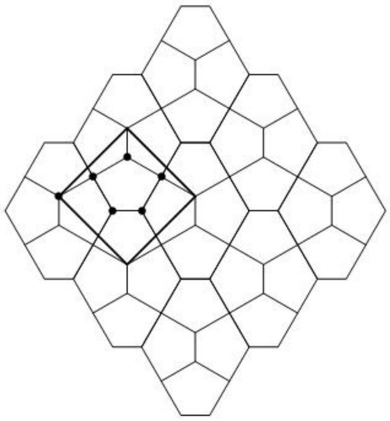
תשובה 2.2

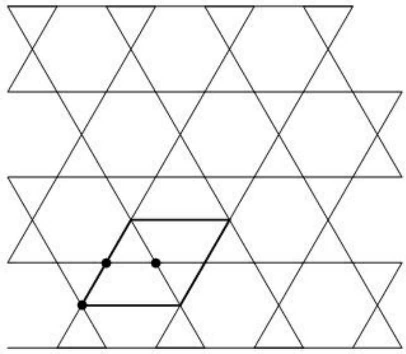
סריג הקגומה (Kagomé, מילה יפנית שמתארת גזירות אמנותיות מנייר) הוא סריג משולש, עם בסיס שמורכב משני משולשים כמו אלה שכלולים בתוך תא היחידה המעוין שמסומן בקווים עבים באיור להלן. קל לראות כי הסביבות של קודקודי תא היחידה המופיע באיור זהות. זהו התא הפרימיטיבי. אם מזיזים את המעוין קצת למטה ושמאלה, רואים כי בתוך התא נשארות שלוש נקודות סריג (מסומנות באיור), שמהוות את הבסיס של הגביש הזה. נקודות אלה הן הראשית, $\mathbf{a}_2/2$ ו- $(\mathbf{a}_1+\mathbf{a}_2)/2$, כאשר וקטורי הסריג הם שתי הצלעות של תא היחידה.

סריג קהיר מופיע בהרבה גרסאות, שבהן הזווית בין הצלע הארוכה יותר לבין הציר האופקי היא α או $(90°-\alpha)$. בגרסה שמוצגת בשאלה בחרנו $\alpha=30°$. אם אורך הצלע הארוכה הוא 1, אזי אפשר לבטא את הקואורדינטות הקרטזיות של כל נקודות הסריג באמצעות הזווית α. כפי שרואים באיור השמאלי להלן, תא היחידה של סריג קהיר הוא ריבוע (שמסומן בקווים עבים), והתוצאה הזאת איננה תלויה בזווית α: לכל קודקודיו של הריבוע סביבות זהות. הבסיס מכיל את שש נקודות הסריג שמסומנות בתוך תא היחידה הזה (כפי שאפשר לראות, למשל, כאשר מזיזים את תא היחידה שמאלה). עם וקטורי הבסיס שמסומנים באיור, וקטורי הבסיס הם $\mathbf{a}_1=2\cos\alpha(\hat{\mathbf{x}}+\hat{\mathbf{y}})$ ו- $\mathbf{a}_2=2\cos\alpha(\hat{\mathbf{x}}-\hat{\mathbf{y}})$, ונקודות הבסיס הן הראשית וכן הנקודות $x_1^n\mathbf{a}_1+x_2^n\mathbf{a}_2$, עם

$$(x_1^n,x_2^n)=(1+w,1-w)/4,\ (1+w,1-w)/2,\ (w,1)/2,(1,2-w)/2,\ (3+w,3-w)/4$$

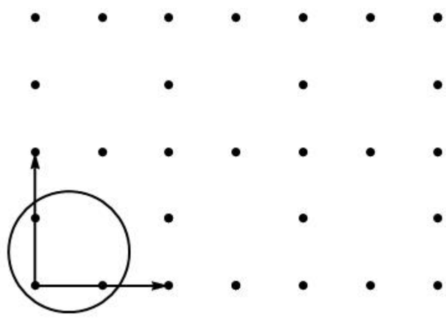
כאשר $w=\tan\alpha$.





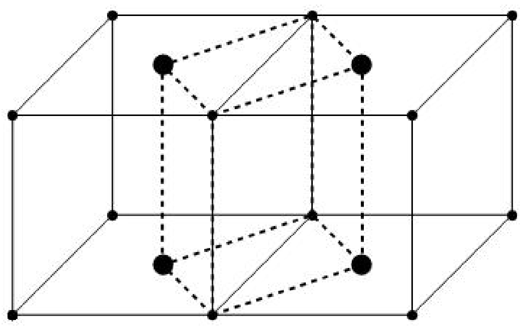
תשובה 2.3

א. הסביבות של שני סוגי האתרים (בסריג הריבועי המקורי ובאמצעי הצלעות) אינן זהות. לכן, זה איננו סריג ברווה. תא היחידה הפרימיטיבי זהה לתא של הסריג הריבועי המקורי, והבסיס מכיל שלוש נקודות, למשל, הנקודות המוקפות במעגל.



אם נסמן ב-a את קבוע הסריג הריבועי, אזי וקטורי הסריג הפרימיטיביים יהיו $\mathbf{a}_1 = (a,0)$ ו-$\mathbf{a}_2 = (0,a)$, והבסיס מכיל את הנקודות $(0,0),\ (a/2,0),\ (0,a/2)$.

ב. זהו סריג ברווה. האיור להלן מראה את תא היחידה הפרימיטיבי של הסריג הטטרגונלי שמתאים למקרה זה.



אם נסמן ב-a את קבוע הסריג הריבועי, אזי וקטורי הסריג הפרימיטיביים יהיו $\mathbf{a}_1 = (a/2,-a/2,0)$, $\mathbf{a}_2 = (a/2,a/2,0)$ ו- $\mathbf{a}_3 = (0,0,a)$.

ג. זה איננו סריג ברווה. הסביבה של הנקודות באמצעי הפאות האנכיות שונה מהסביבה של הנקודות בקודקודי הקובייה. התא הפרימיטיבי ממשיך להיות התא הקובי המקורי, והבסיס מכיל שלוש נקודות, למשל $(a/2,0,a/2)$, $(0,a/2,a/2)$, $(0,0,0)$.

ד. גם זה איננו סריג ברווה. גם כאן התא הפרימיטיבי ממשיך להיות התא הקובי המקורי, והבסיס מכיל ארבע נקודות, $(0,0,a/2)$, $(0,a/2,0)$, $(a/2,0,0)$, $(0,0,0)$.

תשובה 2.4

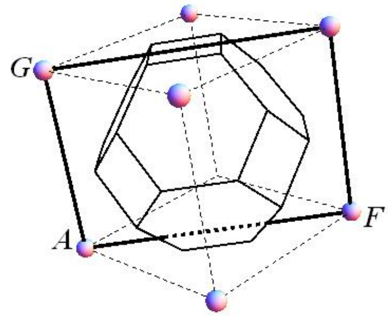
א. במקרה הראשון נרשום $n_i = 2n_i'$, ונקבל $\mathbf{R}_i = 2(n_1',n_2',n_3')$. לכן זהו סריג קובי פשוט, עם קבוע סריג שאורכו $2a$ (a הוא קבוע הסריג המקורי). במקרה השני נרשום $n_i = 2n_1' + 1$, ונקבל $\mathbf{R}_i = (1,1,1) + 2(n_1',n_2',n_3')$. לכן גם זה סריג קובי פשוט, עם קבוע סריג שאורכו $2a$ (a הוא קבוע הסריג המקורי) ועם ראשית הצירים בנקודה $(1,1,1)$.

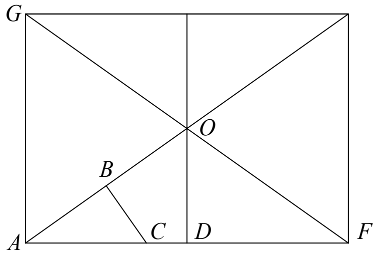
ב. $n_1 + n_2 + n_3$ הוא זוגי, אם שלושת ה-n_i-ים כולם זוגיים, או אם שניים מהם אי-זוגיים והשלישי זוגי. במקרה הראשון נקבל את הסריג של חלק (א), שהוא סריג קובי פשוט עם קבוע סריג $2a$. במקרה השני נקבל שלושה סריגים שמאופיינים על ידי הנקודות $\mathbf{R}_i^m = \mathbf{R}^m + 2(n_1',n_2',n_3')$, כאשר $\mathbf{R}^1 = (1,1,0)$, $\mathbf{R}^2 = (1,0,1)$, $\mathbf{R}^3 = (0,1,1)$. קל לראות כי נקודות אלה נמצאות באמצעי הפאות של תא היחידה. כשמחברים את כל סוגי הנקודות, מתקבל סריג ה-FCC.

ג. אפשר לראות כי הדרישה ש-$(n_1 + n_2 + n_3)$ אי-זוגי זהה לדרישה שסכומם זוגי, כאשר מוסיפים לוֶקטור $\mathbf{R}_i^m$ את הוֶקטור $(1,1,1)$. כלומר, קיבלנו שוב סריג *FCC*, שמוזז ביחס לסריג ה-*FCC* מסעיף (ב).

תשובה 2.5

האיור השמאלי להלן מציג את המלבן שנוצר מחיבור של שתי צלעות נגדיות בקובייה. הוא מוצג גם בקווים עבים על גבי תא היחידה הקובי של הסריג בצד ימין. צלעותיו הן $AF = a\sqrt{2}$, $AG = a$. האלכסון של המלבן הזה הוא אלכסון הקובייה, ולכן $AO = a\sqrt{3}/2$. הישר BC הוא האנך האמצעי לקטע AO שמחבר בין נקודות הסריג בנקודות A ו-O, ולכן הוא מונח על הדופן המתאימה של תא ויגנר-זייץ. הדופן הזאת פוגשת את הדופן שנמצאת על פאת הקובייה בנקודה C. מהדמיון בין המשולשים ABC ו-AOD נקבל כי $AB/AC = AD/AO = \sqrt{2/3}$. לכן, $AC = 3a\sqrt{2}/8$. מכאן, $CD = AD - AC = a\sqrt{2}/8$. קטע זה האחרון שווה למחצית הצלע של הדופן הריבועית של התא, שנמצאת על הפאה. חזרה על הטיעון הזה עבור כל המישורים שמחברים שתי צלעות נגדיות של הקובייה מראה כי כל הדפנות הללו אכן ריבועיות. מכאן נובע גם כי המשושים הם שווי-צלעות.





תשובה 2.6

א. כל תא BCC מכיל שני אטומים. לכן, הצפיפות האטומית (מספר האטומים ליחידת נפח) שלו היא $\rho(\mathrm{BCC}) = 2/a(\mathrm{BCC})^3$. בפתרון שאלה 2.6.1 קיבלנו כי נפח תא היחידה של סריג ה-HCP הצפוף ביותר הוא $V(\mathrm{HCP}) = a^2c\sqrt{3}/2 = \sqrt{2}a(\mathrm{HCP})^3$. התא מכיל שני אטומים, ולכן $\rho(\mathrm{HCP}) = 2/V(\mathrm{HCP}) = \sqrt{2}/a(\mathrm{HCP})^3$. מהשוואה של שתי הצפיפויות נקבל $a(\mathrm{HCP}) = a(\mathrm{BCC}) \times 2^{-1/6} \approx 3.77$ Å.

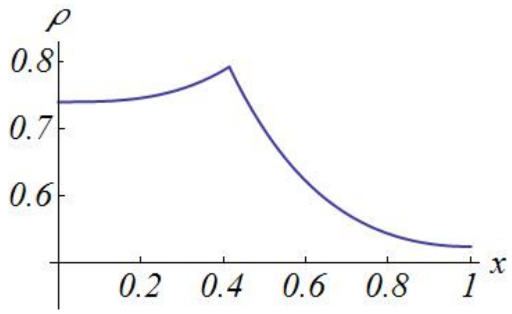
ב. מהדיון אחרי משוואה (2.5.1) ראינו כי אם רדיוס כל אטום הוא r, אזי הצלע של תא היחידה הקובי ממורכז הגוף שווה ל- $a(\mathrm{BCC}) = 4r/\sqrt{3}$. מאחר שכל תא מכיל שני אטומים, הצפיפות האטומית היא $\rho(\mathrm{BCC}) = 2/a(\mathrm{BCC})^3 = 3\sqrt{3}/(32r^3)$. בפתרון שאלה 2.5.4 קיבלנו כי $a(\mathrm{FCC}) = 2\sqrt{2}r$, ולכן הצפיפות האטומית עבור סריג ה-FCC היא $\rho(\mathrm{FCC}) = 4/a(\mathrm{FCC})^3 = 1/(4\sqrt{2}r^3)$. מכאן, $\rho(\mathrm{FCC})/\rho(\mathrm{BCC}) = 8/(3\sqrt{6}) \approx 1.08866$.
המסה של אטום ברזל היא מסת הפרוטון כפול המסה האטומית שלו, כלומר, $M(\mathrm{Fe}) = 55.85 \times 1.6726 \times 10^{-27}\,\mathrm{kg} = 9.34 \times 10^{-26}\,\mathrm{kg}$. לכן,
$\rho(\mathrm{BCC}) = 7900(\mathrm{kg/m^3})/M(\mathrm{Fe}) = 8.46 \times 10^{28}/\mathrm{m^3}$, ומהקשר $\rho(\mathrm{BCC}) = 2/a(\mathrm{BCC})^3$ נקבל $a(\mathrm{BCC}) = \sqrt[3]{2/\rho(\mathrm{BCC})} = 0.287\mathrm{nm} = 2.87$Å.

תשובה 2.7

א. בגבול $x = 0$ מתחילים מסריג ה-FCC הצפוף, שעבורו מתקיים $a = 2\sqrt{2}r_>$, כמו בפתרון לשאלה 2.5.4. יחס זה ימשיך להתקיים כל עוד היון הקטן נכנס בין שני היונים הגדולים על צלע הקובייה, כלומר, $a > 2(r_< + r_>)$, או $x < \sqrt{2} - 1$. בתחום הזה, יחס האריזה הוא $\rho = 4 \times (4\pi/3)(r_<^3 + r_>^3)/a^3 = \pi(x^3 + 1)/(3\sqrt{2})$.

ב. כאשר שני היונים משיקים זה לזה, צלע הקובייה שווה ל- $a = 2(r_< + r_>)$, ואילו אלכסון הפאה חייב לקיים $a\sqrt{2} > 4r_>$, כלומר, $x > \sqrt{2} - 1$. בתחום הזה מתקיים $\rho = 4 \times (4\pi/3)(r_<^3 + r_>^3)/a^3 = 2\pi(x^3 + 1)/[3(x + 1)^3]$.

ג. האיור להלן מציג את התוצאה. יחס האריזה משתנה בין התוצאה של FCC, $\rho \approx 0.74$, עבור $x = 0$, לבין התוצאה של SC, $\rho \approx 0.52$, עבור $x = 1$. היחס הוא מקסימלי, $\rho \approx 0.793$, כאשר כל היונים משיקים, כלומר, כאשר $x = \sqrt{2} - 1 \approx 0.414$.



תשובה 2.8

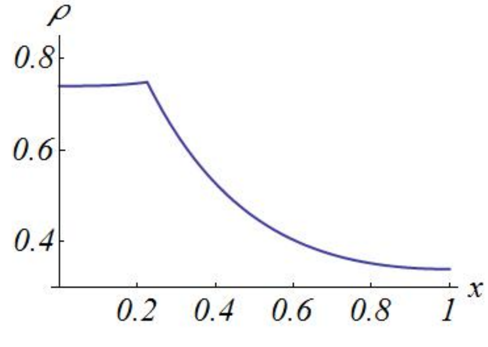
א. בגבול $x = 0$ מתחילים מסריג ה-FCC הצפוף, שעבורו מתקיים $a = 2\sqrt{2}r_>$, כמו בפתרון לשאלה 2.5.4. יחס זה ימשיך להתקיים, כל עוד היון הקטן נכנס לתוך הטטרהדרון המופיע באיור 2.5.6. מאחר שהמרחק בין מרכזי שני היונים הקרובים שווה לרבע מאלכסון הקובייה, היונים הגדולים ימשיכו להשיק זה לזה, כל עוד יתקיים אי-השוויון $a\sqrt{3}/4 > (r_< + r_>)$, או $x < \sqrt{6}/2 - 1$. בתחום הזה, יחס האריזה הוא

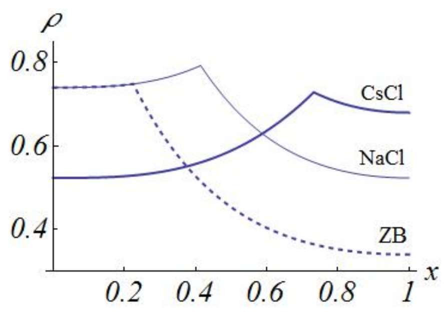
$$\rho = 4 \times (4\pi/3)(r_<^3 + r_>^3)/a^3 = \pi(x^3 + 1)/(3\sqrt{2}) .$$

ב. כאשר שני היונים משיקים זה לזה, מתקיים השוויון $a\sqrt{3}/4 = (r_< + r_>)$, ואילו אלכסון הפאה חייב לקיים $a\sqrt{2} > 4r_>$, כלומר, $x > \sqrt{6}/2 - 1$. בתחום הזה מתקיים

$$\rho = 4 \times (4\pi/3)(r_<^3 + r_>^3)/a^3 = \pi\sqrt{3}(x^3 + 1)/[4(x + 1)^3] .$$

ג. השרטוט הימני להלן מראה את יחס האריזה. יהלום מתאים ליחס $x = 1$, כאשר מתקבל $\rho = \pi\sqrt{3}/16 \approx 0.34$. המקסימום, $\rho \approx 0.749$, מתקבל, כאשר כל הכדורים משיקים, כלומר, כאשר $x = \sqrt{6}/2 - 1 \approx 0.225$. השרטוט השמאלי מראה את יחסי האריזה של שלושת סוגי הגבישים. עבור $x = 1$, גביש הצזיום כלוריד הוא הצפוף ביותר. כשמקטינים את x, העדיפות עוברת למבנה מלח הבישול, שהוא המבנה הצפוף ביותר בתחום $\sqrt{6}/2 - 1 < x < 4^{1/3} - 1$. עבור $x < \sqrt{6}/2 - 1$, צפיפויות האריזות של מלח בישול ושל ציינק-בלנדה מתלכדות.





ד. נשתמש בתוצאות של חלק (ב) עבור המרחק בין שני היונים השכנים: $a\sqrt{3}/4 = (r_< + r_>) = 0.234\text{nm}$. לכן $a = 0.540\text{nm}$, והצפיפות היא $4[m(\text{Zn}) + m(S)]/a^3 = 4(65.38 + 32.064) \times 1.6726 \times 10^{-27}\ \text{kg}/a^3 = 4140\text{kg/m}^3$.

תשובה 2.9

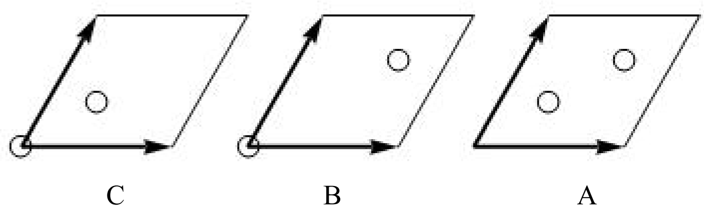
אם מתרכזים רק ביונים B ו-B', אפשר לראות שיש להם מבנה שזהה למבנה של מלח בישול (סריג קובי שאתריו מאוכלסים לסירוגין על ידי שני סוגי היונים). לכן, הסריג שבנוי משני סוגי היונים הללו הוא סריג FCC, עם בסיס שמכיל יון אחד B ויון אחד B'. כל מה שנותר הוא להוסיף עכשיו את היונים האחרים. אם קבוע הסריג הקובי שמתאר את סריג ה-FCC הזה מסומן על ידי a, אזי אפשר, למשל, למקם את היונים B ו-B' בנקודות $(a/4,a/4,a/4)$ ו- $(a/4,a/4,5a/4)$, כלומר, במרכזים של שני תאים פרובסקיטיים פשוטים שנמצאים זה מעל זה.

בסימונים הללו, תא היחידה מכיל גם שני יוני A, בנקודות $(0,0,0)$ ו- $(0,0,a/2)$, ושישה יוני חמצן, בנקודות $(a/4,a/4,0)$, $(a/4,0,a/4)$, $(0,a/4,a/4)$, $(a/4,a/4,a/2)$, $(a/4,0,5a/4)$, ו- $(0,a/4,5a/4)$. בסך הכול, תא היחידה מכיל את הנוסחה הכימית.

תשובה 2.10

א. תא היחידה מופיע באיור 2.3.3(א). וקטורי הסריג שלו במישור התחתון ובמישור העליון הם הוֶקטורים שמופיעים באיור 2.3.2, כלומר, $\mathbf{a}_1 = (a,0,0)$ ו- $\mathbf{a}_2 = (a/2,a\sqrt{3}/2,0)$. הוֶקטור השלישי ניצב למישורים, ואורכו שווה למרחק בין שני המישורים הללו, c: $\mathbf{a}_3 = (0,0,c)$. הבסיס של הגביש כולל שני אטומי פחמן במישור התחתון, $\mathbf{r}_1 = (0,0,0),\ \mathbf{r}_2 = (a/2,a\sqrt{3}/6,0)$, ושני אטומי פחמן במישור האמצעי: $\mathbf{r}_3 = (0,0,c/2),\ \mathbf{r}_4 = (a,2a\sqrt{3}/3,c/2)$. שני האטומים האחרונים מופיעים בתוך תא היחידה המישורי באיור 2.3.3(ב).

ב. האיור להלן מתאר את תאי היחידה המעוינים של המישורים משלושת הטיפוסים:



עבור מבנה מהטיפוס ...ABCABC, תאי היחידה הללו מונחים זה על גבי זה. הסריג חוזר אל עצמו בשכבה הרביעית, שמרחקה מהשכבה הראשונה הוא c, ולכן המרחק בין שני מישורים שכנים הוא $c/3$. בסימונים החדשים הללו, וקטורי הסריג הם שוב $\mathbf{a}_1 = (a,0,0)$, $\mathbf{a}_2 = (a/2,a\sqrt{3}/2,0)$ ו- $\mathbf{a}_3 = (0,0,c)$. כל תא יחידה מכיל עכשיו בסיס

של שישה אטומים, בנקודות $\mathbf{r}_1 = (a/2, a\sqrt{3}/6, 0)$ ו- $\mathbf{r}_2 = (a, 2a\sqrt{3}/3, 0)$ מהמישור הראשון (A), $\mathbf{r}_3 = (0,0,c/3),\ \mathbf{r}_4 = (a, 2a\sqrt{3}/3, c/3)$ מהמישור השני (B), וכן $\mathbf{r}_5 = (0,0,2c/3),\ \mathbf{r}_6 = (a/2, a\sqrt{3}/6, 2c/3)$ מהמישור השלישי (C).

תשובה 2.11

בכל התשובות להלן, הזוויות בין וקטורי הסריג מוגדרות כמו באיור 2.4.1.

א. נפח התא האורתורומבי הוא abc. התא ממורכז הפאה מכיל ארבע נקודות סריג, ולכן נפח התא הפרימיטיבי, שמכיל רק נקודת סריג אחת, הוא $abc/4$.

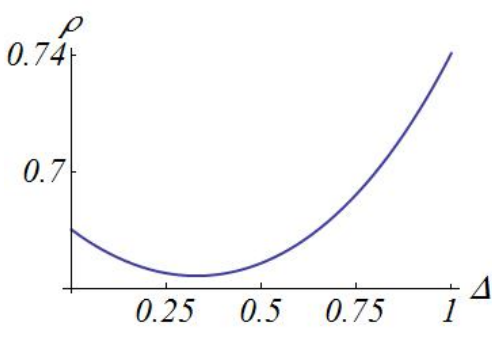
ב. נבחר את וקטורי הסריג הטריקליניים בכיוון ציר-x, במישור XY ובכיוון שלישי כללי, ונקבל $\mathbf{a}_1 = a(1,0,0),\ \mathbf{a}_2 = b(\cos\gamma, \sin\gamma, 0),\ \mathbf{a}_3 = c(\cos\beta, (\cos\alpha - \cos\beta\cos\gamma)/\sin\gamma, z)$, כאשר $z^2 = 1 - \cos^2\beta - (\cos\alpha - \cos\beta\cos\gamma)^2/\sin^2\gamma$ [מתקבל מהמשוואה $\mathbf{a}_3 \cdot \mathbf{a}_3 = c^2$]. מרכיב y של $\mathbf{a}_3$ מתקבל מהמשוואה $\mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{a}_3 = bc\cos\alpha$. הצבה במשוואה (2.4.2) נותנת $V = abcz\sin\gamma = abc\sqrt{1 - \cos^2\alpha - \cos^2\beta - \cos^2\gamma + 2\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma}$.

ג. נציב $a = \gamma = 90°$, ונקבל כי נפח תא היחידה המונוקליני הוא $abc\sin\beta$.

ד. הסריג הטריגונלי הוא מקרה פרטי של הסריג הטריקליני, עם $a = b = c$ ו- $\alpha = \beta = \gamma$. לכן, התוצאה בסעיף (ב) נותנת $V = a^3\sqrt{1 - 3\cos^2\alpha + 2\cos^3\alpha}$.

תשובה 2.12

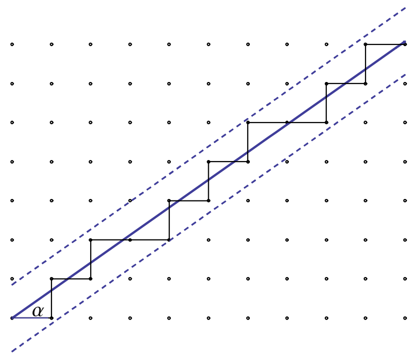
נפח תא היחידה הוא $V = a^2 c\sin\gamma$. קוטר כל כדור שווה למרחק בין המרכזים של שני הכדורים של הבסיס, $(2r)^2 = \mathbf{r}_2^2 = [2(1-\Delta/3)^2(1+\cos\gamma) + (c/a)^2]a^2/4$. בכל תא יחידה יש שני כדורים, ולכן יחס האריזה הוא $\rho = 8\pi r^3/(3V)$. האיור להלן מראה את יחס האריזה הזה. מהנתונים קל לבדוק כי עבור $\Delta = 0$ זהו סריג BCC, ואילו עבור $\Delta = 1$ זהו סריג HCP אידאלי. ואכן, יחס האריזה המקסימלי, $\rho = 0.74$, מתקבל עבור הסריג האחרון.



תשובה 2.13

האיור להלן מתאר השלכה של הסריג הריבועי על הקו העבה, ששיפועו $\tan\alpha = 1/\sqrt{2}$. קל לראות שיש רק שתי השלכות, עם האורכים $L = a\cos\alpha,\ S = a\sin\alpha$. מקריאת האורכים על הישר

באיור רואים כי הסידור של הקטעים עליו (החל מקצהו השמאלי באיור) הוא ...LSLSLLSLSLSLLSL. זו איננה סדרת פיבונאצ׳י, אבל גם איננה סדרה מחזורית. היא מתארת קוואזי-גביש שונה מזה שתואר על ידי סדרת פיבונאצ׳י.



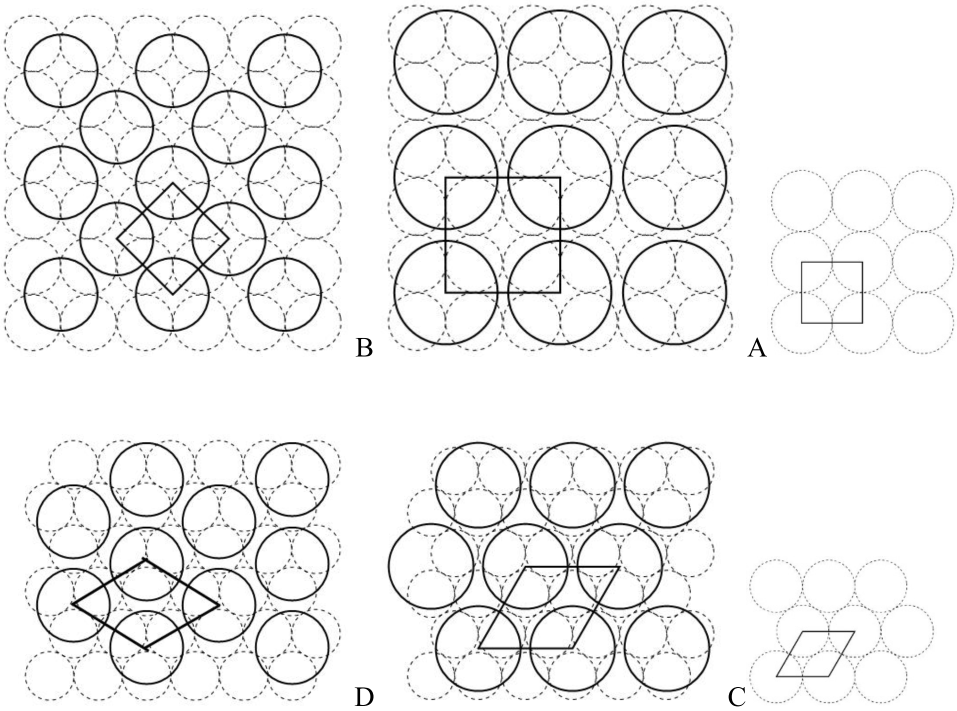
תשובה 2.14

א. המצע באיורים A ו-B הוא סריג ריבועי, עם קבוע סריג $a/\sqrt{2}$ (מחצית אלכסון הפאה של הקובייה). תא היחידה מוצג על ידי הקו המלא באיור הימני בשורה העליונה של האיור להלן. המצע באיורים C ו-D הוא סריג משולש, עם קבוע סריג $a/\sqrt{2}$ (האלכסון של כל פאה בסריג ה-FCC מכיל שני קְטרים של אטומי המצע). תא היחידה הוא המעוין שמופיע באיור הימני בשורה התחתונה של האיור להלן.

ב. הסריג הנוסף על המצע בחלק A הוא ריבועי, עם קבוע סריג $a\sqrt{2}$ (הריבוע שמופיע באיור A להלן). כל תא יחידה מכיל בסיס שמורכב מאטום נוסף אחד ומארבעה אטומי מצע. הסריג הנוסף בחלק B גם הוא ריבועי, אבל עם קבוע סריג a (שווה לחצי אלכסון של התא הריבועי שהיה בחלק A, ומסובב ב-$45°$ לעומת קודמיו). כאן תא היחידה מכיל אטום נוסף אחד ושני אטומי מצע. כפי שאפשר לראות באיור, תא היחידה של הסריג הנוסף בחלק C הוא מעוין, עם צלע ששווה $\sqrt{2}a$ ועם זווית של $60°$. לכן, זהו סריג משולש, וכל תא מכיל אטום נוסף אחד וארבעה אטומי מצע. הסריג הנוסף בחלק D גם הוא משולש, עם קבוע סריג $a\sqrt{3}$ (שווה לשני גבהים של המשולשים של המצע). תא היחידה מסובב ב-$30°$ לעומת קודמיו, ומוצג על ידי המעוין באיור להלן.

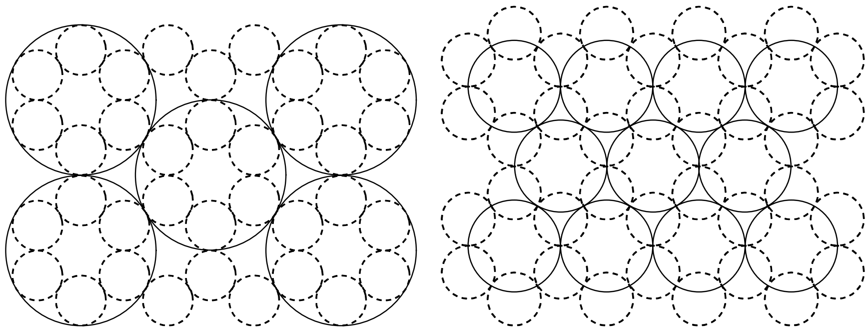
ג. בכל אחד מהמקרים, הרדיוס המקסימלי של כדורים שיכולים לאכלס את המבנה המאויר שווה למחצית קבוע הסריג שנמצא לעיל.

ד. אם רדיוסי האטומים הנספחים קטנים מרדיוסי האטומים על המצע, אזי האטומים הנספחים יכולים לאכלס את כל ה״שקעים״ בין אטומי המצע. במקרה הזה הסריג הנספח זהה לסריג של המצע. שני הסריגים מוזזים זה לעומת זה בשיעור המרחק בין מרכז אטום על המצע לבין מרכז של ״שקע״ שסמוך אליו. תא היחידה זהה גם הוא לתא של המצע, אלא שעכשיו התא הזה מכיל בסיס של אטום מצע אחד ואטום נספח אחד.



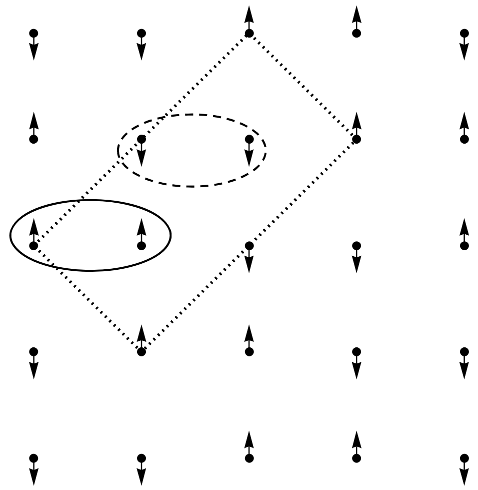
תשובה 2.15

באיורים להלן, הכדורים שמייצגים את סריג המצע מסומנים בעיגולים מקווקווים. המרחק בין שכנים קרובים על הסריג המשושה הזה שווה ל- $2r_0$. מרכזי המשושים, שבהם "כדאי" לאטומים הנספחים להתמקם, יוצרים סריג משולש חדש, עם קבוע סריג ששווה ל- $2r_0\sqrt{3}$. באיור הימני להלן, מופיע עיגול (בקו מלא) שרדיוסו שווה ל- $r_1 = r_0\sqrt{3}$ סביב כל מרכז כזה. עבור הרדיוס הזה, העיגולים הללו בדיוק משיקים זה לזה. לכן, ברור כי אם רדיוס הכדור הנספח גדול יותר מהערך הגבולי הזה, כלומר, $x = r/r_1 > \sqrt{3}$, אי-אפשר למקם את הכדורים הנספחים במבנה שבאיור הימני, ויש להרחיקם עוד זה מזה. לעומת זאת, אם $x < \sqrt{3}$, אזי אפשר למקם אטום נספח בתוך כל "שקע" משושה של המצע. כאשר $x < 1$, הכדור הנספח "ירחף" במרכז כל משושה, באותו מישור כמו הכדורים הסופחים. לערכים גדולים יותר של x, הכדורים הנספחים ישיקו לששת הכדורים הסופחים סביב כל משושה, ומרכזי הכדורים הנספחים יתחילו לעלות, עד למקרה הגבולי המתואר באיור הימני, $x = \sqrt{3}$. כאשר $3 > x > \sqrt{3}$, הכדורים הנספחים יכולים רק לאכלס משושים שהם שכנים "שניים" על הסריג המשולש של מרכזי המשושים. במקרה זה נוצר סריג משולש עם קבוע סריג $6r_0$. האיור השמאלי להלן מתאר את הסריג הנספח עבור המקרה הגבולי, $x = 3$. עבור $x > 3$ גם סריג זה איננו מתאים, והכדורים הנספחים יסתדרו על סריג עם קבוע סריג גדול יותר. עבור שני מקרי הגבול, $x = 3, \sqrt{3}$, מתקבל סריג משולש של האטומים הנספחים, ובשני המקרים יחס האריזה זהה ומקסימלי.



תשובה 2.16

תא היחידה מוצג על ידי הקווים המקווקווים באיור. קל לבדוק כי הסביבות הנשקפות מכל נקודת סריג שמתואר על ידי צלעות התא הזה הן זהות. הבסיס כולל ארבעה אתרים, שניים עם ספין ״למעלה״ (בתוך האליפסה שמצוירת בקו מלא) ושניים עם ספין ״למטה״ (בתוך האליפסה שמצוירת בקו מקווקו).



תשובה 2.17

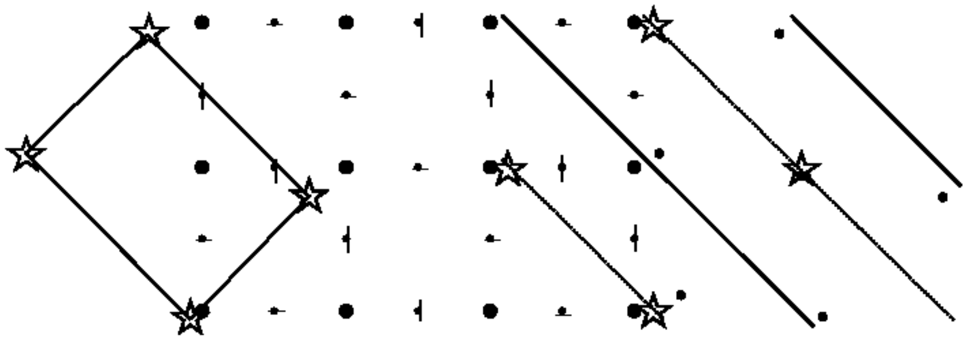
א. לפני מעבר הפאזה המבנה דומה למבנה שנדון בשאלה 2.3(א). הסריג הוא ריבועי, והבסיס מכיל יון נחושת ושני יוני חמצן.

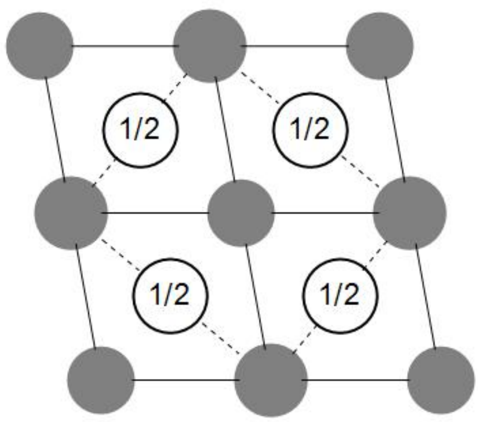
ב. כתוצאה מהמעוות של המישור, שני אלכסוני הריבוע לא יישארו שווים זה לזה, והריבוע המקורי יהפוך למעוין. האלכסון בכיוון ציר הסיבוב יישאר באורכו המקורי $a\sqrt{2}$, והאלכסון השני יתקצר. כל צלע של הריבוע המקורי תתכווץ עתה באורכה, ואורכה החדש יהיה $a\cos\phi$. האלכסונים ממשיכים להיות ניצבים זה לזה, אבל הצלעות לא ממשיכות להיות ניצבות זו לזו. האלכסון השני יתכווץ גם הוא, ואורכו החדש יהיה $2\sqrt{(a\cos\phi)^2-(a\sqrt{2}/2)^2}=a\sqrt{2\cos(2\phi)}$ (משפט פיתגורס על משולש שבנוי משני חצאי אלכסונים וצלע מכווצת של הריבוע המקורי). קל לראות כי עתה הסביבות של יוני הנחושת המוקפים בכוכביות (באיור להלן) זהות, ושונות מהסביבות של היונים שאינם מוקפים

בכוכביות. לכן, תא היחידה החדש הוא זה שמופיע בצד השמאלי של האיור. צלעות התא הזה זהות לאלכסוני התא המקורי אחרי שהתעוות, ולכן אורכיהן הם $a_1 = a\sqrt{2\cos(2\phi)}$ ו- $a_2 = a\sqrt{2}$. מאחר שהאלכסונים הללו ניצבים זה לזה, קיבלנו סריג מלבני, עם בסיס שמכיל שני יוני נחושת וארבעה יוני חמצן.

ג. בסידור האנטי-פרומגנטי, לכל יוני הנחושת שמסומנים בכוכביות יהיה אותו מומנט מגנטי. לכן, תא היחידה יישאר כמו בסעיף הקודם.

ד. האיור התחתון להלן מתאר השלכה של סריג יוני הנחושת על מישור הבסיס בטמפרטורות הנמוכות. בתוך מישור הבסיס, תא היחידה הוא המלבן המקווקו, שמכיל שני יוני נחושת, כפי שתואר בחלקים הקודמים של הפתרון. כשעולים בכיוון שניצב למישור הזה, ומגיעים לגובה של תא היחידה המקורי, מתקבל שוב מבנה מישורי זהה לזה של הבסיס, ולכן תא היחידה החדש הוא אורתורומבי, עם המלבן הנזכר לעיל בבסיס ועם גובה ששווה לגובה תא היחידה הטטרגונלי המקורי (התעלמנו מעיוותים בכיוון הזה). כפי שאפשר לראות, יוני הנחושת במישור שנמצא באמצע הגובה של תא היחידה האורתורומבי (שהיו קודם לכן במרכזי התא הטטרגונלי) נמצאים עכשיו במרכזי הפאות של התא האורתורומבי. לכן, הסריג החדש הוא אורתורומבי ממורכז פאה. הבסיס שלו כולל עכשיו ארבעה יוני נחושת (בראשית ובאמצעים של שלוש הפאות שסמוכות אליה). מאחר שכל יון נחושת מוקף על ידי הנוסחה הכימית של החומר, הבסיס החדש כולל את הנוסחה הכימית ארבע פעמים: ארבעה יוני נחושת, שמונה יוני לנתנום ושישה עשר יוני חמצן.





פרק 3
פיזור קרינה מגבישים

פרק זה עוסק בדרכים הניסיוניות לזיהוי המבנה הגבישי של חומרים. השיטה העיקרית שתתואר כאן משתמשת בפיזור של קרינה מגבישים. הקרינה שבה משתמשים היא בעיקר קרינת-X, אבל לפי הצורך משתמשים גם באלומות של נויטרונים או של אלקטרונים. הקרינה מתפזרת מהסריג המחזורי ויוצרת תמונת עקיפה על מסך, על לוח צילום או על מונים מתאימים. נזהה את החוקים שקובעים את זוויות הפיזור שנותנות התאבכות בונה, שנקראים על שם בראג ופון-לאואה, ונכיר את הטכניקות הניסיוניות המקובלות (פיזור מאבקה או מגביש יחיד של קרינה מונוכרומטית, תוך סיבוב הגביש, או תוך שימוש בקרינה מולטיכרומטית). עוצמת הקרינה המפוזרת מכילה שיאים (״שיאי בראג״) עבור זוויות פיזור מיוחדות, שבהן ההפרש בין וקטור הגל הפוגע לוֶקטור הגל המפוזר שווה לאחד מוֶקטורי הסריג ההופכי. נדון בפרוטרוט בסריגים ההופכיים ובתכונותיהם. זוויות הפיזור הללו ניתנות גם לתיאור על ידי עקיפה ממשפחות מישורים בסריג. עוצמת הקרינה בכל שיא קשורה לגורם המבנה, ששווה להתמרת פורייה של צפיפות המפזרים בחומר – אלקטרונים (עבור פיזור קרני-X), גרעינים או מומנטים מגנטיים (עבור פיזור נויטרונים). הפרק כולל גם נושאים מיוחדים, כגון פיזור מקוואזי-גבישים, פיזור אלקטרונים מדגמים מישוריים ופיזור נויטרונים ממערכות מגנטיות. הנספח כולל סקירה קצרה של טורי פורייה על סריגים מחזוריים.

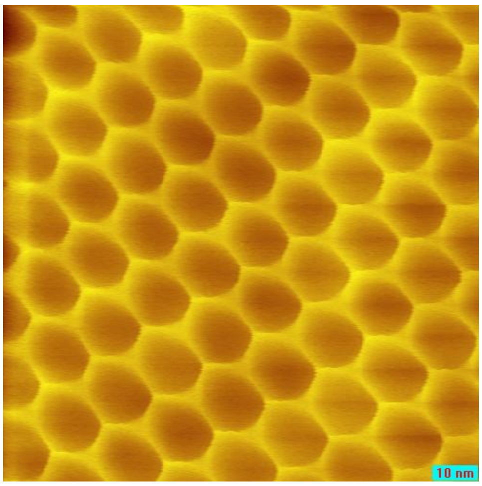
רשימת מושגים

אזור ברילואן .... Brillouin zone
אינדקסי מילר .... Miller indices
אמפליטודת (משרעת) הפיזור .... scattering amplitude
ביולוגיה מולקולרית .... molecular biology
בעיית הפאזה .... phase problem
גורם דביי-וואלר .... Debye-Waller factor
גורם המבנה .... structure factor
גורם המבנה המגנטי .... magnetic structure factor

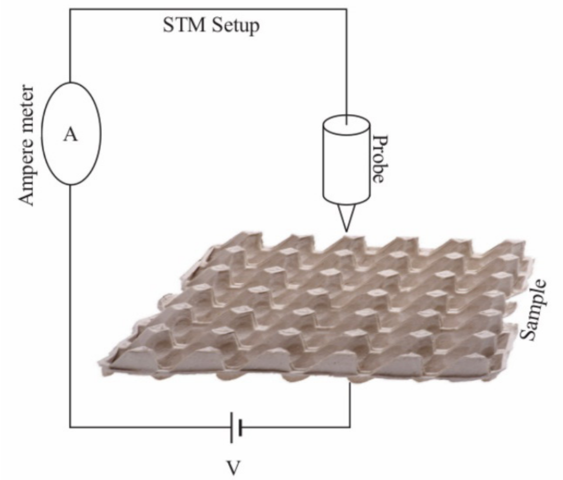
התמרת פורייה .... Fourier transform
זווית פיזור .... scattering angle
חוק בראג .... Bragg law
חוק פון-לאואה .... von Laue law
כדור אוואלד .... Ewald's sphere
כימיה אורגנית .... organic chemistry
כפילות של משפחת מישורים .... multiplicity of a family of planes
מיקרוסקופ הכוח האטומי .... atomic force microscope (AFM)
מיקרוסקופ מְנהור אלקטרוני סורק .... scanning tunneling microscope (STM)
מְנהור קוונטי .... quantum tunneling
משוואות פון-לאואה .... von Laue equations
משפחת מישורים בסריג .... family of lattice planes
משרעת הפיזור .... scattering amplitude
סריג הופכי .... reciprocal lattice
עוצמת הפיזור .... scattering intensity
עקיפת אלקטרונים באנרגיות נמוכות .... low energy electron diffraction (LEED)
פונקציית מתאם (קורלציה) .... correlation function
פיזור אלקטרונים .... electron scattering
פיזור מאבקה .... powder scattering
פיזור מאנטי-פרומגנטים .... scattering from anti-ferromagnets
פיזור ממשטחים .... scattering from surfaces
פיזור מקוואזי-גבישים .... scattering from quasi-crystals
פיזור נויטרונים .... neutron scattering
פיזור נקודתי .... point scattering
פיזור קרינה מגביש .... scattering of radiation from a crystal
קרינה מונוכרומטית .... monochromatic radiation
קרינת סינכרוטרון .... synchrotron radiation
קרני-X .... X-rays
שיאי בראג .... Bragg peaks
שיטת פון-לאואה .... von Laue method
תמונת עקיפה .... diffraction pattern

3.1: מבוא: שיטות לזיהוי המבנה הגבישי

מיקרוסקופ המְנהור האלקטרוני הסורק: ישנן כמה דרכים ניסיוניות לזיהוי המבנה הגבישי של חומרים. שיטה מודרנית למחקר של משטחים דו-ממדיים מבוססת על מיקרוסקופ המנהור האלקטרוני הסורק (scanning tunneling microscope, STM), שעבור גילויו קיבלו רוהרר וביניג (Rohrer and Binnig) את פרס נובל בפיסיקה לשנת 1986 (לפרטים: http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1986/press.html). בשיטה זו מזיזים חוד מתכתי דק מאוד מעל למשטח מוצק. כאשר מופעל מתח חשמלי בין החוד לבין המשטח [שנוצר על ידי חיבור המשטח והחוד לשני הצדדים של מקור מתח, כמו באיור 3.1.1(א)], הזרם ביניהם גדל ככל שהחוד מתקרב למשטח: המרווח שבין החוד לבין המשטח מייצג מחסום פוטנציאל קוונטי, שהאלקטרונים שיוצרים את הזרם צריכים לעבור דרכו על ידי מנהור קוונטי. מחסום הפוטנציאל הקוונטי הזה קטן כשהחוד מתקרב למשטח, ולכן הזרם גדל. מדידת הזרם כפונקציה של מיקום החוד נותנת מיפוי של גובה פני השטח. לחלופין, שומרים את הזרם קבוע, מחברים את החוד לקפיץ שמאפשר לו לעלות או לרדת בהתאם לשינויים בגובה המשטח, ומודדים את המתח שעוקב אחרי הגובה. איור 3.1.1(ב) מראה מיפוי של גרפן, שהושג בשיטה זאת (תיאור מלא של מבנה הגרפן הוצג בסעיף 2.3, ראו איורים 2.3.2 ו-2.3.4. ראו גם איור 1.2.1).



(ב)

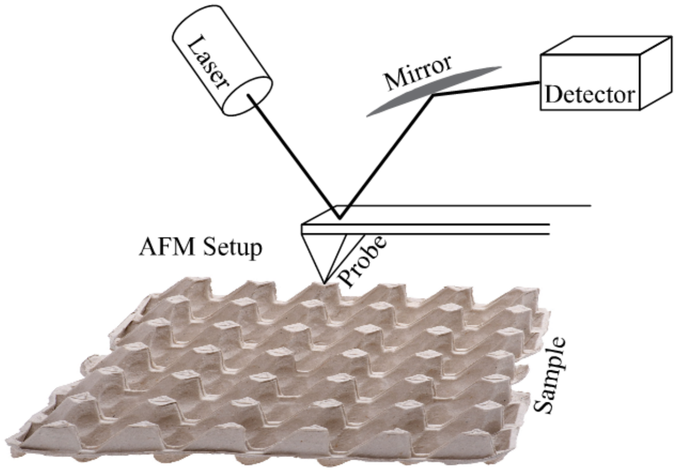


(א)

איור 3.1.1: (א) מיקרוסקופ המנהור האלקטרוני הסורק. (ב) מיפוי של גרפן בשיטה הזאת (צבע בהיר יותר מתאים לזרם גדול יותר, ולכן לגובה גדול יותר של פני המשטח). האזורים הכהים מייצגים "עמקים" במרכזי המשושים של סריג הגרפן. איור (ב) התקבל מפרופסור אווה אנדריי (Eva Andrei, אוניברסיטת רטגרס), ונכלל ברשותה.

מיקרוסקופ הכוח האטומי: גרסה משלימה ל-STM היא **מיקרוסקופ הכוח האטומי** (atomic force microscope, AFM), שמבוסס על תומכה (cantilever), שהיא מוט שבקצהו יש חוד דק (בעובי של ננומטרים), ראו איור 3.1.2. התומכה נעה על פני השטח הנבדק, והחוד שלה רגיש לכוח

שמופעל עליו מהמשטח, שיכול לנבוע למשל מהמגע המכני ביניהם או מהפוטנציאלים החשמליים או המגנטיים של המשטח. כוח זה גדל כשהתומכה מתקרבת למשטח, ולכן קצה התומכה עולה ויורד, ותנודותיה של התומכה נמדדות על ידי קרן לייזר שמוחזרת מהצד העליון שלה, כשזווית ההחזרה רגישה מאוד למרחק בין התומכה למשטח.



איור 3.1.2: מיקרוסקופ הכוח האטומי.

פיזור קרינה מגביש: השיטות שתוארו לעיל יעילות למיפוי המבנה של **שכבה דקה** או של **פני השטח** של גביש תלת-ממדי, אך אינן נותנות מידע על המבנה הפנימי של הגביש הזה. זיהוי של מבנה הגביש התלת-ממדי נעשה כבר שנים רבות בעזרת **פיזור קרינה מהגביש**. הקרינה מתפזרת מכל אטום באזור הפגיעה, ולכן הקרינה היוצאת בנויה מהתאבכות של כל הגלים המתפזרים מכל האטומים הללו. כדי לקבל תמונת עקיפה ברורה רצוי שאורך הגל של הקרינה יהיה מסדר גודל של המרחקים בין הגורמים המפזרים. עבור גבישים מוצקים הדרישה הזאת מכתיבה אורכי גל של אנגסטרומים אחדים. עבור גלים אלקטרומגנטיים עם תדירות ν ועם אורך גל λ, האנרגיה של כל פוטון ניתנת על ידי $\varepsilon = h\nu = hc/\lambda$, כאשר h הוא הקבוע של פלאנק ו-c היא מהירות האור. כשמציבים את הקבועים h ו-c ובוחרים את היחידות, מתקבל הקשר

$$\lambda(\text{Å}) = 12.4/\varepsilon(\text{keV}), \qquad (3.1.1)$$

כאשר אורך הגל נמדד באנגסטרומים ($1\text{Å} = 10^{-8}\text{cm}$), והאנרגיה של הפוטון נמדדת בקילו-אלקטרון-וולט ($1\text{eV} = 1.602 \times 10^{-19}\,\text{Joule}$). לכן, כדי לקבל אורכי גל מסדר גודל של המרחקים בסריג צריך אנרגיות מסדר גודל של קילו-אלקטרון-וולטים אחדים, שמתאימות **לקרני-X**. קרני-X נוצרות, למשל, כאשר אלקטרון ברמה אטומית נמוכה "נבעט" החוצה, ואז אלקטרון מרמה גבוהה יותר "יורד" אל הרמה הזאת ופולט פוטון עם אנרגיה ששווה להפרש בין שתי רמות האנרגיה. הקרינה הנפלטת מכילה גלים עם אורכי גל בדידים ומוגדרים היטב. המצבים הקוונטיים של אלקטרונים באטום מאופיינים על ידי המספרים הקוונטיים n, ℓ ו-j, שמייצגים את האנרגיה, את התנע הזוויתי המסלולי ואת התנע הזוויתי הכולל (מסלולי וספיני), בהתאמה. מצב היסוד של

אלקטרון בודד מתואר על ידי $n = 1,\ \ell = 0,\ j = 1/2$. המצב הזה נקרא בספרות K, או $1s_{1/2}$ (הסימון s מייצג את הערך $\ell = 0$). אם המצב הזה ריק, הוא יכול "להתמלא" על ידי אלקטרון ש"יורד" אליו מרמה מעוררת, תוך פליטת פוטון של קרינת-X. המעבר הזה מותר מרמות מעוררות עם $\ell = 1$, שמסומנות ב- np_j (הסימון p מייצג את הערך $\ell = 1$). בפרט, המעברים מהרמות $2p_{3/2}$, $2p_{1/2}$ ו- $3p_{3/2}$ אל רמת היסוד נקראים "מעברי $K_{\alpha1}$, $K_{\alpha2}$ ו- $K_{\beta1}$", בהתאמה.

שאלה 3.1.1

א. בנחושת, האנרגיה של מצב היסוד היא -8979eV, והאנרגיות של שלוש הרמות המעוררות, $2p_{3/2}$, $2p_{1/2}$ ו- $3p_{3/2}$, הן -952eV, -933eV, -76eV, בהתאמה. מהם אורכי הגל המתאימים לשלושת המעברים $K_{\alpha1}$, $K_{\alpha2}$ ו- $K_{\beta1}$?

ב. אנרגיות המצבים האלקטרוניים באטומים מתכונתיות לריבוע המספר האטומי z, ששווה למטען הגרעין (ביחידות של מטען האלקטרון) [הקבוע של רידברג, שמופיע למשל במשוואה (1.3) ביחידה 8 בקורס "פרקים בפיסיקה מודרנית", מכיל את הגורם e^4, כאשר e הוא מטען האלקטרון. גורם זה נובע מריבוע המקדם של הפוטנציאל הקולומבי בין הגרעין לבין האלקטרון. אם מטען הגרעין הוא ze, אזי הפוטנציאל הקולומבי מוכפל ב-z ורמות האנרגיה מוכפלות ב- z^2]. כמקורות אפשריים לקרינת-X משתמשים בכרום, בקובלט או במוליבדן. מהם אורכי הגל של שלושת המעברים הללו עבור מקורות אלו?

קרינת סינכרוטרון: מקורות "סטנדרטיים" של קרינת-X מבוססים על האצת אלקטרונים בשפופרות ואקום. האלקטרונים נפלטים מהקתודה החמה, מואצים על ידי מתח גבוה ופוגעים במהירות באנודה. שם הם משחררים אלקטרונים מרמות האנרגיה הנמוכות, וכך נוצרת קרינת ה-X שתוארה בשאלה 3.1.1 [ראו גם בפרק שעוסק בקרני X, בקורס "פרקים בפיסיקה מודרנית"]. מכשירים כאלה מצויים כיום בהרבה מעבדות בעולם. עם זאת, עוצמת הקרינה שנפלטת מהם איננה גבוהה במיוחד. לחלופין, פוטונים עם אנרגיות מסדר גודל של קילו-אלקטרון-וולטים יכולים להתקבל גם **כשאלקטרונים מתנגשים במוצקים**, וההאטה שלהם גורמת לפליטת פוטונים, או בקרינה הנפלטת מחלקיקים טעונים שנעים במעגל, שפולטים פוטונים בגלל התאוצה שלהם (**קרינת סינכרוטרון**). בשני המקרים האלה מתקבל **ספקטרום רציף של אנרגיות**, אבל אפשר גם כאן לקבל אורכי גל בודדים כאשר משתמשים במסננים. לקרינת סינכרוטרון יכולה להיות עוצמה הרבה יותר גבוהה (בהשוואה לשפופרות קרני-X), אבל היא מושגת רק במעבדות מיוחדות, שקיימות כיום בכמה מרכזים, למשל בארצות הברית, ביפן, בגרמניה, בשווייץ, בצרפת ובסין. כפי שנראה בהמשך, עוצמה כזאת דרושה לחקר גבישים ביולוגיים. מעבדה כזאת, שנקראת SESAME (Synchrotron-light for experimental science and applications in the middle east) הוקמה לאחרונה בירדן ומיועדת לשימוש משותף של מדענים מהארצות באזור (לרבות ישראל).

פיזור אלקטרונים או נויטרונים: תמונת עקיפה יכולה להיות מושגת גם על ידי **פיזור מהגביש של אלומות חלקיקים בעלי מסה סופית**, כגון **נויטרונים או אלקטרונים** (שמתקבלים מכורים גרעיניים או ממאיצים), תוך ניצול העובדה שבתחום הקוונטי חלקיקים מתנהגים גם כגלים (הדואליות של דה-ברולי, de Broglie, ראו דיון בנושא בקורס "פרקים בפיסיקה מודרנית"). עבור חלקיק עם מסה m ותנע $\mathbf{p}$, וקטור הגל ואורך הגל של דה-ברולי הם $\mathbf{k} = \mathbf{p}/\hbar$ ו- $\lambda = h/|\mathbf{p}|$, ולכן האנרגיה של כל חלקיק היא $\varepsilon = h^2/(2m\lambda^2)$. מכאן מתקבל כי אורך הגל של אלקטרונים ניתן על ידי

$$\lambda(\text{Å}) = 12/[\varepsilon(\text{eV})]^{1/2}, \tag{3.1.2}$$

ואורך הגל של נויטרונים הוא

$$\lambda(\text{Å}) = 0.28/[\varepsilon(\text{eV})]^{1/2} \tag{3.1.3}$$

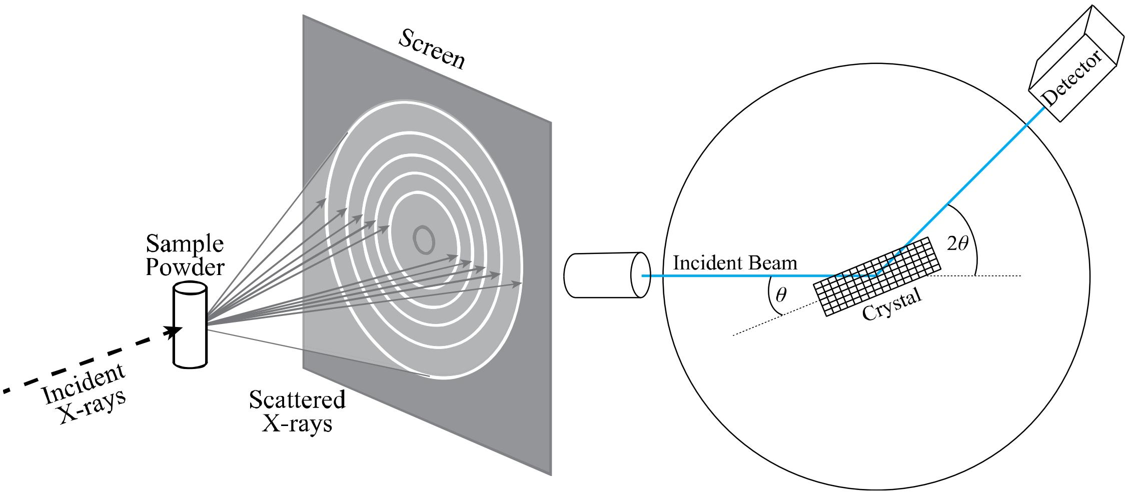
(בדקו!). האנרגיות המתאימות הן לכן מסדר גודל של אלקטרון-וולטים אחדים לאלקטרונים וחלקי אלקטרון-וולטים לנויטרונים. יש לציין כי חתך הפעולה לפיזור של אלקטרונים על ידי אטומים הוא גדול, ולכן האלקטרונים מפוזרים בדרך כלל על ידי האטומים הקרובים לשפה של הדגם ואינם חודרים לעומק הגביש. לכן, פיזור אלקטרונים שימושי בעיקר לחקר התכונות של משטח השפה (ראו גם סעיף 3.12). יש לציין גם כי לנויטרונים יש שתי תכונות ייחודיות בהשוואה לפוטונים: ראשית, הם מפוזרים בעיקר על ידי הגרעינים ולא על ידי האלקטרונים בחומר, ולכן הם שימושיים כשרוצים למצוא מידע על מיקומי הגרעינים. שנית, לנויטרונים יש מומנט מגנטי ואין מטען חשמלי, ולכן משתמשים בהם כדי לקבל מידע על המיקומים ועל הכיוונים של המומנטים המגנטיים בחומר (ראו גם סעיף 3.13).

3.2: חוק בראג

פיזור אלסטי מגביש מחזורי: כפי שנראה בפרק 4, הכוחות בין האטומים (או היונים או המולקולות) בגביש מתאפסים בשיווי-משקל, כאשר האטומים הללו נמצאים בנקודות של גביש מחזורי מסודר. עם זאת, נראה בפרק 5 כי האטומים מתנדנדים סביב נקודות הסריג הללו, כמו שאוסצילטור הרמוני קוונטי מתנדנד סביב המינימום של הפוטנציאל שלו אפילו במצב היסוד. ברוב הפרק הזה נתעלם מהתנודות הללו ונניח כי האטומים נמצאים במיקומים הממוצעים שלהם, כלומר, בנקודות הסריג המחזורי. איור 3.2.1 מתאר באופן סכמטי את שתי הגיאומטריות העיקריות שבהן משתמשים בניסיונות של פיזור קרינה מגבישים. כאשר האטומים נשארים קבועים בנקודות הסריג, אין חילוף אנרגיה בין הקרינה לבינם, ולכן ה**פיזור** הוא **אלסטי**, כמו במקרה של כדור קלאסי שפוגע בקיר ומוחזר ממנו מבלי להחליף אִתו אנרגיה. הפיזור משמר את האנרגיה הקינטית של החלקיקים המתפזרים (פוטונים, נויטרונים או אלקטרונים), ואורך הגל המפוזר שווה לאורך הגל הפוגע. בסעיפים הבאים נציג כמה דרכים לקבל את התנאי להתאבכות בונה של הקרינה המפוזרת מהגביש, ובהמשך נראה כי כל הדרכים הללו שקולות זו לזו.

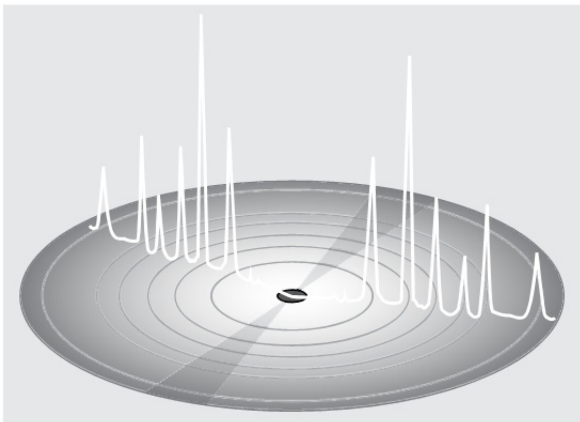
פיזור מגביש יחיד: אפשר לבצע ניסוי של פיזור מאבקה שמכילה הרבה גרגרים (גבישונים) של החומר, או מגביש בודד. איור 3.2.1(א) מתאר פיזור מ**גביש יחיד** של החומר הנבדק. כפי שנראה בהמשך, אפשר לזהות כל מקרה שבו מתקבלת התאבכות בונה של הקרינה המפוזרת מהגביש כפיזור **ממשפחה של מישורים** מקבילים שמכילים את אטומי הגביש. כדי לפשט את הדברים נניח כי השפה של הדגם היא מישורית, ומכילה את אחד המישורים הללו. נמקם את הדגם באופן שהזווית בין הקרן הפוגעת לבין המישור, המסומנת ב- θ, והזווית בין הקרן המפוזרת לבין המישור, שוות זו לזו [באיור 3.2.1(א)]. הזווית בין הקרן הפוגעת לבין האנך למישור, $90° - \theta$, נקראת באופטיקה "**זווית הפגיעה**". הזווית בין כיוון האלומה הפוגעת (שמגיעה משמאל) לבין כיוון האלומה המפוזרת (שמגיעה אל המונה באיור הימני, או פוגעת בלוח צילום באיור השמאלי) היא 2θ. הזווית הזאת נקראת "**זווית הפיזור**". בגיאומטריה הנדונה, מישור השפה של הדגם מאונך לחוצה הזווית בין הקרן הפוגעת לקרן המפוזרת. בדרך כלל הדגם קטן לעומת המרחקים בינו לבין מקור הקרינה ובינו לבין המונה, והאלומה צרה מאוד (אם כי רחבה יחסית לקבוע הסריג). כל הקרניים המקבילות זו לזו שכלולות באלומה שפוגעת במונה ממוקדות שם לנקודה אחת, וצריך פשוט לסכם על המשרעות (אמפליטודות) של כל הגלים המפוזרים מחלקים שונים של הדגם כדי לקבל את משרעת הגל שמגיע אל המונה (שנקראת גם "**משרעת [אמפליטודת] הפיזור**"). **עוצמת הקרינה** המפוזרת מתכונתית לריבוע הערך המוחלט של המשרעת הזאת. כפי שנראה בהמשך, הגלים המפוזרים מתאבכים זה עם זה, ונוצרת התאבכות בונה רק עבור ערכים בדידים של אורך הגל של הקרינה (כאשר קובעים את זווית הפיזור), או לחלופין עבור זוויות פיזור בדידות (כאשר קובעים את אורך הגל ומודדים פיזור בכיוונים שונים). כל התאבכות בונה כזאת קשורה לפיזור ממשפחה אחרת של מישורים מקבילים בגביש, ולכן זיהוי הערכים הבדידים הללו מאפשר זיהוי של מבנה הגביש המפזר (פירוט בהמשך). אפשר להשתמש ב**קרינה מונוכרומטית** (בעלת אורך גל יחיד), להזיז את המונה על פני הכדור המופיע באיור 3.2.1(א), וכך למדוד את עוצמת הקרינה המפוזרת עבור זוויות פיזור שונות. אפשר גם לקבוע את מיקום המונה, ולהשתמש ב**קרינה מולטיכרומטית** שמכילה רצף של אורכי גל. במקרה הזה תתקבל התאבכות בונה רק עבור אורכי גל מסוימים. לחלופין, אפשר להחליף את המונה הנקודתי במסך או בלוח צילום, שעליו תופענה נקודות קרינה בדידות בכל פעם שתתקבל התאבכות בונה. מערך הנקודות הזה נקרא "**תמונת עקיפה**" (**diffraction pattern**) [ראו גם נספח 2 ביחידה 2 בקורס "פרקים בפיסיקה מודרנית"].

פיזור מאבקה: איור 3.2.1(ב) מתאר פיזור מאבקה. כותשים את הדגם לגרגרים קטנים (אך עדיין גדולים לעומת מרחק הסריג). המישורים שמפזרים את הקרינה בכל גרגר ממוקמים בזוויות שונות כלפי האלומה הפוגעת, והתוצאה היא טבעות מעגליות של קרינה על המסך, בזוויות פיזור שמקיימות את תנאי בראג, שיוסבר להלן. איור 3.2.2 מדגים את הטבעות ואת עוצמות הקרינה שמתאימות לכל טבעת.



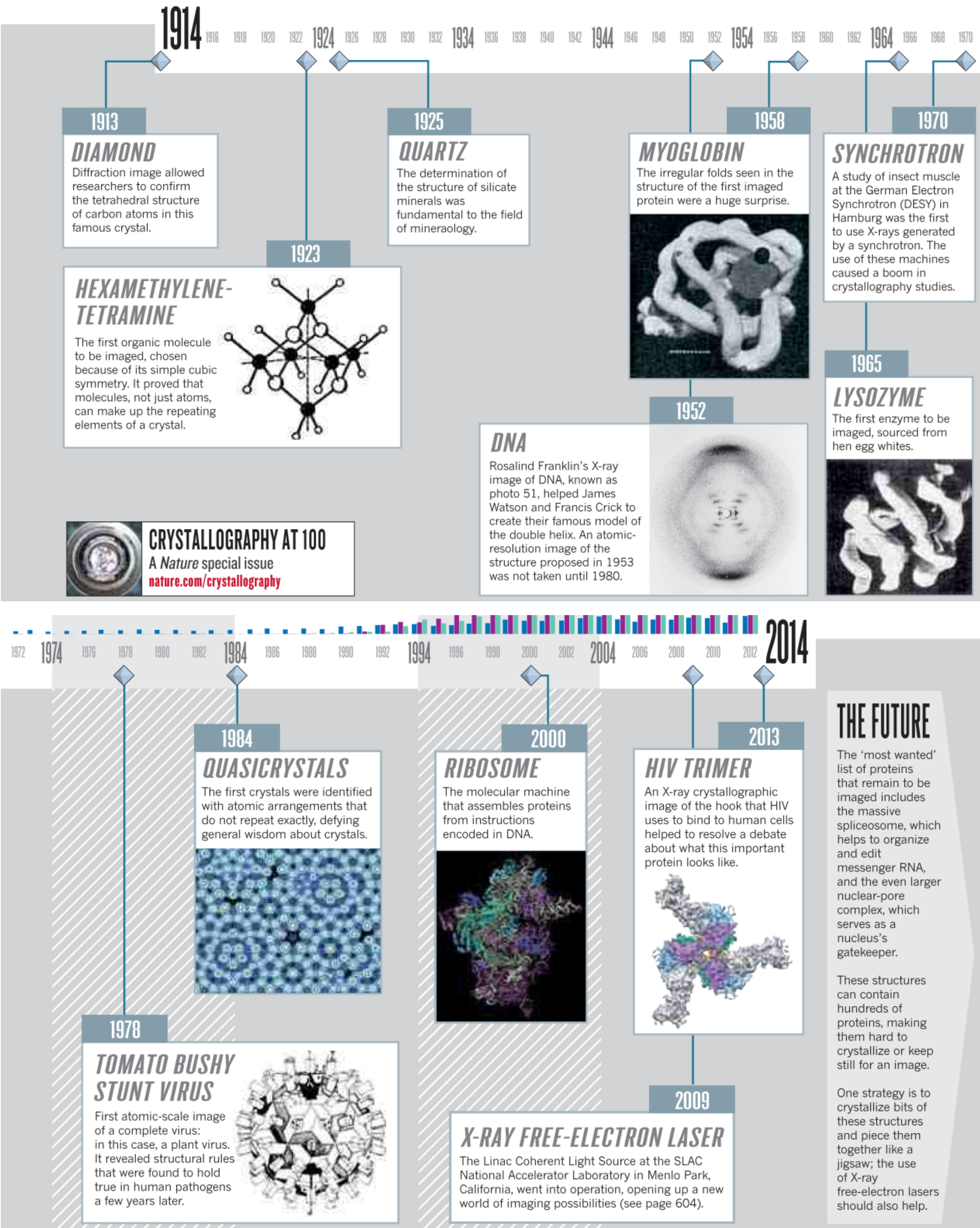
(ב) (א)

איור 3.2.1: תיאור סכמטי של פיזור קרינה. (א) האלומה שמגיעה משמאל מפוזרת מהגביש היחיד, ואז פוגעת במונה של קרינה, שאפשר להזיזו למקומות שונים על פני הכדור המקיף את הגביש (הכדור מיוצג על ידי העיגול שבאיור). הקווים המקבילים בתוך הגביש מייצגים את המישורים שמפזרים את הקרינה. (ב) האלומה המפוזרת מאבקה של החומר הנחקר פוגעת בלוח צילום. כל מעגל על הלוח מתאים לזווית פיזור אחרת, ונקודות שונות על כל מעגל מתקבלות מפיזור מגרגר אחר באבקה.



איור 3.2.2: דוגמה לתמונת עקיפה מאבקה. המשטח העגול מתאר את לוח הצילום שבו הקרינה המפוזרת פוגעת, והשיאים הבהירים מתארים את עוצמת הקרינה הממוצעת על כל טבעת. כל שיא כזה מתקבל עבור זווית פיזור שמקיימת את תנאי בראג (שיוסבר להלן).

התאוריה של בראג לפיזור ממישורים: העובדה שגבישים יוצרים תמונת עקיפה נתגלתה על ידי **מקס פון-לאואה** (**von Laue**), שקיבל פרס נובל בפיסיקה בשנת 1914. מאה שנים אחרי התגלית הזאת, מדע ה**קריסטלוגרפיה** (שחוקר מבנים של חומרים שונים בעזרת פיזור של קרינה) ממשיך להיות תחום פעיל מאוד של מחקר. לציון מאה השנים הללו, שנת 2014 הוכרזה כשנה הבין-לאומית של הקריסטלוגרפיה. העיתון Nature הוציא ב-30 בינואר 2014 חוברת מיוחדת שבה מפורטת ההתקדמות בתחום, ואיור 3.2.3 (שנלקח מהחוברת הזאת) כולל ציוני דרך במשך מאה השנים הללו. רבים מציוני הדרך הללו יוזכרו בהמשך הספר.



איור 3.2.3: מאה שנה של קריסטלוגרפיה. נלקח מהמאמר
N. Jones, "Crystallography: Atomic secrets", *Nature* **505**, 602 (2014).

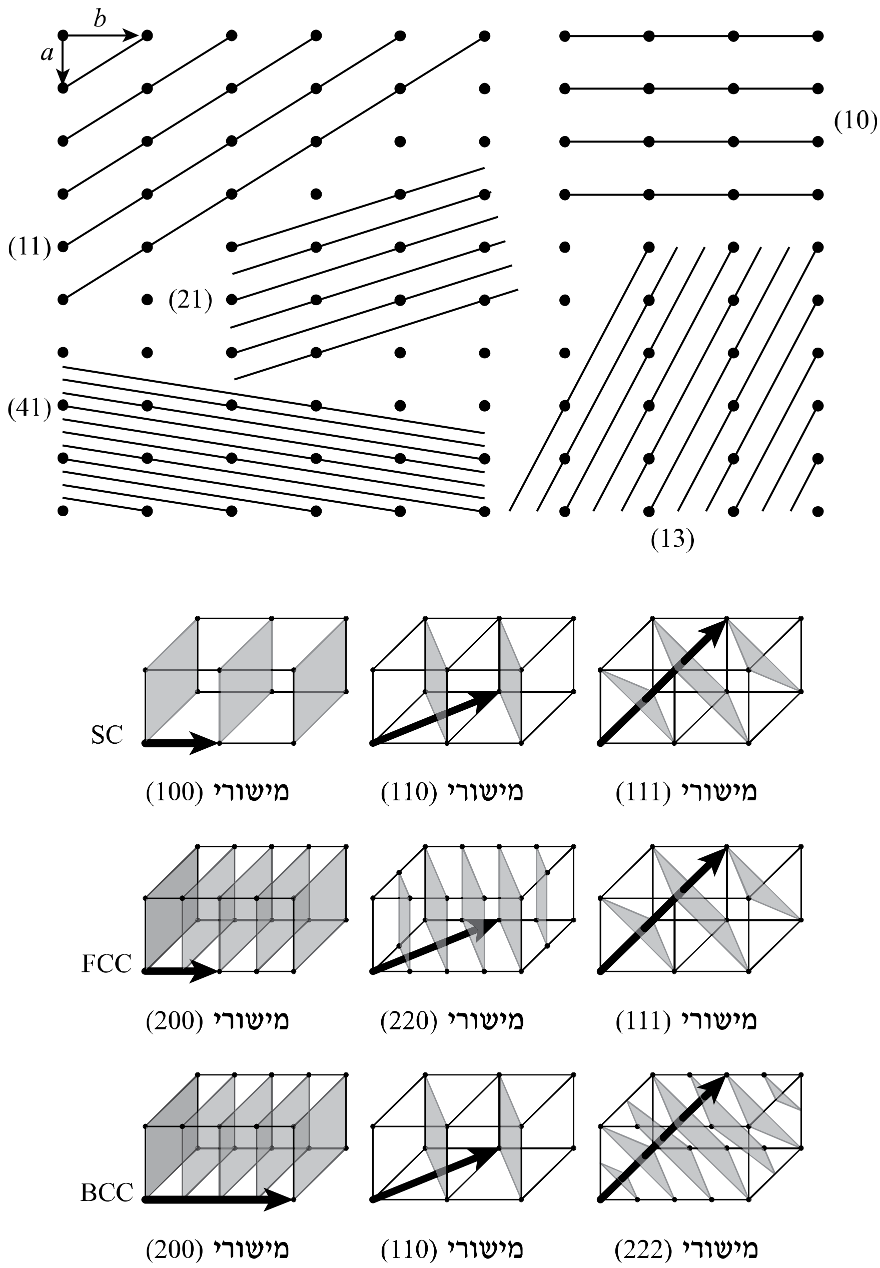
עבודה חשובה מאוד על הניתוח של תמונת ה**עקיפה מגבישים** נעשתה על ידי **ויליאם הנרי בראג** (**Bragg**) ובנו, **ויליאם לורנס בראג** (שניהם קיבלו את פרס נובל בפיסיקה בשנת 1915). בעבודתם המקורית הם הניחו כי החומר מורכב ממישורים מקבילים [כמו באיור 3.2.1(א)], וכי תמונת העקיפה נוצרת מהפיזור מהמישורים הללו. למעשה, כפי שראינו בפרק הקודם, כל גביש מושלם

בנוי מאלמנטים בדידים (אטומים, יונים, מולקולות או בסיסים מורכבים יותר). הניתוח של האב והבן בראג מתאים רק למישורים שעליהם נמצאים האלמנטים הללו. בהמשך נראה כי אותן תוצאות מתקבלות גם כשמחשבים את משרעת הפיזור מנקודות בדידות בגביש.

מישורים בסריג: בסעיף 2.9 הזכרנו כי לחתכים מישוריים שונים של סריג מחזורי תלת-ממדי יכולים להיות מבנים שונים. מהסתכלות על סריגים שונים אפשר להשתכנע כי כל סריג יכול להיות מתואר כאוסף של מישורים מקבילים, וכל מישור כזה הוא בעצמו סריג דו-ממדי. למשל, אפשר לתאר את סריג הגרפיט באיור 2.3.3 על ידי שכבות מישוריות מקבילות, שכל אחת מהן היא סריג משושה (שנקרא גרפן). הסריג הקובי באיור 2.5.1 בנוי ממישורים ריבועיים מקבילים, וסריגי ה-FCC וה-HCP באיור 2.6.3 בנויים משכבות מישוריות, שכל אחת מהן היא סריג משולש. סריג ה-FCC יכול להיות מתואר גם על ידי מישורים ריבועיים מקבילים [למשל מישור שבנוי מאחת הפאות של הקובייה באיור 2.5.3(ב)]. כל נקודה בסריג התלת-ממדי יכולה לכן להיות מזוהה על ידי המספר הסידורי של המישור שעליו היא נמצאת, ועל ידי מיקומה בתוך אותו מישור. איור 3.2.4 מראה כי אפשר לתאר כל סריג באמצעות **משפחות שונות של מישורים**. החלק העליון של האיור מראה חמש משפחות כאלה עבור הסריג המלבני (כאן כל "מישור" מיוצג על ידי קו ישר), והחלק התחתון של האיור מדגים שלוש משפחות של מישורים עבור כל אחד מהסריגים הקוביים. בכל המקרים קל לראות כי כל נקודה בסריג שייכת לאחד המישורים, בכל אחת מהמשפחות. המשפחות שונות זו מזו במרחקים שבין המישורים ובצפיפות הנקודות בתוך כל מישור.

דרך אחת להשתכנע כי כל סריג מתחלק למשפחות של מישורים מקבילים היא לבחור שלוש נקודות כלשהן על הסריג (שאינן על אותו קו ישר). שלוש הנקודות האלה מגדירות מישור במרחב. מאחר שכל שתי נקודות מתוך השלוש מחוברות באמצעות וקטור שבנוי מוֶקטורי הסריג, אפשר להשתמש בשניים מתוך שלושת הוֶקטורים האלה כדי לזוז ולהגיע אל אינסוף נקודות סריג אחרות, שנמצאות גם הן על אותו מישור. עכשיו נבחר נקודה על המישור, ונזהה את נקודת הסריג הקרובה ביותר אליה שאיננה באותו מישור. תזוזות מהנקודה החדשה הזאת תוך שימוש באותם וקטורי סריג שהיו במישור הראשון תיצורנה עכשיו מישור חדש, מקביל לקודמו. חזרה על התהליך תזהה מישורים מקבילים נוספים, וכן הלאה, עד שכל נקודות הסריג תשויכנה למישורים.

כדוגמה לתהליך הזה נסתכל, למשל, על המישורים המסומנים ב-(200) עבור סריג ה-FCC באיור 3.2.4. נתאר את הסריג הזה על ידי וקטורי הסריג הקובי, $\mathbf{a}_1 = a\hat{\mathbf{x}}$, $\mathbf{a}_2 = a\hat{\mathbf{y}}$ ו- $\mathbf{a}_3 = a\hat{\mathbf{z}}$. נתחיל משלוש הנקודות $(0,0,0)$, $(0,a,0)$ ו- $(0,0,a)$. נקודות אלה נמצאות על מישור YZ, שמופיע כמישור השמאלי באיור. המישור הזה מכיל סריג ריבועי, שמסובב ב-$45°$ לעומת מערכת הצירים הקרטזית, עם וקטורי הסריג $\mathbf{a}'_2 = (\mathbf{a}_2 + \mathbf{a}_3)/2$ ו- $\mathbf{a}'_3 = (\mathbf{a}_2 - \mathbf{a}_3)/2$. כל נקודה אחרת במישור הזה מתקבלת כקומבינציה לינארית של וקטורי הסריג הללו, עם מקדמים שלמים. כעת צריך



איור 3.2.4: חלוקה של סריגים למשפחות של מישורים. למעלה: הסריג המלבני. למטה, בסדר יורד: שלושת הסריגים הקוביים, SC, FCC ו-BCC. החִצים העבים שמופיעים בחלק התחתון של האיור מראים וקטורים שניצבים לכל משפחת מישורים. וקטורים אלה, והסימונים של כל משפחת מישורים, יוסברו בהמשך.

למצוא את המישור הקרוב ביותר אל המישור הזה, ולשם כך נציין כי מרחקה של הנקודה $\mathbf{R}_2=(a/2,a/2,0)$ (שנמצאת באמצע הבסיס של הקובייה שליד הראשית) מהמישור YZ הוא $a/2$, וזהו המרחק הקטן ביותר של נקודת סריג מהמישור הזה. כל הנקודות שנמצאות על מישור שמקביל למישור הראשון, ונמצאות על אותו מישור יחד עם הנקודה $\mathbf{R}_2$, מתוארות על ידי $\mathbf{R}_2+n_2\mathbf{a}'_2+n_3\mathbf{a}'_3$ עם מקדמים שלמים. באופן דומה, הנקודות על המישור הבא ניתנות על ידי $\mathbf{R}_3+n_2\mathbf{a}'_2+n_3\mathbf{a}'_3$, כאשר $\mathbf{R}_3=(a,0,0)$ נמצאת במרחק $a/2$ מהמישור השני, וכן הלאה. קל

להשתכנע כי אוסף הנקודות על כל המישורים כולל את כל הנקודות של הסריג המקורי. בחירה של שלוש נקודות התחלתיות אחרות תבנה משפחה אחרת של מישורים. בהמשך נמיין את כל המשפחות הללו ונסביר את הסימונים שמופיעים באיור 3.2.4.

שאלה 3.2.1

א. מצאו את משוואת המישור שמכיל את שלוש הנקודות שמופיעות בקצוות של וקטורי הסריג במשוואה (2.5.1) ובאיור 2.5.2(ג),

$$\mathbf{R}_1 = (a/2)(-\hat{\mathbf{x}} + \hat{\mathbf{y}} + \hat{\mathbf{z}}),\ \mathbf{R}_2 = (a/2)(\hat{\mathbf{x}} - \hat{\mathbf{y}} + \hat{\mathbf{z}}),\ \mathbf{R}_3 = (a/2)(\hat{\mathbf{x}} + \hat{\mathbf{y}} - \hat{\mathbf{z}}).$$

מהם וקטורי הסריג שמתארים את נקודות סריג ה-BCC שנמצאות על המישור הזה? מהו המבנה של הסריג המישורי שנוצר מנקודות הסריג הללו? מהו שטח תא היחידה בסריג המישורי הזה? באילו נקודות חותך המישור הזה את הצירים של הסריג הקובי? האם המישור הזה מופיע באיור 3.2.4?

ב. מהי משוואת המישור שעובר דרך ראשית הצירים ומקביל למישור שנדון בחלק (א)? מהו המרחק בין שני המישורים? מהי משוואת המישור הקרוב ביותר אל המישור של חלק (א), שמקביל אליו מִצדו השני (לעומת הראשית), ועובר גם הוא דרך נקודות של סריג ה-BCC? מהן המשוואות של כל המישורים האחרים שמקבילים למישורים הללו ועוברים דרך נקודות הסריג?

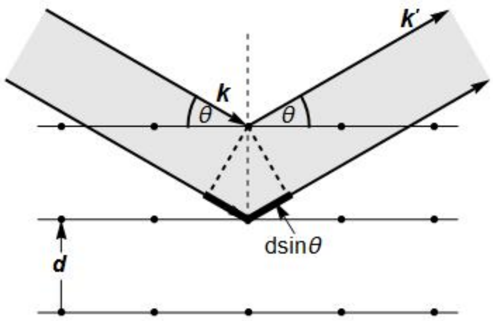
ג. השתמשו בשטח תא היחידה בתוך כל מישור ובמרחק בין מישורים שכנים כדי לחשב את צפיפות הנקודות של הסריג במרחב. השוו את התשובה לצפיפות הנקודות על סריג ה-BCC המקורי, והראו כי אוסף המישורים אכן מכיל את כל נקודות הסריג.

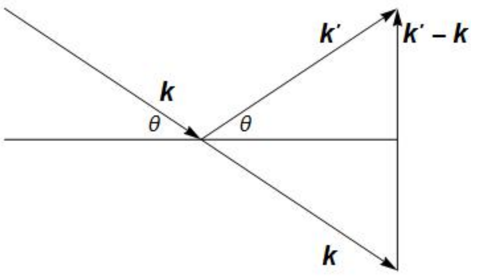
חוק בראג: ננתח עכשיו את תמונת העקיפה של אלומה שמגיעה ממקור רחוק בצד שמאל, מפוזרת ממשפחה מסוימת של מישורים, למשל המשפחה שמוצגת באיור 3.2.5(א), ומגיעה לבסוף אל גלאי שנמצא רחוק בצד ימין של האיור. באיור הזה כל קו אופקי מייצג מישור שניצב למישור הדף, ומחבר נקודות סריג שנמצאות על המישור הזה. השטחים האפורים (במישור הדף) מתארים את האלומה הפוגעת ואת האלומה המפוזרת, שיוצרות (כל אחת) זווית θ עם כל אחד מהמישורים. הזוויות הללו שוות זו לזו, כי (בדומה לחלקיקים שמתנגשים במשטח מישורי) התנע של חלקיקי הקרינה בכיוון משיק למשטח איננו משתנה, והם מחליפים תנע רק בכיוון הניצב למשטח. נמצא עכשיו תנאים להתאבכות בונה של האלומות שמפוזרות על ידי כל אחד מהמישורים (שמאונכים לחוצה הזווית בין האלומה הפוגעת לבין האלומה המפוזרת). נסתכל על שתי הקרניים המופיעות בציור כחצים עבים, שמפוזרות מנקודות שנמצאות על מישורים שכנים. אם מסמנים את המרחק בין מישורים שכנים ב-d, קל לראות שהפרש האורכים בין שתי הקרניים הוא $2d\sin\theta$ [זהו הסכום של שני הקטעים המודגשים בציור, שכל אחד מהם הוא צלע שנמצאת מול הזווית θ במשולש ישר-זווית (המקווקו באיור) שהיתר שלו שווה ל-d]. כידוע מתורת הגלים [ראו גם נספח 2

ביחידה 2 של הקורס "פרקים בפיסיקה מודרנית"], התנאי להתאבכות בונה הוא שהפרש האורכים הזה יהיה שווה לכפולה שלמה של אורך הגל, λ:

$$2d\sin\theta = n\lambda, \tag{3.2.1}$$

כאשר n הוא מספר שלם כלשהו. משוואה (3.2.1) מייצגת את **החוק של בראג** (Bragg). מהנוסחה ברור כי עבור משפחה נתונה של מישורים (d קבוע), ועבור קרינה מונוכרומטית עם אורך גל נתון (λ קבוע), תתקבל התאבכות בונה רק עבור זוויות בדידות שמקיימות $\sin\theta = n\lambda(2d)$. במקרה הזה יש לסובב את הגביש או את המונה באיור 3.2.1(א) עד שתתקבל התאבכות בונה. לחלופין, אם קובעים את הזווית ואת משפחת המישורים, תתקבל התאבכות בונה רק עבור אורך גל שמקיים $\lambda = 2d\sin\theta/n$. אף על פי שהאב והבן בראג הוכיחו את משוואה (3.2.1) עבור פיזור ממישורים רציפים, התוצאה נכונה גם לפיזור מנקודות בדידות על המישורים, כפי שנראה בהמשך. בהמשך הפרק נקבל את התנאים להתאבכות בונה בדרכים שונות (למשל, על ידי פיזור מנקודות בדידות), ונראה כי כל ההוכחות מובילות אל אותה תוצאה (3.2.1).





איור 3.2.5: (א) אלומה מפוזרת ממישורים בסריג. (ב) וקטורי הגל הפוגע והמפוזר, ווֶקטור ההפרש ביניהם.

שאלה 3.2.2

הראו כי משוואה (3.2.1) תתקבל גם אם נשווה בין קרניים שמפוזרות מ**כל** זוג נקודות בשני המישורים השכנים, ולאו דווקא מהזוג המיוחד שמודגם באיור 3.2.5(א).

חוק פון-לאואה: נראה עכשיו דרך אחרת לקבל את התנאי להתאבכות בונה. נסמן ב-$\mathbf{d}$ וקטור בעל אורך d שניצב למישורים [איור 3.2.5(א)], ונשייך לאלומה הפוגעת ולאלומה המפוזרת וקטורי גל $\mathbf{k}$ ו-$\mathbf{k}'$, בהתאמה, כאשר הוֶקטורים מצביעים בכיווני ההתקדמות של האלומות והאורכים שלהם ("מספרי הגל") הם $|\mathbf{k}| = |\mathbf{k}'| = k = 2\pi/\lambda$. שימו לב, האורכים של וקטורי הגל של שני הגלים שווים זה לזה, כי הפיזור הוא אלסטי, כלומר, משמר אנרגיה. וקטורי הגל הללו קשורים לתנע של הפוטונים (או של החלקיקים האחרים שמפוזרים מהגביש) בשתי האלומות, למשל $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$. התנע של החלקיקים המפוזרים איננו נשמר, וההפרש בין התנע הפוגע ובין התנע המפוזר נבלע על ידי הגביש. מאיור 3.2.5(א) קל לראות כי $\mathbf{k}'\cdot\mathbf{d} = -\mathbf{k}\cdot\mathbf{d} = kd\sin\theta$. כל אחד מהאיברים

במשוואה הזאת מייצג את **הדרך האופטית** שמתאימה לשני הקטעים המודגשים באיור 3.2.5(א) (הדרך האופטית היא המכפלה של מספר הגל k באורך הדרך). ההפרש בין הדרכים האופטיות של שתי הקרניים שווה להפרש הפאזה בין שני הגלים. התאבכות בונה תתקבל כאשר הפרש הפאזה בין שני הגלים הוא כפולה שלמה של 2π, ולכן חוק בראג יכול גם להיכתב בצורה

$$(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{d} = 2\pi n \,. \tag{3.2.2}$$

בצורתו זאת נקרא החוק על שמו של **פון-לאואה** (**von Laue**).

מאיור 3.2.5(ב) נראה כי הוֶקטור $\mathbf{k}' - \mathbf{k}$ ניצב למישורים, כלומר, מקביל לוֶקטור $\mathbf{d}$. לכן, המכפלה הסקלרית באגף שמאל של משוואה (3.2.2) שווה למכפלת האורכים של שני הוֶקטורים, $|\mathbf{k}' - \mathbf{k}|d = 2\pi n$. הפרש התנע הקטן ביותר האפשרי עבור המשפחה הזאת של מישורים יתקבל עבור n=1, ולכן

$$\min|\mathbf{k}' - \mathbf{k}| = 2\pi/d \,. \tag{3.2.3}$$

שיאי בראג: יש להדגיש כי האלומה המפוזרת נמצאת במישור שמכיל את האלומה הפוגעת וניצב למישורים בגביש. לכן, אם נציב מסך או לוח צילום בניצב למישור הפיזור הזה, תתקבלנה על המסך נקודות בדידות, בזוויות פיזור שמקיימות את חוק בראג (או את חוק פון-לאואה) עם ערכים שונים של המספר השלם n. התוצאה הזאת דומה לתוצאה שמוכרת לנו מאופטיקה: כל שיא בתמונת הפיזור מסריג עקיפה מתאים להפרש דרכים אופטיות, שמכיל מספר שלם שונה של אורכי גל. ציור של עוצמת הקרינה המפוזרת אל המסך כפונקציה של המיקום על המסך (כלומר, כפונקציה של זווית הפיזור) יכלול לכן שיא צר עבור כל נקודה כזאת (ראו גם איור 3.2.2). השיאים האלה נקראים "**השיאים של בראג**" (Bragg peaks), וקיומם מוכיח כי המפזר הוא אכן גביש. להלן נדון בעוצמה של השיא בכל נקודה. בשיטה המתוארת באיור 3.2.1(ב) או באיור 3.2.2 מופיעים עיגולים על המסך, כי שם הפיזור נעשה מאבקה שמכילה גרגרים שמונחים בכיוונים שונים (ראו סעיף 3.7 להלן).

בסעיף 3.11 נדון בקוואזי-גבישים, שנותנים גם הם שיאים צרים אף על פי שאינם מחזוריים. כפי שכבר צוין בפרק הקודם, תגליתו של שכטמן גררה הכללה של מושג הגביש: כעת **מקובל להשתמש במילה "גביש" כדי לתאר כל חומר שנותן שיאי בראג חדים ובדידים**, בין שהוא מחזורי ובין שהוא קוואזי-מחזורי. כדי למנוע בלבול נמשיך בינתיים לדון רק בגבישים המחזוריים.

3.3: פיזור מסריג ברווה נקודתי

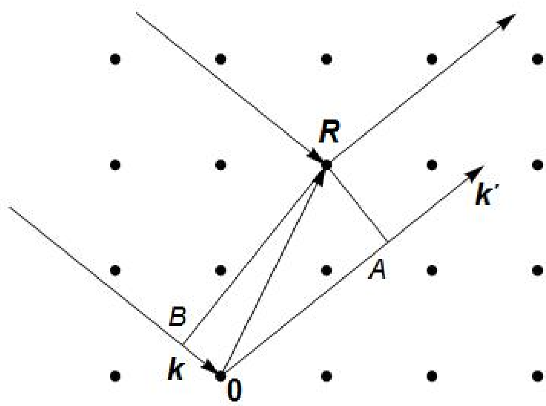
פיזור נקודתי: עד כאן עסקנו רק בתנאי להתאבכות בונה, ולא חישבנו את **עוצמת הקרינה** המפוזרת. כפי שכבר נאמר, משרעת הגל המפוזר מתקבלת מסכום משרעות הגלים שמפוזרים מכל אחת מהיחידות, שמפזרות את הקרינה בגביש. בסעיף זה נטפל במקרה הפשוט ביותר, שבו

כל נקודה $\mathbf{R}$ על סריג ברווה שבונה את הגביש מאוכלסת על ידי **מפזר נקודתי** בודד (הכללה תופיע בהמשך). הגלים המפוזרים ייצאו רק מנקודות הסריג הבדידות הללו. נניח עכשיו כי משרעת הגל ש״יוצא״ מהמפזר שנמצא בדיוק בראשית הצירים של הסריג (שיכולה להיבחר באופן שרירותי) שווה למספר המרוכב $a = a_0 e^{i\psi_0}$ (כש- a_0 ו- ψ_0 ממשיים). משרעת הגל ש״יוצא״ מכל נקודת סריג אחרת $\mathbf{R}$ תהיה שווה ל- $a(\mathbf{R}) = a_0 e^{i\psi(\mathbf{R})}$, כאשר הפרש הפאזות בין שני הגלים שווה להפרש הדרכים האופטיות של הגלים שמתפזרים משני המפזרים. כפי שאפשר לראות מאיור 3.3.1, הפרש זה שווה לסכום הדרך האופטית מהראשית עד לנקודה A באיור (ששווה ל- $\mathbf{k}' \cdot \mathbf{R}$) והדרך האופטית מהנקודה B באיור אל הראשית, ששווה ל- $-\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}$). לכן $\psi(\mathbf{R}) = \psi_0 + (\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{R}$, ומשרעת הגל הכוללת שתתקבל באלומה המפוזרת (שנקראת גם ״**משרעת הפיזור**״) היא

$$A = a_0 e^{i\psi_0} \sum_{\mathbf{R}} e^{i(\mathbf{k}'-\mathbf{k})\cdot\mathbf{R}} \equiv a_0 e^{i\psi_0} Z(\mathbf{q}), \qquad (3.3.1)$$

כאשר $\mathbf{q} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$ שווה (עד כדי הקבוע הכפלי $\hbar$) להפרש ה״תנע״ בין החלקיקים הפוגעים (למשל, פוטונים) לבין החלקיקים המפוזרים וכאשר הגדרנו את הסכום על כל נקודות הסריג בתוך הדגם,

$$Z(\mathbf{q}) = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}}. \qquad (3.3.2)$$



איור 3.3.1: התאבכות בין גלים שמפוזרים משתי נקודות בסריג, 0 ו-$\mathbf{R}$.

הסריג ההופכי: עוצמת הקרינה המפוזרת מתכונתית לריבוע הערך המוחלט של משרעת הגל, כלומר, ל- $|A|^2 = a_0^2 |Z(\mathbf{q})|^2$. העוצמה הזאת תהיה מקסימלית כאשר לכל האיברים בסכום (3.3.2) תהיה אותה פאזה, למשל, 0 (לכל פאזה קבועה אחרת ψ אפשר להוציא את הגורם $e^{i\psi}$ אל מחוץ לסכום, והוא לא ישנה את הערך המוחלט של התוצאה). במקרה זה הסכום שווה למספר נקודות הסריג, $Z(\mathbf{q}) = N$, ומתקבל $|A|^2 = a_0^2 N^2$. הערך המקסימלי הזה יתקבל בכל פעם שההפרש $\mathbf{q} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$ מקיים את התנאי

$$e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}} = 1 \qquad (3.3.3)$$

עבור **כל** נקודת סריג $\mathbf{R}$. ברור כי שוויון כזה איננו יכול להתקיים אלא עבור סדרה מיוחדת של וקטורים $\mathbf{q}$. בסעיף הבא נראה כי לכל סריג ברווה אפשר למצוא אוסף של וקטורים שמקיימים את המשוואה (3.3.3) **לכל** $\mathbf{R}$. נסמן את הפתרונות של משוואה (3.3.3) ב-$\{\mathbf{q}=\mathbf{G}\}$ (יחד עם כל פתרון $\mathbf{q}=\mathbf{G}$ מופיע תמיד גם הפתרון $\mathbf{q}=-\mathbf{G}$, ולכן נחליף לפעמים את הסימן של $\mathbf{G}$.) כפי שנראה בהמשך, אוסף הוֶקטורים המיוחדים האלה במרחב ה"תנע" בונה גם הוא סריג ברווה מחזורי, שנקרא "**הסריג ההופכי**" (**reciprocal lattice**). לכן, בדיון לעיל תתקבל התאבכות בונה מקסימלית רק כאשר $\mathbf{q}$ שווה לאחד מוֶקטורי הסריג ההופכי. עבור כיוון נתון של הוֶקטור $\mathbf{k}$ של הקרינה הפוגעת מתקבלים שיאים בעוצמת הפיזור עבור כל וקטור $\mathbf{k}'$ שעבורו מתקיים $\mathbf{q}=\mathbf{k}'-\mathbf{k}=\mathbf{G}$ עבור אחד הוֶקטורים בסריג ההופכי. אלה ה"**שיאים של Bragg**", שכבר הוזכרו קודם לכן. אם וקטור שינוי התנע $\mathbf{q}$ איננו אחד מוֶקטורי הסריג ההופכי, אזי הסכום $Z(\mathbf{q})$ כולל איברים עם פאזות שונות, ולכן עם חלקים ממשיים ומדומים שיכולים להיות בעלי סימנים שונים, כך שהם מבטלים זה את זה בסכום, ועוצמת הפיזור השקולה היא הרבה יותר קטנה. כפי שנראה עכשיו, עבור דגמים גדולים השיאים של בראג צרים מאוד, ובגבול של דגם אינסופי רוחבם שואף לאפס.

פיזור מסריג סופי גדול: נבחן עכשיו את הסכום (3.3.2) באופן מפורש. אם מציבים במשוואה הזאת את הביטוי הכללי של $\mathbf{R}$ במונחים של וקטורי הסריג, $\mathbf{R}=n_1\mathbf{a}_1+n_2\mathbf{a}_2+n_3\mathbf{a}_3$ [עם מקדמים שלמים, משוואה (2.4.1)], מתקבל

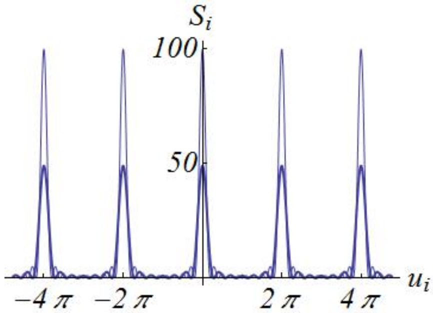
$$Z(\mathbf{q})=\sum_{\mathbf{R}}e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}}=\sum_{n_1}e^{iu_1n_1}\sum_{n_2}e^{iu_2n_2}\sum_{n_3}e^{iu_3n_3}, \qquad (3.3.4)$$

כאשר $u_i\equiv\mathbf{q}\cdot\mathbf{a}_i$, והסכומים הם על כל הסריג. נניח שיש N_i אטומים בכיוון וקטור הסריג $\mathbf{a}_i$, ונניח תנאי שפה מחזוריים על קצות הדגם. פירוש תנאי השפה הללו הוא שאותו סריג חוזר אל עצמו בכל כיוון של וקטורי הסריג (בדגם גדול ההנחות על הקצוות משפיעות מעט מאוד על התוצאה). תנאי השפה הזה נקרא על שם **בורן ופון-קרמן** (**Born & von Karman**). בגלל תנאי השפה המחזוריים אפשר להניח את ראשית הצירים בכל נקודת סריג. לכן, עבור N_i אי-זוגי נמקם את הראשית באמצע הדגם ונסכם על הערכים השלמים בטווח $-(N_i-1)/2\le n_i\le(N_i-1)/2$ (עבור N_i זוגי בוחרים $-N_i/2\le n_i\le N_i/2-1$, והתוצאה הסופית זהה עבור דגמים מספיק גדולים. גם בחירה שונה של הראשית נותנת תוצאות זהות עבור העוצמה. מומלץ לבדוק). כל אחד מהסכומים הוא טור הנדסי, ולכן מתקיים

$$Z_i(u_i)\equiv\sum_{n_i=-(N_i-1)/2}^{(N_i-1)/2}e^{iu_in_i}=e^{-i(N_i-1)u_i/2}\,\frac{1-e^{iN_iu_i}}{1-e^{iu_i}}=\frac{\sin(N_iu_i/2)}{\sin(u_i/2)}. \qquad (3.3.5)$$

הפונקציה $S_i=|Z_i|^2$ מוצגת באיור 3.3.2 עבור שני ערכים של N_i. כפי שרואים באיור, לפונקציה הזאת יש שיאים חדים, $S_i=N_i^2$, בכל פעם שהמכנה מתאפס, כלומר, כאשר $\mathbf{q}\cdot\mathbf{a}_i=u_i\to 2\pi m_i$, לכל m_i שלם. קל לבדוק כי התנאי הזה זהה לתנאי (3.3.3), שעבורו כבר ראינו כי עוצמת הפיזור

מקסימלית (בדקו!). ליד כל שיא כזה, המנה בצד ימין של משוואה (3.3.5) שווה ל- $\sin(N_i w_i/2)/\sin(w_i/2)$, עם $w_i = u_i - 2\pi m_i$. המנה הזאת שווה ל- N_i כאשר $w_i = 0$, והיא יורדת לאפס כאשר $\sin(N_i w_i/2) = 0$ אבל $w_i \neq 0$. ההתאפסות מופיעה לראשונה כאשר $w_i = \pm 2\pi/N_i$. למנה יש שיא חד סביב $w_i = 0$, בגובה N_i וברוחב בסיס של $4\pi/N_i$. גובה השיא גדל עם N_i, ורוחבו קטן עם N_i, אבל השטח מתחת לשיא המרכזי נשאר קבוע וקרוב ל- 2π (כמו שטח משולש עם בסיס $4\pi/N_i$ וגובה N_i). הפונקציה נשארת קטנה יחסית עבור ערכים אחרים של u_i בין השיאים, כאשר המונה במשוואה (3.3.5) מתנדנד מהר מאוד בין 1 לבין -1 והמכנה נשאר סופי. מאחר שהדגמים במעבדה הם תמיד בעלי גודל סופי, לכל שיא של בראג שנמדד בניסיון יהיה תמיד רוחב סופי, אבל הרוחב הזה יהיה בדרך כלל צר מאוד לעומת ההפרשים בין וקטורי הסריג ההופכי.



איור 3.3.2: הפונקציה $S_i = |Z_i|^2$ עבור $N_i = 7$ (קווים עבים) ו- $N_i = 10$ (קווים דקים).

בשלושה ממדים, משוואה (3.3.4) נותנת $Z(\mathbf{q}) = Z_1(u_1)Z_2(u_2)Z_3(u_3)$, ולכן יתקבלו שיאי בראג רק כאשר מתקיימות כל שלוש המשוואות $\mathbf{q}\cdot\mathbf{a}_i = u_i = 2\pi m_i$, $i = 1,2,3$, כלומר, כאשר מתקיים $\mathbf{q}\cdot\mathbf{R} = \mathbf{q}\cdot(n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3) = 2\pi(n_1m_1 + n_2m_2 + n_3m_3)$, או $e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}} = 1$. מהדיון אחרי משוואה (3.3.3) נובע ש-**q** חייב להיות שווה לאחד מוֶקטורי הסריג ההופכי.

פיזור מסריג אינסופי: מאחר שכל הסריגים הנמדדים הם סופיים, הדיון הנזכר לעיל מספיק כדי לנתח את התוצאות של ניסיונות הפיזור. עם זאת, בהרבה מקרים הסריגים גדולים מאוד, ואז נוח לתאר אותם בגבול של סריגים אינסופיים. כדי לטפל בגבול הזה, ניזכר קודם כול בתכונות של פונקציית **הדלתא של דיראק**, $\delta(\mathbf{r})$. מתמטית, "פונקציית" הדלתא איננה פונקציה אלא התפלגות (דיסטריבוציה), אבל ההבדל הזה איננו משנה מבחינת השימושים להלן. בממד אחד, הדלתא מוגדרת על ידי התכונה העיקרית הזאת:

$$\int_{-\varepsilon}^{\varepsilon} f(x)\delta(x)dx = f(0) \quad \text{לכל פונקציה רציפה } f(x) \text{ ולכל } \varepsilon > 0. \qquad (3.3.6)$$

אם מציבים $f(x) = 1$, אזי משוואה (3.3.6) נותנת $\int_{-\varepsilon}^{\varepsilon}\delta(x)dx = 1$, ולכן האינטגרל על פונקציית הדלתא צריך להיות שווה לאחד על **כל** קטע שכולל את הראשית. מאחר שהשוויון הזה צריך להיות נכון **לכל** ε, לרבות בגבול שבו ε שואף לאפס, מתקבל שפונקציית הדלתא צריכה להתבדר

ב- $x=0$ ולשאוף לאפס בכל מקום אחר (וכך תרומתה לאינטגרל על כל קטע שאיננו כולל את הראשית תתאפס). באופן דומה, פונקציית הדלתא התלת-ממדית מוגדרת על ידי

$$\int f(\mathbf{r})\delta(\mathbf{r})d^3r = f(0) \tag{3.3.7}$$

לכל פונקציה רציפה $f(\mathbf{r})$, כאשר האינטגרציה היא על נפח כלשהו שכולל את הראשית $\mathbf{r}=0$.

משוואה (3.27נ) בנספח מראה כי עבור סריג מחזורי אינסופי מתקיים

$$\mathrm{Z}(\mathbf{q}) = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}} \to \frac{(2\pi)^3}{V}\sum_{\mathbf{G}}\delta(\mathbf{q}-\mathbf{G}), \tag{3.3.8}$$

כאשר הסכום על $\mathbf{R}$ הוא על כל נקודות הסריג, והסכום על $\mathbf{G}$ באגף ימין הוא על כל נקודות הסריג ההופכי. הסכום על $\mathbf{G}$, שנקרא "המסרק התלת-ממדי של דיראק", מכיל שיאים בעלי גובה אינסופי ורוחב אפסי בכל פעם שהוֶקטור $\mathbf{q}=\mathbf{k}'-\mathbf{k}$ שווה לוֶקטור של הסריג ההופכי. במילים אחרות, שיאי בראג שהופיעו, למשל, באיור 3.3.2 הופכים לפונקציות דלתא.

לסיכום: **למשרעת הפיזור מסריג מחזורי של מפזרים נקודתיים יש שיאים חדים בכל פעם שהוֶקטור $\mathbf{q}=\mathbf{k}'-\mathbf{k}$ שווה לוֶקטור של הסריג ההופכי.** כפי שנראה בהמשך, לכל סוג של סריג ברווה יש סריג הופכי שמיוחד לו. לכן, זיהוי הנקודות במרחב התנע שבהן מופיעים שיאי בראג מאפשר לזהות את המבנה הסריגי של החומר הנחקר.

עוצמת הפיזור: ממשוואה (3.3.1), עוצמת הקרינה המפוזרת ניתנת על ידי $|A|^2 = a_0^2|\mathrm{Z}|^2$. בשלושה ממדים, עוצמת הקרינה המפוזרת מתכונתית למכפלה של שלוש הפונקציות $S_i = |\mathrm{Z}_i|^2$ [משוואה (3.3.4)]. כל כופל כזה ניתן על ידי

$$S_i = |\mathrm{Z}_i(u_i)|^2 = \left(\sum_{n_i} e^{in_iu_i}\right)\left(\sum_{n_i'} e^{-in_i'u_i}\right) = \sum_{n_i,n_i'} e^{i(n_i-n_i')u_i} = \sum_{n_i'}\sum_{n_i''} e^{in_i''u_i} = N_i\mathrm{Z}_i, \tag{3.3.9}$$

בשני השלבים האחרונים החלפנו את המשתנה האילם של אחד הסכומים מ- n_i ל- $n_i''=n_i-n_i'$. הסכום שהתקבל שווה ל- Z_i (בגלל תנאי השפה המחזוריים שמאפשרים להזיז את הראשית של הסכום), ואיננו תלוי ב- n_i', ולכן התוצאה שווה ל- $N_i\mathrm{Z}_i$ (בדקו!). מכאן,

$$|A|^2 = a_0^2 N\mathrm{Z}, \tag{3.3.10}$$

כאשר $N=N_1N_2N_3$, $\mathrm{Z}=\mathrm{Z}_1\mathrm{Z}_2\mathrm{Z}_3$. משוואה (3.3.8) (או האנלוג שלה לדגם סופי גדול) קובעת כי גם לעוצמת הקרינה המפוזרת יש שיא בכל פעם שהפרש של וקטורי הגל שווה לוֶקטור של הסריג ההופכי. עם זאת, משוואה (3.3.8) נותנת עוצמה שווה לכל השיאים (המקדמים של כל פונקציות הדלתא שווים זה לזה). כפי שנראה בהמשך, התוצאה הזאת ייחודית לפיזור נקודתי. כאשר נכלול יותר מפזרים בתוך כל תא יחידה, נקבל שיאים באותן הנקודות, אבל עוצמות הקרינה בהם תהיינה שונות זו מזו, ותכלנה מידע על המפזרים שבתוך כל תא.

3.4: הסריג ההופכי

משוואות פון-לאואה: בסעיף הקודם ראינו כי מתקבל שיא בראג בעוצמת הקרינה המפוזרת בכל פעם שהפרש התנע בין חלקיקי הקרינה הפוגעת לבין חלקיקי הקרינה המפוזרת שווה לוֶקטור $\mathbf{G}$ שמקיים את המשוואה

$$e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{R}} = 1 \qquad (3.4.1)$$

עבור **כל** נקודת סריג $\mathbf{R}$. נראה עכשיו שהוֶקטורים $\mathbf{G}$ הללו בונים סריג מחזורי, שנקרא "**הסריג ההופכי**". משוואה (3.4.1) היא **ההגדרה של הסריג ההופכי**. כדי שיקיים את התנאי (3.4.1), הוֶקטור $\mathbf{G}$ חייב לקיים

$$\mathbf{G}\cdot\mathbf{R} = 2\pi m, \qquad (3.4.2)$$

כאשר m הוא מספר שלם כלשהו ו-$\mathbf{R}$ מייצג נקודת סריג כלשהי. קל להשתכנע כי משוואה (3.4.2) מתקיימת לכל $\mathbf{R}$, אם היא מתקיימת עבור כל אחד מוֶקטורי הסריג,

$$\mathbf{G}\cdot\mathbf{a}_i = 2\pi m_i, \qquad (3.4.3)$$

כאשר (בשלושה ממדים) $i = 1,2,3$ ו- m_i הוא מספר שלם [כאשר מציבים $\mathbf{R} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3$ ממשוואה (2.4.1) במשוואה (3.4.2), מקבלים $\mathbf{G}\cdot\mathbf{R} = \sum_i n_i\mathbf{G}\cdot\mathbf{a}_i = 2\pi\sum_i n_i m_i$]. משוואות (3.4.3) זהות למשוואות שקיבלנו כבר בדיון אחרי איור 3.3.2. כאשר משלבים את המשוואות הללו עם הדרישה $\mathbf{k}'-\mathbf{k} = \mathbf{q} = \mathbf{G}$, שנבעה ממשוואה (3.3.3), מתקבלות המשוואות $(\mathbf{k}'-\mathbf{k})\cdot\mathbf{a}_i = 2\pi m_i$, שנקראות גם הן על שמו של **פון-לאואה** (**von Laue**).

משוואה (3.4.3) כוללת שלוש משוואות, שכל אחת מהן דורשת כי קצה הוֶקטור $\mathbf{G} = \mathbf{k}'-\mathbf{k}$ יימצא על מישור שניצב לוֶקטור הסריג $\mathbf{a}_i$, באופן שאורך ההיטל של $\mathbf{G}$ על וקטור הסריג הזה שווה לקבוע $2\pi m_i/a_i$. התאבכות בונה תתקבל רק אם מתקיימות שלוש המשוואות בעת ובעונה אחת, ולשם כך נדרש חיתוך של שלושת המישורים. חיתוך כזה יקרה רק בנקודות בודדות. לשון אחרת, לשלוש משוואות עם שלושה נעלמים (שלושת מרכיבי הוֶקטור $\mathbf{G} = \mathbf{k}'-\mathbf{k}$) יש לכל היותר רק פתרון נקודתי אחד. לכן מתקבלות רק נקודות בדידות על לוח הצילום, למשל, בגיאומטריה של איור 3.2.1(א). כדאי לשים לב: עבור דגם חד-ממדי יש רק מישור אחד, ועבור דגם דו-ממדי יש רק שני מישורים. במקרים האלה יתקבלו קווים במקום נקודות בתמונת העקיפה. נחזור לנושא הזה בסעיף 3.12, כשנדון בפיזור ממישורים.

וקטורי הסריג ההופכי: קל לראות שאם שני וקטורים $\mathbf{G}_1$ ו- $\mathbf{G}_2$ מקיימים את התנאים (3.4.3), אזי גם הסכום שלהם $\mathbf{G}_1+\mathbf{G}_2$ יקיים אותם (הוכיחו!). לכן, מספיק למצוא שלושה וקטורים בלתי תלויים שמקיימים את (3.4.3), ואז המשוואות תתקיימנה גם עבור כל קומבינציה לינארית של הוֶקטורים האלה, עם מקדמים שלמים. כדי לקבל את **כל** הוֶקטורים שמקיימים את המשוואה, צריך לזהות את שלושת וקטורי הסריג הבלתי תלויים **הקצרים ביותר** (אם אחד הוֶקטורים בכיוון מסוים איננו הקצר ביותר, אזי קיים וקטור קצר יותר באותו כיוון שגם הוא מקיים את המשוואה, אבל הוֶקטור הזה לא יתקבל כקומבינציה של שלושת הוֶקטורים עם

מקדמים שלמים!). נסמן את שלושת וקטורי הסריג האלה ב- $\mathbf{b}_1$, $\mathbf{b}_2$ ו- $\mathbf{b}_3$. מאחר שאפשר לבחור מקדמים שלמים כלשהם, ברור שהוֶקטורים שיתקבלו מהקומבינציות שלהם בונים סריג מחזורי אינסופי, וזהו **הסריג ההופכי**.

כדי למצוא את הוֶקטורים הקצרים ביותר שמקיימים את המשוואות הנזכרות לעיל, נבחר את הערכים הקטנים ביותר של המספרים השלמים במשוואות (3.4.3), $m_i = 1,0$. תנאי מספיק לקיום התנאים שנדרשו לעיל הוא קיום המשוואות

$$\mathbf{b}_i \cdot \mathbf{a}_j = 2\pi\delta_{ij} \,, \tag{3.4.4}$$

כאשר $i, j = 1,2,3$ וכאשר $\delta_{ij} = \begin{cases} 1, & i = j \\ 0, & i \neq j \end{cases}$ היא **הדלתא של קרונקר**. מאחר שהוֶקטורים $\mathbf{b}_j$ מקיימים את המשוואות (3.4.3), הם **כולם וקטורים בסריג ההופכי. כל וקטור אחר בסריג ההופכי יכול להיות מוצג כקומבינציה של וקטורי הסריג הללו, כלומר,**

$$\mathbf{G} = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + \ell\mathbf{b}_3 \,, \tag{3.4.5}$$

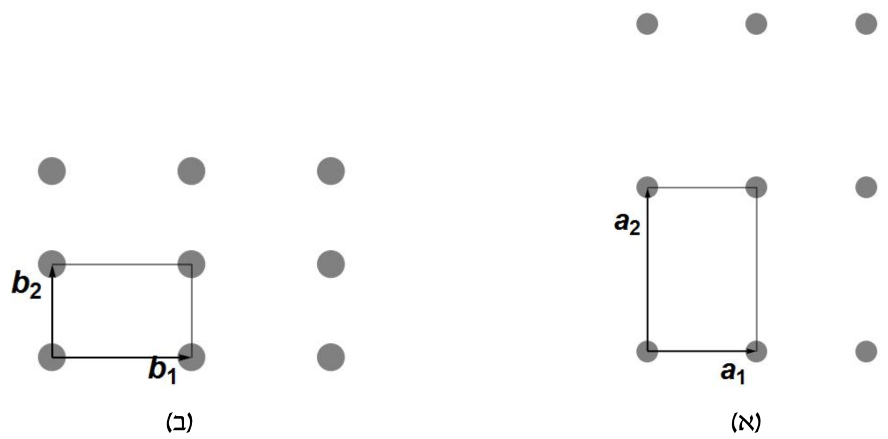
כאשר h,k,ℓ הם מספרים שלמים כלשהם. אכן, הצבה של (3.4.5) ב-(3.4.3) נותנת, למשל, $\mathbf{G} \cdot \mathbf{a}_1 = h\mathbf{b}_1 \cdot \mathbf{a}_1 + k\mathbf{b}_2 \cdot \mathbf{a}_1 + \ell\mathbf{b}_3 \cdot \mathbf{a}_1 = 2\pi h$, כנדרש במשוואה (3.4.3). ממשוואה (3.4.5) [ומהשוואה עם משוואה (2.4.1)] ברור כי אוסף הוֶקטורים $\mathbf{G}$ מהווה סריג ברווה, עם וקטורי הסריג $\mathbf{b}_1$, $\mathbf{b}_2$ ו- $\mathbf{b}_3$. מאחר שמתקבלת התאבכות בונה רק כאשר $\mathbf{q} = \mathbf{k}' - \mathbf{k} = \mathbf{G}$, ומאחר שוֶקטורי הסריג ההופכי בדידים, ברור כי התאבכות כזאת תתקבל רק עבור אוסף בדיד של זוויות פיזור או של אורכי גל.

דוגמאות פשוטות: נתמקד עתה במציאה של וקטורי הסריג ההופכי. בממד אחד יש רק משוואה אחת (3.4.4), $ba = 2\pi$, ולכן אורכו של וקטור הסריג בסריג ההופכי הוא $b = 2\pi/a$. כדאי לשים לב כי הממדים של הוֶקטורים בסריג ההופכי הם של אורך/1 (כשמכפילים על ידי $\hbar$, לפי הכלל של דה-ברולי, מתקבלות יחידות של תנע, ולכן לפעמים מתייחסים אל הסריג ההופכי כאל סריג התנע). תוצאה דומה מתקבלת עבור **סריג מלבני** ב**שני ממדים**, כאשר מתקבלים וקטורי הסריג ההופכי $\mathbf{b}_1 = (2\pi/a_1)\hat{\mathbf{x}},\ \mathbf{b}_2 = (2\pi/a_2)\hat{\mathbf{y}}$, או עבור **סריג אורתורומבי בשלושה ממדים**. במקרה האחרון, אם מסמנים את וקטורי הסריג של הסריג המקורי ב- $\mathbf{a}_1 = a_1\hat{\mathbf{x}},\ \mathbf{a}_2 = a_2\hat{\mathbf{y}},\ \mathbf{a}_3 = a_3\hat{\mathbf{z}}$, אזי הפתרון של המשוואות (3.4.4) הוא

$$\mathbf{b}_1 = (2\pi/a_1)\hat{\mathbf{x}},\ \mathbf{b}_2 = (2\pi/a_2)\hat{\mathbf{y}},\ \mathbf{b}_3 = (2\pi/a_3)\hat{\mathbf{z}} \,. \tag{3.4.6}$$

איור 3.4.1 מראה את הסריג המלבני ואת הסריג ההופכי שלו.

המקרה הכללי בשלושה ממדים: הפתרון של משוואות (3.4.4) עבור המקרה הכללי הוא מסובך יותר. מאחר ש- $\mathbf{b}_1$ חייב להיות ניצב הן ל- $\mathbf{a}_2$ והן ל- $\mathbf{a}_3$, הוא חייב להיות מקביל למכפלה הוֶקטורית $\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3$. שיקול דומה קובע את הכיוונים של שני וקטורי הסריג הנותרים. האורכים



איור 3.4.1: (א) הסריג המלבני, עם קבועי סריג $a_1 < a_2$. (ב) הסריג ההופכי של הסריג המלבני, עם קבועי סריג $b_1 = 2\pi/a_1 > 2\pi/a_2 = b_2$.

של הוֶקטורים הללו נקבעים על ידי המשוואה הנוספת, $\mathbf{b}_i \cdot \mathbf{a}_i = 2\pi$. אם רושמים $\mathbf{b}_1 = \beta \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3$, אזי מתקבל $\mathbf{b}_1 \cdot \mathbf{a}_1 = \beta[\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3] \cdot \mathbf{a}_1$, ולכן משוואה (3.4.4) נותנת $\beta = 2\pi/(\mathbf{a}_1 \cdot [\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3])$. ממשוואה (2.4.2), נפח תא היחידה בסריג המקורי ניתן על ידי $V = |\mathbf{a}_1 \cdot [\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3]|$. כאשר המכפלה המשולשת היא שלילית, אפשר לבחור וקטורי סריג שסימניהם הפוכים לסימנים שהתקבלו לעיל, ולכן נהוג בשני המקרים להשתמש בתוצאה

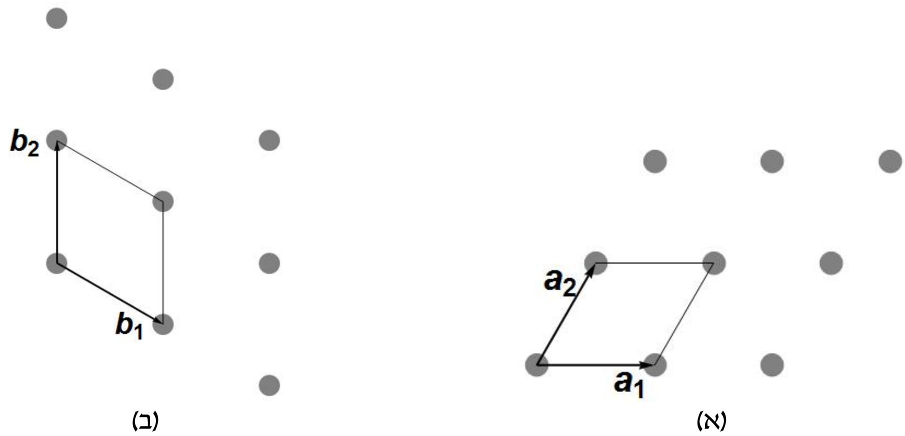
$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3/V, \ \mathbf{b}_2 = 2\pi \mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1/V, \ \mathbf{b}_3 = 2\pi \mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2/V. \qquad (3.4.7)$$

בספרות הכימית מקובל לפעמים להגדיר את הסריג ההופכי בלי הגורם של 2π, כלומר, על ידי הדרישה $\mathbf{b}_i \cdot \mathbf{a}_i = \delta_{ij}$. קל לראות כי וקטורי הסריג ההופכי של הסריג האורתורומבי (3.4.6) מקיימים את המשוואות היותר כלליות (3.4.7) (בדקו!).

הקשר למרחק בין מישורים: מעניין לציין כי האורך של הוֶקטור $\mathbf{b}_3$ שווה למכפלה של 2π ביחס בין 'שטח הבסיס' של תא היחידה, $S = |\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2|$, לבין הנפח של התא הזה. לכן, אפשר לרשום $|\mathbf{b}_3| = 2\pi/d(001)$, כאשר $d(001)$ הוא הגובה של המקבילון של תא היחידה, כלומר, המרחק בין מישור הבסיס לבין המישור המקביל אליו שמכיל את הדופן הנגדית של תא היחידה (העובר דרך הקצה של $\mathbf{a}_3$, איור 2.4.1). בשאלה 3.2.1 ראינו דוגמה למרחק כזה. להלן נראה כי האורך של כל וקטור בסריג ההופכי קשור למרחק בין מישורים בסריג, ונסביר את הסימון (001) וסימונים דומים שהופיעו באיור 3.2.4.

המקרה הדו-ממדי: דרך פשוטה לקבל את וקטורי הסריג ההופכי עבור **סריג דו-ממדי**, שבסיסו מכיל את הוֶקטורים $\mathbf{a}_1$ ו-$\mathbf{a}_2$, היא להגדיר וקטור יחידה ניצב למישור הסריג, $\hat{\mathbf{z}}$. וקטורי הסריג ההופכי ניתנים אז על ידי $\mathbf{b}_1 = 2\pi \mathbf{a}_2 \times \hat{\mathbf{z}}/S$ ו-$\mathbf{b}_2 = 2\pi \hat{\mathbf{z}} \times \mathbf{a}_1/S$, כאשר $S = |\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2|$ הוא שטח תא היחידה בסריג המקורי [משוואה (2.4.3)].

הסריג המשולש: דוגמה שנשתמש בה רבות היא הסריג ההופכי של **הסריג המשולש**. כמו באיור 2.2.2, נבחר את וקטורי הסריג $\mathbf{a}_1 = a\hat{\mathbf{x}},\ \mathbf{a}_2 = (\hat{\mathbf{x}} + \sqrt{3}\hat{\mathbf{y}})a/2$ [אפשר גם לבחור $\mathbf{a}_2 = (-\hat{\mathbf{x}} + \sqrt{3}\hat{\mathbf{y}})a/2$, והתוצאות הפיסיקליות לא ישתנו]. לכן, $S = |\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2| = \sqrt{3}a^2/2$, ומכאן $\mathbf{b}_1 = 2\pi\mathbf{a}_2 \times \hat{\mathbf{z}}/S = 2\pi(\hat{\mathbf{x}} - \hat{\mathbf{y}}/\sqrt{3})/a$, $\mathbf{b}_2 = 4\pi\hat{\mathbf{y}}/(a\sqrt{3})$. הסריג המשולש והסריג ההופכי שלו מוצגים באיור 3.4.2. גם הסריג ההופכי הוא סריג משולש, עם קבוע סריג $b = 4\pi/(a\sqrt{3})$ (בדקו!). מהמכפלה הסקלרית של וקטורי הסריג ההופכי קל לראות כי הזווית ביניהם היא $120°$ (בניגוד לוֶקטורי הסריג המקורי שהזווית ביניהם היא $60°$). כפי שאפשר לצפות, וקטורי הסריג של הסריג ההופכי ניצבים לוֶקטורים של הסריג המקורי (או, לחלופין, מסובבים לעומתם בזווית של $\pm 30°$).



איור 3.4.2: (א) הסריג המשולש, עם וקטורי הסריג $\mathbf{a}_1 = a\hat{\mathbf{x}},\ \mathbf{a}_2 = (\hat{\mathbf{x}} + \sqrt{3}\hat{\mathbf{y}})a/2$. (ב) הסריג ההופכי של הסריג המשולש, עם וקטורי הסריג $\mathbf{b}_1 = 2\pi(\hat{\mathbf{x}} - \hat{\mathbf{y}}/\sqrt{3})/a$, $\mathbf{b}_2 = 4\pi\hat{\mathbf{y}}/(a\sqrt{3})$. זהו סריג משולש עם קבוע סריג $b = 4\pi/(a\sqrt{3})$.

שאלה 3.4.1

א. הוכיחו כי וקטורי הסריג ההופכי של סריג דו-ממדי כללי ניתנים על ידי $\mathbf{b}_1 = 2\pi\left[|\mathbf{a}_2|^2\mathbf{a}_1 - (\mathbf{a}_1\cdot\mathbf{a}_2)\mathbf{a}_2\right]/S^2$, $\mathbf{b}_2 = 2\pi\left[|\mathbf{a}_1|^2\mathbf{a}_2 - (\mathbf{a}_1\cdot\mathbf{a}_2)\mathbf{a}_1\right]/S^2$, כאשר S הוא שטח תא היחידה המקורי.

ב. מהו שטח תא היחידה של הסריג ההופכי במישור?

שאלה 3.4.2

מהו הסריג ההופכי של הסריג ההקסגונלי הפשוט (שבנוי מסריגים משולשים שמונחים זה על גבי זה)?

סריגים קוביים שאינם פרימיטיביים: נעבור עכשיו לדוגמאות תלת-ממדיות מורכבות יותר. הסריג הקובי ממורכז הפאה FCC מתואר על ידי וקטורי הסריג במשוואה (2.5.2) ובאיור 2.5.4. כפי שראינו שם, עבור וקטורי הסריג האלה מתקיים

$\mathbf{a}_1 \cdot [\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3] = -a^3/4 = -V$. הצבה של וקטורי הסריג (2.5.2) במשוואה (3.4.7) נותנת, למשל, $\mathbf{b}_1 = 2\pi(a/2)^2[(\hat{\mathbf{x}}+\hat{\mathbf{z}})\times(\hat{\mathbf{y}}+\hat{\mathbf{z}})]/(-V) = (2\pi/a)(\hat{\mathbf{x}}+\hat{\mathbf{y}}-\hat{\mathbf{z}})$, ובסך הכול

$$\mathbf{b}_1 = (2\pi/a)(\hat{\mathbf{x}}+\hat{\mathbf{y}}-\hat{\mathbf{z}}),\ \mathbf{b}_2 = (2\pi/a)(\hat{\mathbf{y}}+\hat{\mathbf{z}}-\hat{\mathbf{x}}),\ \mathbf{b}_3 = (2\pi/a)(\hat{\mathbf{z}}+\hat{\mathbf{x}}-\hat{\mathbf{y}}). \quad (3.4.8)$$

השוואה עם משוואה (2.5.1) מראה כי הוֶקטורים האלה הם וקטורי הסריג של סריג קובי ממורכז גוף, BCC, שצלע הקובייה שלו שווה ל- $4\pi/a$. לכן, **הסריג ההופכי של סריג FCC הוא סריג BCC**.

שאלה 3.4.3

הוכיחו כי בשלושה ממדים מכפלת הנפחים של תאי היחידה בסריג המקורי ובסריג ההופכי שווה תמיד ל- $(2\pi)^3$. מהם הקשרים המקבילים בממד אחד ובשני ממדים?

שאלה 3.4.4

מהו הסריג ההופכי של הסריג ההופכי?

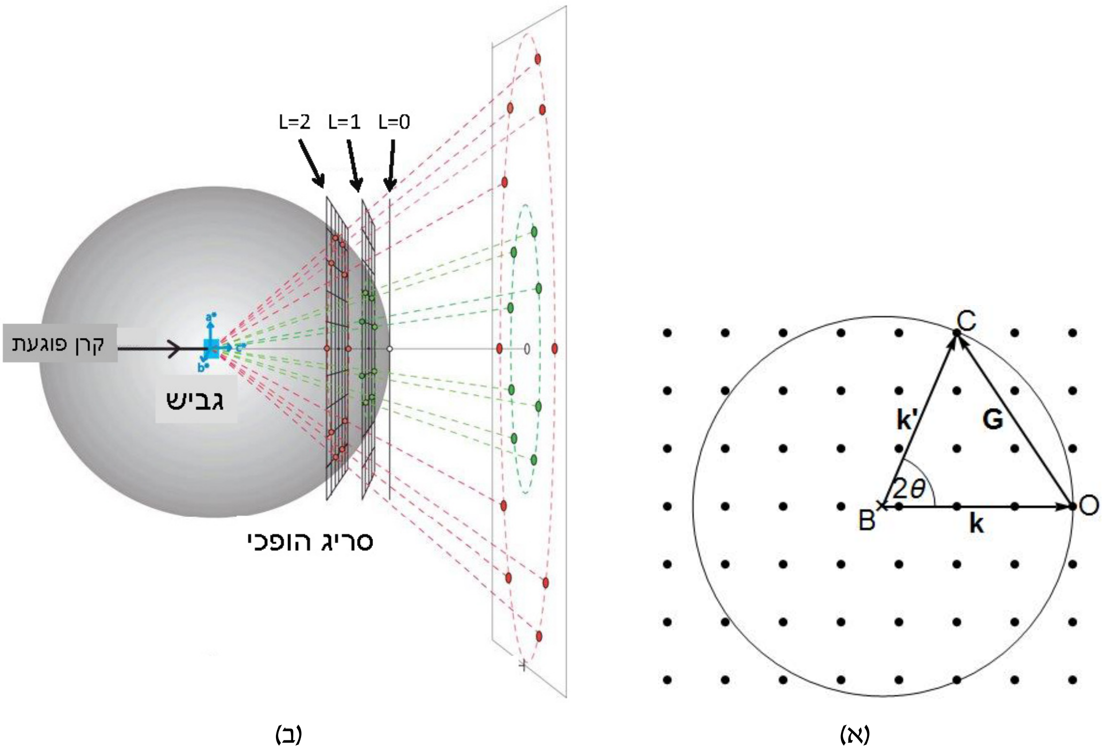
שאלה 3.4.5

מהו הסריג ההופכי של הסריג הקובי ממורכז הגוף? האם אפשר היה לקבל תוצאה זאת בלי לעשות את החשבון המפורט?

כפי שראינו בדוגמאות דלעיל, הסריג ההופכי של הסריג האורתורומבי הוא סריג אורתורומבי, הסריג ההופכי של הסריג המשולש הוא סריג משולש, הסריג ההופכי של הסריג ההקסגונלי גם הוא סריג הקסגונלי, והסריגים ההופכיים של הסריגים הקוביים (FCC ו-BCC) גם הם קוביים (BCC ו-FCC, בהתאמה). בדוגמאות הללו, לסריגים ההופכיים יש סימטריות דומות לסימטריות שהיו לסריגים המקוריים. אפשר כמובן להמשיך ולחשב את הסריגים ההופכיים של כל 14 סריגי ברווה במרחב (ראו, למשל, שאלה לחזרה 3.2 בסוף הפרק), ולהראות כי התכונה הזאת נכונה לכל הסריגים. העובדה הזאת חשובה, כי ניסיונות הפיזור מזהים את הסריג ההופכי, ואפשר לזהות לפיו את סריג ברווה של הדגם הנמדד.

הכדור של אוואלד: דרך גיאומטרית שמבהירה את הקשר בין וקטורי הגל של הקרינה הפוגעת, הקרינה המפוזרת והסריג ההופכי, מודגמת באיור 3.4.3. באיור 3.4.3(א) מופיע חתך מישורי של הסריג ההופכי. נתחיל עם אורך גל מסוים. נניח כי וקטור הגל הפוגע, $\mathbf{k}$, נמצא על ציר אופקי במרחב, ונמקם את קצהו בנקודה של הסריג ההופכי, O. סביב הקצה השני של הוֶקטור $\mathbf{k}$, שנמצא בנקודה B (שמסומנת ב-×), נצייר כדור שרדיוסו שווה לאורך של $\mathbf{k}$, כלומר, $2\pi/\lambda$. זהו **הכדור של אוואלד (Ewald)**. מאחר שלגל היוצא יש אותו אורך גל, וקטור הגל היוצא $\mathbf{k}'$ חייב לחבר בין הנקודה B לבין נקודה אחרת על אותו הכדור, שמסומנת על ידי C. מהדיונים אחרי משוואות (3.3.3) ו-(3.4.3) עולה כי ההפרש $\mathbf{k}'-\mathbf{k}$ חייב להיות שווה לוֶקטור סריג הופכי, $\mathbf{G}$. מהציור נראה כי הפרש זה הוא הוֶקטור המחבר בין הנקודות O ו-C. לכן, הגל המפוזר שיוצא בכיוון הוֶקטור $\mathbf{k}'$

ייתן נקודת קרינה על לוח הצילום רק אם הוא עובר דרך נקודת סריג הופכי שנמצאת על הכדור (במקרה שלנו הנקודה C). במילים אחרות, עבור וקטור גל פוגע **k** מציירים את הכדור של אוואלד, ומזהים את הכיוונים של הקרינה המפוזרת שנותנים נקודות קרינה על המסך, כמו באיור 3.4.3(ב). חיתוכי הכיוונים הללו עם הכדור של אוואלד הם נקודות של הסריג ההופכי. אורכי גל אחרים ייתנו כדורים ברדיוסים אחרים, ולכן ייתכן שיכילו נקודות אחרות של הסריג ההופכי. עם זאת, כל נקודות הקרינה על המסך קשורות לנקודות על הסריג ההופכי, ולכן כולן צריכות לשקף את הסימטריה של הסריג ההופכי. בפרט, אם הקרן הפוגעת מכוונת לאורך אחד מצירי הסיבוב של הסריג (למשל, ציר מסדר 4), אז הנקודות על המסך תשקפנה גם הן את הסימטריה הזאת (בדוגמה, תמונת העקיפה לא תשתנה אם נסובב את המסך סביב הציר בזווית של 90°).



איור 3.4.3: הכדור של אוואלד. (א) וקטורי הגל הפוגע והמפוזר ווֶקטור הסריג ההופכי המחבר ביניהם, $\mathbf{G} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$. (ב) תמונת העקיפה שמתקבלת על המסך. בכל פעם שהגל המפוזר עובר דרך נקודת סריג הופכי על הכדור, מתקבל שיא של בראג על המסך. חלק (ב) מופיע באדיבותו של פרופסור מיכאל סאוואיה (Sawaya) מאוניברסיטת קליפורניה בלוס אנג'לס.

3.5: אזורי ברילואן

נחזור עכשיו לבעיית הפיזור מהסריג. ממשוואה (3.3.3) ראינו כי התאבכות בונה מתקבלת רק אם וקטורי הגל של הקרינה הפוגעת והקרינה המפוזרת מקיימים את המשוואה

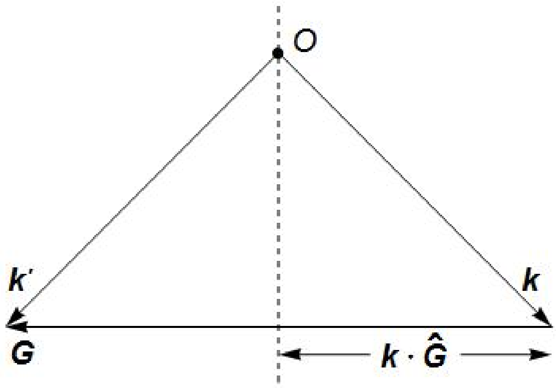
$$\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{G}, \qquad (3.5.1)$$

כאשר **G** הוא וקטור כלשהו על הסריג ההופכי. העלאה בריבוע ושימוש בקשרים $k^2 = (k')^2 = (2\pi/\lambda)^2$ נותנים $2\mathbf{k}\cdot\mathbf{G} = -G^2$, כלומר,

$$\mathbf{k}\cdot\hat{\mathbf{G}} = -G/2, \tag{3.5.2}$$

כאשר $\hat{\mathbf{G}} = \mathbf{G}/G$ הוא וקטור יחידה בכיוון הֶוקטור **G**. אגף שמאל שווה להיטל של הֶוקטור **k** על כיוון הֶוקטור **G**. מאחר שהיטל זה שווה באורכו למחצית אורכו של **G** (הסימן איננו משנה), יוצא שאם הֶוקטורים **k** ו- $\mathbf{k}'$ יוצאים מאותה נקודה O במרחב הסריג ההופכי ונגמרים בשני קצותיו המנוגדים של הֶוקטור **G** (ראו איור 3.5.1), אזי הנקודה O חייבת להימצא על המישור המאונך ל-**G** באמצע של **G** (רק לוֶקטורים שיוצאים מנקודה כזאת ונגמרים באחד הקצוות של **G** יש היטל על **G** שאורכו שווה ל- $G/2$, ראו באיור). מכאן:

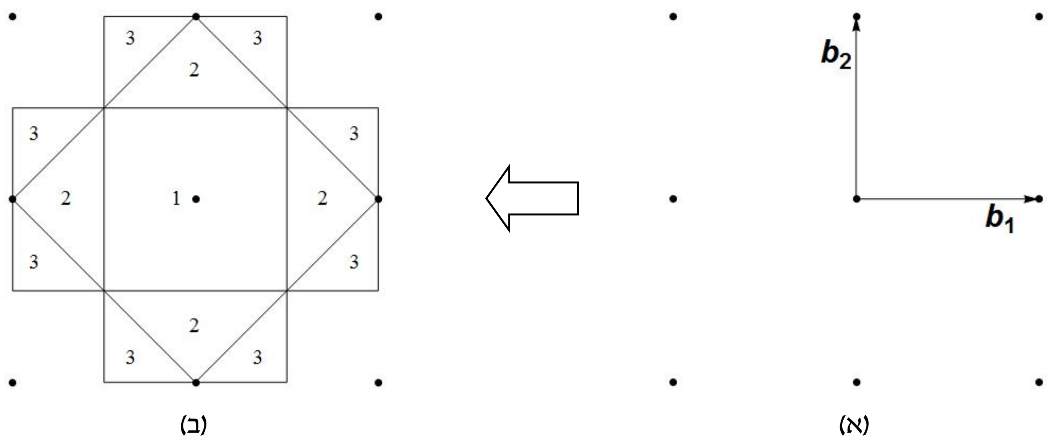
פיזור עם עוצמה שונה מאפס יכול להתקבל רק אם וקטור הגל הפוגע (ולכן גם וקטור הגל המפוזר) יוצא מנקודה על המישור המאונך לאחד מוֶקטורי הסריג ההופכי באמצעו ונגמר באחד מקצותיו של הוֶקטור הזה.



איור 3.5.1: וקטורי הגל של הקרינה הפוגעת והמפוזרת, כאשר יש התאבכות בונה. **G** הוא וקטור סריג הופכי, והנקודה O שממנה יוצאים שני וקטורי הגל נמצאת על האנך האמצעי ל-**G**, וכך אורך ההיטל של כל אחד מהם על הוֶקטור הזה שווה למחצית אורכו, משוואה (3.5.2). הנקודה O יכולה להיות בכל מקום על המישור שניצב ל-**G** באמצעו.

נסתכל עכשיו על נקודה כלשהי בסריג ההופכי, שתשמש כראשית הצירים. מהנקודה הזאת יוצאים וקטורי סריג הופכי אל כל אחת מהנקודות האחרות של הסריג ההופכי. המישורים המאונכים לאמצעי הוֶקטורים שמחברים את הראשית עם נקודות הסריג הקרובות אליה תוחמים את נפח הסריג ההופכי שמכיל את הנקודות במרחב שקרובות אל הראשית יותר מלכל נקודת סריג אחרת. נפח זה אנלוגי לנפח תא היחידה של ויגנר-זייץ, שבו דנו בפרק הקודם, אבל עכשיו הוא משמש כתא היחידה בסריג ההופכי, שנמצא במרחב התנע. בהקשר זה קוראים לתא הזה בשם **"אזור ברילואן הראשון (Brillouin)"**. בהמשך אפשר להסתכל על וקטורי הסריג ההופכי המוליכים לנקודות סריג רחוקות יותר, ולזהות את אזור ברילואן השני, השלישי, וכן הלאה. איור 3.5.2 מדגים אזורי

ברילואן אחדים עבור הסריג הריבועי (הדו-ממדי) במישור. איור 3.5.2(א) מראה את נקודות הסריג ההופכי, ואיור 3.5.2(ב) מראה את הגבולות בין אזורי ברילואן השונים. בשני ממדים הגבולות הללו הם קווים, שכל אחד מהם הוא אנך אמצעי לאחד מוֶקטורי הסריג המחברים בין נקודות הסריג. כפי שהראינו, למשל, בפתרון לשאלה 2.2.2, תא ויגנר-זייץ של הסריג הריבועי הוא ריבוע שמקיף נקודת סריג, שצלעו שווה לקבוע הסריג. לכן גם אזור ברילואן הראשון של הסריג הריבועי הוא ריבוע בסריג ההופכי, עם צלע שאורכה $2\pi/a$. זהו הריבוע הקטן שמקיף את הראשית באיור 3.5.2(ב), ומסומן באיור ב-"1". גבולותיו נמצאים על האנכים האמצעיים על וקטורי הסריג ההופכי המחברים את הראשית עם ארבעת שכניה הקרובים ($\mathbf{G} = \pm\mathbf{b}_1$ או $\mathbf{G} = \pm\mathbf{b}_2$). הגבולות החיצוניים של אזור ברילואן השני מתקבלים מהאנכים האמצעיים לוֶקטורי הסריג ההופכי שמחברים את הראשית עם ארבעת השכנים הבאים (שניתנים על ידי $\mathbf{G} = \pm\mathbf{b}_1 \pm \mathbf{b}_2$). כפי שאפשר לראות, ארבעת האנכים האמצעיים הללו יוצרים ריבוע שמסובב לעומת הצירים ב-$45°$, ושטחו גדול פי שניים מהשטח של אזור ברילואן הראשון. עם זאת, אזור ברילואן השני מוגדר על ידי הנקודות שנמצאות בתוך הריבוע הגדול הזה, אבל **אינן** שייכות לאזור הראשון. לכן, שטח האזור השני, שמורכב מארבעת המשולשים שמסומנים באיור על ידי "2", שווה לשטח של אזור ברילואן הראשון. באופן דומה, האנכים האמצעיים לארבעת הוֶקטורים $\mathbf{G} = \pm 2\mathbf{b}_1$ או $\mathbf{G} = \pm 2\mathbf{b}_2$, שמקשרים את הראשית עם שכניה הבאים, גם הם מקבילים לצירים, ויחד עם הקווים שכבר זוהו קודם לכן הם תוחמים שמונה משולשים שמגדירים את אזור ברילואן השלישי. גם השטח הכולל של האזור הזה שווה לשטח כל אחד משני קודמיו.



איור 3.5.2: (א) הסריג ההופכי של הסריג הריבועי. (ב) אזורי ברילואן עבור הסריג הריבועי. המספרים בתוך כל שטח מציינים את המספר הסידורי של אזור ברילואן שאליו שייך אותו השטח. הקווים הם אנכים אמצעיים לוֶקטורי הסריג ההופכי שמחברים בין הראשית לבין נקודות הסריג השכנות, כגון $\mathbf{G} = \pm\mathbf{b}_1$, $\mathbf{G} = \pm\mathbf{b}_2$, $\mathbf{G} = \pm\mathbf{b}_1 \pm \mathbf{b}_2$, $\mathbf{G} = \pm 2\mathbf{b}_1$, או $\mathbf{G} = \pm 2\mathbf{b}_2$.

שאלה 3.5.1

ציירו את שלושת אזורי ברילואן הראשונים עבור הסריג המשולש.

זיהוי אזורי ברילואן עבור הסריג הקובי הפשוט דומה לזיהוי שהוצג עבור הסריג הריבועי. המצב מסובך יותר עבור סריגי ברווה מורכבים יותר. למשל, כפי שהראינו בסעיף 3.4, הסריג ההופכי של סריג ה-BCC הוא סריג FCC, ולהיפך. לכן אזורי ברילואן הראשונים של הסריגים ההופכיים הללו נראים כמו האזורים שמופיעים באיור 2.5.5: באיור 2.5.5(א) אזור ברילואן הראשון של סריג BCC ובאיור 2.5.5(ב) אזור ברילואן הראשון של סריג FCC. בשני המקרים אורך צלע הקובייה שווה ל- $4\pi/a$.

נדגיש שוב: **התאבכות בונה מתקבלת רק כאשר וקטור הגל הפוגע יוצא מנקודה על אחד מהמישורים המפרידים בין אזורי ברילואן שונים ונגמר בקצהו של וקטור הסריג ההופכי, שהמישור הזה מאונך אליו באמצעו.** בפרקים הבאים נכיר חשיבות נוספת של אזור ברילואן הראשון: התדירויות שמתארות תנודות של אטומים סביב מצבי שיווי משקל בגביש (פרק 5), או האנרגיות של אלקטרונים על הגביש המחזורי (פרק 6), מאופיינות על ידי וקטורי גל, ודי לחקור אותן רק עבור וקטורי גל באזור ברילואן הראשון (הערכים שלהן באזורי ברילואן האחרים זהים לערכיהן שבאזור הראשון).

3.6: הקשר בין הסריג ההופכי למישורים בסריג

המישורים שמאונכים לוֶקטור סריג הופכי: עד כה ראינו כמה דרכים לזיהוי של כיווני ההתאבכות הבונה בקרינה המפוזרת מהגביש. בסעיף 3.2 קיבלנו קשר בין כיווני ההתאבכות הבונה לבין משפחות מישורים בסריג. בסעיף 3.3 קישרנו בין כיווני ההתאבכות הבונה לבין וקטורים בסריג ההופכי. נראה עתה כי שני התיאורים שקולים זה לזה: **כל וקטור בסריג ההופכי קשור למשפחה של מישורים מקבילים, ולהיפך**. אף על פי שכל החשבונות השונים מובילים בסוף לאותה תוצאה (וטוב שכך!), כל חשבון היה מבוסס על הסתכלות שונה על הבעיה, וסיפק סוג אחר של הבנת התוצאה. כפי שנראה, נוח לתאר את תוצאות המדידה במונחים של זוויות הפיזור, אבל נוח גם לזהות כל זווית שנותנת התאבכות בונה עם וקטור סריג הופכי מתאים, וכן לזהות את וקטור הסריג ההופכי הזה עם משפחה של מישורים בסריג.

בסעיף 3.4 השתמשנו במשוואה (3.4.2) כדי למצוא את וקטורי הסריג ההופכי. אפשר לפרש את המשוואה הזאת באופן הבא: אם נתונים המספר השלם m, ווֶקטור הסריג ההופכי $\mathbf{G}$, אזי הקצוות של כל הוֶקטורים $\mathbf{R}$ שמקיימים את משוואה (3.4.2) נמצאים על מישור, שמאונך לוֶקטור $\mathbf{G}$, ולכן זאת משוואה של מישור. דרך אחת לראות זאת היא להסתכל על שני וקטורים כלשהם $\mathbf{R}$ ו- $\mathbf{R}'$ שמקיימים את המשוואה. החסרת המשוואות עבור שני הוֶקטורים הללו זו מזו נותנת את הקשר $\mathbf{G}\cdot(\mathbf{R}'-\mathbf{R})=0$, וכך וקטור ההפרש $(\mathbf{R}'-\mathbf{R})$ ניצב לוקטור $\mathbf{G}$, ולכן נמצא במישור שניצב ל-$\mathbf{G}$. הדבר נכון לכל הנקודות שמקיימות את (3.4.2) עם אותם ערכים של m ושל $\mathbf{G}$. ערכים שונים של m מייצגים מישורים שונים, שכולם מאונכים ל-$\mathbf{G}$, ולכן מקבילים זה לזה. להלן נתייחס אל כל המישורים הללו כאל **משפחת המישורים** שניצבים ל-$\mathbf{G}$. נניח עכשיו כי ראשית הצירים נמצאת על

אחד המישורים הללו, למשל, עבור $m = 0$. לכל מישור אחר אפשר לרשום את הוֶקטור $\mathbf{R}$ בצורה $\mathbf{R} = \mathbf{d} + \mathbf{R}_\perp$, כאשר $\mathbf{d} \parallel \mathbf{G}$ ו-$\mathbf{G} \perp \mathbf{R}_\perp$. משוואה (3.4.2) הופכת עכשיו להיות $\mathbf{G} \cdot \mathbf{d} = 2\pi m$. קל לראות כי משוואה (3.5.1), $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{G}$, זהה למשוואה (3.2.2), ולכן וקטורי הסריג ההופכי זהים לוֶקטורים של הפרשי התנע שהוצגו בחוקים של פון-לאואה ובראג בסעיף 3.2.

המרחק בין מישורים שכנים: יש לציין כי עבור אותה משפחה של מישורים קיימים הרבה וקטורי סריג הופכי, שכולם ניצבים למישורים הללו. כל חץ עבה שמופיע באיור 3.2.4 מייצג כיוון של וקטור במרחב, שניצב לאחת ממשפחות המישורים שמוצגות שם. בכל המקרים יש וקטורי סריג הופכי רבים שמצביעים בכיוון הוֶקטור הזה, כי כל כפולה שלמה של וקטור סריג הופכי גם היא וקטור סריג הופכי שמצביע באותו הכיוון. כדי למנוע בלבול, מקובל לאפיין את משפחת המישורים על ידי וקטור הסריג ההופכי הקצר ביותר מסוג זה, שיסומן על ידי $\mathbf{G}_0$. כל הכפולות השלמות שלו, $\mathbf{G} = n\mathbf{G}_0$, גם הן וקטורים בסריג ההופכי שניצבים לאותם מישורים. אם רושמים את משוואה (3.4.2) בצורה $\mathbf{G}_0 \cdot \mathbf{R} = 2\pi m$, אזי ברור כי ערכים עוקבים של m מייצגים מישורים עוקבים במשפחה הזאת של מישורים. לכן, המרחק בין מישורים שכנים מתקבל עבור $m = 1$: $G_0 d = \mathbf{G}_0 \cdot \mathbf{R} = 2\pi$ (כזכור, $\mathbf{d} \parallel \mathbf{G}_0$), ולכן המרחק בין מישורים שכנים הוא

$$d = 2\pi / G_0 \,. \tag{3.6.1}$$

התוצאה הזאת שקולה למשוואה (3.2.3). אפשר עכשיו לרשום את חוק בראג (3.2.1) בצורה הזאת:

$$\sin\theta = nG_0\lambda/(4\pi) = G\lambda/(4\pi) \,. \tag{3.6.2}$$

מדידת הזוויות שנותנות התאבכות בונה בפיזור נותנת את הערכים ה"מותרים" של אורכי וקטורי הסריג ההופכי (כלומר, האורכים שנותנים התאבכות בונה), ואורכים אלה שקולים למרחקים ה"מותרים" בין מישורים במשפחות המישורים שקיימות עבור הגביש הנחקר. דוגמאות של חישוב הזוויות שבהן מופיעים שיאי בראג לסריגים שונים מופיעות בהמשך, למשל בתחילת סעיף 3.7.

האינדקסים של מילר: כל וקטור בסריג ההופכי $\mathbf{G}$ מתואר על ידי שלושת המספרים השלמים h,k,ℓ, משוואה (3.4.5). משפחת המישורים הקשורה תאופיין על ידי הוֶקטור הקצר ביותר במשפחה, $\mathbf{G}_0$. בהקשר הזה נשתמש בסימון h,k,ℓ עבור $\mathbf{G}_0$. נסתכל עכשיו על שני מישורים קרובים במשפחה, הראשון עובר דרך הראשית והשני מקביל וקרוב אליו. משוואת המישור השני היא $\mathbf{G}_0 \cdot \mathbf{r} = (h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + \ell\mathbf{b}_3) \cdot \mathbf{r} = 2\pi$ (החלפנו את נקודות הסריג הבדידות $\mathbf{R}$ בכל הנקודות הרציפות על המישור, שמסומנות ב-$\mathbf{r}$). נבדוק עתה באילו נקודות חותך המישור הזה את וקטורי הסריג של הסריג המקורי. נסמן את הקואורדינטות של נקודות החיתוך הללו על ידי הוֶקטורים $x_1\mathbf{a}_1$, $x_2\mathbf{a}_2$ ו-$x_3\mathbf{a}_3$. הצבת כל אחת מהקואורדינטות האלה במשוואת המישור השני, תוך שימוש במשוואה (3.4.4), נותנת

$$x_1 h = x_2 k = x_3 \ell = 1 \,. \tag{3.6.3}$$

שלושת המספרים h,k,ℓ מאפיינים לכן את **חיתוכי המישורים על הכיוונים הראשיים בסריג (כלומר, הכיוונים של וקטורי הסריג)**. בפרט, וקטור הסריג $\mathbf{a}_1$ נחתך על ידי h מישורים ששייכים למשפחה (עבורם $x_1 = 1/h,\ 2/h,\ldots,1$), וכן הלאה. מקובל אפוא לסמן את משפחת המישורים בסימון $(hk\ell)$. המספרים h,k,ℓ נקראים בשם "**האינדקסים של מילר**". דוגמאות למישורים הוצגו באיור 3.2.4. בחלק העליון של האיור הזה מוצגים קווים, שמחליפים את המישורים עבור סריג מישורי. למשל, הקווים בצד השמאלי העליון של האיור חותכים את הצירים בנקודות $\mathbf{a}_1$ ו- $\mathbf{a}_2$, ולכן הם מסומנים על ידי (11). הקווים בצד הימני העליון מקבילים לוֶקטור הסריג $\mathbf{a}_2$, ולכן הם "יחתכו" את הציר הזה רק עבור $x_2 = \infty$. לכן, $k = 1/x_2 = 0$. הקווים הללו חותכים את ציר $\mathbf{a}_1$ בנקודה $x_1 = 1$, ולכן הם מתוארים על ידי האינדקסים (10). באופן דומה אפשר לזהות את יתר הקווים בחלק העליון של האיור. כאשר אחד המספרים (למשל, x_2) הוא שלילי, מוסיפים סימן מינוס מעל לאינדקס המתאים, למשל, $(4,-1) \Leftrightarrow (4,\bar{1})$, כמו בחלק השמאלי התחתון של הסריג המלבני באיור 3.2.4. האיור הזה מציג גם דוגמאות למשפחות של מישורים עבור שלושת הסריגים הקוביים. בסעיף 3.2, ובפרט בשאלה 3.2.1, זיהינו כמה מהמישורים באיור הזה, והקוראים מוזמנים לבדוק כי חיתוכיהם עם הצירים אכן מתאימים לאינדקסי מילר שמופיעים באיור.

שאלה 3.6.1

בשאלה 3.2.1 זיהינו את המשוואות שמתארות משפחה של מישורים בסריג ה-BCC וחישבנו גם את המרחקים ביניהם. זהו את וקטור הסריג ההופכי שמתאר את אותה משפחה, והראו כי התוצאות שהתקבלו שם (עבור משוואות המישורים ועבור המרחק ביניהם) זהות לתוצאות שמתקבלות בעזרת הוֶקטור הזה.

צפיפות הנקודות במישור: בסריג ברווה פרימיטיבי, הנפח הסגולי (כלומר, הנפח לכל נקודת סריג) שווה לנפח של תא היחידה, V. מאחר שהמרחק בין מישורים שכנים הוא $d = 2\pi/G_0$, צפיפות הנקודות (ליחידת שטח) בכל מישור היא $d/V = 2\pi/(VG_0)$. לכן, ככל שוֶקטור הסריג ההופכי גדול יותר, המרחק בין מישורים שכנים קצר יותר, וצפיפות הנקודות בכל מישור קטנה יותר. באופן דומה אפשר לזהות את הקווים הצפופים ביותר בסריג מישורי. בשאלה 3.2.1 חישבנו גם דוגמה לצפיפויות הללו, והקוראים מתבקשים לאשר את התוצאות שם באמצעות הביטויים שניתנו כאן.

כפילות: בהרבה מקרים מישורים שונים יכולים להתקבל זה מזה על ידי אחת מפעולות הסימטריה של הסריג. למשל, נסתכל על המישור $(hk\ell)$ בסריג הקובי. מטעמי סימטריה, כל המישורים שבהם נחליף בין האינדקסים, למשל, $(h\ell k)$ או $(kh\ell)$, נראים דומים למישור המקורי. באופן דומה, גם כל אחד משמונת המישורים $(\pm h,\pm k,\pm\ell)$ דומה לו. למשפחה של כל המישורים השקולים הללו נקרא בשם $\{hk\ell\}$. מטעמי סימטריה, נצפה כי כל המישורים במשפחת

מישורים כזו ייתנו אותן זוויות פיזור. מספר השלשות $(hk\ell)$ שנותנות אותן זוויות פיזור נקרא ה"**כפילות**" (multiplicity) של משפחת המישורים $\{hk\ell\}$.

שאלה 3.6.2

א. מהי הכפילות של המשפחות הבאות בסריג קובי: $\{00k\}, \{hk\ell\}, \{hh\ell\}, \{hhh\}, \{k\ell 0\}, \{kk0\}$, כאשר h,k,ℓ כולם שונים זה מזה ושונים מאפס?

ב. ציירו את כל המישורים הקרובים לראשית של סריג קובי, ששייכים למשפחה $\{111\}$. איזו צורה הם יוצרים?

ג. תארו את כל המישורים הקרובים לראשית של סריג קובי, ששייכים למשפחה $\{110\}$. איזו צורה הם יוצרים?

ד. מהי הכפילות המקסימלית של מישורים שונים ששייכים לאותה משפחה?

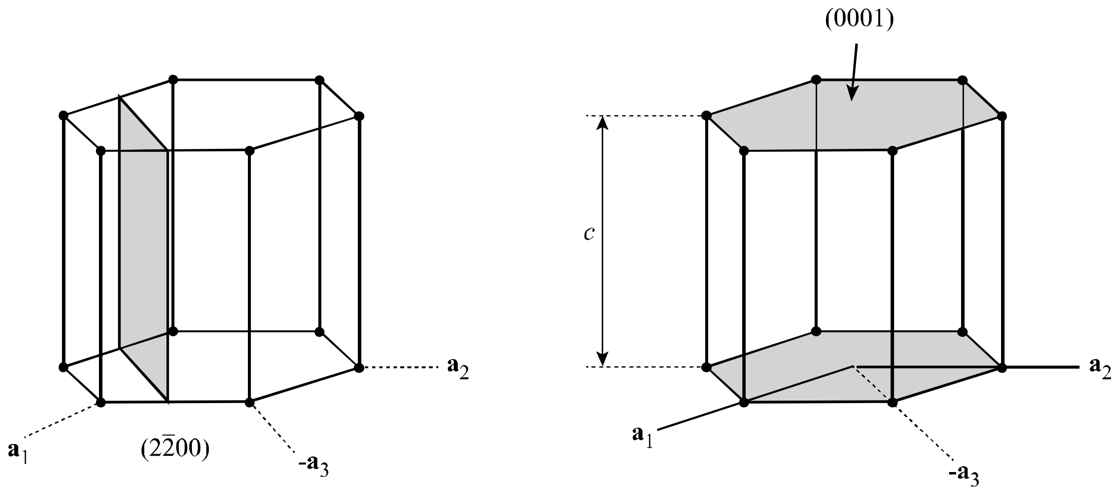
שאלה 3.6.3

דרך חלופית לקבל את האינדקסים של מילר: נגדיר מישור באמצעות חיתוכיו את שלושת וקטורי הסריג בנקודות $\mathbf{a}_1/h$, $\mathbf{a}_2/k$ ו-$\mathbf{a}_3/\ell$, כאשר h,k,ℓ הם שלושה מספרים שלמים. הוכיחו כי הוֶקטור $\mathbf{G} = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + \ell\mathbf{b}_3$ מאונך למישור הזה, וכי המרחק של המישור מהראשית הוא $2\pi/G$.

שאלה 3.6.4

משפחה של מישורים בסריג ה-BCC זוהתה על ידי וקטורי הסריג ההופכי $\mathbf{G} = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + \ell\mathbf{b}_3$, כאשר $\mathbf{b}_{1,2,3}$ הם וקטורי הסריג שנמצאו בשאלה 3.4.5. הראו כי ניתן להציג את הוֶקטורים הללו בעזרת וקטורי הסריג ההופכי של סריג קובי פשוט, כמו הוֶקטורים שניתנו במשוואה (3.4.6), $\mathbf{b}_1' = (2\pi/a)\hat{\mathbf{x}}$, $\mathbf{b}_2' = (2\pi/a)\hat{\mathbf{y}}$, $\mathbf{b}_3' = (2\pi/a)\hat{\mathbf{z}}$, $\mathbf{G} = h'\mathbf{b}_1' + k'\mathbf{b}_2' + \ell'\mathbf{b}_3'$, בתנאי שהאינדקסים החדשים $\{h'k'\ell'\}$ מקבלים רק חלק מהערכים השלמים האפשריים. מהן המגבלות על האינדקסים החדשים הללו?

הסריג ההקסגונלי: לפני סיום נזכיר עוד את **הסריג ההקסגונלי**. אפשר לתאר את המישורים שלו, כפי שהגדרנו לעיל, עם שלושת האינדקסים של מילר שמתקבלים ממשוואה (3.4.5) ועם וקטורי הסריג של הסריג ההופכי שהתקבלו בשאלה 3.4.2. עם זאת, בספרות מופיעים לפעמים סימונים של מישורים עם **ארבעה** אינדקסים, $(ijk\ell)$. האינדקס הרביעי מייצג את חיתוך המישורים עם ציר-z, כמו האינדקס השלישי בהצגה הקודמת. שלושת האינדקסים הראשונים מייצגים את חיתוכי המישורים עם שלושה צירים במישור, שיוצרים זוויות של $120°$ זה עם זה (ראו איור 3.6.1). קל לראות כי שלושת האינדקסים הללו אינם בלתי תלויים; למשל, הם מקיימים את הקשר $k = -i - j$. עם זאת, הסימון על ידי ארבעה אינדקסים מבוסס על שלושה צירים סימטריים, ולכן יש שמעדיפים להשתמש בו.



(ב) (א)

איור 3.6.1: (א) ארבעת הכיוונים בסריג ההקסגונלי הפשוט שמגדירים את ארבעת אינדקסי מילר לסריג הזה. (ב) מישור $(2\bar{2}00)$, שמקביל לציר-z ולציר $\mathbf{a}_3$, וחותך את צירי $\mathbf{a}_1$ ו-$\mathbf{a}_2$ באמצע וקטורי הסריג המתאימים.

3.7: שיטות ניסיוניות

זוויות הפיזור ממישורים: הצבה של משוואה (3.6.1), $d = 2\pi/G$, בתוך חוק בראג (3.2.1), ושימוש במשוואה (3.4.5) נותנים

$$\sin\theta = \lambda\left|h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + \ell\mathbf{b}_3\right|/(4\pi) . \quad (3.7.1)$$

הזווית שמופיעה כאן היא הזווית בין וקטור הגל של הקרינה הפוגעת (או המפוזרת) לבין המישורים המפזרים. כזכור (איורים 3.2.1, 3.2.5), זווית הפיזור מוגדרת כ-2θ. מאחר שידועים וקטורי הסריג ההופכי לכל אחד מ-14 סריגי ברווה במרחב (ראו סעיף 3.4 ושאלת חזרה 3.2), אנחנו יכולים להציב אותם במשוואה (3.7.1), ולקבל את זוויות הפיזור שבהן תתקבל התאבכות בונה עבור מישורים שונים $(hk\ell)$. לחלופין, אם זווית הפיזור קבועה, אבל משתמשים בקרינה שאפשר לשנות את אורך הגל שלה, אפשר לזהות את אורכי הגל הבדידים שעבורם תתקבל התאבכות בונה. השוואה בין התוצאות הניסיוניות (זוויות או אורכי גל) עם התוצאות שמחושבות עבור כל אחד מהסריגים האפשריים (שמספרם כזכור סופי) מאפשרת לבסוף לזהות באופן חד-ערכי את מבנה הגביש ואת קבועי הסריג שלו. בהמשך נדגים גם את החישוב הישיר של הזוויות הצפויות לגבישים שונים (כלומר סריגים עם בסיס), וגם את הדרך ההפוכה, של זיהוי הגביש מתוך תמונת העקיפה. לפני עידן המחשבים היו לקריסטלוגרפים המקצועיים ספרי טבלאות שהכילו את כל המידע על סריגי ברווה השונים ועזרו להם לפענח תמונות עקיפה מגבישים שונים. היום כל המידע הזה נמצא בתוכנות מחשב משוכללות, שמזהות את הגביש ישירות מתוך הנתונים הניסיוניים.

פיזור מסריג קובי פשוט: נדגים את הטיפול עבור הסריג הקובי הפשוט. כאן מתקיים $\mathbf{G} = (2\pi/a)(h\hat{\mathbf{x}} + k\hat{\mathbf{y}} + \ell\hat{\mathbf{z}})$, ולכן

$$\sin^2\theta = \frac{\lambda^2}{4a^2}(h^2 + k^2 + \ell^2) \,. \tag{3.7.2}$$

(זכרו: זווית הפיזור שווה ל- 2θ). עבור גל מונוכרומטי (בעל אורך גל בודד λ) ועבור סריג נתון (עם קבוע סריג a) תתקבל התאבכות בונה רק עבור ערכי θ בדידים, שיתקבלו עבור השלשות האפשריות של h,k,ℓ. לדוגמה, נסתכל על הטווח $h^2 + k^2 + \ell^2 \leq 24$ (שנבחר באופן שרירותי כדי להדגים את ההבדלים בין הגבישים הקוביים השונים; הטווח הזה רלוונטי עבור אורכי גל שמקיימים $\lambda < 2a/5$, כך שמתקיים $\sin^2\theta < 1$). בטווח הזה הקומבינציה $(h^2 + k^2 + \ell^2)$ יכולה לקבל את כל הערכים השלמים בין 1 לבין 24, פרט לערכים 7, 15 ו-23 (ראו שאלה 3.7.1). עבור סריג נתון, מודדים את זוויות הפיזור ומכינים טבלה שלהן. אם הסריג הוא קובי פשוט, אזי הזווית הקטנה ביותר ניתנת על ידי $h^2 + k^2 + \ell^2 = 1$, כלומר, $\sin\theta_{\text{min}} = \lambda/(2a)$, והזוויות האחרות חייבות לקיים את היחסים

$$\sin^2\theta/\sin^2\theta_{\text{min}} = (h^2 + k^2 + \ell^2) \,, \tag{3.7.3}$$

כשבאגף ימין מופיעים רק הערכים המותרים הנזכרים לעיל. אם אכן על פי הנתונים הניסיוניים היחס הזה מקבל את כל הערכים בין 1 ל-24 חוץ מ-7, 15 ו-23 (ועוד ערכים גבוהים יותר), אזי המדידה מזהה את הסריג כסריג קובי פשוט, ונותנת גם את קבוע הסריג a (מתוך הערך של הזווית המינימלית). כפי שנראה בסעיף 3.9, עבור סריגים אחרים עם סימטריה קובית (למשל, BCC, FCC או יהלום) ייתכן שעוצמת הפיזור מחלק ממשפחות המישורים מתאפסת בגלל התאבכות הורסת (בין הקרניים שמפוזרות מנקודות הבסיס בתוך תא יחידה), וההתאפסות הזאת מאפשרת לזהות את המבנה הפנימי של תא היחידה. עבור סריגים אחרים יש לחזור על הטיפול, תוך שימוש בנוסחה (3.7.1) (ראו שאלה לחזרה 3.2 בסוף הפרק).

פיזור מאבקה: דרך ניסיונית לקבל את **כל** הזוויות הנזכרות לעיל בבת אחת משתמשת ב**פיזור מאבקה**. בשיטה הזאת, שמודגמת באיור 3.2.1(ב), משתמשים ב**קרינה מונוכרומטית**, עם **אורך גל יחיד וידוע**, אבל מפזרים את הקרינה מ**אבקה** שמכילה גרגרים שמונחים בכיוונים אקראיים. כל גרגר מספיק גדול כדי לספק תמונת עקיפה טובה, אבל מספיק קטן כך שהדגם מכיל הרבה מאוד גרגרים. מאחר שמספר הגרגרים גדול מאוד, אפשר להניח כי האלומה הפוגעת תמצא גרגרים שיפזרו אותה בכל אחד מהכיוונים המותרים. לכן, על המסך באיור 3.2.1(ב) תופענה נקודות קרינה לכל הזוויות המותרות לפי משוואה (3.7.1). מאחר שלכל גרגר יש כיוונים שונים של וקטורי הסריג (יחסית לכיוון האלומה ולכיוונים של הגרגרים האחרים), נקודות הקרינה תופענה במקומות שונים על המעגלים המתאימים לזוויות הללו, ולכן בסופו של דבר רואים על המסך מעגלים רציפים, כמו באיור 3.2.1(ב) או באיור 3.2.2. במילים אחרות, בהינתן כיוונו של וקטור הגל של הקרינה הפוגעת, $\mathbf{k}$, וקטור הגל של הקרינה המפוזרת $\mathbf{k}'$ חייב להימצא על חרוט שצירו

בכיוון **k**, וזווית הפתיחה שלו (בין הציר לבין קרן על החרוט) שווה לאחד מהערכים ה"מותרים" של זווית הפיזור 2θ. המעגלים באיור 3.2.2 ייווצרו בחיתוך של כל חרוט כזה עם לוח הצילום. בגיאומטריה של איור 3.2.1(ב), שבו מסתכלים רק על קרינה שמפוזרת קדימה, אפשר לקבל מעגלים על המסך רק אם $2\theta < \pi/2$. התנאי הזה מגביל את מספר הערכים של $|\mathbf{G}|$ שמהם אפשר לקבל מידע. מגבלה חזקה פחות קיימת בגיאומטריה של איור 3.2.1(א), שם $2\theta \leq \pi$.

כפילות: ממשוואה (3.7.2) ברור כי עבור סריג קובי זווית הפיזור תלויה רק בסכום $h^2 + k^2 + \ell^2$. לכן, אותה זווית פיזור תתקבל מכל המישורים ששייכים למשפחה $\{hk\ell\}$, כפי שהגדרנו בסעיף הקודם. בפיזור מאבקה, כל המישורים תורמים לפיזור, ולכן (עבור פיזור נקודתי) העוצמה לכל זווית פיזור תהיה מתכונתית לכפילות של משפחת המישורים, כלומר למספר המישורים ששייכים לאותה משפחה. למשל, במשפחת המישורים $\{100\}$ יש 6 מישורים, במשפחת המישורים $\{110\}$ יש 12 מישורים ובמשפחה $\{211\}$ יש 24 מישורים שקולים. לכן, נצפה כי העוצמות בזוויות שמתאימות לאינדקסים הללו יקיימו את היחסים 1:2:4. כאשר $h^2 + k^2 + \ell^2$ גדל, ייתכנו גם שלשות שמורכבות מאינדקסי מילר שונים שנותנות אותה זווית פיזור. למשל, שתי השלשות השונות (221) ו-(300) נותנות אותה זווית פיזור. כל וקטורי הסריג ההופכי שקצותיהם נמצאים על כדור סביב הראשית, שמשוואתו $|\mathbf{G}|^2 = (2\pi/a)^2(h^2 + k^2 + \ell^2) = \text{const}$, ייתנו פיזור באותה זווית.

שאלה 3.7.1

מהן זוויות הפיזור ומהן הכפליויות שלהן עבור סריג קובי פשוט שקבוע הסריג שלו גדול פי 3 מאורך הגל של הקרינה המפוזרת? הניחו פיזור קדימה, כמו באיור 3.2.1(ב).

גורמים נוספים שמשפיעים על עוצמות הפיזור: חוץ מהכפילות, עוצמת הקרינה המפוזרת עבור כל שיא של בראג מושפעת מגורמים נוספים אחדים:

- כפי שכבר הוזכר בסוף סעיף 3.3, **מבנה פנימי של תא היחידה** (במקום פיזור נקודתי) משפיע על עוצמות השיאים השונים. נושא זה יטופל בסעיף 3.9.
- בדגם סופי יש **מספר סופי של גרגרים**, ולכן לא תמיד מתקבלת הכפילות המלאה. לעתים צריך גם לכפול את העוצמה בגורם שמתחשב בהעדפה אפשרית של חלק מכיווני הגרגרים (שעשויה לקרות, למשל, אם לגרגרים יש צורות גיאומטריות מסוימות שמגבילות את סידוריהם היחסיים באבקה).
- לכל גרגר יש **גודל סופי**, ולכן לשיאי בראג יש רוחב סופי (כפי שהוסבר בסעיף 3.3, למשל איור 3.3.2). העוצמות שאותן יש להשוות זו לזו שוות לכן לאינטגרלים של העוצמות תחת כל שיא (ולא רק הגבהים המרביים של השיאים).
- לקרני ה-X יש שני **כיווני קיטוב** אפשריים של השדות האלקטרומגנטיים שלהם, שניצבים לוֶקטור הגל **k**. אם מניחים שהקרינה איננה מקוטבת, יש למצע על שני הכיוונים הללו.

- כשהקרינה חודרת לתוך החומר, עוצמתה דועכת בגלל **פיזורים אי-אלסטיים** של הפוטונים (או האלקטרונים) המפוזרים על ידי האלקטרונים בחומר (הפוטונים מתנגשים עם אלקטרונים, מעלים אותם לרמות אנרגיה גבוהות יותר ויוצאים עם אנרגיה שונה ולכן עם אורך גל שונה). האפקט הזה מוסיף גורם כפלי לעוצמת הקרינה המפוזרת אלסטית, שדועך אקספוננציאלית עם הדרך שכל פוטון עובר בחומר (שגם היא תלויה בזווית θ).

לכן, החילוץ של העוצמה ה"טהורה" שנחשב בהמשך איננו פשוט, ודורש מיומנות ניסיונית רבה. בסעיף זה נתמקד בזיהוי של זוויות הפיזור שבהן מתקבלת התאבכות בונה. כפי שנראה, זוויות אלה מאפשרות לזהות את הסריג הפרימיטיבי של החומר הנבדק. בסעיפים הבאים נפרט את הגורמים שקובעים את עוצמת הפיזור, שבה חבוי המידע על המבנה הפנימי (כלומר, הבסיס) של כל תא יחידה.

שאלה 3.7.2

א. איך נראית משוואה (3.7.1) עבור סריג אורתורומבי? ועבור סריג טטרגונלי?

ב. מפזרים קרני-X, שמתקבלים מהמעברים $K_{\alpha1}$ ו- $K_{\beta1}$ של נחושת (שאלה 3.1.1), מאבקה של סריג טטרגונלי עם קבועי סריג $a_1 = a_2 = 2\text{Å},\ a_3 = 3\text{Å}$. מהן שמונה זוויות הפיזור הקטנות ביותר שעבורן תתקבל התאבכות בונה?

שאלה 3.7.3

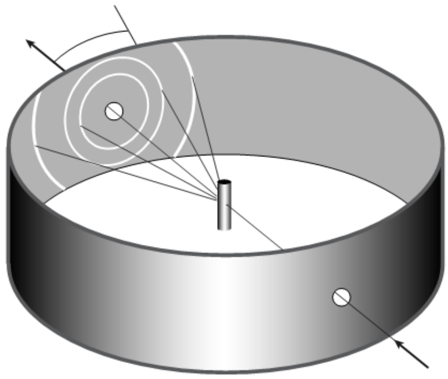
א. זווית הפיזור הקטנה ביותר שנמדדה בפיזור אבקה מסריג קובי פשוט היא $40°$. כמה מעגלי פיזור יתקבלו בניסיון? באילו זוויות? בהנחה שכל תא יחידה מכיל מפזר נקודתי בודד, ושעוצמות הפיזור מכל נקודה זהות [משוואה (3.3.8)], מהי עוצמת הפיזור בכל טבעת (התחשבו רק בכפילויות, ולא בגורמים האחרים שמשפיעים על העוצמות)?

ב. כאשר מורידים את הטמפרטורה, הסריג שתואר בחלק (א) הופך להיות טטרגונלי עם היחס $a_3/a_1 = 1.1$ (קבוע הסריג $a_1 = a_2 = a$ איננו משתנה). מה יקרה לזוויות הפיזור ולעוצמות הפיזור?

ג. תארו איכותית מה יקרה לזוויות הפיזור ולעוצמות שבהן, אם מתרחש מעבר נוסף, למבנה אורתורומבי.

מדידה באמצעות סיבוב גביש יחיד: אפשרות ניסיונית שנייה עדיין משתמשת **בקרינה מונוכרומטית**, עם אורך גל יחיד, אבל תוך סיבוב **הגביש הבודד** וכך שינוי זווית הפיזור. התאבכות בונה תתקבל רק עבור זוויות שבשבילן קיימות משפחות מישורים מתאימות. המערכת מוצגת באיור 3.7.1: האלומה הפוגעת ניצבת לציר שסביבו מסובבים את הגביש, והאלומה המפוזרת פוגעת בלוח צילום גלילי שמקיף את ציר הסיבוב. נסמן את ציר הסיבוב כציר-x ואת כיוון האלומה הפוגעת כציר-z. אם משפחת המישורים מקבילה לציר הסיבוב, אזי הוֶקטור $\mathbf{G}$ שמייצג אותה ניצב לציר הזה. לכן, הוֶקטורים $\mathbf{k}$ ו-$\mathbf{G}$ נמצאים במישור YZ. מכאן, גם הוֶקטור

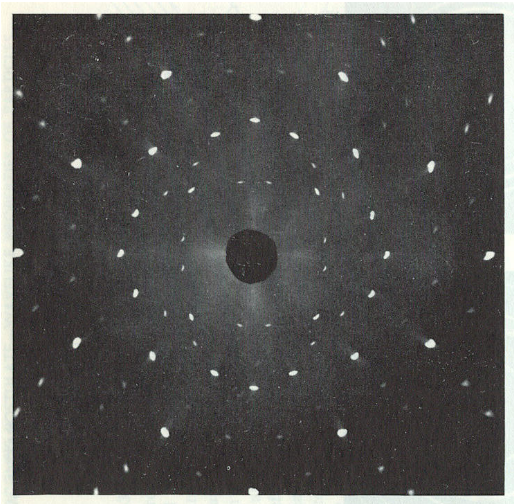
$\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{G}$ נמצא באותו מישור, ולכן נקבל נקודות קרינה על הלוח באותו המישור, בכל פעם שזווית הפיזור תקיים את חוק בראג, $\sin\theta = \lambda G/(4\pi)$. אם המישורים יוצרים זווית γ עם ציר הסיבוב, אזי הוֶקטור $\mathbf{G}$ יוצר זווית $90° - \gamma$ עם אותו ציר, ולכן מרכיב-x שלו קבוע, $G_x = G\sin\gamma$, ואיננו תלוי בזווית הפיזור. לכן גם מרכיב-x של הוֶקטור $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{G}$ הוא קבוע, וכל נקודות הקרינה שיתקבלו מהמישורים הללו תהיינה על מישור מקביל למישור YZ. מזוויות הפיזור המתקבלות אפשר לחלץ את המרחקים בין המישורים.



איור 3.7.1: מדידת עקיפה באמצעות סיבוב הגביש, שמונח על ציר הגליל. הקרינה מגיעה בניצב לציר ומתפזרת אל לוח צילום שמקיף את הגליל.

שיטת פון-לאואה: בשיטה שלישית, שנקראת **שיטת von Laue**, משתמשים בגביש בודד, אבל באלומת קרינה שמכילה **רצף** של אורכי גל (שנפרש על טווח של אנגסטרומים אחדים). האלומה המפוזרת פוגעת בלוח צילום [כמו באיור 3.2.1(ב)]. כשהקרינה מונוכרומטית, הסיכוי לקיים את תנאי בראג עבור כיוון שרירותי של הקרינה הפוגעת הוא נמוך. כשהקרינה מכילה אורכי גל רבים, יש סיכוי גבוה יותר שנקבל התאבכות בונה עבור אורך גל כלשהו. לכן, כשמסובבים את הגביש, אפשר לקבל על המסך נקודות קרינה שמתאימות לוֶקטורים שונים בסריג ההופכי. נקודות הקרינה הללו משקפות את הסימטריות של הסריג ההופכי, ולכן את הסימטריות של הסריג המקורי. בדרך הזאת אפשר לזהות את הסימטריה של הגביש ולוודא שהוא ממוקם בכיוון שמתאים לסימטריה מסוימת. בדרך כלל השיטה הזאת איננה משמשת למדידה מדויקת של מבנה הגביש, אבל היא מתאימה לזיהוי הסימטריות שלו.

איור 3.7.2 מראה תמונת עקיפה אופיינית שהתקבלה מפיזור לאואה של קרני-X מגביש של מלח בישול, שכידוע יש לו מבנה FCC. הקרן הפוגעת מקבילה לציר סיבוב ב-$90°$, ותמונת העקיפה אכן משקפת את הסימטריה הזאת. דיון מפורט במיקום נקודות הקרינה במקרה הזה ייערך בסעיף 3.9.



איור 3.7.2: תמונת עקיפה מסריג מלח בישול. נלקח מהספר
D. Halliday, R. Resnick and K. S. Krane, *Physics*, Vol. 2, 5th edition, p. 989 (John Wiley & Sons, Inc., 2002).

3.8: טורי פורייה והסריג ההופכי

פונקציות מחזוריות על הגביש: לפני שנמשיך בדיון על הפיסיקה נעשה הפסקה מתמטית, ונדון בתכונות של **פונקציות שמקיימות את המחזוריות של הסריג**. הנספח לפרק זה סוקר את התאוריה של **משפט פורייה**. בסעיף זה נציג בעיקר את התוצאות שדרושות בספר זה. נתחיל בגרסה מוכללת של משפט פורייה, ונקבל תוצאות זהות לתוצאות שניתנות (בדרך אחרת) בנספח. כפי שראינו בפרק 2, כל תכונה פיסיקלית $f(\mathbf{r})$ של הגביש המחזורי חייבת להיות מחזורית, כלומר, חייבת לקבל ערכים זהים בנקודות שהמרחק ביניהן שווה לאחד מוֶקטורי הסריג,

$$f(\mathbf{r}+\mathbf{R}) = f(\mathbf{r}) \tag{3.8.1}$$

עבור **כל** וקטור סריג $\mathbf{R} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3$, שמזיז את הגביש ומחזיר אותו אל עצמו. עבור גביש סופי נניח תנאי שפה מחזוריים (של בורן ופון-קרמן), באופן שלכל התכונות על דופן של הדגם יש ערכים שווים על הדופן הנגדית. ההנחה הזאת תבטיח כי משוואה (3.8.1) תתקיים גם ליד הדפנות [ראו גם את הדיון לפני משוואה (3.3.5)]. התוצאות שנקבל תהיינה נכונות לגבישים גדולים מאוד, אבל לא לגבישים ננומטריים, שמחייבים דיון נפרד (מאחר שבגבישים קטנים אי-אפשר להתעלם מהשפעת השפה). תנאי השפה המחזוריים על דפנות הדגם קובעים כי הדגם חוזר על עצמו שוב ושוב במרחב, ולכן הם שקולים להמשכה מחזורית של הדגם על כל המרחב.

טור פורייה: נסתכל עכשיו על פונקציות מהצורה $\Phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$, שמייצגות **גלים מישוריים במרחב**, עם וקטורי גל $\mathbf{k}$. אם דורשים שפונקציה כזאת תקיים את תנאי המחזוריות (3.8.1), מתקבל $\Phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \Phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}+\mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}+\mathbf{R})} = \Phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}$. לכן, פונקציה כזאת מקיימת את מחזוריות הסריג רק אם מתקיים התנאי $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} = 1$ עבור **כל** וקטור סריג $\mathbf{R}$. כפי שהגדרנו בקשר

עם משוואה (3.3.3), התנאי הזה מתקיים רק אם וקטור הגל $\mathbf{k}$ שווה לאחד מוֶקטורי הסריג ההופכי, $\mathbf{G}$ [ראו גם משוואה (3.4.1)]. **משפט פורייה המוכלל** קובע כי אוסף הפונקציות $\{\Phi_{\mathbf{G}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}\}$ הוא **בסיס למרחב שמכיל את כל הפונקציות שמקיימות את מחזוריות הסריג** (3.8.1), כלומר, **כל פונקציה מחזורית כזאת ניתנת לכתיבה בצורת טור**,

$$f(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} \tilde{f}(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \tag{3.8.2}$$

עם מקדמים שמאפיינים את הפונקציה, $\tilde{f}(\mathbf{G})$, כשהסכום הוא על **כל** וקטורי הסריג ההופכי. הטור הזה נקרא **טור פורייה**. המשוואה הזאת זהה למשוואה (נ3.24) בנספח, שבו היא מתקבלת בדרך אחרת. המקדמים בפיתוח ניתנים במשוואה (נ3.25) בנספח. דרך חלופית לחשב אותם היא לכפול את שני האגפים של (3.8.2) ב- $e^{-i\mathbf{G}'\cdot\mathbf{r}}$, ולבצע אינטגרציה על תא יחידה אחד כלשהו, שנפחו V:

$$\int_V d^3r f(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{G}'\cdot\mathbf{r}} = \sum_{\mathbf{G}} \tilde{f}(\mathbf{G}) \int_V d^3r e^{i(\mathbf{G}-\mathbf{G}')\cdot\mathbf{r}} \tag{3.8.3}$$

כאשר $\mathbf{G}' = \mathbf{G}$, האינטגרנד באגף ימין שווה ל-1, והאינטגרל שווה ל-V. נראה עכשיו שהאינטגרל מתאפס כאשר $\mathbf{G}' \neq \mathbf{G}$. מאחר שהאינטגרנד הוא פונקציה מחזורית, שמקיימת את משוואה (3.8.1), האינטגרל לא ישתנה אם נזיז את התא שעליו מבצעים את האינטגרציה בוֶקטור שרירותי $\mathbf{d}$. ההזזה הזאת שקולה להזזה של משתנה האינטגרציה על ידי $\mathbf{d}$, בלי לשנות את תחום האינטגרציה: $\int_V d^3r e^{i(\mathbf{G}-\mathbf{G}')\cdot\mathbf{r}} = \int_V d^3r e^{i(\mathbf{G}-\mathbf{G}')\cdot(\mathbf{r}+\mathbf{d})} = e^{i(\mathbf{G}-\mathbf{G}')\cdot\mathbf{d}} \int_V d^3r e^{i(\mathbf{G}-\mathbf{G}')\cdot\mathbf{r}}$. מאחר שהוֶקטור $\mathbf{d}$ הוא שרירותי, הגורם $e^{i(\mathbf{G}-\mathbf{G}')\cdot\mathbf{d}}$ שונה מאחד (כזכור, $\mathbf{G}' \neq \mathbf{G}$), ולכן האינטגרל מתאפס, כלומר,

$$\int_V d^3r e^{i(\mathbf{G}-\mathbf{G}')\cdot\mathbf{r}} = V\delta_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}, \tag{3.8.4}$$

כאשר $\delta_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}$ היא הדלתא של קרונקר [שהוזכרה אחרי משוואה (3.4.4)]. מתקבל שהסכום באגף ימין של משוואה (3.8.3) כולל רק את האיבר עם $\mathbf{G}' = \mathbf{G}$, כלומר,

$$\tilde{f}(\mathbf{G}) = \frac{1}{V} \int_V d^3r f(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}, \tag{3.8.5}$$

בדיוק כמו משוואה (נ3.25). לכן, **כדי לקבל את המקדמים של טור פורייה של פונקציה מחזורית על הגביש מספיק לחשב את האינטגרל (3.8.5) על נפח של תא יחידה אחד**.

שאלה 3.8.1

הפונקציה $f(\mathbf{r})$ מחזורית על הסריג הריבועי במישור, עם קבוע הסריג a. בתוך תא יחידה הפונקציה שווה ל- $(1/b^2)$ בתוך הריבוע $0 \le y \le b$, $0 \le x \le b$, כאשר $b \le a$, ול-0 אחרת. מהו טור פורייה של הפונקציה הזאת? מהי התשובה בגבול $b \to 0$?

דוגמאות פשוטות: בממד אחד ראינו כי אורכו של וקטור הסריג בסריג ההופכי הוא $b = 2\pi/a$. לכן, המקדמים בטור פורייה של פונקציה מחזורית חד-ממדית, $\tilde{f}(q)$, שונים מאפס רק כאשר $q = G = 2\pi\ell/a$ עם ℓ שלם כלשהו, ומשוואה (3.8.5) מקבלת את הצורה

$$\tilde{f}(\ell) = (1/a)\int_0^a dx f(x) e^{-2\pi\ell xi/a} . \tag{3.8.6}$$

המשוואה הזאת מייצגת את המקדם המתאים **בטור פורייה של הפונקציה המחזורית** $f(x)$,

$$f(x) = \sum_{h=-\infty}^{\infty} \tilde{f}(h) e^{2\pi hxi/a} . \tag{3.8.7}$$

אלה בדיוק הביטויים של משפט פורייה בממד אחד, משוואות (נ3.2) ו-(נ3.4) בנספח. תוצאה דומה מתקבלת עבור סריג מלבני **בשני ממדים** או עבור סריג אורתורומבי **בשלושה ממדים**.

3.9: גורם המבנה

מפזרים רבים בתא היחידה: עד כאן התמקדנו בפיזור נקודתי, וקיבלנו עוצמה זהה לכל שיאי בראג, למשל משוואה (3.3.8). נעבור עכשיו לטפל במקרה היותר כללי והיותר מציאותי. קרני-X מתפזרות בעיקר מהאלקטרונים שבאטומים. לעומת זאת נויטרונים רגישים יותר לצפיפות הנוקליאונים (פרוטונים או נויטרונים) בגרעינים ו\או למומנט המגנטי של כל אטום. גם אם כל תא יחידה מכיל רק אטום בודד, האלקטרונים שלו אינם נמצאים כולם בנקודה בודדת, ולכן ההנחה של פיזור נקודתי איננה בדיוק מוצדקת. גם הנוקליאונים תופסים נפח סופי בגרעין ואינם ממוקמים בדיוק במרכזו. לכן, יש להכליל את משוואה (3.3.1). אם כל המפזרים ה״בסיסיים״ זהים (למשל, אלקטרונים), אזי משרעות הפיזור ה״בסיסיות״ של כולם שוות זו לזו, ונסמנן על ידי $a_0 e^{i\psi_0}$. בנוסף לסכום על תאי היחידה, שנעשה כבר במשוואה (3.3.1), צריך עכשיו לסכם על התרומות למשרעת הגל המפוזר (״משרעת הפיזור״) A מכל אחד מהמפזרים **בתוך** כל תא יחידה:

$$A = a_0 e^{i\psi_0} \sum_{\mathbf{R}} \sum_i e^{i(\mathbf{k}'-\mathbf{k})\cdot(\mathbf{R}+\mathbf{r}_i)} , \tag{3.9.1}$$

כאשר $\mathbf{r}_i$ מציין את מיקומו של המפזר ה-i בתוך תא היחידה ביחס לנקודת הסריג $\mathbf{R}$, שקובעת את ראשית הצירים בתוך התא.

גורם המבנה: משוואה (3.9.1) ניתנת לכתיבה גם בצורה

$$A = a_0 e^{i\psi_0} \left[\sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}}\right]\left[\sum_i e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_i}\right] = a_0 e^{i\psi_0} \mathrm{Z}(\mathbf{q}) F(\mathbf{q}) , \tag{3.9.2}$$

כאשר $\mathbf{q} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$, וכאשר $\mathrm{Z}(\mathbf{q}) = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}}$ הוגדרה במשוואה (3.3.2). הפונקציה החדשה

$$F(\mathbf{q}) = \sum_i e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_i} \tag{3.9.3}$$

מכילה סכום על מיקומי המפזרים **בתוך** תא יחידה בודד, ולכן היא מכילה מידע על המבנה של הבסיס בתוך התא הזה. הפונקציה הזאת נקראת ***"גורם המבנה"*** **(structure factor)**. בסעיף 3.3 ראינו כבר כי לפונקציה $Z(\mathbf{q})$ יש שיאים חדים ליד נקודות הסריג ההופכי, כלומר, כאשר $\mathbf{q}$ נמצא קרוב מאוד לאחת הנקודות $\mathbf{q} = \mathbf{G}$. שיאים אלה הופכים לפונקציות דלתא עבור הסריג האינסופי [משוואה (3.3.8)]. לכן, **גם כשלתא היחידה יש מבנה פנימי לא נקודתי, תמונת הפיזור עדיין תכלול שיאי בראג בנקודות הסריג ההופכי**. עם זאת, גורם המבנה מוסיף תלות של עוצמת הפיזור בכל אחד מהשיאים, $|F(\mathbf{G})|^2$, בוֶקטור הסריג ההופכי המתאים לו. כפי שנראה בהמשך, יש מקרים שבהם התרומות של מרכיבים שונים בתוך תא היחידה לגורם המבנה (3.9.3) עבור וקטור סריג הופכי מסוים מקזזות זו את זו, ועוצמת הפיזור עשויה להתאפס. במונחים פיסיקליים, במקרים הללו יש התאבכות הורסת בין הגלים המפוזרים ממפזרים שונים בתוך תא היחידה. מדידה של עוצמת הפיזור במספר גדול של וקטורי סריג הופכי מספקת מידע על $|F(\mathbf{G})|^2$, וממנו אפשר לחלץ מידע על מיקומי המפזרים $\{\mathbf{r}_i\}$ ולכן גם מידע על מבנה הבסיסים שמהם מורכב הגביש. ככל שמספר המפזרים האלה גדול יותר, נדרש מידע ממספר גדול יותר של נקודות סריג הופכי. כפי שנראה עוד, הפיזור המרחבי של האלקטרונים בתוך כל אטום גורם לדעיכה של $|F(\mathbf{G})|^2$ עם $|\mathbf{G}|$, ולכן מדידות בוֶקטורי סריג הופכי גדולים דורשות עוצמות גדולות של הקרינה (כדי שתהיה עוצמה מספקת גם עבור וקטורי סריג הופכי גדולים).

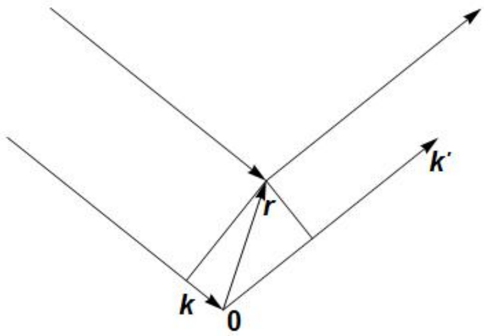
הצגה אינטגרלית: נציג עכשיו צורה כללית יותר של משרעת הפיזור, שמביאה בחשבון **רצף נפחי של מפזרים**. נחליף את הסכומים במשוואה (3.9.1) באינטגרל רציף על כל נפח הגביש. נניח כי אלמנט נפח אינפיניטסימלי d^3r ליד נקודה כללית $\mathbf{r}$ בגביש מכיל $n(\mathbf{r})d^3r$ מפזרים (למשל, אלקטרונים או נוקליאונים). משוואה (3.9.1) מוכללת עכשיו לצורה אינטגרלית

$$A = a_0 e^{i\psi_0} \int d^3r n(\mathbf{r}) e^{i(\mathbf{k}'-\mathbf{k})\cdot\mathbf{r}}, \tag{3.9.4}$$

כאשר האינטגרל הוא על כל נפח הגביש NV, וכאשר $e^{i(\mathbf{k}'-\mathbf{k})\cdot\mathbf{r}}$ מייצג את הפרש הפאזה בין הגל המפוזר מהנקודה $\mathbf{r}$ לבין הגל המפוזר מראשית הצירים, ראו איור 3.9.1. הפונקציה $n(\mathbf{r})$ מייצגת את **צפיפות המפזרים** בנקודה $\mathbf{r}$. אם תא היחידה כולל רק אטום בודד, שבו יש z אלקטרונים, ואם מניחים בקירוב שכל האלקטרונים "יושבים" במרכז האטום, אזי פונקציית הצפיפות היא סכום של פונקציות דלתא [או "מסרק של דלתא", משוואה (3.26נ)],

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} z\delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}). \tag{3.9.5}$$

הצבה במשוואה (3.9.4) ושימוש בתכונה העיקרית של פונקציית הדלתא [משוואה (3.3.7)] נותנים $A = za_0 e^{i\psi_0} \sum_{\mathbf{R}} e^{i(\mathbf{k}'-\mathbf{k})\cdot\mathbf{R}}$; זאת בדיוק משרעת הפיזור עבור פיזור נקודתי, משוואה (3.3.1). באופן דומה הצבה של $n(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R},i} z\delta(\mathbf{r} - \mathbf{R} - \mathbf{r}_i)$ משחזרת את משוואה (3.9.1).



איור 3.9.1: פיזור מנקודה כללית בדגם רציף: הפרש הפאזה בין הגל המפוזר מהראשית 0 לבין הגל שמפוזר מהמפזרים שנמצאים בנפח d^3r ליד הנקודה $\mathbf{r}$ (שניהם בתוך הדגם) שווה ל- $(\mathbf{k}'-\mathbf{k})\cdot\mathbf{r}$, והמשרעת הכוללת של המפזרים הללו היא $a_0e^{i\psi_0}n(\mathbf{r})d^3r$.

משרעת הפיזור וטור פורייה: מאחר שהסריג מחזורי, פונקציית הצפיפות $n(\mathbf{r})$ חייבת לקיים את מחזוריות הסריג, ולכן היא מקיימת את משוואה (3.8.1):

$$n(\mathbf{r}+\mathbf{R}) = n(\mathbf{r}) . \tag{3.9.6}$$

נחלק עכשיו את נפח האינטגרציה במשוואה (3.9.4) ל-N תאי היחידה שכלולים בדגם, ונרשום את האינטגרל כסכום האינטגרלים על כל אחד מהם, שמכיל את נקודת הסריג $\mathbf{R}$. התוצאה תהיה

$$\begin{aligned}\int_{NV} d^3r n(\mathbf{r})e^{i(\mathbf{k}'-\mathbf{k})\cdot\mathbf{r}} &= \sum_{\mathbf{R}}\left[\int_{V(\mathbf{R})} d^3r n(\mathbf{r}-\mathbf{R})e^{i(\mathbf{k}'-\mathbf{k})\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{R})}\right]e^{i(\mathbf{k}'-\mathbf{k})\cdot\mathbf{R}} \\ &= \mathrm{Z}(\mathbf{k}'-\mathbf{k})\int_{V(0)} d^3r n(\mathbf{r})e^{i(\mathbf{k}'-\mathbf{k})\cdot\mathbf{r}} ,\end{aligned}$$

כאשר בשלב הראשון השתמשנו במשוואה (3.9.6), ובשלב השני כפלנו וחילקנו כל מחובר על ידי $e^{i(\mathbf{k}'-\mathbf{k})\cdot\mathbf{R}}$. הזזה של ראשית הצירים בכל אחד מהאינטגרלים שבתוך הסוגריים המרובעים מראה כי כולם שווים זה לזה, מה שנותן את השלב האחרון במשוואה. הצבה במשוואה (3.9.4) משחזרת לכן את משוואה (3.9.2), אלא שעכשיו גורם המבנה ניתן על ידי

$$F(\mathbf{q}) = \int_V d^3r n(\mathbf{r})e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} . \tag{3.9.7}$$

כמו במשוואה (3.9.2), הגורם $Z(\mathbf{q})$ שונה מאפס רק כאשר $\mathbf{q}=\mathbf{k}'-\mathbf{k}$ קרוב מאוד לוֶקטור סריג הופכי $\mathbf{q}=\mathbf{G}$, ולכן נתמקד בחישוב של גורם המבנה בנקודות הסריג ההופכי, $F(\mathbf{G})$. ממשוואה (3.9.6), $n(\mathbf{r})$ מקיימת את משוואה (3.8.1), ולכן היא צריכה לקיים גם את משוואה (3.8.2), $n(\mathbf{r})=\sum_{\mathbf{G}}\tilde{n}(\mathbf{G})e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}$, עם מקדמים שמחושבים על פי משוואה (3.8.5),

$$\tilde{n}(\mathbf{G}) = \frac{1}{V}\int_V d^3r n(\mathbf{r})e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \equiv \frac{F(-\mathbf{G})}{V} . \tag{3.9.8}$$

לכן, **גורם המבנה מתכונתי למקדם פורייה של צפיפות המפזרים** (למעשה קיבלנו כי $F(\mathbf{G}) = V\tilde{n}(-\mathbf{G}) = V[\tilde{n}(\mathbf{G})]^*$, אבל העוצמה תלויה רק ב- $|F(\mathbf{G})|^2$. לכן לסימן של $\mathbf{G}$ אין שום חשיבות). עבור פיזור מנקודות בדידות בתא היחידה, האינטגרל במשוואה (3.9.8) הופך לסכום בדיד, כמו במשוואה (3.9.3).

פונקציית המתאם (הקורלציה): עוצמת הקרינה המפוזרת בשיא בראג בנקודה $\mathbf{k}' - \mathbf{k} = \mathbf{G}$ ניתנת על ידי ריבוע הערך המוחלט של משרעת הגל, שניתנת במשוואה (3.9.4). עבור $\mathbf{k}' - \mathbf{k} = \mathbf{q} = \mathbf{G}$ מתקבל

$$|A|^2 = a_0^2 \int_{NV} d^3r n(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \int_{NV} d^3r' n(\mathbf{r}') e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}'} = a_0^2 \int_{NV} d^3r \int_{NV} d^3r'' n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}+\mathbf{r}'') e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}''},$$

כאשר בשלב השני ניצלנו את תנאי השפה המחזוריים של בורן ופון-קרמן והחלפנו את משתנה האינטגרציה, $\mathbf{r}' \to \mathbf{r}'' = \mathbf{r}' - \mathbf{r}$. ביטוי זה ניתן גם לכתיבה בצורה

$$|A|^2 = a_0^2 (NV)^2 \tilde{\Gamma}(\mathbf{G}), \tag{3.9.9}$$

כאשר $\tilde{\Gamma}(\mathbf{G}) = \frac{1}{NV}\int_{NV} d^3r \Gamma(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}$ הוא המקדם בטור פורייה של **פונקציית המתאם הממוצעת**, שמוגדרת על ידי

$$\Gamma(\mathbf{r}'') = \frac{1}{NV}\int_{NV} d^3r n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}+\mathbf{r}'') = \langle n(0) n(\mathbf{r}'')\rangle. \tag{3.9.10}$$

(האינטגרלים כאן הם על כל הדגם, ולכן הנוסחה הזאת מאפשרת גם טיפול בדגמים ללא מחזוריות פנימית, כגון גז או נוזל). **פונקציית המתאם הממוצעת** נותנת את הסיכוי הממוצע ליחידת נפח למצוא חלקיק מפזר בנקודה $\mathbf{r}''$, אם ידוע שיש חלקיק מפזר בנקודה $\mathbf{r} = 0$. הסוגריים המשולשים מייצגים מיצוע על מיקום הראשית [האינטגרל במשוואה (3.9.10) מסכם על כל נקודות הראשית, ומחלק במספרן הכולל, ולכן הוא מייצג מיצוע עליהן]. פונקציית המתאם הזאת נדונה כבר בפרק 1, ואיור 1.1.3 הראה את ההבדלים בין פונקציות המתאם של גז, נוזל ומוצק. ניסוי של פיזור קרינה מחומרים שונים נותן את התמרת פורייה של פונקציית המתאם, וכך נותן מידע על מצב הצבירה של החומר וגם על מבנהו. בפרט, חומר מוצק מחזורי (וגם קוואזי-מחזורי) נותן שיאי בראג בדידים, בניגוד לגזים, נוזלים וזכוכיות שנותנים תמונת עקיפה רציפה (עם שיאים רחבים). שיאי בראג מאפשרים לזהות את מיקום האטומים בגביש.

אם מניחים מחזוריות רק על דפנות הדגם, עדיין אפשר להגדיר מקדם פורייה של צפיפות המפזרים,

$$\tilde{n}(\mathbf{q}) = \frac{1}{NV}\int_{NV} d^3r n(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}, \tag{3.9.11}$$

ולכן מתקיים $\left|A\right|^2 = a_0^2(NV)^2\left|\tilde{n}(\mathbf{q})\right|^2$. התוצאה הזאת נובעת גם מהקשר $\tilde{\Gamma}(\mathbf{q}) = \left|\tilde{n}(\mathbf{q})\right|^2$. מקדמי פורייה של פונקציית המתאם שווים לריבוע הערכים המוחלטים של המקדמים של פונקציית צפיפות המפזרים. אפשר לקבל את הקשר הזה באופן ישיר מתוך משוואה (3.9.10), שקובעת כי **פונקציית המתאם הממוצעת היא קונוולוציה (קיפול) של פונקציית הצפיפות עם עצמה**, $\Gamma(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r}) \otimes n(\mathbf{r})$, ראו משוואה (3.12נ).

פיזור מאטום אחד בתא היחידה: נתחיל מהמקרה הפשוט, שבו **כל תא יחידה מכיל רק אטום אחד**. אם נשתמש בתא היחידה של ויגנר-זייץ, אזי האטום הזה מרוכז במרכז התא, ואפשר לצפות כי הפונקציה $n(\mathbf{r})$ דועכת, ככל שמתרחקים מהמרכז הזה. למשל, עבור מצב היסוד של אטום המימן, צפיפות ההסתברות הקוונטית למצוא את האלקטרון במרחק $\mathbf{r}$ מהגרעין היא $n(\mathbf{r}) = \left|\psi(\mathbf{r})\right|^2 = e^{-2r/a_B}/(\pi a_B^3)$, כאשר $a_B = \hbar^2/(me^2) = 0.529\text{Å}$ הוא הרדיוס של בוהר [ראו, למשל, היחידה "מבנה האטום" בקורס "פרקים בפיסיקה מודרנית"]. גם לאטומים אחרים נקבל דעיכה אקספוננציאלית של הצפיפות, עם רדיוס אטומי מאותו סדר גודל. הדעיכה החזקה מחוץ לתא של ויגנר-זייץ מאפשרת בהרבה מקרים לקרב את האינטגרל במשוואה (3.9.8) על ידי אינטגרל על כל המרחב ולא רק בתוך התא הזה. (בחישובים מדויקים יותר מתחילים מחישוב של התפלגות האלקטרונים בתוך תא היחידה, תוך התחשבות בפוטנציאלים של האטומים האחרים בסריג ובתנאי השפה על דפנות התא, ואז מחשבים את האינטגרלים רק בתוך תא היחידה.) אם הרדיוס האטומי קטן מאוד לעומת גודל תא היחידה, אזי מתקיים $r \sim a_B << a \sim 2\pi/G$ (בשלב הימני השתמשנו בעובדה שאורכו של וקטור הסריג ההופכי הוא מסדר גודל של $2\pi/a$, כש-a הוא אחד מקבועי הסריג). במקרה זה אפשר להניח כי אפשר לקרב את הגורם המתנודד $e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}$ על ידי 1, ואז האינטגרל במשוואה (3.9.8) שווה למספר הכללי של אלקטרונים באטום, z. בקירוב הזה, גורם המבנה $F(\mathbf{G})$ איננו תלוי בוֶקטור הסריג ההופכי $\mathbf{G}$, ולכן עוצמות הקרינה בכל אחת מהנקודות שבהן יש התאבכות בונה הן זהות (עד כדי מקדמי הכפילות). זהו המקרה של פיזור נקודתי שנדון בסעיף 3.3. עם זאת, ככל ש-$|\mathbf{G}|$ גדל, הגורם $e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}$ מתנודד יותר בתוך הרדיוס האטומי, ולכן האינטגרל קטן (סימנים הפוכים של הגורם הזה יגרמו לקיזוז הדדי של התרומות לאינטגרל). התנודה הזאת מקטינה גם את התרומות לאינטגרל מהמרחקים הגדולים, ומצדיקה גם היא את הקירוב של אינטגרל על כל המרחב. ככל שזווית הפיזור גדלה [ואִתה הוֶקטור $\mathbf{G}$, ראו למשל איור 3.4.3(א)], עוצמת הקרינה בנקודות על לוח הצילום קטנה. לכן, אם רוצים לקבל הרבה נקודות עם עוצמת קרינה שאיננה קטנה מדי, כדי לחלץ מהן את המידע על פונקציית הצפיפות, צריך להגדיל את עוצמת הקרינה הפוגעת. מסיבה זו מידע על מולקולות מסובכות שיושבות בנקודות הסריג (כמו במדידות של עדה יונת על סריג שבנוי ממולקולות הריבוזום, ראו בסוף סעיף זה) דורש שימוש בקרינת סינכרוטרון.

שאלה 3.9.1

א. הוכיחו כי אם התפלגות המטען סימטרית תחת שיקוף, $n(\mathbf{r}) = n(-\mathbf{r})$, אזי גורם המבנה ממשי.

ב. הוכיחו כי כאשר לצפיפות האלקטרונים המפזרים באטום (או במולקולה) יש סימטריה כדורית, וכאשר מבצעים את האינטגרציה על כל המרחב, גורם המבנה תלוי רק באורך של הוֶקטור $\mathbf{G}$ וניתן על ידי $F(\mathbf{G}) = (4\pi/G)\int_0^\infty dr\, rn(r)\sin(Gr)$.

ג. חשבו את גורם המבנה עבור מצב היסוד של אטום המימן. איך תשתנה התשובה עבור אטום ההליום (הזניחו את האינטראקציה בין שני האלקטרונים)?

פיזור מגביש עם בסיס: נניח עכשיו שכל תא יחידה מכיל בסיס, עם n_B אטומים (או יונים) [משוואה (2.4.4)]. צפיפות האלקטרונים בתא היחידה יכולה עתה להירשם כסכום, $n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{n_B} n_i(\mathbf{r}-\mathbf{r}_i)$, כאשר הפונקציה $n_i(\mathbf{r}-\mathbf{r}_i)$ שווה לצפיפות האלקטרונים סביב נקודת הבסיס ה-i, שנמצאת ב-$\mathbf{r}_i$. הצבה של הסכום הזה לתוך האינטגרל במשוואה (3.9.8), והזזת ראשית הצירים בכל אחד מהמחוברים מהראשית אל מרכז האטום ה-i [משתנה האינטגרציה בכל אחד מהמחוברים מוזז מ-$\mathbf{r}$ ל-$(\mathbf{r}-\mathbf{r}_i)$], תיתן

$$F(\mathbf{G}) = \int_V d^3r \sum_{i=1}^{n_B} n_i(\mathbf{r}-\mathbf{r}_i) e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} = \sum_{i=1}^{n_B} F_i(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}_i}, \tag{3.9.12}$$

כאשר F_i הוא גורם המבנה של האטום i,

$$F_i(\mathbf{G}) = \int_V d^3r n_i(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}, \tag{3.9.13}$$

וכאשר הזזנו גם את גבולות האינטגרציה לתא ויגנר-זייץ שמקיף את האטום ה-i. כמו בדיון לעיל, סביר להניח כי גם הצפיפות $n_i(\mathbf{r})$ דועכת ככל שמתרחקים ממרכז האטום ה-i, ולכן גם כאן אפשר לבצע את הקירוב של אינטגרציה על כל המרחב (אם כי קירוב זה איננו דרוש עבור הדיון להלן). משוואה (3.9.12) מכילה את גורמי המבנה של האטומים בבסיס של הגביש ואת המיקומים של האטומים הללו בתוך תא היחידה. עוצמת הפיזור המתאימה לוֶקטור הסריג ההופכי $\mathbf{G}$ מתכונתית ל-$|F(\mathbf{G})|^2$. אם אוספים מספיק עוצמות כאלה, אפשר עקרונית לחלץ מהן הן את זהות האטומים והן את מיקומם.

פיזור מהסריג המלבני הממורכז: נתחיל בדוגמה דו-ממדית פשוטה. **הסריג המלבני הממורכז** יכול להיות מתואר על ידי וקטורי הסריג $\mathbf{a}_1 = a_1\hat{\mathbf{x}},\ \mathbf{a}_2 = a_2\hat{\mathbf{y}}$, עם בסיס שמכיל אטומים זהים בראשית ובנקודה $\mathbf{r}_2 = (\mathbf{a}_1+\mathbf{a}_2)/2$ (אלה אינם וקטורי סריג הברווה שהוצגו באיור 2.7.2). הסריג ההופכי של הסריג המלבני גם הוא מלבני (איור 3.4.1), וקיים $\mathbf{G} = 2\pi(h\hat{\mathbf{x}}/a_1 + k\hat{\mathbf{y}}/a_2)$. במקרה זה, משוואה (3.9.13) נותנת $F(\mathbf{G}) = F_0(\mathbf{G})(1+e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}_2}) = F_0(\mathbf{G})(1+e^{i\pi(h+k)})$, כאשר $F_0(\mathbf{G})$ הוא גורם המבנה של אטום בודד. לכן נקבל $F(\mathbf{G}) = 2F_0(\mathbf{G})$, כאשר $h+k$ זוגי, ו-$F(\mathbf{G}) = 0$, כאשר $h+k$ אי-זוגי. שיאי בראג יופיעו רק כאשר $h+k$ זוגי, למשל, $(hk) = (\pm1\pm1),\ (\pm20),\ (0\pm2),\ (\pm1\pm3),\ldots$. קל לראות שאוסף הנקודות הללו מהווה גם הוא סריג מלבני ממורכז, עם הצלעות $4\pi/a_1$ ו-$4\pi/a_2$ (בדקו!).

דרך אחרת לקבל אותה תוצאה מתחילה מוֶקטורי הסריג של תא היחידה הפרימיטיבי, $\mathbf{a}_1' = a_1\hat{\mathbf{x}},\ \mathbf{a}_2' = (a_1\mathbf{x} + a_2\hat{\mathbf{y}})/2$ (איור 2.7.2). שטח תא היחידה הזה הוא $a_1a_2/2$, ווֶקטורי הסריג ההופכי הם $\mathbf{b}_1' = 2\pi(\hat{\mathbf{x}}/a_1 - \hat{\mathbf{y}}/a_2),\ \mathbf{b}_2' = 4\pi\hat{\mathbf{y}}/a_2$. לכן, $\mathbf{G} = h'\mathbf{b}_1' + k'\mathbf{b}_2' = 2\pi[h'\hat{\mathbf{x}}/a_1 + (2k' - h')\hat{\mathbf{y}}/a_2]$. אפשר אפוא לזהות כי $h = h',\ k = 2k' - h'$, ואכן $h + k$ זוגי, כפי שמצאנו בשיטה הקודמת. הזהות בין שני החישובים היא כללית: גורם המבנה, שנמדד בניסיון, איננו תלוי בבחירה של תא היחידה. לפעמים נוח לחשב אותו בתא היחידה הפרימיטיבי, ולפעמים נוח יותר לחשב אותו בתא גדול יותר, שהוא בעל סימטריה גבוהה יותר. דוגמאות אחרות לזהות הזאת מופיעות בכל הסריגים הקוביים (למשל, FCC ,BCC, יהלום).

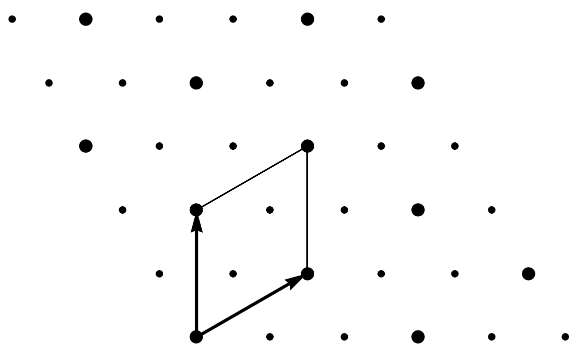
פיזור מהסריג המשושה: מקרה מעט יותר מסובך הוא **הסריג המשושה**, שמתאר את הגבישים המישוריים של **גרפן**. כפי שראינו באיור 2.3.2, הסריג הזה הוא סריג משולש עם שני אטומים בתא היחידה, למשל, בראשית ובנקודה $\mathbf{r}_2 = (\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2)/3$. באיור 3.4.2 ראינו כי גם הסריג ההופכי של סריג משולש הוא סריג משולש, עם וקטורי הסריג $\mathbf{b}_1 = 2\pi(\hat{\mathbf{x}} - \hat{\mathbf{y}}/\sqrt{3})/a$, $\mathbf{b}_2 = 4\pi\hat{\mathbf{y}}/(a\sqrt{3})$. וקטור סריג הופכי כללי ניתן על ידי $\mathbf{G} = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2$, ולכן $F(\mathbf{G}) = F_0(\mathbf{G})(1 + e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}_2}) = F_0(\mathbf{G})(1 + e^{2i\pi(h+k)/3})$ (בדקו!). הביטוי בסוגריים מקבל את הערכים 2 או $(1 \pm i/\sqrt{3})/2$, כאשר $h + k$ הוא כפולה שלמה של 3 או לא. איור 3.9.2 מראה את הסריג ההופכי של הסריג המשולש. הנקודות ה״גדולות״ באיור מסמנות את הנקודות שעבורן $h + k$ הוא כפולה שלמה של 3. למשל, שני החִצים באיור מתקבלים עבור $(hk) = (12),\ (21)$. החִצים הללו הם וקטורי סריג של הסריג המשולש שמכיל את כל הנקודות ה״גדולות״, שקבוע הסריג שלו הוא $b' = b\sqrt{3} = 4\pi/a$ [כאשר $b = 4\pi/(a\sqrt{3})$ הוא קבוע הסריג ההופכי באיור 3.4.2]. עוצמת הקרינה בנקודות האלה גדולה פי 4 לעומת העוצמות ביתר הנקודות בסריג ההופכי (שמסומנות על ידי נקודות ״קטנות״ באיור). כזכור מאיור 2.3.6, הסריג המשולש מתחלק באופן טבעי לשלושה תת-סריגים. תמונת העקיפה מהסריג המשושה שוברת את הסימטריה בין תת-הסריגים ונותנת עוצמות אור חזקות יותר על אחד מהם. מעניין לציין כי שני תת-הסריגים הנותרים יוצרים סריג משושה, באופן שהסימטריה המשושה נשמרת גם בתמונת העקיפה. הנקודות עם העוצמה המוגדלת נמצאות במרכזי המשושים. שימו לב, אם זה היה סריג משולש ״פשוט״, אזי עוצמות האור בכל נקודות הסריג ההופכי היו שוות.

שאלה 3.9.2

הניחו כי שתי הנקודות בתא היחידה של הסריג המשושה מייצגות שני אטומים נקודתיים שונים עם גורמי מבנה ממשיים F_A ו- F_B. מהו גורם המבנה במקרה זה? האם יש גבול שבו עוצמת הקרינה בחלק מנקודות הסריג ההופכי מתאפסת?

שאלה 3.9.3

מהו גורם המבנה של גרפיט, שמוצג באיור 2.3.3 (ראו גם שאלת חזרה 2.10)? האם יש נקודות סריג הופכי שבהן גורם המבנה מתאפס?

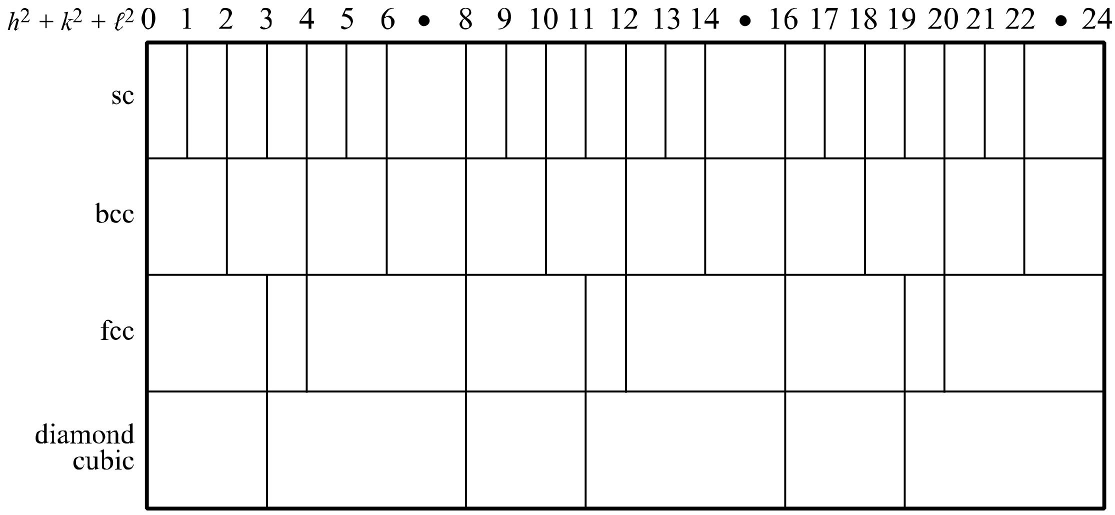


איור 3.9.2: נקודות הסריג ההופכי של הסריג המשושה. עוצמת הקרינה בנקודות ה"גדולות" גדולה יותר. העוצמה בכל הנקודות הגדולות (או הקטנות) קבועה עבור מפזרים נקודתיים. החִצים מתארים את תא היחידה המוגדל של הסריג הזה, שמכיל נקודה אחת "גדולה" ושתי נקודות "קטנות".

פיזור מסריגים קוביים עם בסיס: דוגמה פשוטה של **סריג תלת-ממדי עם בסיס** היא סריג ה-**BCC**, איור 2.5.2(ג). לסריג הזה יש בסיס עם שתי נקודות, בראשית ובמרכז הקובייה, $a(\hat{\mathbf{x}}+\hat{\mathbf{y}}+\hat{\mathbf{z}})/2$. כמו בסריג הקובי, הסריג ההופכי ניתן על ידי $\mathbf{G}_0=(2\pi/a)(h\hat{\mathbf{x}}+k\hat{\mathbf{y}}+\ell\hat{\mathbf{z}})$. לכן גורם המבנה (3.9.12) מתכונתי ל- $\left(1+e^{i\pi(h+k+\ell)}\right)$. הסכום הזה שונה מאפס רק כאשר הסכום $h+k+\ell$ הוא זוגי. מצב זה קורה רק כאשר שלושת האינדקסים זוגיים, או כאשר אינדקס אחד זוגי ושני האחרים אי-זוגיים. בשני המקרים, הערכים המותרים של $h^2+k^2+\ell^2$ כולם זוגיים, ואפשר לזהות את מבנה הגביש מתוך מדידת היחסים $\left(h^2+k^2+\ell^2\right)=\sin^2\theta/\sin^2\theta_{\min}$, משוואה (3.7.3). בניגוד לתוצאות של סריג קובי פשוט תמונת העקיפה תכיל הרבה פחות שיאי בראג.

בסריג ה-**FCC** (איור 2.5.4) יש ארבעה אטומים בתא היחידה [בראשית ובשלוש הנקודות $(\hat{\mathbf{x}}+\hat{\mathbf{y}})a/2,\ (\hat{\mathbf{x}}+\hat{\mathbf{z}})a/2,\ (\hat{\mathbf{y}}+\hat{\mathbf{z}})a/2$], וחישוב דומה נותן כי גורם המבנה מתכונתי ל- $\left(1+e^{i\pi(h+k)}+e^{i\pi(h+\ell)}+e^{i\pi(h+\ell)}\right)$. לכן, תתקבל התאבכות בונה רק כאשר כל שלושת המספרים השלמים h,k,ℓ הם זוגיים או אי-זוגיים. אם חוזרים לדיון במשוואה (3.7.2), הרי הערכים היחידים של הסכום $h^2+k^2+\ell^2$ שייתנו התאבכות בונה עבור סריג ה-FCC עד לערך 24 יהיו 3, 4, 8, 11, 12, 16, 19, 20 ו-24 (בדקו!).

בשני המקרים הנזכרים לעיל, רשימת הזוויות שנותנות התאבכות בונה קטנה בהרבה מזו של סריג קובי פשוט, ואפשר לזהות מהרשימה שלהן את סוג הסריג. איור 3.9.3 מסכם את הערכים של $h^2+k^2+\ell^2$ שנותנים שיאי בראג עבור ארבעת הסריגים הקוביים הבסיסיים. ההבדלים בין תמונות העקיפה מאפשרים הבחנה ניסיונית בין הסריגים הללו.



איור 3.9.3: הערכים של $h^2+k^2+\ell^2$ שנותנים שיאי בראג עבור הסריג הקובי הפשוט, הסריג הקובי ממורכז הגוף, הסריג הקובי ממורכז הפאה וסריג היהלום (שנזכר בשאלה 3.9.8 בהמשך).

שאלה 3.9.4

קבלו את גורם המבנה של סריג ה-FCC ישירות, תוך שימוש בתא היחידה שבנוי מוֶקטורי הסריג הפרימיטיביים שלו, איור 2.5.4.

שאלה 3.9.5

א. מהם וקטורי הסריג ההופכי שמתארים את המישורים בעלי צפיפות הנקודות הגבוהה ביותר שיתרמו להתאבכות בונה בפיזור מסריג ה-BCC?

ב. מהו הסריג המישורי שמתאר את המישורים האלה?

ג. מהו הקו הצפוף ביותר על כל מישור?

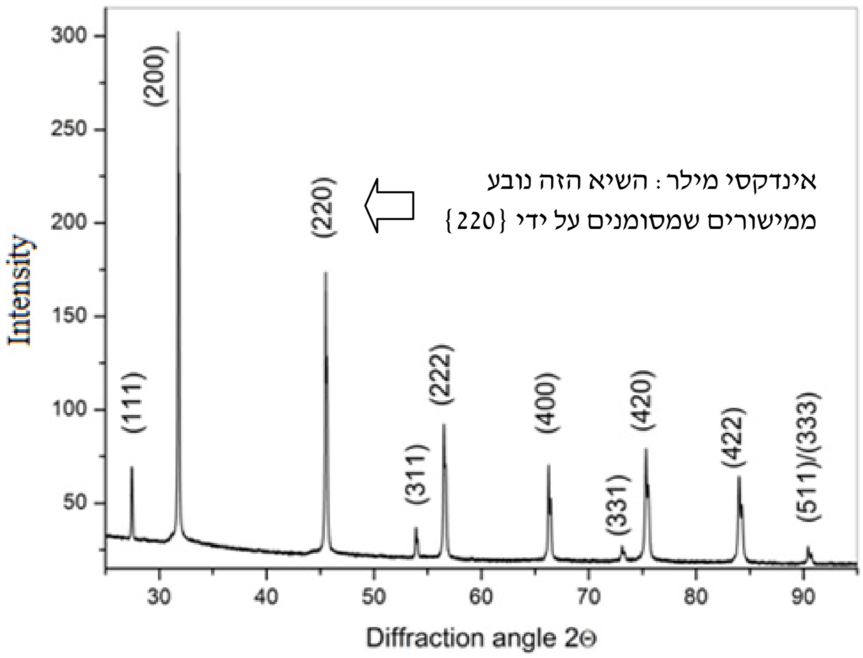
ד. מהן התשובות עבור סריג ה-FCC?

פיזור מגביש שמכיל כמה סוגי יונים: נעבור עכשיו לדוגמה של גביש עם בסיס מורכב עוד יותר, ונסתכל על **מלח בישול**, איור 2.5.3. כפי שהסברנו בסעיף 2.5, מלח הבישול מתואר על ידי סריג FCC, שבו כל בסיס מורכב מיון כלור בראשית ומיון נתרן באמצע צלע הקובייה (למשל) בכיוון ציר-y. במקום לחשב את גורם המבנה עבור התא הפרימיטיבי של הסריג הזה, נוח הרבה יותר לחשבון עבור תא היחידה הקובי, שמכיל ארבעה יוני כלור [בראשית ובשלוש הנקודות $(\hat{\mathbf{x}}+\hat{\mathbf{y}})a/2,\ (\hat{\mathbf{x}}+\hat{\mathbf{z}})a/2,\ (\hat{\mathbf{y}}+\hat{\mathbf{z}})a/2$] וארבעה יוני נתרן (מוזזים מכל אחת מארבע הנקודות הללו על ידי הוֶקטור $a\hat{\mathbf{y}}/2$). עבור הסריג הקובי, שצלעו a, וקטורי הסריג ההופכי הקובי ניתנים על ידי $\mathbf{G}_0=(2\pi/a)(h\hat{\mathbf{x}}+k\hat{\mathbf{y}}+\ell\hat{\mathbf{z}})$. לכן עבור הגביש של מלח הבישול משוואה (3.9.12) מקבלת את הצורה

$$F(hk\ell)=\left[1+e^{i\pi(h+k)}+e^{i\pi(h+\ell)}+e^{i\pi(h+\ell)}\right](F_{Na}+F_{Cl}e^{i\pi k})\,. \tag{3.9.14}$$

הביטוי בסוגריים המרובעים מתייחס לסריג FCC עם אלמנט בודד בכל נקודת סריג, שבו טיפלנו כבר לעיל. הביטוי בסוגריים העגולים במשוואה (3.9.14) הוא גורם המבנה של הגביש, שמכיל תרומות משני היונים שמרכיבים את הבסיס של הגביש. הסוגריים העגולים ייתנו את הסכום $(F_{Na}+F_{Cl})$ עבור k זוגי (ולכן כל האינדקסים זוגיים) ואת ההפרש $(F_{Na}-F_{Cl})$ עבור k אי-זוגי (ולכן כל האינדקסים אי-זוגיים). לכן נקבל עוצמות שונות בשני הסוגים של הנקודות הללו. היונים של נתרן וכלור שונים למדי זה מזה, ולכן שני סוגי הנקודות ייתנו עוצמות שונות מאפס. לעומת זאת, אם נסתכל על הסריג של אשלגן כלורי, KCl, הרי לכל אחד מהיונים K^+ ו-Cl^- יש בדיוק 18 אלקטרונים, כמו לאטומי הגז האציל ארגון (ראו את הטבלה המחזורית באיור 2.6.1). לכן (אף על פי שמטעני הגרעינים שלהם שונים, ולכן רדיוסי היונים שונים במעט זה מזה), גורמי המבנה שלהם קרובים מאוד זה לזה, ועוצמת הקרינה בנקודות האי-זוגיות תהיה קטנה מאוד. תוצאה דומה מתקבלת עבור הגביש של CeSb: על סמך הסתכלות בטבלה המחזורית והנחה כי שלושה אלקטרונים עברו מאטום הסריום אל אטום האנטימון, מתקבל כי מספרי האלקטרונים על שני היונים בגביש הזה הם 55 ו-54, לפיכך שניהם דומים לאטום של קסנון, וגורמי המבנה שלהם קרובים זה לזה. יש לציין כי השוויון (בקירוב) של גורמי המבנה של יוני האשלגן והכלור (או של יוני הסריום והאנטימון) נכון רק לפיזור קרני-X. לשם השוואה, נויטרונים מתפזרים בעיקר מהגרעינים, וחתכי הפעולה לפיזור נויטרונים מגרעיני הכלור והאשלגן שונים זה מזה באופן משמעותי. לכן, במקרים רבים לומדים הרבה מהשוואת תמונות עקיפה של קרני-X ושל נויטרונים מאותם הגבישים.

איור 3.9.4 מציג תוצאות ניסיוניות של עוצמת הקרינה כפונקציה של זווית הפיזור מאבקה של מלח בישול, שהושגו על ידי פיזור של קרינת-X הנפלטת מהמעבר $K_{\alpha 1}$ של נחושת עם אורך הגל $\lambda \cong 1.545\text{Å}$ (ראו שאלה 3.1.1). איור זה התקבל מניתוח של עוצמות הקרינה בטבעות שהתקבלו על לוח הצילום, כפי שתואר באיור 3.2.2. המספרים על הציר האנכי, שמציינים את עוצמת הקרינה המפוזרת (כלומר, את הגובה של שיאי בראג), נקבעים רק עד כדי קבוע כפלי, כי העוצמה הנמדדת מתכונתית, למשל, למשך זמן ההקרנה ולפרטים ניסיוניים אחרים. מאחר שהפרשנות של התוצאות נקבעת רק מתוך **יחסים** של עוצמות, אין לקבוע הכפלי הזה חשיבות. ליד כל שיא של עוצמה סומנו האינדקסים של מילר שמייצגים את וקטור הסריג ההופכי המתאים. כפי שאפשר לראות, אכן בדרך כלל העוצמות דועכות עם גידול האינדקסים, כפי שצפינו בדיון אחרי משוואה (3.9.11). עם זאת, התלות בזווית הפיזור איננה תמיד מונוטונית, מה שמעיד על תלות נוספת של גורמי המבנה היוניים בוֶקטור הסריג ההופכי, ועוצמות הפיזור מושפעות גם מהכפילויות של כל משפחת מישורים ומגורמים נוספים שמנינו לעיל. לשיאים יש רוחב סופי גם בגלל הגודל הסופי של כל גרגר באבקה (כפי שהוסבר בסעיף 3.3).



איור 3.9.4: עוצמת הקרינה המפוזרת מאבקה של מלח בישול כפונקציה של זווית הפיזור. הפיזור התבצע באמצעות קרני-X מנחושת עם אורך גל $\lambda \cong 1.545\text{Å}$. מדידות של ד"ר יורי רוזנברג באוניברסיטת תל אביב (האיור נכלל כאן ברשותו של ד"ר רוזנברג).

שאלה 3.9.6

א. הראו כי זוויות הפיזור שמופיעות באיור 3.9.4 אכן מתאימות לסריג FCC, והסיקו מהן את קבוע הסריג של מלח בישול.

ב. השתמשו בשני השיאים הראשונים באיור 3.9.4 כדי להעריך את היחס F_{Na}/F_{Cl}, בהנחה כי יחס זה ממשי ואיננו תלוי ב-h,k,ℓ. מתי ההנחה הזאת נכונה?

ג. מה אפשר לעשות, אם היחס הזה מרוכב?

ד. הניחו כי צפיפות האלקטרונים בכל אחד מהיונים i ניתנת בקירוב על ידי הנוסחה $n_i(r) = z_i e^{-2r/a_i}/(\pi a_i^3)$, כאשר z_i הוא מספר האלקטרונים על היון הזה ו-a_i הוא ה"רדיוס" שלו. חשבו את התלות של גורם המבנה של הגביש ב-h,k,ℓ וקבלו את היחס בין שני שיאי בראג הראשונים. אם נתון כי $a_{Na} = 0.95\text{Å},\ a_{Cl} = 1.81\text{Å}$, מה מקבלים עבור היחס z_{Na}/z_{Cl}?

שאלה 3.9.7

הראו (על ידי חישוב) כי אילו גורמי המבנה של יון אשלגן ושל יון כלור היו שווים בדיוק בגביש KCl (שדומה למלח בישול), אזי תמונת העקיפה שהייתה מתקבלת הייתה זהה לתמונת העקיפה של סריג קובי פשוט עם קבוע סריג $a/2$. הסבירו את התוצאה הזאת בלי לעשות את החשבון.

שאלה 3.9.8

מהם גורמי המבנה עבור CsCl? עבור יהלום? עבור צינק-בלנדה?

שאלה 3.9.9

א. מהו גורם המבנה של סריג ה-HCP?

ב. בהנחה שכל המפזרים נקודתיים, אילו ערכים שונים יש לעוצמת הפיזור בשיאי בראג השונים (ללא התחשבות בכפילויות)?

ג. אילו אינדקסי מילר ייתנו את ארבע זוויות הפיזור הקטנות ביותר עבור סריג ה-HCP האידאלי עם $a_3/a_1 = \sqrt{8/3}$? (בטאו את התשובה באמצעות היחס λ/a_1).

ד. מהו גורם המבנה של וורציט?

שאלה 3.9.10

מהם גורמי המבנה של סריג אורתורומבי ממורכז גוף? ממורכז פאה? ממורכז בסיס?

שאלה 3.9.11

באילו מהזוויות שנמצאו בשאלה 3.7.2 עדיין תתקבל התאבכות בונה עבור סריג טטרגונלי ממורכז גוף?

פיזור מגבישים של מולקולות אורגניות וביולוגיות גדולות: עד כאן טיפלנו בדוגמאות שבהן תא היחידה הכיל מספר קטן של יונים, ולכן אפשר לזהות את מבנה הגביש גם על סמך מספר קטן יחסית של עוצמות $|F(\mathbf{G})|^2$. כבר ציינו כי ככל שתא היחידה מכיל יותר מפזרים, הפענוח של הנתונים הניסיוניים נעשה מסובך יותר, ודורש הרבה יותר שיאי בראג. בשאלות לחזרה שבסוף הפרק נראה כמה דוגמאות של גבישים קצת יותר מורכבים. הטיפול בגבישים שמכילים תאי יחידה מסובכים נעשה בכמה שיטות. בשיטה אחת, מנחשים מבנה של תא היחידה ומחשבים עבורו את גורמי המבנה עבור כל וקטור סריג הופכי (ואולי גם עבור כל מבנה סריגי). התפלגות האלקטרונים בתוך כל תא כזה מחושבת לפעמים על ידי פתרונות נומריים מסובכים של משוואת שרדינגר, שכוללים גם את האינטראקציות בין האלקטרונים. בהינתן גורמי המבנה הללו, משווים עם התוצאות הניסיוניות, ואז משפרים את הניחוש עד שמקבלים התאמה.

בשיטה אחרת מזהים תחילה את הסימטריה של הסריג (למשל, על ידי פיזור מגביש יחיד של קרינה שמכילה הרבה אורכי גל בשיטת von Laue). בהמשך מזהים את זוויות הפיזור, למשל בפיזור של גל מונוכרומטי מאבקה, ובודקים כי התוצאות תואמות לסימטריות שנמצאו קודם לכן. מדידות אלה נותנות גם את קבועי הסריג. בשלב הבא חוקרים את עוצמות הקרינה בכל אחד משיאי בראג. כפי שהזכרנו בסעיף 3.7, העוצמה כוללת הרבה גורמים כפליים שיש לכלול בניתוח

התוצאות. בסוף התהליך מתקבלים הערכים של $\tilde{\Gamma}(\mathbf{G})$ [משוואה (3.9.9)], עבור רשימה סופית של ערכי $\mathbf{G}$. התמרת פורייה הפוכה של הערכים הללו נותנת את פונקציית המתאם של הגביש,

$$\langle n(\mathbf{0})n(\mathbf{r})\rangle = \Gamma(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} \tilde{\Gamma}(\mathbf{G})e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} . \tag{3.9.15}$$

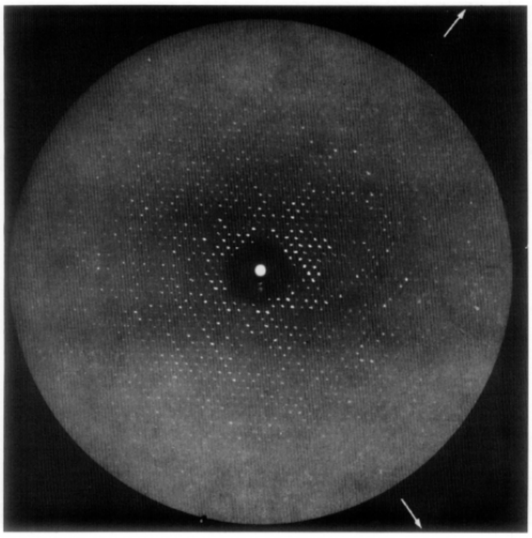
מכאן מתקבל מידע רב על ההתפלגות היחסית של המפזרים בין זוגות של נקודות בגביש. מאחר שהמידע מושג רק עם וקטורי סריג הופכי שקטנים מאיזשהו גודל, $G_{\max}$, שנקבע על ידי המגבלות הניסיוניות, ולכן עם אורכי גל שגדולים מ-$2\pi/G_{\max}$, אפשר לסמוך על התוצאות רק עבור מרחקים מסדר גודל $r > 2\pi/G_{\max}$. כדי להגדיל את הדיוק יש להגדיל את $G_{\max}$, למשל על ידי הגדלה של עוצמת הקרינה.

יש לציין כי עוצמות הקרינה בשיאי בראג נותנות את הערכים המוחלטים של גורמי המבנה הכוללים של תא היחידה (שכל אחד מהם הוא סכום על גורמי מבנה אטומיים, עם פאזות), ללא הפאזות שלהם. כפי שראינו בדוגמאות שהוצגו לעיל, גורמי המבנה של אטומים עם סימטריה לשיקוף הם ממשיים (ראו שאלה 3.9.1). לכן עבור גבישים סימטריים כאלה אפשר לקבל את $\tilde{n}(\mathbf{G}) = \sqrt{\tilde{\Gamma}(\mathbf{G})}$, ולבסוף את התפלגות המפזרים בגביש מהתמרת פורייה, $n(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} \tilde{n}(\mathbf{G})e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}$. עם זאת, התהליך הזה איננו אפשרי בדרך כלל בהקשר של **כימיה אורגנית** או **ביולוגיה מולקולרית**, כשהגבישים מכילים מולקולות גדולות ללא סימטריה לשיקוף. במקרים הללו הפונקציה $\tilde{F}(\mathbf{G}) = V\tilde{n}(-\mathbf{G})$ [משוואה (3.9.8)] היא מרוכבת, ומדידת העוצמה איננה נותנת מידע על הפאזה שלה. הבעיה הזאת נקראת "**בעיית הפאזה**". במשך השנים הומצאו שיטות שונות לזיהוי הפאזות הללו (למשל, על ידי החלפה כימית של חלק מהאטומים בתא היחידה באטומים אחרים, וניצול המידע מפונקציית המתאם שהוזכרה לעיל). אם ידועות הפאזות, אזי אפשר לחשב את התמרת פורייה ההפוכה, ולקבל את התפלגות המפזרים בתוך תא היחידה, $n(\mathbf{r})$. ההתפלגות הזאת מאפשרת בדרך כלל לזהות את האטומים או היונים שנכללים בבסיס של הגביש, וכך מאפשרת לשחזר את המבנה של המולקולות שנמצאות בכל תא יחידה.

התהליך שתואר כאן הוא אחד הכלים החשובים ביותר ב**ביולוגיה מולקולרית**: שיטה ניסיונית לחקר המבנה של מולקולות ביולוגיות גדולות מבוססת על גידול גביש מהמולקולות הנחקרות, ועל זיהוי המבנה הכימי והגיאומטרי של כל מולקולה על ידי ניתוח תוצאות של פיזור קרינה מהגביש הזה. לנושא הזה יש היסטוריה ארוכה, שבמהלכה נעשה שימוש בטכניקות הללו לזיהוי מולקולות ביולוגיות שונות. פרסי נובל אחדים בכימיה וברפואה הוענקו על השימוש בשיטות כאלה, למשל לזיהוי המבנים של הפניצילין, ה-DNA ועוד. אחת הדוגמאות המסובכות ביותר והעדכניות ביותר עוסקת בזיהוי המבנה של הריבוזום, שאחראי לתהליכים ביולוגיים חשובים באורגניזמים שונים. עדה יונת ממכון ויצמן למדע (פרס נובל בכימיה, 2010) הצליחה כבר ב-1979 לגדל גבישים של הריבוזום הקרוי "50S", שהופק מבאסילוס סטרותרמופילוס (Bacillus stearothermophilus), ולקבל מהם תמונות עקיפה. הבאסילוס סטרותרמופילוס היא בקטריה שנפוצה במקומות חמים וגורמת לקלקול של מוצרי אוכל. מחקריה של יונת נמשכים עד היום, תוך השגת מידע על המבנים של

ריבוזומים שונים. ריבוזום אופייני מכיל כמה עשרות פרוטאינים. הריבוזום הנדון מכיל שתי מולקולות RNA, האחת עם כ-2900 אטומים והאחרת עם כ-120 אטומים.

איור 3.9.5 מראה דוגמה לתמונת עקיפה שהתקבלה על ידי הקבוצה של עדה יונת מגביש יחיד של הריבוזום, שהופק מהחיידק הלובקטריום מריסמורטוי (Halobacterium marismortui), המצוי באזור ים המלח. התמונה התקבלה על ידי סיבוב הגביש ופיזור קרינת סינכרוטרון עם אורך גל 1.51Å. ניתוח התמונה זיהה סריג מונוקליני עם קבועי סריג גדולים יחסית, $a=(182\pm 5)\text{Å},\ b=(584\pm 10)\text{Å},\ c=(186\pm 5)\text{Å},\ \beta=109°$. הבסיס הכיל שתי מולקולות, עם משקל מולקולרי של 1.6×10^6 (ביחידות של מסת הפרוטון). המידע שהופק מתמונות עקיפה כאלה מאפשר לזהות את המבנה המפורט של הריבוזום הזה.



איור 3.9.5: דוגמה אופיינית של תמונת עקיפה מסריג של מולקולות ריבוזום, שנלקחו מהלובקטריום מריסמורטוי, כפי שנמדדה על ידי הקבוצה של עדה יונת בסינכרוטרון בהמבורג. נלקח מהמאמר
I. Makowski, F. Frolow, M. A. Saper, M. Shoham, H. G. Wittman and A. Yonath, "Single Crystals of Large Ribosomal Particles from *Halobacterium marismortui* Diffract to 6 Å", *J. Mol. Biol.* **193**, 819 (1987).

3.10: התלות בטמפרטורה; הגורם של דביי-וואלר

תנודות האטומים בגביש: עד כאן הנחנו כי מרכזי הכובד של האטומים (או היונים) בגביש נמצאים בדיוק בנקודות הסריג המחזורי (או בנקודות הבסיס בתוך תא היחידה), ללא שום תזוזה. למעשה, גם הגרעינים וגם האלקטרונים נעים כל הזמן סביב מרכזי הכובד הללו, ולכן יש למצע על התנודות הללו. המיצוע על תנועת האלקטרונים סביב הגרעינים כבר נעשה בסעיף הקודם, למשל בשאלה 3.9.1(ג). נמצע עכשיו על תנועת הגרעינים. ממוצע זה חייב להיעשות תחילה בכל אחד מהמצבים הקוונטיים של כל דרגת חופש (כזכור, המכניקה הקוונטית נותנת רק את התפלגות הסיכויים לכך שדרגת החופש תקבל ערך מסוים, ולכן יש למצע על הערכים השונים

עם המשקל המתאים, שהוא ריבוע הערך המוחלט של פונקציית הגל הקוונטית), ואז יש למצע על המצבים השונים עם המשקלות הבולצמניים שלהם. אם האנרגיה של מצב מעורר (ביחס למצב היסוד) היא E, אזי המשקל הבולצמני של המצב הזה בטמפרטורה T מתכונתי ל- e^{-E/k_BT}, כאשר k_B הוא הקבוע של בולצמן [ראו גם סעיף 5.5 ביחידה 1 בקורס "פרקים בפיסיקה מודרנית"]. אם האנרגיות של כל המצבים המעוררים גדולות מאוד לעומת k_BT, אזי אפשר להזניח את המצבים הללו ולמצע באופן קוונטי רק על מיקומי כל דרגת חופש במצב היסוד. בדרך כלל, האנרגיות הללו גבוהות לגבי המצבים המעוררים של האלקטרונים באטום. לכן הנחנו ש"צפיפותם" של האלקטרונים שווה להסתברות הקוונטית למצוא אותם במצב היסוד בכל נקודה במרחב (כלומר, לריבוע הערך המוחלט של פונקציית הגל במצב היסוד שלהם).

בפרק 4 נראה כי נקודות הסריג שבהן נמצאים מרכזי הכובד של האטומים (כלומר, הגרעינים שלהם) מייצגות מינימום של האנרגיה הפוטנציאלית. כפי שידוע מהמכניקה הקוונטית, חלקיקים מיקרוסקופיים אף פעם אינם נמצאים בדיוק במינימום של האנרגיה הפוטנציאלית, ולכן צריך למצע על המיקומים שלהם [ראו פרק 4 ביחידה 7, "פרקים בפיסיקה מודרנית". גם במצב היסוד של אוסצילטור הרמוני פונקציית הגל שונה מאפס עבור ערכים רבים של מיקום החלקיק, ולכן יש הסתברות סופית למצוא אותו רחוק מהמינימום של הפוטנציאל]. נדגים עכשיו את הטיפול בתנודות של מרכזי הכובד של האטומים, עבור המקרה הפרטי שבו יש רק אטום אחד בכל תא יחידה. בניגוד לרמות האנרגיה של האלקטרונים, האנרגיות של התנודות הללו אינן גבוהות לעומת k_BT, ולכן נצטרך להתחשב גם במצבים מעוררים שלהן ולמצע על התנודות עם המשקלות הבולצמניים של כל מצב, שתלויים בטמפרטורה, וזאת בנוסף למיצוע הקוונטי בכל אחד מהמצבים. אם רושמים את המיקום ה"רגעי" של מרכז הכובד של האטום בתא בצורה $\mathbf{R}' = \mathbf{R} + \mathbf{u_R}$, כאשר $\mathbf{R}$ הוא מיקומו בסריג המחזורי ו- $\mathbf{u_R}$ מרחקו מהמיקום הזה, אזי צפיפות המפזרים שונה בכל תא יחידה, $n(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} n_0(\mathbf{r} - \mathbf{R} - \mathbf{u_R})$, כאשר $n_0(\mathbf{r})$ היא פונקציית צפיפות המפזרים סביב המרכז של אטום בודד, ויש לכתוב מחדש את משוואה (3.9.11) עבור $\tilde{n}(\mathbf{G})$,

$$\tilde{n}(\mathbf{G}) = \frac{1}{NV}\sum_{\mathbf{R}}\int_{V(\mathbf{R})} d^3r n_0(\mathbf{r} - \mathbf{R} - \mathbf{u_R})e^{-i\mathbf{G}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{R}-\mathbf{u_R})}e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{u_R}} = \frac{F(-\mathbf{G})}{NV}\sum_{\mathbf{R}} e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{u_R}} . \quad (3.10.1)$$

בשלב הראשון הפרדנו את האינטגרל לסכום של אינטגרלים על כל אחד מתאי היחידה, והזזנו את הראשית בכל איבר בסכום אל מיקומו ה"רגעי" של מרכז האטום בתא היחידה המתאים (השתמשנו גם בזהות $e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{R}} = 1$). מאחר שהאטומים מתנודדים, וזמן המדידה ארוך יחסית לזמן המחזור של תנודותיהם, המדידה נותנת רק את הערך הממוצע של התנודות הללו. לכן נחליף כל מחובר בסכום שבאגף ימין בממוצע שלו, שנסמן על ידי $\left\langle e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{u_R}}\right\rangle$; הסוגריים המשולשים מסמנים את המיצוע הכפול, הקוונטי והתרמי. בדרך כלל יש סיכוי שווה לקבל תזוזות $\mathbf{u_R}$ ו- $-\mathbf{u_R}$, ולכן $\left\langle e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{u_R}}\right\rangle = \left\langle\cos(\mathbf{G}\cdot\mathbf{u_R})\right\rangle$ הוא ממשי. כאשר $|\mathbf{G}|$ גדל, הביטוי בתוך הממוצע מתנודד יותר ויותר, ולכן הממוצע הולך וקטן. מאחר שהממוצע הזה קטן מ-1, מקובל לסמנו על ידי $\left\langle e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{u_R}}\right\rangle = e^{-W}$. הגודל הזה, שמנחית את גורם המבנה, נקרא **הגורם של דביי-וואלר**

(Debye-Waller factor). בהנחה שהממוצעים עבור כל האטומים זהים, נקבל שוב את משוואה (3.9.8), אבל עכשיו צריך להציב

$$\mathbf{F}(\mathbf{G}) \Rightarrow \mathbf{F}(\mathbf{G})\left\langle e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{u_R}} \right\rangle \equiv F(\mathbf{G})e^{-W} . \tag{3.10.2}$$

חישוב גורם דביי-וואלר: דרך פשוטה להעריך את גורם הדעיכה W היא להניח כי התנודות קטנות, ולפתח את הפונקציה המעריכית בטור טיילור: $e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{u_R}} \approx 1 - i\mathbf{G}\cdot\mathbf{u_R} - \frac{1}{2}(\mathbf{G}\cdot\mathbf{u_R})^2 + \ldots$. בהנחה שהתנודות של כל מרכיב של $\mathbf{u_R}$ בלתי תלויות, עם ממוצע ששווה לאפס, הממוצע של האיבר מסדר ראשון יתאפס, ואילו האיבר הבא ייתן $\left\langle(\mathbf{G}\cdot\mathbf{u_R})^2\right\rangle = G^2\left\langle(\mathbf{u_R})^2\cos^2\varphi\right\rangle = G^2\left\langle(\mathbf{u_R})^2\right\rangle\big/3$, כאשר φ היא הזווית בין $\mathbf{G}$ לבין $\mathbf{u_R}$, והממוצע של $\cos^2\varphi$ שווה לשליש, אם כל הכיוונים זהים (ראו שאלה 3.10.1, והניחו כי $\mathbf{G}$ מצביע בכיוון אחד הצירים). שימוש חוזר בקירוב $e^{-W} \approx 1 - W$ נותן

$$W = G^2\left\langle(\mathbf{u_R})^2\right\rangle\big/6 . \tag{3.10.3}$$

בקירובים הללו ברור כי הגורם של דביי-וואלר דועך אקספוננציאלית עם ריבוע הגודל של וקטור הסריג ההופכי, G^2 . שוב, הדעיכה הזאת מקשה על איסוף נתונים מהרבה שיאי בראג, אלא אם כן משתמשים בעוצמות קרינה גבוהות.

שאלה 3.10.1

הוכיחו כי אם וקטור יכול להצביע בכל כיוון במרחב d-ממדי, עם סיכויים שווים לכל הכיוונים, ואם הזווית בין הוֶקטור לבין אחד הצירים היא φ, אזי מיצוע על כל הכיוונים נותן $\left\langle\cos^2\varphi\right\rangle = 1/d$.

כדי להשלים את החשבון אנו נזקקים עוד לממוצע של ריבוע התנודה, $\left\langle(\mathbf{u_R})^2\right\rangle$. חשבון מפורט של הממוצע הזה יינתן בפרק 5, שבו נדון בתנודות הסריג. כדי לקבל הערכה איכותית של התוצאה נניח כי תנודת האטום בנקודה $\mathbf{R}$ איננה תלויה בתנודות האטומים האחרים, וקיימת רק תדירות תנודה אחת (בדומה למודל של איינשטיין, שיידון בפרק 5). בהנחה שהתנודות קטנות, מתחילים מפיתוח של פוטנציאל האטום בטור טיילור בסטייה שלו מהמינימום, $\mathbf{u_R}$. בקירוב ההרמוני, ובהנחת סימטריה כדורית סביב המינימום, אפשר לרשום את הפוטנציאל בצורה $V = M\omega^2\left|\mathbf{u_R}\right|^2\big/2$, כאשר M היא מסת האטום ו-ω היא התדירות הזוויתית של התנודה ההרמונית סביב המינימום ($K = M\omega^2$ היא הנגזרת השנייה של הפוטנציאל במינימום, או "קבוע הקפיץ"). אם נפרק את הוֶקטור $\mathbf{u_R}$ לשלושת רכיביו הקרטזיים, x, y, z, אזי $V = M\omega^2(x^2 + y^2 + z^2)/2$, וזהו סכום פוטנציאלים של שלושה אוסצילטורים הרמוניים חד-ממדיים בלתי תלויים. לכן נותר לחשב את סטיית התקן הממוצעת של אוסצילטור הרמוני כזה, $\left\langle x^2\right\rangle = \left\langle y^2\right\rangle = \left\langle z^2\right\rangle$.

כאמור, הממוצעים הללו חייבים להיעשות הן בכל מצב קוונטי של האוסצילטור, עם משקלות ששווים לריבוע הערך המוחלט של פונקציית הגל באותו מצב, והן על המצבים הקוונטיים השונים, עם המשקלות הבולצמניים המתאימים. התוצאה פשוטה במיוחד בשני גבולות:

בטמפרטורה אפס האוסצילטור חייב להישאר במצב היסוד שלו. במצב הזה האנרגיה הפוטנציאלית הממוצעת שלו מתכונתית לממוצע הקוונטי של סטיית התקן במצב היסוד של האוסצילטור, $3M\omega^2\langle x^2\rangle/2 = 3\hbar\omega/4$ [בפרק 4 של יחידה 7, ״פרקים בפיסיקה מודרנית״, פונקציית הגל במצב היסוד של האוסצילטור היא $\psi_0 = C_0e^{-(x/x_0)^2/2}$, כאשר $x_0 = \sqrt{\hbar/(M\omega)}$, ולכן $\langle x^2\rangle = \int dx x^2 |\psi_0|^2 \Big/ \int dx|\psi_0|^2 = x_0^2/2$], וסטיית התקן של $\mathbf{u_R}$ מייצגת את **תנודת האפס** של האוסצילטור, שגדולה יותר ככל שהמסה ו/או התדירות קטנות יותר. [מאחר שבמצבי האוסצילטור מתקיים $\langle x\rangle = 0$, ריבוע סטיית התקן המתאימה הוא $\left\langle\left(x-\langle x\rangle\right)^2\right\rangle = \langle x^2\rangle$]. בגבול הזה נקבל $2W = \dfrac{\hbar}{2M\omega}G^2$.

בטמפרטורה גבוהה מאוד, כאשר $\hbar\omega << k_BT$, מתקיים חוק החלוקה השווה התרמודינמי, שקובע כי לכל דרגת חופש יש אנרגיה ממוצעת ששווה ל-$k_BT/2$. לכן, בגבול הזה מתקיים $M\omega^2\langle x^2\rangle/2 = k_BT/2$, ומכאן מתקבל $2W = \dfrac{k_BT}{M\omega^2}G^2$. מתקבל שהגורם של דביי-וואלר קטן מ-1 אפילו בטמפרטורה אפס, והוא דועך עוד יותר עם עליית הטמפרטורה.

בטמפרטורות ביניים דרוש חישוב מלא של שני הממוצעים, הקוונטי והתרמי. האוסצילטור ההרמוני החד-ממדי מתואר על ידי האנרגיה הפוטנציאלית $V(x) = M\omega^2x^2/2$. נניח כאן כי הקוראים מכירים את רמות האנרגיה הקוונטיות של האוסצילטור הזה, $E_n = \hbar\omega(n+1/2)$. מהמכניקה הקלאסית ידוע כי האנרגיה הקינטית והאנרגיה הפוטנציאלית של האוסצילטור שוות זו לזו. השוויון הזה נכון גם לגבי הערכים הקוונטיים הממוצעים של האנרגיות הללו ברמה ה-n של האוסצילטור, כלומר, $\langle E_K\rangle_n = \langle V\rangle_n = E_n/2 = \hbar\omega(n+1/2)/2$, ולכן הממוצע הקוונטי במצב ה-n הוא $\langle x^2\rangle_n = \dfrac{\hbar}{M\omega}(n+1/2)$.

הממוצע שחושב לעיל הוא קוונטי. עכשיו יש למצע את התוצאה גם באופן תרמי. הסיכוי התרמי למצוא את המערכת הנדונה בטמפרטורה T עם אנרגיה E_n ניתן על ידי **המשקלות של בולצמן** [פרק 5, יחידה 1, ״פרקים בפיסיקה מודרנית״], $p_n = e^{-\beta E_n}/Z$, כאשר $\beta = 1/(k_BT)$ וכאשר המכנה $Z = \sum_n e^{-\beta E_n}$ הוא מקדם הנרמול שבגללו סכום הסיכויים שווה ל-1, $\sum_{n=0}^{\infty} p_n = 1$ (המכנה הזה נקרא ״**פונקציית החלוקה**״). לכן, בטמפרטורה אפס יש סיכוי ששווה ל-1 למצוא את המערכת במצב היסוד שלה, ואילו בטמפרטורה אינסופית יש סיכוי שווה למצוא אותה בכל אחת מהרמות.

מאחר שמטעמי סימטריה מתקיים גם $\langle x\rangle_n = 0$, סטיית התקן הממוצעת של x תתקבל ממיצוע של $\left\langle\left(x-\langle x\rangle\right)^2\right\rangle = \langle x^2\rangle$ עם המשקלות $p_n = e^{-\beta E_n}/Z$:

$$\langle x^2\rangle = \sum_n p_n\langle x^2\rangle_n = \frac{\hbar}{M\omega}\sum_n (n+1/2)e^{-\beta\hbar\omega(n+1/2)}/Z = -\frac{\hbar}{M\omega}\frac{\partial}{\partial(\beta\hbar\omega)}\log Z \tag{3.10.4}$$

השלב האחרון במשוואה הוא תחבולה מתמטית שמאפשרת לחשב את הממוצע התרמי. על פי חישוב ישיר, Z הוא סכום של טור הנדסי אינסופי, $Z = \sum_n e^{-\beta\hbar\omega(n+1/2)} = 1/[2\sinh(\beta\hbar\omega/2)]$. גזירה נותנת $\langle x^2\rangle = \dfrac{\hbar}{2M\omega}\coth(\hbar\omega/[2k_BT])$, ולכן

$$. 2W = \frac{\hbar}{2M\omega}\coth(\hbar\omega/[2k_B T])G^2 \qquad (3.10.5)$$

קל לראות כי W אכן עולה באופן מונוטוני בין ערכו בטמפרטורה אפס ובין תלותו הלינארית ב- T בטמפרטורות גבוהות [שאלה 3.10.2(א)], ולכן העוצמה של שיאי בראג יורדת עם עליית הטמפרטורה.

קריטריון לינדמן להיתוך: כשמשרעת התנודה הממוצעת של אטום בסריג גדולה (יחסית לקבוע הסריג), נקבל אי-יציבות של המצב המוצק שתגרום להרס של המצב הזה ולמעבר של החומר למצבו הנוזלי, כלומר, להיתוך. קיימים בספרות דיונים ארוכים על הקשר בין טמפרטורת ההיתוך לבין גודל התנודה שבה ההיתוך קורה. סקר של טמפרטורות היתוך ותנודות סריג של חומרים רבים הוביל את **לינדמן** (Lindemann) ב-1910 להערכה כי בסריגים קוביים ההיתוך קורה בערך כאשר משרעת התנודה עולה על אחוז מסוים מקבוע הסריג a, כלומר, $\left\langle(\mathbf{u_R})^2\right\rangle^{1/2} > c_L a$. עבור סריגים פשוטים מקובל להשתמש ב- $c_L = 0.1$, אבל הערכים הניסיוניים מפוזרים סביב הערך הזה, ובמקרים מסוימים הערך הזה נותן רק את סדר הגודל הנכון. עבור סריגים מורכבים יותר יש להחליף את קבוע הסריג במרחק בין שכנים קרובים. בסריגים עם קבועי סריג אחדים יש להציב במקום a אורך אופייני אחר, למשל, השורש השלישי של נפח תא היחידה. בקירוב של טמפרטורות גבוהות מתקיים $\left\langle(\mathbf{u_R})^2\right\rangle = 3k_BT/(M\omega^2)$, והמעבר קורה בטמפרטורת ההיתוך T_M, כאשר $k_BT_M \approx c_L^2 M\omega^2 a^2 / 3$. **קריטריון** זה נקרא על שמו של **לינדמן**. שימו לב, טמפרטורת ההיתוך גדלה עם קבוע הקפיץ ($M\omega^2$) שמתאר את הפוטנציאל V, כלומר, כאשר החומר "קשיח" יותר (ככל שקבוע הקפיץ גדול יותר, דרוש כוח גדול יותר כדי למתוח את הקפיץ, כלומר, לעוות את הגביש).

גביש עם בסיס: עד כאן טיפלנו בגורם דביי-וואלר עבור אטום בודד בתא היחידה. כאשר לגביש יש בסיס, משוואה (3.10.2) צריכה להיות מוכללת,

$$. F(\mathbf{G}) = \sum_i F_i(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}_i} e^{-W_i(\mathbf{G})} \qquad (3.10.6)$$

לכן, המשקל היחסי של אטומים שונים בתא היחידה יכול להשתנות עבור שיאי בראג שונים, והשינוי הזה תלוי גם בטמפרטורה.

שאלה 3.10.2

א. הוכיחו כי משוואה (3.10.5) משחזרת את הגבולות של W שניתנו לעיל עבור טמפרטורה אפס ועבור טמפרטורות גבוהות מאוד.

ב. הראו כי $W = B\sin^2\theta/\lambda^2$, כאשר θ היא מחצית זווית הפיזור ו- λ הוא אורך הגל, ומצאו את המקדם B. באילו תכונות של הגביש תלוי המקדם הזה?

ג. השתמשו בקריטריון לינדמן כדי להראות כי בטמפרטורות גבוהות, $k_B T >> \hbar\omega$, העוצמה של שיאי בראג תלויה רק ביחס T/T_M, וכי המקדם של דביי-וואלר תלוי רק ביחסים בין קבועי הסריג ולא בערכיהם המסוימים.

שאלה 3.10.3

א. מה יקרה למקדם דביי-וואלר, אם מחליפים את כל האטומים מסוג מסוים בגביש על ידי איזוטופ אחר שלהם?

ב. איך יש לשנות את מקדם דביי-וואלר, אם הסביבה של כל אטום איננה סימטרית לסיבובים?

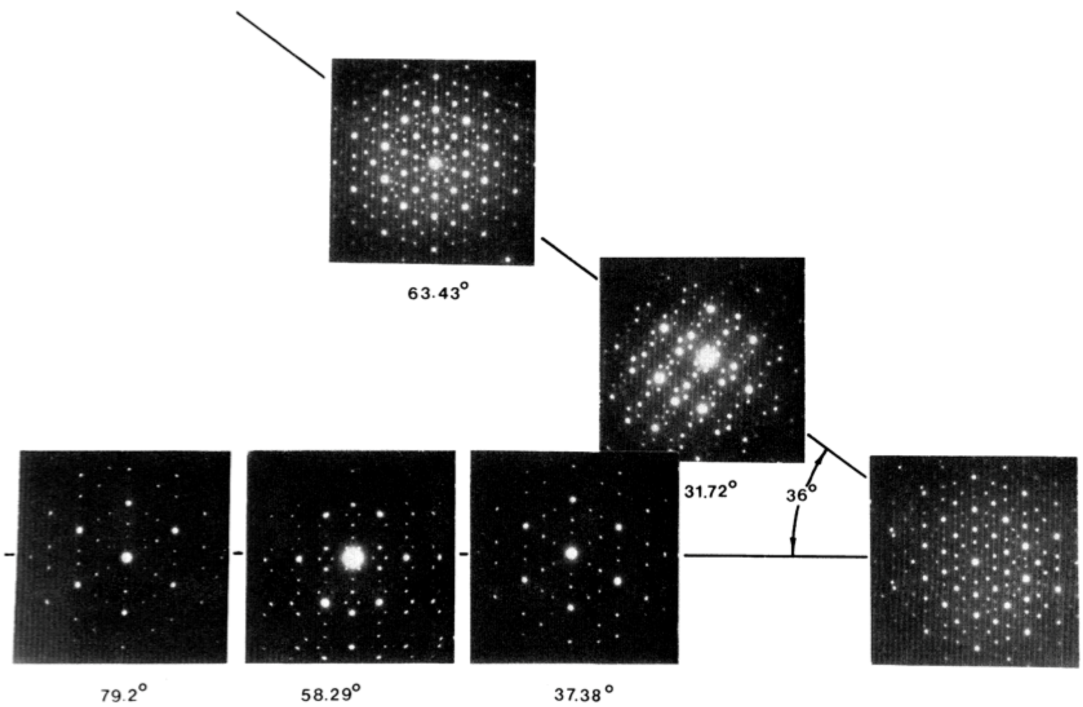
3.11: פיזור מקוואזי-גבישים

התגלית של שכטמן: עד כאן דיברנו רק על גבישים מחזוריים. כפי שהזכרנו כבר בפרק הקודם, דן שכטמן פיזר אלקטרונים מנתך של אלומיניום ומגנזיום, וקיבל תמונת עקיפה עם סימטריה לסיבובים מסדר 10. תמונת העקיפה המקורית שמדד שכטמן ב-1982 משוחזרת באיור 3.11.1. באיור רואים תמונות עקיפה עבור כיוונים שונים של הגביש ביחס לאלומה הפוגעת. זוויות שונות מייצגות פיזורים ממישורים שונים, והתמונות משקפות את הסימטריות השונות שמתאימות לכל משפחת מישורים. בכל המקרים רואים שיאי בראג חדים, אבל בכיוונים מסוימים (למשל, באיור העליון, בזווית של 63.43°) יש לתמונה סימטריה של סיבוב מסדר 10, בזווית של 36°. כפי שכבר הוסבר, **סימטריה כזאת איננה יכולה להתקבל מסריג ברווה מחזורי**. כבר ב-1982 נעשו חישובים תאורטיים של תמונת העקיפה המתקבלת מסידור תלת-ממדי של שני סוגים של מבנים תלת-ממדיים שמכלילים את הסידור של פנרוז, והתוצאה נראית דומה מאוד לאיור 3.11.1. ההשוואה הזאת מאשרת כי קוואזי-גבישים תלת-ממדיים יכולים להיות מתוארים על ידי קומבינציות של יותר משלושה וקטורי סריג, עם יחסים אי-רציונליים ביניהם.

פיזור מקוואזי-גביש חד-ממדי: נשתמש עכשיו בסריג של פיבונאצ'י כדי להדגים איך אפשר לקבל תבנית התאבכות מגביש קוואזי-מחזורי חד-ממדי. ממשוואות (3.3.1) ו-(3.3.2), משרעת הפיזור מסריג נקודתי חד-ממדי ניתנת על ידי $A \propto Z = \sum_n e^{iqx_n}$, כאשר q הוא המרכיב של הוֶקטור $\mathbf{q} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$ בכיוון הגביש, ו-$\{x_n\}$ הם המיקומים של הנקודות המפוזרות בגביש. ממשוואה (2.8.1), סריג פיבונאצ'י מאופיין על ידי המיקומים $x_n = S[n + \| n/\tau \| /\tau]$, כאשר τ הוא יחס הזהב וכאשר המספר השלם $m = \| n/\tau \|$ נמצא בטווח $n/\tau - 1/2 < m < n/\tau + 1/2$ (כזכור, S הוא אורך הקטע הקצר בסדרת פיבונאצ'י). לכן אפשר לרשום

$$A \propto Z = \sum_n e^{iqx_n} = \sum_{n,m} e^{iqS(n+m/\tau)}\Theta(m - n/\tau + 1/2)\Theta(n/\tau + 1/2) - m) \quad (3.11.1)$$

כאשר $\Theta(x)$ היא פונקציית המדרגה, ששווה ל-1 אם $x > 0$ ול-0 אחרת.



איור 3.11.1: תמונת העקיפה של קוואזי-גביש. נלקח מהמאמר המקורי של שכטמן ושותפיו
D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias and J. W. Cahn, "Metallic Phase with Long-Range Orientational Order and No Translational Symmetry", *Phys. Rev. Lett.* **53**, 1951 (1984).

החישוב המלא של הסכומים הללו דורש ידע מסוים בתאוריה של התמרות פורייה. הקוראים שאינם מעוניינים בפרטים יכולים לדלג עליהם ולעבור ישר אל התוצאה, משוואה (3.11.4). מקובל להפוך את הסכומים לאינטגרלים,

$$Z(q_x,q_y) = \int dx \int dy e^{i(q_x x+q_y y)} f_1(x,y) f_2(x,y), \qquad (3.11.2)$$

כאשר $f_1(x,y) = \sum_{n,m}\delta(x-n)\delta(y-m)$, $f_2(x,y) = \Theta(y-x/\tau+1/2)\Theta(x/\tau+1/2-y)$, וכן $q_x = qS, \quad q_y = qS/\tau$. האינטגרל במשוואה (3.11.2) הוא התמרת פורייה של מכפלת שתי פונקציות. מהתאוריה של התמרות פורייה ידוע כי ההתמרה הזאת היא קיפול (קונוולוציה) של התמרות שתי הפונקציות [ראו משוואה (3.11נ) בנספח],

$$Z(q_x,q_y) = \int dq'_x \int dq'_y \tilde{f}_1(q'_x,q'_y)\tilde{f}_2(q_x-q'_x,q_y-q'_y). \qquad (3.11.3)$$

התמרת פורייה של f_1 ניתנת על ידי הגרסה הדו-ממדית של משוואה (3.3.8),

$$\tilde{f}_1(q_x,q_y) = \sum_{n,m}\delta(q_x-2\pi n')\delta(q_y-2\pi m').$$

התמרת פורייה של f_2 היא אינטגרל פשוט

$$\tilde{f}_2(q_x,q_y) = \int_{-\infty}^{\infty} dx \int_{y_-}^{y_+} dy e^{i(q_x x + q_y y)} = \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{i(q_x + q_y/\tau)x} 2\sin(q_y/2) q_y ,$$

כאשר השתמשנו ב- $y_\pm = x/\tau \pm 1/2$. הצבת שתי ההתמרות הללו במשוואה (3.11.3), ושימוש בזהות $\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{ikx} = 2\pi\delta(k)$, נותנים לבסוף

$$Z(q_x,q_y) = 2(2\pi)^3 \sum_{n',m'} \delta\left(q_x - 2\pi n' + [q_x - 2\pi m']/\tau\right)\sin(q_y/2 - \pi m')/(q_y - 2\pi m')$$
$$= 2(2\pi)^3 \sum_{n',m'} \delta(qS[1+1/\tau^2] - 2\pi[n' + m'/\tau])\sin(qS/(2\tau) - \pi m')/(qS/\tau - 2\pi m') \tag{3.11.4}$$

פונקציית הדלתא באגף ימין מציינת שיאי בראג בכל פעם שמתקיים

$$. q = 2\pi(n' + m'/\tau)/[S(1+1/\tau^2)] \tag{3.11.5}$$

מאחר שגם n' וגם m' יכולים לקבל כל ערך שלם, משוואה (3.11.5) נותנת אוסף צפוף מאוד של נקודות על ציר-q. עם זאת, העוצמה של שיא בראג הזה מתכונתית ל-$[\sin(qS/(2\tau) - \pi m')/(qS/\tau - 2\pi m')]^2$. לכן, העוצמה הזאת גדולה רק אם $q \approx 2\pi m'\tau/S$. הצבה ב-(3.11.5) נותנת כי במקרה הזה מתקיים גם $q \approx 2\pi n'\tau/S$, ולכן המספרים השלמים n' ו-m' צריכים לקיים $n'/m' \approx \tau$, וזה יכול לקרות רק אם שניהם גדולים מאוד. הסתכלות על משוואה (3.11.5) מראה כי הערכים של q שנותנים שיאי בראג משמעותיים מתנהגים בעצמם כמו סדרת פיבונאצ'י! (ראו שאלה 3.11.1).

המסקנה העיקרית של החשבון שתואר לעיל היא ש**תמונת העקיפה מסריג קוואזי-מחזורי מכילה שיאים חדים, שנראים כמו שיאי בראג**, אבל אינם מתאימים לסריג הופכי פשוט מהסוג שנדון בכל הסעיפים הקודמים. לשיאים הללו יש סימטריות של קוואזי-גבישים במרחב התנע, שאינן מתאימות לסימטריות של סריג מחזורי. חשבונות דומים עבור קוואזי-גבישים בשניים ובשלושה ממדים נותנים תוצאות דומות: תמונת העקיפה של קוואזי-גביש משקפת את הסימטריה של הגביש המקורי, בדיוק כפי שתמונת העקיפה של גבישים מחזוריים שיקפה את הסימטריות שלהם.

שאלה 3.11.1

א. הראו כי הדרישה $n'/m' \approx \tau$ שקולה לתוצאה בשאלה 2.8.1(ב), בנוגע ליחס בין מספרי הקטעים הארוכים והקטעים הקצרים בסדרת פיבונאצ'י. מה ניתן להסיק מכאן על סדרת השיאים הגבוהים בתמונת העקיפה?

ב. כתבו תכנית מחשב שמכינה טבלה של זוגות ערכים של $q = \pi(n' + m'/\tau)/(\tau + 1/\tau)$ ושל $A = [\sin(q - \pi m')/(q - \pi m')]^2$, עבור טווח של ערכים שלמים של n' ו-m' (למשל, $n', m' = 1,2,...,100$), וציירו את הערכים הללו במישור $q - A$. הוסיפו לתכנית דרישה

שתשמור רק את הנקודות שבשבילן A מקבל ערכים באחוזון הגבוה ביותר של הערכים שהתקבלו עבור כל הנקודות הללו, ורשמו את הערכים המתאימים של q ואת ההפרשים ביניהם. מהם היחסים בין ההפרשים הללו? מה אפשר להסיק על הסדרה של ערכי q הללו?

3.12: פיזור אלקטרונים ממשטחים

עקיפת אלקטרונים באנרגיות נמוכות: כפי שכבר ראינו, למשל בסעיף 2.9, השפה של גביש ניתנת לתיאור כאחד המישורים שבונים את הגביש הזה. לכן, אפשר לייצג את השפה באמצעות אינדקסי מילר של משפחת המישורים שהשפה שייכת אליהם. בהרבה מקרים מעוניינים לחקור את משטח השפה של חומר, בנפרד מהחומר התלת-ממדי שנמצא מתחת למשטח הזה. בדוגמה שנדונה בסעיף 2.9, המחקר עוסק גם בחקר השכבה הדקה שנספחה אל השפה. בדרך כלל, פיזור של קרני-X איננו שימושי כאן, כי קרני ה-X חודרות לעומק הדגם ונותנות מידע על המבנה הנפחי של הגביש. דרך אחת לזיהוי המבנה של משטחי השפה, שהוזכרה בסעיף 3.1, היא שימוש במיקרוסקופ המנהור האלקטרוני הסורק. דרך אחרת לחקר משטחים, שמשתמשת בכלים שפורטו ביתר הסעיפים הקודמים, משתמשת ב**עקיפה של אלקטרונים באנרגיות נמוכות** (**low energy electron diffraction, LEED**). אנרגיות אופייניות של האלקטרונים במקרה זה הן $10-200\,\mathrm{eV}$, כלומר, אורכי גל $\lambda \sim 0.8-3.8\text{Å}$ (ראו סעיף 3.1). בגלל חתך הפעולה הגדול לפיזור אי-אלסטי של אלקטרונים כאלה מהאלקטרונים בגביש הם אינם חודרים לעומק הגביש, ומתפזרים רק משכבות האטומים העליונות שלו.

התנאים להתאבכות בונה בפיזור ממישור: סעיף 3.9 כלל דוגמאות לפיזורים מגבישים דו-ממדיים. עם זאת, הנוסחאות שם הניחו כי וקטורי הגלים (הפוגע והמפוזר) נמצאים גם הם במישור. נכליל עכשיו את הדיון ההוא למקרה שבו הגלים הם תלת-ממדיים. הנוסחאות הבסיסיות עבור עוצמת הפיזור זהות לנוסחאות שנדונו בסעיפים הקודמים, אבל עכשיו הסכומים על $\mathbf{R}$ בכל מקום נעשים רק על האטומים ששייכים לשכבה העליונה של הגביש. משוואה (3.3.3) עדיין צריכה להתקיים, אבל כעת היא מתקיימת רק עבור מישור השפה. אם וקטור הסריג ההופכי שמייצג את מישור השפה הוא $\mathbf{G}_0$, אזי אפשר לייצג את השפה על ידי המשוואה $\mathbf{G}_0\cdot\mathbf{R}=0$ (ראו סעיף 3.6). נפרק עכשיו את הוֶקטור $\mathbf{q}=\mathbf{k}'-\mathbf{k}$, שמתאר את הפיזור, לרכיב $\mathbf{q}_\perp$ שניצב למישור (כלומר, מקביל ל-$\mathbf{G}_0$) ולרכיב $\mathbf{q}_{||}$ שמקביל למישור, $\mathbf{q}=\mathbf{q}_{||}+\mathbf{q}_\perp$. מאחר ש-$\mathbf{q}_\perp\cdot\mathbf{R}=0$, משוואה (3.3.3) נותנת

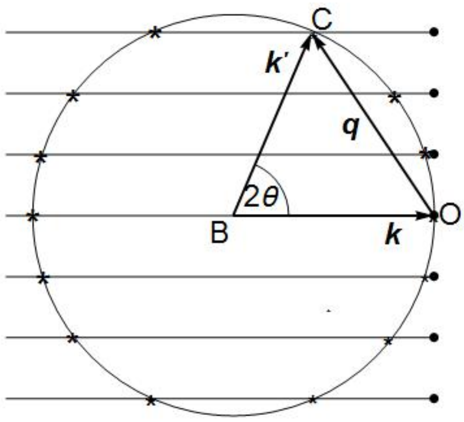
$$\mathbf{q}_{||}\cdot\mathbf{R}=\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}=2\pi m\,. \tag{3.12.1}$$

לכן, הוֶקטור $\mathbf{q}_{||}$ עדיין שווה לקומבינציה לינארית עם מקדמים שלמים של וקטורי הסריג ההופכי של המישור, $\mathbf{q}_{||}=\mathbf{G}_{\mathrm{surface}}=h\mathbf{b}_1+k\mathbf{b}_2$ (והם מכילים את המידע על מבנה הסריג של המישור הזה), אבל אין שום אילוץ על הרכיב הניצב למישור, $\mathbf{q}_\perp$, שיכול לקבל ברציפות כל ערך. קרינה

פוגעת בעלת וקטור גל $\mathbf{k}$ תיתן לכן התאבכות בונה על **קווים במישור התנע**, שניצבים למישור בנקודות בדידות שמזוהות עם נקודות הסריג ההופכי של המישור:

$$\mathbf{k}' - \mathbf{k} = \mathbf{q} = \mathbf{G}_{\text{surface}} + \mathbf{q}_{\perp} . \tag{3.12.2}$$

אם נחזור עכשיו אל הכדור של אוואלד (איור 3.4.3), ונניח כי הקרן הפוגעת ניצבת לדגם המישורי הנמדד, אזי נצפה לקבל התאבכות בונה בכל פעם שהקרן המפוזרת תפגע באחד הקווים שניצבים לדגם בנקודת סריג הופכי שלו. הנקודות בצד ימין של איור 3.12.1 מייצגות את נקודות הסריג ההופכי הזה, והמעגל באיור (שרדיוסו שווה לאורך וקטור הגל הפוגע, ומרכזו נמצא בתחילתו של וקטור זה) מייצג את חוק שימור האנרגיה, $|\mathbf{k}'| = |\mathbf{k}|$. מעגל זה הוא חלק מהכדור התלת-ממדי של אוואלד. בניגוד לאיור 3.4.3, שבו התקבלה התאבכות בונה רק עבור הנקודה C על הכדור, עכשיו מתקבלת התאבכות כזאת בכל פעם שאחד הקווים המקבילים שניצבים למישור הדגם בנקודות הסריג ההופכי שלו חותך את הכדור. אפשר לראות כי נקבל פיזור מהרבה יותר נקודות על הכדור הזה בהשוואה למקרה התלת-ממדי שתואר באיור 3.4.3. נקודות כאלה מסומנות באיור ב-*. אם נחבר את הנקודה B עם כל אחת מהנקודות הללו ונמשיך את הקרניים המפוזרות אל מסך כדורי סביב הנקודה B, ברור כי נקודות הקרינה על המסך הזה ישקפו את מבנה הסריג ההופכי.



איור 3.12.1: הכדור של אוואלד עבור פיזור מסריג דו-ממדי. הנקודות בצד ימין מייצגות את המישור של הדגם הנמדד.

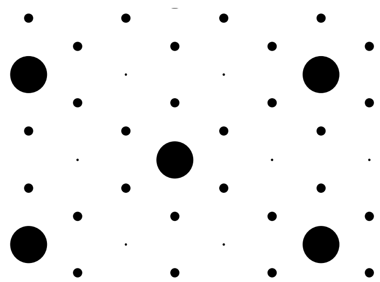
שאלה 3.12.1

בגיאומטריה המתוארת באיור 3.12.1, בטאו את כיוון הוֶקטור $\mathbf{k}'$ באמצעות האינדקסים h ו-k שמאפיינים את וקטור הסריג ההופכי המישורי שמפזר את הקרינה, הזווית θ ואורך הגל הפוגע, והשתמשו במידע הזה כדי לקבל את מיקום נקודות הקרינה על מסך מישורי שמקביל לדגם הנמדד.

בכל מקרה, תמונת העקיפה משקפת את נקודות הסריג ההופכי המישורי שמתאר את הדגם. אם מדובר בשכבה מישורית שנספחה על חתך מישורי של גביש אחר, עוצמות הקרינה בשיאי בראג

השונים תשקפנה את המבנה המורכב של שני המישורים. נמחיש את התוצאה עבור המבנה המסודר של קריפטון על מישור (001) של גרפיט, שהוצג בחלק העליון של איור 2.9.3. כפי שהוסבר בשאלה 2.9.2, סריג הקריפטון הוא סריג משולש, עם קבוע סריג $a' = 3a$, כאשר a הוא המרחק בין אטומי פחמן שכנים בשכבה העליונה של הגרפיט. הסריג ההופכי של הסריג המשולש הזה הוצג באיור 3.4.2. אם מתעלמים מהפרשי הגובה בין אטומי הקריפטון לבין אטומי הפחמן בשכבה הסופחת, אזי תא היחידה מכיל אטום קריפטון בראשית ושישה אטומי פחמן בנקודות $\pm\mathbf{a}_1/3,\ \ \pm\mathbf{a}_2/3,\ \ \pm(\mathbf{a}_2-\mathbf{a}_1)/3$. לכן, גורם המבנה המישורי הוא $F(hk) = F_{Kr} + 2F_C[\cos(2\pi h/3) + \cos(2\pi k/3) + \cos(2\pi(k-h)/3)]$. גודל זה מקבל שלושה ערכים, $F(hk) = F_{Kr} + 6F_C,\ \ F_{Kr},\ \ F_{Kr} - 3F_C$. גודל הנקודות באיור 3.12.2 מייצג את שלושת הערכים הללו, בהתאם לאינדקסי מילר המתאימים. מעניין להשוות את איור 3.12.2 עם איור 3.9.2, שנתן את עוצמות שיאי בראג עבור פיזור מגרפן. במקרה של גרפן, התקבל סריג משושה של נקודות בעלות עוצמה זהה (הנקודות ה"קטנות" באיור 3.9.2), ובתוך כל משושה הופיע שיא בראג עם עוצמה אחרת. באיור 3.12.2 עדיין מופיע הסריג המשושה של שיאים עם אותה עוצמה, אבל בתוך המשושים מופיעות עכשיו לסירוגין נקודות עם שתי עוצמות.

אם מתחשבים גם בעובדה שאטום הקריפטון מונח בגובה u מעל למישור של המצע, אזי יש לכפול את גורם המבנה F_{Kr} בכל מקום על ידי $e^{iq_\perp u} = e^{ik_0[1-\cos(2\theta)]u}$ (ראו שאלה 3.12.1 ואיור 3.12.1). לכן, גורם המבנה בכל נקודה הוא מספר מרוכב, ולעוצמת הקרינה בשיאי בראג יש תלות נוספת בזווית הפיזור.



איור 3.12.2: העוצמות של שיאי בראג על הסריג ההופכי של הסריג המשולש שמתאר את המבנה המחזורי של קריפטון על גרפיט.

שאלה 3.12.2

איך תיראה תמונת העקיפה של אלקטרונים מגביש חד-ממדי?

3.13: פיזור נויטרונים מגבישים מגנטיים

היתרונות של פיזור נויטרונים: ההבדל העיקרי בין פיזור קרני-X לבין פיזור נויטרונים מגביש קשור לאינטראקציה שלהם עם החומר. קרני-X מפוזרות על ידי האלקטרונים, ואילו הנויטרונים מפוזרים על ידי הגרעינים או על ידי המומנטים המגנטיים של האטומים (או היונים). מאחר שהגרעינים קטנים בהרבה מהאטומים, אפשר להתייחס אליהם כאל נקודות. מהסיבה הזאת,

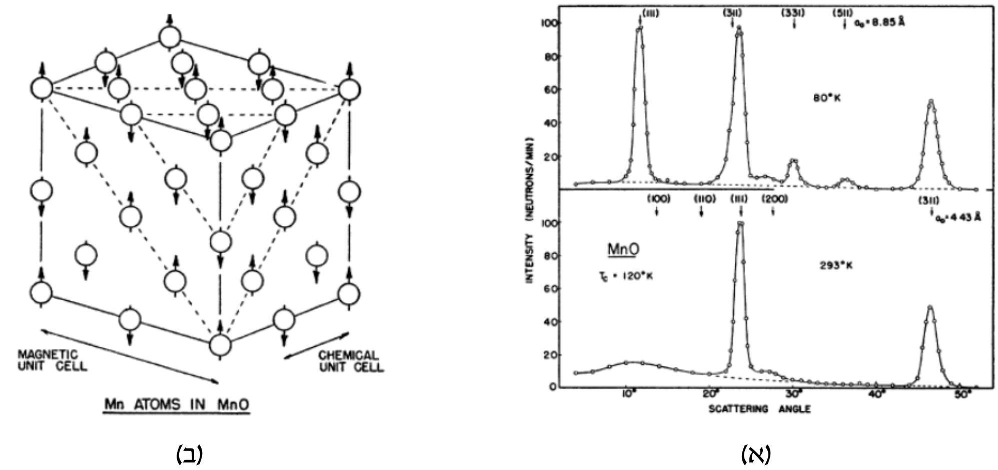
גורמי המבנה האטומיים לפיזור נויטרונים כמעט שאינם דועכים עם אורך וקטור הסריג ההופכי שאחראי לפיזור, G [ראו דיון בפיזור מאטום אחד אחרי משוואה (3.9.11)]. בניגוד לקרני-X, שגורם המבנה שלהן גדל עם המספר האטומי של האטום המפזר (שקובע את מספר האלקטרונים המפזרים), חתך הפעולה לפיזור נויטרונים תלוי הרבה פחות במספר האטומי. אחד היתרונות החשובים של הנויטרונים הוא שאפשר (אם כי לא הכרחי) לקבל באמצעותם עוצמות פיזור גדולות גם מאטומים קלים, כמו מימן (שקשה לראותו בקרני-X). הבדל חשוב נוסף קשור לעומק החדירה: המהלך החופשי (המרחק שבו עוצמת הקרינה יורדת פי $1/e$, כאשר $e \approx 2.718$ הוא הקבוע של אוילר) של קרני-X הוא מסדר גודל של מילימטרים בודדים, ואילו המהלך החופשי של נויטרונים יכול להיות גדול מסנטימטר.

זיהוי מבנים מגנטיים: כפי שהוסבר בסעיף 2.10, חומרים מגנטיים עוברים מעברי פאזה. מעל לטמפרטורות המעבר המגנטית המומנטים המגנטיים של כל אטום (או יון) יכולים להצביע בכיוונים אקראיים, שמתמצעים לאפס, אבל מתחת לטמפרטורה הזאת המומנטים הללו מסתדרים באופנים מחזוריים שונים. לנויטרונים יש מומנט מגנטי, שיכול להיות רגיש ל**מבנה המגנטי** של הגביש הנחקר. משרעת הפיזור של נויטרון מאטום (או יון) מגנטי תלויה בזווית שבין המומנטים המגנטיים שלהם. המומנטים המגנטיים של אטומים נמצאים גם על הגרעינים וגם על האלקטרונים, ורק הנויטרונים רגישים לשני הסוגים של מומנטים מגנטיים. לכן, פיזור נויטרונים הוא כלי מרכזי בזיהוי המבנה המגנטי של חומרים. כאמור, מעל לטמפרטורת המעבר המגנטית המומנטים המגנטיים אינם מסודרים, ולכן עוצמת הפיזור של הנויטרונים נובעת רק מהמבנה המחזורי של הגרעינים (שייקרא "כימי" או "גרעיני"), בדיוק כמו עוצמת הפיזור של קרני-X. לעומת זאת, מתחת לטמפרטורת המעבר המומנטים המגנטיים (של הגרעינים ו\או של האלקטרונים) בתוך הגביש יכולים להיות מסודרים באופן מחזורי, ואז לעוצמת הפיזור נוסף גם מרכיב מגנטי, שמשקף את המחזוריות של המבנה הזה.

מקורות של נויטרונים: מקור עיקרי של נויטרונים מבוסס על כורים גרעיניים. בתוך כורים כאלה מתרוצצים כל הזמן נויטרונים תרמיים עם אנרגיה קינטית מסדר גודל של k_BT. עבור טמפרטורות מסדר גודל של 300-400 מעלות קלוין [כלומר, $k_BT = (0.025 - 0.033)\,\mathrm{eV}$] מתקבלים נויטרונים עם אורך גל מסדר גודל של 1-2 אנגסטרום [משוואה (3.1.3)]. הבעיה עם המקור הזה קשורה לעוצמות הנמוכות של הקרינה הזאת, שבגללה המדידה מחייבת שימוש בדגמים גדולים יחסית (מסדר גודל של סנטימטרים). עוצמות גדולות יותר מתקבלות בשנים האחרונות ממקורות שנקראים **pulsed spallation sources** (**מקורות פיצול פועמים**): פרוטונים מואצים, מתנגשים במתכות כבדות ומשחררים הרבה נויטרונים. במקורות כאלה אפשר לקבל שטפי נויטרונים גדולים פי 100 לעומת השטפים שמתקבלים מכורים.

התגלית של קליפורד שול, אנטי-פרומגנטיות בתחמוצת המנגן: ב-1949 ביצעו קליפורד שול (Clifford Shull) ועמיתיו פיזור נויטרונים (עם אורך גל $\lambda = 1.057\text{Å}$) מאבקה של תחמוצת המנגן, MnO, והוכיחו לראשונה את קיומו של **מבנה אנטי-פרומגנטי**. שיאי בראג שהם מדדו בשתי

טמפרטורות שונות מוצגים באיור 3.13.1(א). העובדה שהמדידות בטמפרטורה הנמוכה כללו שיאי בראג שלא היו שם בטמפרטורה הגבוהה מוכיחה שלחומר הזה יש מבנים מחזוריים שונים בשתי הטמפרטורות הללו. שול ועמיתיו הסיקו כי בטמפרטורה הגבוהה המומנטים המגנטיים עדיין אינם מסודרים, ולכן שיאי בראג מייצגים רק את הפיזור מהמבנה המחזורי ה"כימי" (או ה"גרעיני") של האטומים בסריג. מהשיאים הללו זוהה סריג FCC שדומה לסריג של מלח בישול, שבו יוני המנגן והחמצן מחליפים את יוני הנתרן והכלור (איור 2.5.3), עם פיזורים חזקים עבור אינדקסים אי-זוגיים, $(hk\ell) = (111), (311)$, ופיזורים חלשים עבור אינדקסים זוגיים, $(hk\ell) = (200), (220)$, ועם קבוע סריג $a = 4.426\text{Å}$ [משוואה (3.9.14)]. ההבדלים לעומת איור 3.9.4 (שהראה פיזור קרני-X ממלח בישול, שגם הוא סריג FCC עם בסיס שמורכב משני יונים) נובעים מכך שבניגוד לגורמי המבנה האלקטרוניים, שאחראים לפיזור קרני-X, לגורמי המבנה הגרעיניים F_{Mn} ו-F_O עבור פיזור נויטרונים מגרעיני המנגן והחמצן יש סימנים הפוכים (ולכן במקרה של פיזור קרני-X השיאים חזקים יותר עבור האינדקסים הזוגיים, ובמקרה של פיזור הנויטרונים הם חזקים יותר עבור האינדקסים האי-זוגיים). התוצאות האלה עבור המבנה ה"כימי" או ה"גרעיני" התאימו לתוצאות שהתקבלו מפיזור קרני-X מאותה אבקה (עם ההבדלים המתבקשים בעוצמות).



(ב) (א)

איור 3.13.1: (א) שיאי בראג מפיזור נויטרונים מאבקה של תחמוצת המנגן בשתי טמפרטורות. (ב) המבנה המגנטי של יוני המנגן בטמפרטורות נמוכות, כפי שזוהה על ידי שול ועמיתיו. נלקח מהמאמר המקורי C. G. Shull, W. A. Strauser and E. O. Wollan, "Neutron Diffraction by Paramagnetic and Antiferromagnetic Substances", *Phys. Rev.* **83**, 333 (1951).

השיאים ה"כימיים" שנזכרו לעיל נשארו במקומם בגרף העליון באיור 3.13.1(א), שנמדד בטמפרטורה של $80°\text{K}$. עם זאת בטמפרטורה הנמוכה הזאת נוספו עוד שיאים, שזוהו כמתארים סריג FCC עם קבוע סריג כפול, $a = 8.85\text{Å}$. השיאים הללו שויכו לאינדקסים שכולם אי-זוגיים (בהתייחס לבסיס החדש שמתאר את סריג ה-FCC הגדול יותר), $(hk\ell) = (111), (3\bar{1}\bar{1}), (33\bar{1}), (511) + (333)$. שול ועמיתיו הסבירו את התוצאות הללו כך:

בטמפרטורה היותר נמוכה מופיע גם סידור מחזורי של המומנטים המגנטיים, שלא היה קיים בטמפרטורה הגבוהה יותר. מאחר שהמומנט המגנטי של כל נויטרון מתפזר באופן שונה מהמומנטים של המנגן שמכוונים "למעלה" ומהמומנטים שמכוונים "למטה", מומנטים הפוכים מתנהגים כמו אלמנטים שונים על הסריג, ועשויים להגדיל את תא היחידה, כפי שכבר תיארנו בסעיף 2.10. זוויות הפיזור שנמדדו זיהו את תא היחידה הכפול. נותר עכשיו לזהות את המבנה המגנטי בתוך כל תא יחידה כזה. שול ושותפיו בדקו כמה מבנים אפשריים, והחליטו כי עוצמות הקרינה בשיאי בראג מתאימות למבנה שמוצג באיור 3.13.1(ב). במבנה הזה, המומנטים המגנטיים של יוני המנגן מסודרים באופן אנטי-פרומגנטי: חצי מהם פונים "למעלה" והחצי האחר פונים "למטה". האיור כולל משולשים מקווקווים, שמתארים מישורים מהסוג (111) בסריג הקובי המקורי (השוו עם איור 2.6.3). המומנטים המגנטיים בתוך כל מישור מקבילים זה לזה, אבל אנטי-מקבילים למומנטים שבמישור השכן. לאורך כל ציר של הקובייה (וכן כשעוברים ממישור למישור) המומנטים השכנים אנטי-מקבילים זה לזה, כמו בחלק C של איור 2.10.1. נחזור לפרטים של הזיהוי הזה לקראת סוף הסעיף, אחרי שנסביר מבנים פשוטים יותר. הניסוי של שול ועמיתיו היה הראשון שזיהה סידור אנטי-פרומגנטי של מומנטים מגנטיים בסריג. יש לציין כי באנטי-פרומגנט המומנט המגנטי הכללי של הדגם מתאפס, כי המומנטים ההפוכים מבטלים אלה את אלה. לכן קשה לזהות מבנה כזה בעזרת מדידות מגנטיות, כגון מדידת המומנט המגנטי הכללי, ודרושות שיטות אחרות. פיזור נויטרונים הוא עדיין השיטה הטובה ביותר לזיהוי של מבנים מגנטיים מסובכים. על עבודתו זאת קיבל שול את פרס נובל בפיסיקה לשנת 1994.

גורם המבנה המגנטי: ניתוח מלא של פיזור מגנטי של נויטרונים דורש קורס שלם ונפרד. במקרה הפשוט ביותר, אנרגיית האינטראקציה של המומנט המגנטי של הנויטרון, $\boldsymbol{\mu}_n$ (שקטן מהמומנט המגנטי של האלקטרון פי 960, בגלל יחס המסות ביניהם), עם המומנט המגנטי של היון בנקודה $\mathbf{r}$ בתוך הגביש (שנובע מהמומנטים המגנטיים של האלקטרונים בקליפות החיצוניות של היון הזה), $\boldsymbol{\mu}(\mathbf{r})$, מתכונתית בקירוב למכפלה הסקלרית $\boldsymbol{\mu}_n \cdot \boldsymbol{\mu}(\mathbf{r})$. לכן מתקבלות משרעות פיזור שונות, כאשר המומנטים הללו מקבילים או אנטי-מקבילים. חשבון מפורט של פיזור נויטרונים מאטומים מגנטיים מראה כי בכל מקום שבו רשמנו את צפיפות המפזרים $n(\mathbf{r})$, למשל במשוואה (3.9.7), יש לרשום עכשיו את וקטור המגנטיזציה (שמוגדרת כצפיפות המומנט המגנטי) באותה נקודה, $\boldsymbol{\mu}(\mathbf{r})$. משרעת הפיזור המגנטי נקבעת על ידי **גורם המבנה המגנטי**,

$$\mathbf{F}_M(\mathbf{G}) = \int d^2 r \boldsymbol{\mu}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} , \qquad (3.13.1)$$

שמחליף את משוואה (3.9.7). שימו לב: בניגוד לגורם המבנה הגרעיני הסקלרי, גורם המבנה המגנטי הוא וקטור. כאשר יש בתא היחידה מומנטים מגנטיים בדידים $\boldsymbol{\mu}_i$, בנקודות $\mathbf{r}_i$, גורם המבנה המגנטי ניתן על ידי הכללה של משוואה (3.9.12)

$$\mathbf{F}_M(\mathbf{G}) = \sum_{i=1}^{n_B} \boldsymbol{\mu}_i e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}_i} . \qquad (3.13.2)$$

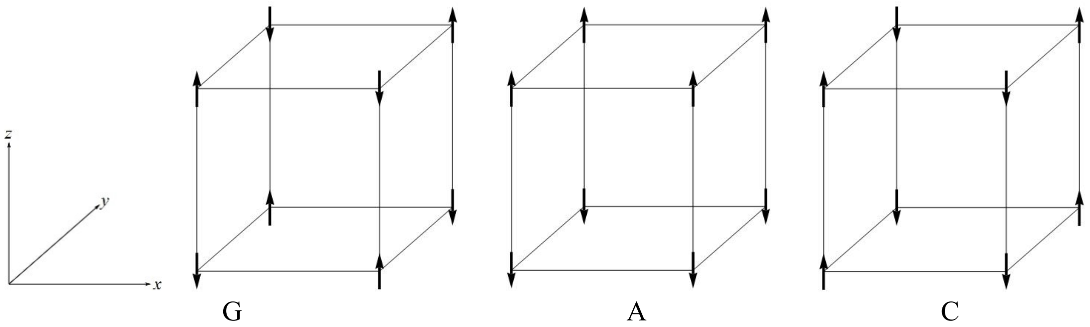
דוגמאות פשוטות: נתבונן עכשיו בכמה מקרים פשוטים. נתחיל מהסידורים המגנטיים החד-ממדיים שמוצגים באיור 2.10.1. כל המומנטים בסידור הפרומגנטי B שווים זה לזה, ולכן תא היחידה המגנטי זהה לתא ה"כימי", או ה"גרעיני". במקרה הזה פיזור הנויטרונים ייתן אותה תמונת עקיפה כמו במצב שבו אין סידור מגנטי (למשל, בסידור האקראי של המומנטים המגנטיים שמוצג באיור A שם: המומנט המגנטי של כל אטום מתמצע לאפס, כי במהלך המדידה הוא עובר בין כיוונים שונים). לעומת זאת הסידור האנטי-פרומגנטי C מיוצג על ידי תא יחידה כפול, עם מרחק סריג $a' = 2a$, ועם בסיס שמכיל שני יונים מגנטיים עם מומנטים הפוכים [כמו באיור 2.1.1(ב)]. הסריג ההופכי של הסריג החדש קטן פי שניים מקודמו, ומרחק הסריג שלו הוא $b' = 2\pi/a' = \pi/a$. אם נניח כי המומנטים המגנטיים בתוך התא ממוקמים בראשית (מומנט "חיובי" μ_0) ובנקודה $\mathbf{r}_1 = a\hat{\mathbf{x}}$ (מומנט "שלילי" $-\mu_0$), אזי גורם המבנה המגנטי הוא

$$F_M(G) = \mu_0(1 - e^{iGa}) = \mu_0(1 - e^{i(\pi h/a)a}) = \mu_0[1 - (-1)^h] \quad (3.13.3)$$

(רשמנו סקלר במקום וקטור כי המומנטים מקבילים או אנטי-מקבילים זה לזה, ורק מרכיב אחד שלהם שונה מאפס.) לכן, תמונת העקיפה של הסריג ה"חדש" תכיל רק ערכים אי-זוגיים של h, $G = (\pi/a)[1, 3, 5, \ldots]$. לעומת זאת הפיזור מהגרעינים נותן גורם מבנה זהה לכל היונים, ולכן תרומתו היא $F_N(G) = n_0(1 + e^{-iGa}) = n_0[1 + (-1)^h]$. כאן נקבל התאבכות בונה רק עבור h זוגי, $G = (\pi/a)[2, 4, 6, \ldots]$. שימו לב כי אלה בדיוק וקטורי הסריג ההופכי של הסריג ה"גרעיני" המקורי, שוֶקטור הסריג שלו הוא $b = 2\pi/a$, ולכן $G = (2\pi/a)[1, 2, 3, \ldots]$. הסידור המגנטי "מוליד" שיאי בראג נוספים, בכפולות האי-זוגיות של (π/a). ההופעה של השיאים הנוספים הללו בתמונת העקיפה הניסיונית מלמדת אותנו כי תא היחידה הוכפל: וקטור הסריג ההופכי הקצר ביותר שמופיע בתמונת העקיפה קטן פי שניים. ניתוח של עוצמות הפיזור מאפשר לזהות שהמומנטים השכנים זהים בגודלם והפוכים בסימנם, ולכן מאפשר לזהות שזהו הסידור האנטי-פרומגנטי C. לשם השוואה, פיזור מהמבנה המגנטי D באיור 2.10.1, עם שני המומנטים השונים μ_1 ו-μ_2, היה נותן $F_M(G) = \mu_1 - \mu_2 e^{iGx_1} = \mu_1 - \mu_2(-1)^h$, עם עוצמות $(\mu_1 - \mu_2)^2$ או $(\mu_1 + \mu_2)^2$ עבור h זוגי או אי-זוגי בהתאמה. לכן גם עוצמת הקרינה בשיאים ה"גרעיניים" תשתנה (כי תיתוסף אליה עוצמת קרינה מגנטית) וגם יופיעו השיאים החדשים.

באופן דומה, מרחק הסריג של הסידור E באיור 2.10.1 הוא $a' = 3a$, והבסיס שלו כולל שלושה מומנטים מגנטיים, למשל, חיובי, שלילי, שלילי [השוו לאיור 2.1.1(ג)]. לכן, $F_M(G) = \mu_0(1 - e^{2\pi ih/3} - e^{4\pi ih/3}) = \mu_0[1 - 2\cos(2\pi h/3)]$, ויתקבלו הערכים $F_M(h) = -\mu_0$, כאשר h הוא כפולה שלמה של 3, או $F_M(h) = 2\mu_0$, אחרת. לעומת זאת, גורם המבנה הגרעיני הוא עכשיו $F_N = n_0[1 + 2\cos(2\pi h/3)]$, שמתאפס אלא אם h הוא כפולה שלמה של 3. התוצאה הזאת מתאימה לוֶקטורי הסריג ההופכי של הסריג המקורי. שוב, הסידור המגנטי יגרום להופעה של שיאי בראג חדשים, שמאפשרים לגלות כי תא היחידה הוכפל פי 3. העוצמות מאפשרות לזהות את פרטי הסידור המגנטי בתוך תא היחידה החדש.

איור 3.13.2 מציג שלושה סוגים של מבנים אנטי-פרומגנטיים פשוטים על הסריג הקובי הפשוט. בסידור מטיפוס G כל השכנים של מומנט נתון מצביעים בכיוון הפוך אליו. בסידור מטיפוס A, המומנטים בכל מישור אופקי מקבילים זה לזה, אבל המומנטים במישורים סמוכים הפוכים אלה לאלה. בסידור מטיפוס C, המומנטים לאורך כל ציר בכיוון האנכי מקבילים זה לזה, אבל המומנטים בצירים מקבילים שכנים הפוכים זה לזה. ברור שבכל הסידורים הללו בדיוק מחצית המומנטים מצביעים בכל כיוון, ולכן המומנט המגנטי הכללי של הדגם מתאפס. עם זאת, ברור כי תאי היחידה הפרימיטיביים המגנטיים, הבסיסים שלהם ותמונת העקיפה מפיזור נויטרונים יהיו שונים ממקביליהם ה"כימיים".



איור 3.13.2: סידורים אנטי-פרומגנטיים מטיפוס C, A ו-G.

עבור כל אחד משלושת המבנים שבאיור 3.13.2 אפשר לכתוב את המומנט המגנטי בנקודת הסריג $\mathbf{R}$ בצורה

$$\boldsymbol{\mu}(\mathbf{R}) = \boldsymbol{\mu}_0 e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}} . \tag{3.13.4}$$

הוֶקטורים שמאפיינים את המבנים הללו הם

$$\mathbf{K}_A = (\pi/a)\hat{\mathbf{z}}, \quad \mathbf{K}_C = (\pi/a)(\hat{\mathbf{x}} + \hat{\mathbf{y}}), \quad \mathbf{K}_G = (\pi/a)(\hat{\mathbf{x}} + \hat{\mathbf{y}} + \hat{\mathbf{z}}) . \tag{3.13.5}$$

למשל, אם רושמים $\mathbf{R} = (n_1\hat{\mathbf{x}} + n_2\hat{\mathbf{y}} + n_3\hat{\mathbf{z}})a$, אזי הגורם $e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}}$ שווה ל- $(-1)^{n_3}$ עבור הסידור A, ל- $(-1)^{n_1+n_2}$ עבור הסידור C ול- $(-1)^{n_1+n_2+n_3}$ עבור הסידור G. בדוגמה החד-ממדית באיור 2.10.1, הסידור C ניתן על ידי משוואה (3.13.4), עם $\mathbf{K}\cdot\mathbf{R} = (\pi/a)(na) = n\pi$.

קל לראות כי אף אחד מהוֶקטורים במשוואה (3.13.5) איננו וקטור של הסריג ההופכי של הסריג הקובי הפשוט, שמייצג את הגביש ה"גרעיני" המקורי [וקטורים אלה מקיימים את משוואה (3.4.1) $e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{R}} = 1$, בלי החלפות סימנים]. סריג זה מורכב מהוֶקטורים $\mathbf{G} = (2\pi/a)(h\hat{\mathbf{x}} + k\hat{\mathbf{y}} + \ell\hat{\mathbf{z}})$. עם זאת, הוֶקטורים הללו מקבילים לוֶקטורי סריג הופכי, ולכן כל אחד מהם ניצב למשפחת מישורים בסריג הגרעיני. קל להשתכנע שלגודל $e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}}$ במשוואה (3.13.4) יש סימן קבוע על כל מישור במשפחה, אבל הסימן הזה מתהפך, כשעוברים בין מישורים שכנים. למשל, הסתכלו על המבנה G (השמאלי באיור 3.13.2). הוֶקטור $\mathbf{K}_G$ ניצב לכל מישורי (111) של הסריג הקובי המקורי, אבל המומנטים המגנטיים מחליפים סימנים בין מישור למישור. באופן

דומה הסימנים מתחלפים לסירוגין עבור מישורי (001) במבנה A ועבור מישורי (110) במבנה C. מאחר שהמומנטים חוזרים אל עצמם בכל מישור שני, ברור כי תא היחידה המגנטי כפול בגודלו מהתא ה״גרעיני״, וההכפלה מתרחשת בכיוון הוֶקטור $\mathbf{K}$.

דרך אחרת לקבל אותה תוצאה מבוססת על האבחנה כי בסריגים הנדונים הגביש המגנטי מורכב בעצם משני תת-סריגים, האחד עם מומנטים מגנטיים חיוביים והאחר עם מומנטים מגנטיים שליליים. לכן, אפשר תמיד לבנות אותו כסריג עם בסיס, שמכיל שני מומנטים שכנים הפוכים. למשל, המבנה המגנטי G דומה לסריג של מלח בישול באיור 2.5.3, ולכן הוא מייצג סריג FCC, שכל נקודה שלו מייצגת בסיס של שני מומנטים הפוכים. אם משתמשים בהצגה הקובית של סריג ה-FCC, אזי קבוע הסריג הזה כפול מקבוע הסריג של הסריג הקובי המקורי. כמו במלח בישול [משוואה (3.9.13)] גורם המבנה המגנטי הוא

$$F_M(hk\ell) = \mu_0(1 + e^{i\pi(h+k)} + e^{i\pi(h+\ell)} + e^{i\pi(k+\ell)})(1 - e^{i\pi\ell}), \qquad (3.13.6)$$

ולכן יתקבלו שיאי בראג מגנטיים רק כאשר כל אינדקסי מילר הם אי-זוגיים. השיאים ה״גרעיניים״ יתקבלו רק כאשר כל אינדקסי מילר הם זוגיים.

שאלה 3.13.1

מהם גורמי המבנה המגנטי עבור הסידורים האנטי-פרומגנטיים מסוג A ו-C באיור 3.13.2? היכן יופיעו שיאי בראג הגרעיניים והמגנטיים בכל מקרה?

תחמוצת המנגן: עכשיו אנחנו מוכנים לחזור אל תא היחידה הקובי של תחמוצת המנגן, איור 3.13.1(ב). כפי שציינו, קבוע הסריג של התא הזה, שיסומן על ידי a', כפול מזה של הסריג המקורי. לכן, התא הזה מכיל שמונה תאי יחידה של סריג ה-FCC הגרעיני המקורי. מאחר שכל תא מקורי הכיל ארבעה יוני מנגן, הרי התא הקובי המגנטי מכיל 32 יונים כאלה. אפשר להשתכנע כי הקואורדינטות של היונים הללו ניתנות על ידי $\mathbf{r}_i = x_1^i\mathbf{a}_1' + x_2^i\mathbf{a}_2' + x_3^i\mathbf{a}_3' = a'(x_1^i\hat{\mathbf{x}} + x_2^i\hat{\mathbf{y}} + x_3^i\hat{\mathbf{z}})$, כאשר $4(x_1^i + x_2^i + x_3^i)$ הוא מספר זוגי, וכאשר $4x_m^i = 0,1,2,3$, עם $m = 1,2,3$ (בדקו!). כפי שכבר צוין, המישורים שמכילים מומנטים שמצביעים באותו כיוון מקבילים למישור (111). בדיקה ישירה מראה כי הסידור האנטי-פרומגנטי של שול מקיים את משוואה (3.13.4) עם $\mathbf{K} = (2\pi/a')(\hat{\mathbf{x}} + \hat{\mathbf{y}} + \hat{\mathbf{z}})$. לכן $\mu(\mathbf{r}_i) = \mu_0(-1)^{2(x_1^i+x_2^i+x_3^i)}$, כפי שאכן אפשר לבדוק באיור. מכאן,

$$\begin{aligned}
F_M(hk\ell) &= \mu_0\sum_{\mathbf{r}_i} e^{i(\mathbf{K}-\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}_i} = \\
&\mu_0[1-(-1)^h][1-(-1)^k][1-(-1)^\ell][1-(-1)^{(h+k)/2}-(-1)^{(k+\ell)/2}-(-1)^{(h+\ell)/2}] = \\
&\mu_0[1+(-1)^{h+k}+(-1)^{h+\ell}+(-1)^{k+\ell}][1-(-1)^{h+k+\ell}][1-(-1)^{(h+k)/2}-(-1)^{(k+\ell)/2}-(-1)^{(h+\ell)/2}]
\end{aligned}$$

כאשר השלב השני נובע מפירוט כל 32 האיברים ופירוקם לגורמים. הסוגריים המרובעים הראשונים בשלב השלישי מייצגים את סריג ה-FCC, כמו למשל במשוואה (3.9.14), והגורמים שכופלים את הסוגריים הללו מייצגים את שמונת יוני המנגן ששייכים לבסיס של הסריג הזה. לכן

כל האינדקסים של מילר חייבים להיות אי-זוגיים, אבל נוסף על כך גם הגדלים $(h+\ell)/2, \quad (h+\ell)/2, \quad (h+k)/2$ חייבים להיות אי-זוגיים. במקרה זה נקבל $F_M(hk\ell) = 32\mu_0$, בעוד לכל קבוצה אחרת של אינדקסים נקבל אפס. קל לראות כי האינדקסים שזוהו על ידי שול ושותפיו אכן מקיימים את התנאים הללו. שימו לב, הסימטריה המגנטית נותנת תוצאות שונות עבור (311) ועבור $(3\bar{1}\bar{1})$: גורם המבנה של הקבוצה הראשונה מתאפס, ואילו גורם המבנה של הקבוצה השנייה נותן משרעת מקסימלית.

שאלה 3.13.2

הראו כי זוויות הפיזור באיור 3.13.1 אכן מתאימות לקבועי הסריג ולמבנה ה"גרעיני" והמגנטי של תחמוצת המנגן, כפי שהוסקו על ידי שול ועמיתיו. כזכור, $\lambda = 1.057\text{Å}$.

העבודה של שול ושותפיו פרצה דרכים חדשות. עם זאת, מחקרים מאוחרים יותר, שנעשו למשל ב-1988 על ידי חגי שקד (מהקריה למחקר גרעיני ומאוניברסיטת בן-גוריון) ועמיתיו, שהשתמשו במקורות נויטרונים חזקים יותר, אפשרו לזהות פיצולים בין קווים סמוכים [למשל (115) ו- (333)] ולהסיק כי המבנה האמיתי של תחמוצת המנגן הוא רומבוהדרלי, עם זווית $\alpha = 90.62°$. כמו כן הוסק כי וקטורי המומנטים המגנטיים נמצאים במישורי (111) ולא כפי שחשבו קודם לכן.

מבנים מגנטיים מסובכים יותר: המבנים האנטי-פרומגנטיים הקוביים שנדונו עד כה הכילו **שני תת-סריגים**, עם מומנטים מגנטיים הפוכים. ראינו כבר כי הבסיס של המבנה E באיור 2.10.1 מכיל שלושה יונים מגנטיים, ולכן הגביש המתאים מכיל **שלושה תת-סריגים**. דוגמה אחרת הוצגה באיור 2.10.2 ובשאלה 2.10.3. אם הנקודות השונות בסריג המשולש אכן מכילות מומנטים מגנטיים שיוצרים זוויות של $120°$ ביניהם, אזי גורם המבנה המגנטי הוא וקטור, $\mathbf{F}_M(hk) = \boldsymbol{\mu}_1 + \boldsymbol{\mu}_2 e^{2\pi i(h+k)/3} + \boldsymbol{\mu}_3 e^{4\pi i(h+k)/3}$. כשיש זווית של $120°$ בין כל שני מומנטים, מתקיים $\boldsymbol{\mu}_i \cdot \boldsymbol{\mu}_j = -\boldsymbol{\mu}_0^2/2$ עבור $i \neq j$, ולכן $|\mathbf{F}_M|^2 = 3\mu_0^2\{1 - \cos[2\pi(h+k)/3]\}$. כתוצאה, לא יופיעו שיאי בראג מגנטיים כאשר $(h+k)$ מתחלק ב-3.

מקרה קיצוני יותר תואר בשאלה 2.10.2. הסריג ה"גרעיני" היה סריג קובי פשוט עם קבוע סריג a, אבל המומנטים המגנטיים ניתנו על ידי הנוסחה $\mu(\mathbf{R}) = \mu_0 \cos(\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R})$, כאשר $\mathbf{Q} = (\hat{\mathbf{x}} + \hat{\mathbf{y}} + \hat{\mathbf{z}})\tau/a$. כפי שהוסבר שם, תא היחידה המגנטי הוא אינסופי, כי τ איננו מספר רציונלי. לכן, משרעת הפיזור המגנטית ניתנת על ידי $\sum_{\mathbf{R}} \mu(\mathbf{R}) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}} = \mu_0 \sum_{\mathbf{R}} (e^{i(\mathbf{Q}-\mathbf{q})\cdot\mathbf{R}} + e^{-i(\mathbf{Q}+\mathbf{q})\cdot\mathbf{R}})/2$. כל אחד מהסכומים הללו נראה כמו הסכומים במשוואה (3.3.8), ולכן נקבל

$$\sum_{\mathbf{R}} \mu(\mathbf{R}) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}} = \frac{\mu_0(2\pi)^3}{V} \sum_{\mathbf{G}} [\delta(\mathbf{q}-\mathbf{Q}-\mathbf{G}) + \delta(\mathbf{q}+\mathbf{Q}-\mathbf{G})]/2 \,. \tag{3.13.7}$$

יתקבלו **שיאי בראג "אינקומנסורביליים"**, שיופיעו בזוגות ליד כל נקודת סריג הופכי, בנקודות $\mathbf{q} = \mathbf{G} \pm \mathbf{Q}$. יש לזכור כי בנקודות הסריג ההופכי עצמן ימשיכו להופיע שיאי בראג ה"גרעיניים".

נספח: טורי פורייה

פונקציות מחזוריות בממד אחד: בנספח זה נעסוק בהצגה של פונקציות מחזוריות כסכומים **של פונקציות טריגונומטריות**. בממד אחד, פונקציה מחזורית $f(x)$ מוגדרת על ידי התכונה $f(x+a)=f(x)$. מחזוריות כזאת מתקיימת, למשל, עבור צפיפות החומר בתוך תאי היחידה של סריג מחזורי, או עבור הפוטנציאל ש"רואים" אלקטרונים שנעים על סריג מחזורי של יונים. דוגמאות לפונקציות מחזוריות כאלה הן הפונקציות הטריגונומטריות $\sin(k_n x)$ או $\cos(k_n x)$, כאשר $k_n \equiv 2\pi n/a$, וכאשר $\{n\}$ הם מספרים שלמים כלשהם. הפונקציות הללו מתארות צורות רגעיות של גלים עם **מספרי הגל** k_n. **משפט פורייה** קובע כי אינסוף הפונקציות הטריגונומטריות הללו מהוות **בסיס** לתיאור **כל** פונקציה מחזורית מהסוג הנדון. במילים אחרות, **אפשר לפתח כל פונקציה** $f(x)$ **שמקיימת** $f(x+a)=f(x)$ **על ידי הטור האינסופי**

$$f(x)=\frac{a_0}{2}+\sum_{n=1}^{\infty}[a_n\cos(k_n x)+b_n\sin(k_n x)] \quad \text{(נ3.1)}$$

עם מקדמים קבועים (שאינם תלויים ב- x). הטור הזה נקרא **טור פורייה (Fourier series)**.

בספר זה נוח לעבור לפונקציות המעריכיות, $e^{ik_n x}=\cos(k_n x)+i\sin(k_n x)$. ההצבות $\cos(k_n x)=(e^{ik_n x}+e^{-ik_n x})/2$, $\sin(k_n x)=(e^{ik_n x}-e^{-ik_n x})/(2i)$ נותנות

$$f(x)=\sum_{n=\infty}^{\infty}\tilde{f}_n e^{ik_n x} \quad \text{(נ3.2)}$$

כאשר המקדמים ניתנים על ידי $\tilde{f}_0=a_0/2$, $\tilde{f}_{|n|}=(a_n-ib_n)/2$, $\tilde{f}_{-|n|}=\left(\tilde{f}_{|n|}\right)^*$. לחישוב המקדמים משתמשים ב"אורתוגונליות" של הפונקציות המעריכיות,

$$\int_{-a/2}^{a/2}dx(e^{ik_n x})^* e^{ik_m x}=\frac{e^{i(k_m-k_n)/2}-e^{-i(k_m-k_n)/2}}{i(k_m-k_n)}\equiv a\delta_{nm} \quad \text{(נ3.3)}$$

כאשר δ_{nm} היא הדלתא של קרונקר. עבור $n=m$ האינטגרנד ב-(נ3.3) הוא 1, והתוצאה ברורה (בשלב האמצעי במשוואה צריך לחשב את הגבול בזהירות). עבור $n\neq m$ המכנה באגף האמצעי סופי והמונה מתאפס, כי $(k_m-k_n)a=2\pi(m-n)$. אם כופלים את שני האגפים של משוואה (נ3.2) על ידי $e^{-ik_m x}$, מבצעים אינטגרציה בין $-a/2$ ל- $a/2$, ומשתמשים במשוואה (נ3.3), מתקבלים המקדמים בטור,

$$\tilde{f}_m=\frac{1}{a}\int_{-a/2}^{a/2}dxf(x)e^{-ik_m x} \quad \text{(נ3.4)}$$

אם מתייחסים אל הפונקציות $\Phi_n(x)=e^{ik_n x}/\sqrt{a}$ כאל **וקטורי בסיס במרחב לינארי** (באנלוגיה לְוקטורי היחידה בכיווני הצירים במרחב קואורדינטות קרטזי), אזי משוואה (נ3.2) קובעת כי אפשר לתאר כל וקטור אחר במרחב הזה כקומבינציה לינארית של וקטורי הבסיס הללו, עם מקדמים מרוכבים. כדי להשלים את התיאור של המרחב הזה צריך גם להגדיר **מכפלה סקלרית**,

שמוגדרת כאן על ידי $\left\langle f \mid g\right\rangle = \frac{1}{a}\int_{-a/2}^{a/2} dx f^*(x) g(x)$. **האורתונורמליות של וקטורי הבסיס**, משוואה (נ.3.3), מבוטאת לכן על ידי השוויון $\left\langle \Phi_n \mid \Phi_m \right\rangle = \delta_{nm}$.

שאלה נ3.1

א. הוכיחו כי אם $f(x) = f^*(x)$ היא פונקציה ממשית, אזי $(\tilde{f}_n)^* = \tilde{f}_{-n}$, ואם $f(-x) = f(x)$ היא פונקציה זוגית, אזי $\tilde{f}_n = \tilde{f}_{-n}$.

ב. השתמשו במשוואה (נ3.4) כדי לחשב את המקדמים במשוואה (נ3.1). מה קורה למקדמים הללו במקרים שהוזכרו בחלק א?

ג. חשבו את מקדמי הפיתוח הללו עבור $f(x) = A\sin^3(2\pi x / a)$.

ד. חשבו את מקדמי הפיתוח במשוואה (נ3.2) עבור הפונקציה $f(x) = \begin{cases} -1, & na < x < (n+1/2)a \\ 1, & (n-1/2)a < x < na \end{cases}$, כאשר n הוא שלם כלשהו. השתמשו בתוצאה כדי לסכם על חמשת האיברים הראשונים בטור הפורייה שמתקבל, והשוו את התוצאה עם הפונקציה המקורית.

פונקציית הדלתא של דיראק: אם נציב את הביטוי (נ3.4) עבור מקדמי פורייה בחזרה בפיתוח המקורי במשוואה (נ3.2), נקבל

$$f(x) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \left[\frac{1}{a} \int_{-a/2}^{a/2} dy e^{-ik_n y} f(y) \right] e^{ik_n x}, \qquad \text{(נ3.5)}$$

כאשר הביטוי בסוגריים המרובעים הוא $\tilde{f}_n$ והחלפנו את שם משתנה האינטגרציה כדי למנוע בלבול. אם נחליף את סדר הסיכום (על n) והאינטגרציה (על y), נוכל לכתוב את משוואה (נ3.5) מחדש בצורה

$$f(x) = \int_{-a/2}^{a/2} dy \left[\frac{1}{a} \sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{ik_n (x-y)} \right] f(y). \qquad \text{(נ3.6)}$$

השוואה עם ההגדרה של פונקציית הדלתא של דיראק, משוואה (3.3.6), מראה כי הביטוי שבסוגריים המרובעים מתנהג בדיוק כמו פונקציית הדלתא, כלומר,

$$\delta(x-y) = \frac{1}{a} \sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{ik_n (x-y)}. \qquad \text{(נ3.7)}$$

התוצאה הזאת טובה רק עבור x שנמצא בתוך טווח האינטגרציה, $-a/2 < x < a/2$. מאחר שקיים $f(x+a) = f(x)$, נקבל אותה תוצאה, גם אם נבצע את האינטגרציה על כל קטע אחר שמוזז על ידי כפולה שלמה של a. לכן, מתקיים למעשה

$$\sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{ik_n (x-y)} = a \sum_{m=-\infty}^{\infty} \delta(x - y + ma). \qquad \text{(נ3.8)}$$

הסכום באגף ימין מכיל שיאים צרים בכל נקודות הסריג, ולכן הוא נקרא **"המסרק של דיראק"**.

התמרת פורייה: אפשר להכליל את הפורמליזם שתואר לעיל גם עבור פונקציות כלליות, שאינן בהכרח מחזוריות. שולחים את אורך המחזור של הפונקציה לאינסוף, $a \to \infty$. בשפה של קורס זה אורך תא היחידה של הסריג הוא אינסופי. במקרה הזה, ההפרש בין מספרי גל עוקבים שואף לאפס, $\Delta k = k_n - k_{n-1} = 2\pi/a \to 0$. **התמרת פורייה** של הפונקציה $f(x)$ מוגדרת על ידי הגבול

$$\tilde{\tilde{f}}(k) \equiv \lim_{a\to\infty}[a\tilde{f}_m] = \int_{-\infty}^{\infty} dx f(x) e^{-ikx} \text{.} \qquad (\text{נ}3.9)$$

באותו הגבול אפשר לרשום את משוואה (נ3.4) בצורה

$$f(x) = \frac{1}{2\pi}\left[\frac{2\pi}{a}\sum_{n=-\infty}^{\infty} a\tilde{f}_n e^{ik_n x}\right] = \frac{1}{2\pi}\left[\sum_{n=-\infty}^{\infty}\Delta k(a\tilde{f}_n)e^{ik_n x}\right] \to \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} dk \tilde{\tilde{f}}(k) e^{ikx} \text{,} \qquad (\text{נ}3.10)$$

כאשר בשלב האחרון הפכנו את הסכום לאינטגרל בגבול $a \to \infty$, שבו צעד האינטגרציה שואף לאפס. משוואה (נ3.10) נקראת **התמרת פורייה ההפוכה**.

שאלה נ3.2

א. הוכיחו כי השטח מתחת לפונקציה $f(x)$ שווה ל- $\tilde{\tilde{f}}(0)$. מהו השטח מתחת ל- $\tilde{\tilde{f}}(k)$?

ב. איך אפשר להשתמש ב- $\tilde{\tilde{f}}(k)$ כדי לקבל את האינטגרל $I_m = \int_{-\infty}^{\infty} dx x^m f(x)$?

ג. חשבו את התמרת פורייה של הפונקציה $f(x) = e^{-|x|/w}/(2w)$.

ד. בטאו את התמרות פורייה של הפונקציות $h_1(x) = f(x - x_0)$, $h_2(x) = f(ax)$ $(a > 0)$, $h_3(x) = e^{iqx} f(x)$ באמצעות ההתמרה $\tilde{\tilde{f}}(k)$.

ה. הוכיחו כי פונקציית הדלתא של דיראק היא התמרת פורייה ההפוכה של הקבוע $\tilde{\tilde{\delta}}(x) \equiv 1$.

ו. ההכללה של המכפלה הסקלרית עבור פונקציות שמוגדרות על כל הישר האינסופי היא $\langle f \mid g\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx f^*(x) g(x)$. הוכיחו כי $\langle f \mid g\rangle = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} dx \tilde{\tilde{f}}^*(k)\tilde{\tilde{g}}(k)$.

קונוולוציה (קיפול): במקרים מסוימים התמרת פורייה של פונקציה מתקבלת כמכפלה של שתי התמרות, $\tilde{\tilde{F}}(k) = \tilde{\tilde{f}}(x)\tilde{\tilde{g}}(x)$. הפונקציה $f(x)$ ניתנת אז על ידי

$$F(x) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} dk \tilde{\tilde{F}}(k) e^{ikx} = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} dk \tilde{\tilde{f}}(k)\tilde{\tilde{g}}(k) e^{ikx} = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} dk \left[\int_{-\infty}^{\infty} dy f(y) e^{-iky}\right]\tilde{\tilde{g}}(k) e^{ikx} \qquad (\text{נ}3.11)$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} dy f(y)\left[\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} dy \tilde{\tilde{g}}(k) e^{ik(x-y)}\right] = \int_{-\infty}^{\infty} dy f(y) g(x-y)$$

ערכי הפונקציה $f(x)$ נקבעים אפוא על ידי ערכי הפונקציות $f(x)$ ו- $g(x)$ בכל הנקודות על הישר. הביטוי באגף ימין של משוואה (נ3.11) נקרא **קונוולוציה (קיפול)** של שתי הפונקציות הללו, ונהוג לסמנו בצורה

$$. f(x) \otimes g(x) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} dy f(y) g(x-y) \tag{נ3.12}$$

פונקציות מחזוריות בשלושה ממדים: נסתכל עכשיו על פונקציה של הוֶקטור התלת-ממדי $\mathbf{r} = (x,y,z)$, שמבוטא באמצעות הקואורדינטות הקרטזיות שלו, ונניח שהפונקציה מחזורית בשלושת כיווני הצירים,

$$. f(x+a_1,y,z) = f(x,y+a_2,z) = f(x,y,z+a_3) = f(x,y,z) \tag{נ3.13}$$

שימוש במשפט פורייה, משוואות (נ3.2) ו-(נ3.4), עבור התלות בקואורדינטה x, נותן

$$, f(x,y,z) = \sum_{n_x=-\infty}^{\infty} \tilde{f}_{n_x}(y,z) e^{ik_{n_x}^x x} \tag{נ3.14}$$

כאשר $k_{n_x}^x = 2\pi n_x / a_1$ וכן $\tilde{f}_{n_x}(y,z) = \frac{1}{a_1}\int_{-a_1/2}^{a_1/2} dx f(x,y,z) e^{-ik_{n_x}^x x}$. שימוש חוזר במשפט עבור התלות המחזורית של $\tilde{f}_{n_x}(y,z)$ ב- y ועבור התלות המחזורית של המקדמים שיתקבלו ב- z נותנים לבסוף

$$, f(x,y,z) = \sum_{n_x=-\infty}^{\infty}\sum_{n_y=-\infty}^{\infty}\sum_{n_z=-\infty}^{\infty} \tilde{f}(n_x,n_y,n_z) e^{i\mathbf{k}(n_x,n_y,n_z)\cdot\mathbf{r}} \tag{נ3.15}$$

כאשר

$$, \mathbf{k}(n_x,n_y,n_z) = 2\pi(n_x/a_1, n_y/a_2, n_z/a_3) \tag{נ3.16}$$

וכאשר

$$. \tilde{f}(n_x,n_y,n_z) = \frac{1}{a_1 a_2 a_3} \int_{-a_1/2}^{a_1/2} dx \int_{-a_2/2}^{a_2/2} dy \int_{-a_3/2}^{a_3/2} dz f(x,y,z) e^{-i\mathbf{k}(n_x,n_y,n_z)\cdot\mathbf{r}} \tag{נ3.17}$$

שימו לב, הוֶקטורים $\mathbf{k}(n_x,n_y,n_z)$ במשוואה (נ3.16) הם וקטורים בסריג ההופכי של הסריג האורתורומבי עם קבועי הסריג a_1,a_2,a_3, משוואה (3.4.6).

התמרות פורייה תלת-ממדיות מתקבלות כאשר שולחים את המחזורים לאינסוף, $a_m \to \infty$:

$$, f(\mathbf{r}) = \int d^3k \tilde{\tilde{f}}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \tag{נ3.18}$$

$$, \tilde{\tilde{f}}(\mathbf{k}) = \frac{1}{(2\pi)^3}\int d^3r f(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \tag{נ3.19}$$

כאשר האינטגרלים הם על כל המרחב בשני המקרים.

פונקציות מחזוריות על סריג ברווה כללי: סריג ברווה כללי הוגדר על ידי התכונה $f(\mathbf{r}+\mathbf{a}_1)=f(\mathbf{r}+\mathbf{a}_2)=f(\mathbf{r}+\mathbf{a}_3)=f(\mathbf{r})$. אפשר להציג את הוֶקטור $\mathbf{r}$ בצורה $\mathbf{r}=y_1\hat{\mathbf{a}}_1+y_2\hat{\mathbf{a}}_2+y_3\hat{\mathbf{a}}_3$, עם וקטורי היחידה $\hat{\mathbf{a}}_m\equiv\mathbf{a}_m/|\mathbf{a}_m|$, ואז מתקבל

$$f(y_1+a_1,y_2,y_3)=f(y_1,y_2+a_2,y_3)=f(y_1,y_2,y_3+a_1)=f(y_1,y_2,y_3)\,. \tag{נ3.20}$$

משוואה זאת דומה למשוואה (נ3.13), ולכן אפשר שוב להפעיל את משפט פורייה החד-ממדי עבור שלוש הקואורדינטות y_1,y_2,y_3. למשל,

$$f(y_1,y_2,y_3)=\sum_{n_1=-\infty}^{\infty}\tilde{f}_{n_1}(y_2,y_3)e^{i(2\pi/a_1)n_1y_1}\,, \tag{נ3.21}$$

ולבסוף

$$f(y_1,y_2,y_3)=\sum_{n_1=-\infty}^{\infty}\sum_{n_2=-\infty}^{\infty}\sum_{n_3=-\infty}^{\infty}\tilde{f}(n_1,n_2,n_3)e^{i2\pi(n_1y_1/a_1+n_2y_2/a_2+n_3y_3/a_3)}\,, \tag{נ3.22}$$

כאשר

$$\tilde{f}(n_1,n_2,n_3)=\frac{1}{a_1a_2a_3}\int_{-a_1/2}^{a_1/2}dy_1\int_{-a_2/2}^{a_2/2}dy_2\int_{-a_3/2}^{a_3/2}dy_3f(y_1,y_2,y_3)e^{-i2\pi(n_1y_1/a_1+n_2y_2/a_2+n_3y_3/a_3)}\,. \tag{נ3.23}$$

קל לראות שהאינטגרל הוא על הנקודות בתוך תא יחידה אחד. שימוש במשוואות (3.4.4) נותן $\mathbf{b}_m\cdot\mathbf{r}=2\pi y_m/a_m$, כאשר $\{\mathbf{b}_m\}$ הם וקטורי הסריג ההופכי של הסריג הנדון. לכן, הביטוי במעריך הוא $2\pi(n_1y_1/a_1+n_2y_2/a_2+n_3y_3/a_3)\equiv\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}$, כאשר $\mathbf{G}=n_1\mathbf{b}_1+n_2\mathbf{b}_2+n_3\mathbf{b}_3$ הוא וקטור כללי בסריג ההופכי. הפונקציה $\Phi_{\mathbf{G}}(\mathbf{r})=e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}$ היא אכן מחזורית על הסריג, כי $\Phi_{\mathbf{G}}(\mathbf{r}+\mathbf{R})=e^{i\mathbf{G}\cdot(\mathbf{r}+\mathbf{R})}=e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}=\Phi_{\mathbf{G}}(\mathbf{r})$ ממשוואה (3.4.1). משוואה (נ3.22) אומרת ש**אפשר לפתח כל פונקציה מחזורית על הסריג כטור בפונקציות הללו, עם כל וקטורי הסריג ההופכי**,

$$f(\mathbf{r})=\sum_{n_1n_2n_3}\tilde{f}(n_1,n_2,n_3)e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}\,. \tag{נ3.24}$$

נותר לטפל במקדמים, משוואה (נ3.23). אם רוצים לבצע את האינטגרציה על הקואורדינטות הקרטזיות x,y,z, במקום על הקואורדינטות שהוגדרו על ידי $\mathbf{r}=y_1\hat{\mathbf{a}}_1+y_2\hat{\mathbf{a}}_2+y_3\hat{\mathbf{a}}_3$, יש להשתמש בזהות $dy_1dy_2dy_3=Jdxdydz$, כאשר היעקוביאן הוא

$$J\equiv\begin{vmatrix}\partial y_1/\partial x & \partial y_1/\partial y & \partial y_1/\partial z\\ \partial y_2/\partial x & \partial y_2/\partial y & \partial y_2/\partial z\\ \partial y_3/\partial x & \partial y_3/\partial y & \partial y_3/\partial z\end{vmatrix}=\frac{a_1a_2a_3}{(2\pi)^3}\begin{vmatrix}b_{1x} & b_{1y} & b_{1z}\\ b_{2x} & b_{2y} & b_{2z}\\ b_{3x} & b_{3y} & b_{3z}\end{vmatrix}=\frac{a_1a_2a_3}{(2\pi)^3}V_{\text{rec}}=\frac{a_1a_2a_3}{V}\,.$$

בשלב הראשון של המשוואה הזאת השתמשנו בתוצאה $\mathbf{b}_m \cdot \mathbf{r} = 2\pi y_m / a_m$, שניתנה לעיל. בשלב השני השתמשנו בביטוי לנפח תא היחידה בסריג ההופכי, $V_{\text{rec}} = \mathbf{b}_1 \cdot [\mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3]$, ובשלב האחרון השתמשנו בתוצאה של שאלה 3.4.3, $V_{\text{rec}} V = (2\pi)^3$. לכן

$$\tilde{f}(n_1, n_2, n_3) = \frac{1}{V} \int_V d^3 r f(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} , \tag{נ3.25}$$

כאשר האינטגרל הוא על תא היחידה.

הקשר בין טור פורייה ובין הסריג ההופכי: כפי שצוין קודם לכן, תנאי השפה המחזוריים על דפנות הדגם זהים להמשכה של הדגם על כל המרחב. לכן, אפשר לרשום את הפונקציה $f(\mathbf{r})$ על ידי משוואה (נ3.18), עם התמרת פורייה ממשוואה (נ3.19). שימוש במחזוריות, משוואה (3.8.1), מאפשר להזיז את כל נקודות המרחב על ידי וקטור סריג, ולכן משוואה (נ3.19) נותנת

$$\tilde{\tilde{f}}(\mathbf{k}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3 r f(\mathbf{r} + \mathbf{R}) e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}+\mathbf{R})} = \tilde{\tilde{f}}(\mathbf{k}) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} .$$

מכאן, $\tilde{\tilde{f}}(\mathbf{k}) \neq 0$ רק אם מתקיים $e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} = 1$. ממשוואה (3.3.3), התנאי הזה מתקיים, רק אם $\mathbf{k}$ שווה לאחד מוֶקטורי הסריג ההופכי, כלומר, רק אם מתקיים התנאי של בראג. מכאן נובע כי $f(\mathbf{r})$ היא קומבינציה לינארית של הפונקציות המחזוריות $\{e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}\}$, כלומר, טור פורייה, כמו במשוואות (נ3.24) או (3.8.2). שני חישובים חלופיים של המקדמים בטור הוצגו בקטעים שהובילו למשוואות (3.8.5) או (נ3.25).

פונקציית דלתא והמסרק של דיראק בשלושה ממדים: כמו במשוואה (נ3.5), הצבה של משוואה (נ3.25) במשוואה (נ3.24) נותנת

$$f(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} \left[\frac{1}{V} \int_V d^3 r' f(\mathbf{r}') e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}'} \right] e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} = \int_V d^3 r' \left[\frac{1}{V} \sum_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}')} \right] f(\mathbf{r}') ,$$

ולכן $\frac{1}{V}\sum_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} = \delta(\mathbf{r})$, כאשר $\mathbf{r}$ נמצא בתוך תא היחידה שמכיל את ראשית הצירים. מאחר שהפונקציה $f(\mathbf{r})$ מחזורית, אינטגרל דומה על כל תא יחידה אחר ייתן את הפונקציה בראשית של אותו תא, ולכן אפשר לרשום

$$\frac{1}{V} \sum_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} = \sum_{\mathbf{G}} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}) . \tag{נ3.26}$$

משוואה זאת מכלילה את משוואה (נ3.8), ואגף ימין מכליל את המסרק של דיראק בשלושה ממדים. מאחר שיש סימטריה מלאה בין המרחב ה"רגיל" לבין המרחב ההופכי, אפשר לבצע את ההחלפות האלה: $\mathbf{G} \to \mathbf{R}$, $\mathbf{r} \to \mathbf{q}$ וכן $V \to V_{\text{rec}} = (2\pi)^3 / V$ (שאלה 3.4.3). מכאן,

$$\sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}} = V_{\text{rec}} \sum_{\mathbf{G}} \delta(\mathbf{q} - \mathbf{G}) = \frac{(2\pi)^3}{V} \sum_{\mathbf{G}} \delta(\mathbf{q} - \mathbf{G}) . \tag{נ3.27}$$

תשובות לשאלות בגוף הפרק

תשובה 3.1.1

א. שימוש בנוסחה (3.1.1) נותן 1.545Å, 1.541Å, 1.39Å, בהתאמה.

ב. המספרים האטומיים של נחושת, כרום, קובלט ומוליבדן הם 29, 24, 27 ו-42, בהתאמה. לכן צריך לכפול את שלושת אורכי הגל הללו ב-$(29/z)^2$ כדי לקבל את אורכי הגל של האטום עם המספר האטומי z. התוצאות עבור כרום: 2.256Å, 2.250Å, 2.03Å, עבור קובלט: 1.782Å, 1.778Å, 1.60Å ועבור מוליבדן: 0.737Å, 0.735Å, 0.66Å.

תשובה 3.2.1

א. מאחר ששלוש הנקודות נמצאות על המישור, הוֶקטורים שמחברים כל שתיים מהן נמצאים על המישור. לכן שני הוֶקטורים $\mathbf{a}_1' = \mathbf{R}_2 - \mathbf{R}_1 = a(\hat{\mathbf{x}} - \hat{\mathbf{y}})$, $\mathbf{a}_2' = \mathbf{R}_3 - \mathbf{R}_2 = a(\hat{\mathbf{y}} - \hat{\mathbf{z}})$ יכולים לשמש כוֶקטורי סריג על המישור. האורך של כל וקטור כזה הוא $|\mathbf{a}_1'| = |\mathbf{a}_2'| = a\sqrt{2}$, והזווית ביניהם ניתנת על ידי $\cos\gamma = \mathbf{a}_1' \cdot \mathbf{a}_2' / \left(|\mathbf{a}_1'||\mathbf{a}_2'|\right) = -a^2/(2a^2) = -1/2$, כלומר, $\gamma = 120°$. מכאן שזהו סריג משולש. תא היחידה שלו הוא, למשל, מעוין, כמו באיור 2.2.2, ושטחו הוא $S = |\mathbf{a}_1' \times \mathbf{a}_2'| = |\mathbf{a}_1'||\mathbf{a}_2'|\sin\gamma = a^2\sqrt{3}$. אפשר לקבל נקודה כללית על המישור, אם מתחילים, למשל, מהנקודה $\mathbf{R}_1$ ומוסיפים אליה וקטורים כלליים בכיווני וקטורי הסריג המישוריים, $\mathbf{r} = \mathbf{R}_1 + y_1\mathbf{a}_1' + y_2\mathbf{a}_2' = (a/2)[(2y_1 - 1)\hat{\mathbf{x}} + (2y_2 - 2y_1 + 1)\hat{\mathbf{y}} + (1 - 2y_2)\hat{\mathbf{z}}]$, כאשר y_1 ו-y_2 הם מספרים ממשיים (לאו דווקא שלמים). זאת משוואת המישור. המישור הזה חותך את ציר-x בנקודה שבה המקדמים של $\hat{\mathbf{y}}$ ושל $\hat{\mathbf{z}}$ מתאפסים, מה שנותן $y_1 = 1$, $y_2 = 1/2$, ולכן $\mathbf{r} = (a/2)\hat{\mathbf{x}}$. ברור שהנקודה הזאת איננה נקודת סריג, אבל היא נמצאת על אמצע וקטור הסריג הקובי בכיוון הזה. באופן דומה המישור חותך את שני הצירים האחרים בנקודות $\mathbf{r} = (a/2)\hat{\mathbf{y}}$ ו-$\mathbf{r} = (a/2)\hat{\mathbf{z}}$. מישור שחותך את הצירים בנקודות הללו אכן מופיע באיור 3.2.4 כאחד ממשפחת המישורים שמסומנת שם על ידי (222) בשורה של BCC. כפי שנראה בהמשך פרק זה, הסימון (222) בא לציין כי המישור הקרוב לראשית חותך כל אחד מהצירים הקוביים באמצעי וקטורי הסריג הקוביים.

ב. מאחר שהמישור המבוקש צריך לעבור דרך הראשית, המשוואה שלו היא $\mathbf{r} = y_1\mathbf{a}_1' + y_2\mathbf{a}_2'$. המרחק של המישור הזה מהמישור הקודם שווה לגובה של הפירמידה, שבסיסה הוא המשולש שמחבר את שלוש הנקודות שמהן התחלנו על המישור בחלק (א), וראשה הוא ראשית הצירים. אורך כל צלע על בסיס הפירמידה הוא $|\mathbf{a}_1'| = |\mathbf{a}_2'| = a\sqrt{2}$, ואורך כל צלע של הפאות היוצאות מהראשית הוא $|\mathbf{R}_1| = |\mathbf{R}_2| = |\mathbf{R}_3| = a\sqrt{3}\ /\ 2$. כל צלע כזאת יוצרת משולש ישר זווית יחד עם גובה הפירמידה ועם שני שלישים גובה המשולש שווה הצלעות בבסיס, שאורכו $(2/3)(a\sqrt{2})\sqrt{3}/2 = a\sqrt{2/3}$. משפט פיתגורס נותן לכן שהמרחק בין שני המישורים הוא $d = \sqrt{3a^2/4 - 2a^2/3} = a/(2\sqrt{3})$. כדי למצוא את משוואת המישור הבא צריך למצוא נקודת סריג שמרחקה אליו מאותו צד הוא הקטן ביותר. מאיור 3.2.4 רואים שנקודה כזאת היא $\mathbf{R}_4 = a\hat{\mathbf{x}}$, ולכן משוואת המישור הבא היא $\mathbf{r} = \mathbf{R}_4 + y_1\mathbf{a}_1' + y_2\mathbf{a}_2'$. מאחר שהמישור הראשון

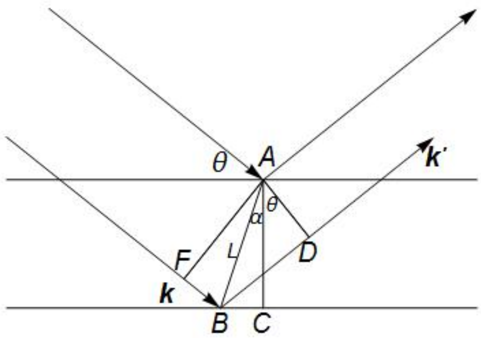
חוצה את ציר-x בנקודה $(a/2)\hat{\mathbf{x}}$, והמישור השני חוצה את אותו ציר בנקודה $a\hat{\mathbf{x}}$, אפשר להשתכנע כי משוואת המישור ה-m היא $\mathbf{r} = m(a/2)\hat{\mathbf{x}} + y_1\mathbf{a}_1' + y_2\mathbf{a}_2'$. אחדים מהמישורים הללו מוצגים באיור 3.2.4 תחת הסימון (222).

ג. צפיפות נקודות הסריג במישור היא $1/S = 1/(a^2\sqrt{3})$. המרחק בין מישורים שכנים הוא $d = a/(2\sqrt{3})$, ולכן צפיפות נקודות הסריג במרחב היא $1/(Sd) = 2/a^3$. זאת בדיוק צפיפות נקודות הסריג בסריג ה-BCC, שתא היחידה הקובי שלו (שנפחו a^3) מכיל שתי נקודות. לכן משפחת המישורים אכן מכילה את כל נקודות הסריג.

תשובה 3.2.2

באיור להלן הקרניים פוגעות בנקודות A ו-B, שהמרחק ביניהן הוא L. הזווית בין AB לבין המרחק בין המישורים $AC = d$ היא α. AF ו-AD מאונכים לקרן הפוגעת ולקרן המפוזרת, בהתאמה. הזוויות בין AD ל-AC ובין AF ל-AC שוות לזווית θ. כפי שאפשר לראות באיור, הפרש הדרכים בין שתי הקרניים הוא

$$FB + BD = L\sin(\theta - \alpha) + L\sin(\theta + \alpha) = 2L\sin\theta\cos\alpha = 2d\sin\theta .$$



תשובה 3.4.1

א. מאחר שוֶקטור היחידה $\hat{\mathbf{z}}$ ניצב למישור הסריג, הוא מקיים את הזהות $\hat{\mathbf{z}} = \mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2 / S$. שימוש בזהות $\mathbf{u} \times [\mathbf{v} \times \mathbf{w}] = (\mathbf{u} \cdot \mathbf{w})\mathbf{v} - (\mathbf{u} \cdot \mathbf{v})\mathbf{w}$ (הוכיחו!) נותן לכן $\mathbf{b}_1 = 2\pi\mathbf{a}_2 \times \hat{\mathbf{z}}/S = 2\pi\mathbf{a}_2 \times [\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2]/S = 2\pi\left[|\mathbf{a}_2|^2\mathbf{a}_1 - (\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2)\mathbf{a}_2\right]/S^2$. המשוואה השנייה מוכחת באופן דומה.

ב. שימוש בחלק (א) נותן $\mathbf{b}_1 \times \mathbf{b}_2 = (2\pi)^2\left[|\mathbf{a}_1|^2|\mathbf{a}_2|^2 - (\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2)^2\right]\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2 / S^4$. שימוש בזהויות $S^2 = |\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2|^2 = |\mathbf{a}_1|^2|\mathbf{a}_2|^2 - (\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2)^2$ נותן לבסוף את שטח תא היחידה בסריג ההופכי, $S_{rec} = |\mathbf{b}_1 \times \mathbf{b}_2| = (2\pi)^2/S$.

תשובה 3.4.2

בנוסף לוֶקטורים שמופיעים באיור 3.4.2, וקטורי הסריג ההקסגונלי הפשוט כוללים גם את הוֶקטור $\mathbf{a}_3 = c\hat{\mathbf{z}}$, כאשר $a_3 = c$. שימוש במשוואה (3.4.7) נותן לכן את אותן התשובות עבור שני הוֶקטורים במישור, ואליהם נוסף הוֶקטור $\mathbf{b}_3 = 2\pi\hat{\mathbf{z}}/c$.

תשובה 3.4.3

הנפח של תא היחידה בסריג ההופכי הוא (עד כדי סימן) $V_{\text{rec}} = [\mathbf{b}_1 \times \mathbf{b}_2] \cdot \mathbf{b}_3$. כדי לחשבו, נתחיל מחישוב המכפלה הוֶקטורית. שימוש בזהות $\mathbf{u} \times [\mathbf{v} \times \mathbf{w}] = (\mathbf{u} \cdot \mathbf{w})\mathbf{v} - (\mathbf{u} \cdot \mathbf{v})\mathbf{w}$ (שהופיעה כבר בפתרון לשאלה 3.4.1) נותן $\mathbf{b}_1 \times \mathbf{b}_2 = (2\pi/V)^2[\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3] \times [\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1] = [(2\pi)^2/V]\mathbf{a}_3$. שימוש במשוואה $\mathbf{b}_3 \cdot \mathbf{a}_3 = 2\pi$ נותן לבסוף כי $V_{\text{rec}} = (2\pi)^3/V$.

דרך אחרת: הנפח $V = |\mathbf{a}_1 \cdot [\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3]|$ שווה לדטרמיננטה של מטריצה מסדר 3×3, ששורותיה מכילות את המרכיבים הקרטזיים של שלושת וקטורי הסריג $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$. באופן דומה, הנפח $V_{\text{rec}} = [\mathbf{b}_1 \times \mathbf{b}_2] \cdot \mathbf{b}_3$ שווה לדטרמיננטה של מטריצה שבנויה מעמודים שמכילים את הוֶקטורים $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$ (שימו לב, החלפת השורות בעמודים במטריצה ריבועית איננה משנה את הדטרמיננטה). מכפלת שתי הדטרמיננטות הללו שווה לדטרמיננטה של מכפלת שתי המטריצות. משוואה (3.4.4) קובעת כי מטריצת המכפלה היא אלכסונית, עם הערך 2π לכל איבר אלכסוני. לכן הדטרמיננטה של מטריצת המכפלה היא $(2\pi)^3$, ואת זה היה צריך להוכיח.

בממד אחד כבר ראינו כי $ab = 2\pi$. בשני ממדים אפשר לחזור על ההוכחה שהוצגה לעיל ולקבל כי $SS_{\text{rec}} = (2\pi)^2$, כפי שאכן קיבלנו בשאלה 3.4.1. מכאן אפשר לצפות ב-d ממדים לתוצאה הכללית $VV_{\text{rec}} = (2\pi)^d$.

תשובה 3.4.4

נתחיל מחישוב ישיר של וקטורי הסריג ההופכי לסריג ההופכי. ממשוואה (3.4.7), אחד הוֶקטורים הללו הוא $(2\pi/V_{\text{rec}})\mathbf{b}_1 \times \mathbf{b}_2$, כאשר V_{rec} הוא נפח תא היחידה בסריג ההופכי. בפתרון לשאלה הקודמת קיבלנו כי $\mathbf{b}_1 \times \mathbf{b}_2 = [(2\pi)^2/V]\mathbf{a}_3$. לכן, $(2\pi/V_{\text{rec}})\mathbf{b}_1 \times \mathbf{b}_2 = (2\pi/V_{\text{rec}})[(2\pi)^2/V])\mathbf{a}_3 = \mathbf{a}_3$, כאשר בצעד האחרון השתמשנו גם בתוצאת השאלה הקודמת, $V_{\text{rec}}V = (2\pi)^3$. שני וקטורי הסריג האחרים $\mathbf{a}_1$ ו-$\mathbf{a}_2$ מתקבלים בדרך דומה. לכן, **הסריג ההופכי של הסריג ההופכי הוא הסריג המקורי**.

דרך חלופית מבוססת על הסימטריה של משוואות (3.4.4) בין שלושת וקטורי הסריג $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ ו-$\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$. סימטריה זאת קובעת מיד כי הוֶקטורים $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ הם וקטורי הסריג ההופכי לסריג שוֶקטורי הסריג שלו הם $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$.

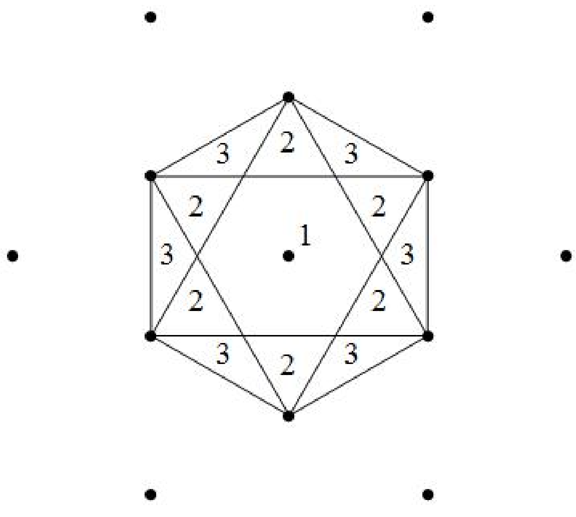
תשובה 3.4.5

וקטורי הסריג של הסריג הקובי ממורכז הגוף ניתנים על ידי משוואה (2.5.1), ונפח תא היחידה הוא $V = a^3/2$. הצבה במשוואה (3.4.7) נותנת לכן $\mathbf{b}_1 = (2\pi/a)(\hat{\mathbf{y}} + \hat{\mathbf{z}}),\ \mathbf{b}_2 = (2\pi/a)(\hat{\mathbf{x}} + \hat{\mathbf{z}}),\ \mathbf{b}_3 = (2\pi/a)(\hat{\mathbf{x}} + \hat{\mathbf{y}})$. השוואה עם משוואה (2.5.2) מראה כי זהו סריג FCC עם צלע קובייה ששווה ל- $4\pi/a$.

דרך אחרת: בתוך הפרק ראינו כי הסריג ההופכי של סריג ה-FCC הוא סריג BCC. לכן, הפתרון לשאלה 3.4.4 קובע כי הסריג ההופכי של סריג ה-BCC הוא סריג FCC. שימוש במשפט זה עדיין מחייב זיהוי של קבועי הסריג המתאימים. אם נסמן את קבוע הסריג ההופכי של סריג ה-BCC, שהוא סריג FCC, על ידי b, אזי מתקיים $V_{\text{rec}} = b^3/4$. מצד אחר, $V = a^3/2$, ולכן הפתרון של שאלה 3.4.3 נותן $b^3/4 = V_{\text{rec}} = (2\pi)^3/V = 16\pi^3/a^3$, כלומר, $b = 4\pi/a$.

תשובה 3.5.1

כפי שראינו באיור 3.4.2, הסריג ההופכי של הסריג משולש גם הוא סריג משולש. כפי שראינו באיור 2.2.3, תא ויגנר-זייץ של הסריג המשולש הוא משושה. לכן, גם אזור ברילואן הראשון של הסריג ההופכי המשולש הוא משושה. שלושת אזורי ברילואן הראשונים של הסריג המשולש מתוארים באיור להלן. כל קו שמופיע באיור הוא אנך אמצעי לוֶקטור הסריג ההופכי, שמחבר בין הראשית לאחת מנקודות הסריג ההופכי (שמסומנות על ידי עיגולים כהים). כדי להגיע מראשית הצירים אל חלק מאזור ברילואן ה- n צריך לחצות $(n-1)$ קווי גבול.



תשובה 3.6.1

בשאלה 3.2.1 תואר מישור כללי במשפחת המישורים על ידי המשוואה $\mathbf{r} = m(a/2)\hat{\mathbf{x}} + y_1\mathbf{a}_1' + y_2\mathbf{a}_2'$, כאשר $\mathbf{a}_1' = a(\hat{\mathbf{x}} - \hat{\mathbf{y}})$ ו- $\mathbf{a}_2' = a(\hat{\mathbf{x}} - \hat{\mathbf{z}})$. החיתוכים של המישור הקרוב לראשית עם וקטורי הסריג נמצאו בנקודות $\mathbf{a}_1/2 = a\hat{\mathbf{x}}/2$, $\mathbf{a}_2/2 = a\hat{\mathbf{y}}/2$

ו- $\mathbf{a}_3/2 = a\hat{\mathbf{z}}/2$, ולכן אפשר לזהות כי במשוואה (3.6.3) יש להציב $x_1 = x_2 = x_3 = 1/2$, ומכאן אינדקסי מילר, $h = k = \ell = 2$. אכן, המישורים הללו מזוהים באיור 3.2.4 על ידי (222) בשורה של BCC. וקטור הסריג ההופכי המתאים לאינדקסים הללו הוא $\mathbf{G}_0 = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_1 + \ell\mathbf{b}_1 = (4\pi/a)(\hat{\mathbf{x}} + \hat{\mathbf{y}} + \hat{\mathbf{z}})$. מכפלה סקלרית של הוֶקטור הזה במשוואת המישור ה- m, $\mathbf{r} = m(a/2)\hat{\mathbf{x}} + y_1 a(\hat{\mathbf{x}} - \hat{\mathbf{y}}) + y_2 a(\hat{\mathbf{x}} - \hat{\mathbf{z}})$, אכן נותנת $\mathbf{G}_0 \cdot \mathbf{r} = 2\pi m$, כמו במשוואה (3.4.2). בשאלה 3.2.1 קיבלנו גם כי המרחק בין מישורים שכנים הוא $d = a/(2\sqrt{3})$, מה שמתקבל גם ממשוואה (3.6.1), $d = 2\pi/|\mathbf{G}_0|$, עם $|\mathbf{G}_0| = 4\pi\sqrt{3}/a$.

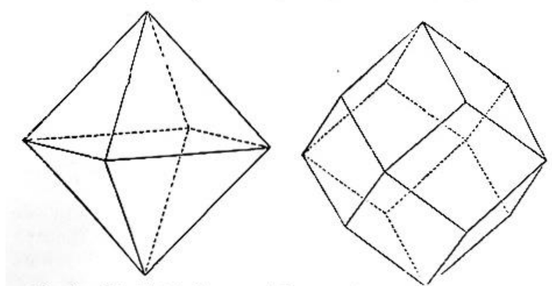
תשובה 3.6.2

א. כל החלפת סימן של אחד האינדקסים (ששונה מאפס) נותנת גורם 2 בכפילות. גורם נוסף סופר את מספר התמורות (הפרמוטציות) השונות של השלישייה. לכן, התשובות הן 6, 48, 24, 8, 24, 12, בהתאמה.

ב. ישנם 8 מישורים כאלה. למשל, המישור (111) מחבר את שלושת הקצוות של וקטורי הסריג בכיוונים החיוביים של הצירים הקרטזיים (כמו בצד ימין של החלק התחתון באיור 3.2.4, עבור הסריג הקובי הפשוט). כל יתר המישורים במשפחה מחברים קצוות כאלה בכל הכיוונים האחרים האפשריים. המבנה שנוצר הוא האוקטהדרון שמופיע בצד השמאלי של האיור להלן. הראשית נמצאת במרכז האוקטהדרון, והקודקודים נמצאים בנקודות $\pm a\hat{\mathbf{x}},\ \pm a\hat{\mathbf{y}},\ \pm a\hat{\mathbf{z}}$.

ג. המישור (110) מקביל לציר- z, ועובר דרך שתי צלעות נגדיות של תא היחידה הקובי (כמו בחלק האמצעי התחתון באיור 3.2.4, עבור הסריג הקובי הפשוט). ישנם בסך הכול 4 מישורים כאלה שמקבילים לכל ציר, ולכן יש בסך הכול 12 מישורים שמקיפים את ראשית הצירים. מישורים אלה יוצרים גוף מרחבי סימטרי עם 12 פאות מרובעות, כפי שמתואר בצד הימני של האיור להלן. גוף זה נקרא **דודקהדרון רומבי**. הוא זהה לגוף שמתאר את תא ויגנר-זייץ של סריג ה-FCC, איור 2.5.5(א). ראו גם הערות בנספח לפרק 2.

ד. כאשר כל האינדקסים h,k,ℓ שונים זה מזה, קיימות 6 תמורות שמחליפות ביניהם. לכל תמורה כזאת עם אינדקסים ששונים מאפס יש 8 מישורים, שמתקבלים מהחלפת הסימן של כל אחד מהאינדקסים. לכן המספר המקסימלי של מישורים במשפחה הוא 48.



תשובה 3.6.3

מאחר שהמישור עובר דרך הנקודות $\mathbf{a}_1/h$, $\mathbf{a}_2/k$ ו- $\mathbf{a}_3/\ell$, נובע כי הוֶקטורים הבלתי-תלויים $(\mathbf{a}_1/h - \mathbf{a}_2/k)$ ו- $(\mathbf{a}_1/h - \mathbf{a}_3/\ell)$, שמחברים זוגות של הנקודות הללו, נמצאים על המישור. קל לבדוק כי המכפלה הסקלרית של כל אחד משני הוֶקטורים הללו עם $\mathbf{G}$ מתאפסת, ולכן הוֶקטור $\mathbf{G}$ מאונך למישור. המרחק בין הראשית למישור שווה לכן להיטל של כל אחד מהוֶקטורים המקוריים, למשל, $\mathbf{a}_1/h$, על כיוון הוֶקטור $\mathbf{G}$. היטל זה הוא $(\mathbf{a}_1/h)\cdot\mathbf{G}/G = 2\pi/G$, כאשר השתמשנו במשוואות (3.4.4) ו-(3.4.5).

תשובה 3.6.4

בשאלה 3.4.5 קיבלנו $\mathbf{b}_1 = 2\pi(0,1,1)/a,\ \mathbf{b}_2 = 2\pi(1,0,1)/a,\ \mathbf{b}_3 = 2\pi(1,1,0)/a$, ולכן $\mathbf{G} = (2\pi/a)(k+\ell, h+\ell, h+k)$. מכאן, $h' = k+\ell$, $k' = h+\ell$, $\ell' = h+k$. חיבור שלוש המשוואות הללו נותן $h'+k'+\ell' = 2(h+k+\ell)$. מכאן שסכום האינדקסים ה"חדשים" חייב להיות מספר זוגי: או שכולם זוגיים או ששניים מהם אי-זוגיים והשלישי זוגי.

תשובה 3.7.1

הטבלה להלן מכילה את השלשות האפשריות $\{hk\ell\}$, כך שכל שלשה מופיעה רק פעם אחת, $h \le k \le \ell$, את הערך של $S = h^2 + k^2 + \ell^2$ (לא לבלבל עם שטח תא היחידה בשני ממדים!), את הכפילות $p(hk\ell)$ ואת הזווית θ, שמתקבלת מתוך משוואה (3.7.1), $\sin\theta = [\lambda/(2a)]\sqrt{S} = \sqrt{S}/6$. הכפילות עבור $\{00\ell\}$ שווה ל-6, כי יש שלושה מקומות אפשריים עבור האינדקס השונה מאפס ℓ, והוא יכול לקבל שני סימנים, ± 1.

$p(0kk) = 12$, כי יש שלושה מקומות למקם את האפס, וכל אחד מה-k-ים יכול לקבל שני סימנים.

$p(kkk) = 8$, כי כל אחד מהאינדקסים יכול לקבל שני סימנים.

עבור $k \ne \ell$, $p(0k\ell) = 24$, כי יש שש תמורות של שלושת האינדקסים, ושני האינדקסים השונים מ-0 יכולים כל אחד לקבל שני סימנים.

עבור $k \ne \ell$, $p(kk\ell) = 24$, כי יש שלושה מקומות עבור האינדקס ℓ, וכל אחד משלושת האינדקסים יכול לקבל שני סימנים.

כאשר שלושת האינדקסים שונים מ-0 ושונים זה מזה, הכפילות שווה ל-48, כי יש שש תמורות, וכל אחד משלושת האינדקסים יכול לקבל שני סימנים.

עבור כל אחד מהערכים $S = 9,17,18$ יש שתי מערכות של אינדקסים שנותנות אותה זווית פיזור.

הערכים $S = 7,15$ אינם מופיעים, כי אין שלשות אינדקסים שלמים שנותנות אותם.

מאחר שזווית הפיזור היא 2θ, בפיזור קדימה היא איננה יכולה להיות גדולה מ-$90°$, ולכן לא יופיעו פיזורים עבור $S > 18$.

h	k	ℓ	S	p	θ
0	0	1	1	6	9.6
0	1	1	2	12	13.6
1	1	1	3	8	16.8
0	0	2	4	6	19.5
0	1	2	5	24	21.9
1	1	2	6	24	24.1
0	2	2	8	12	28.1
0	0	3	9	6	30
1	2	2	9	24	30
0	1	3	10	24	31.8
1	1	3	11	24	33.6
2	2	2	12	8	35.3
0	2	3	13	24	36.9
1	2	3	14	48	38.6
0	0	4	16	6	41.8
0	1	4	17	24	43.4
2	2	3	17	24	43.4
0	3	3	18	12	45
1	1	4	18	24	45
1	3	3	19	24	–
0	2	4	20	24	–
1	2	4	21	48	–

תשובה 3.7.2

א. לסריג האורתורומבי, $\mathbf{G}_0 = 2\pi(h\hat{\mathbf{x}}/a_1 + k\hat{\mathbf{y}}/a_2 + \ell\hat{\mathbf{z}}/a_3)$ [משוואה (3.4.6)]. לכן $\sin^2\theta = \frac{\lambda^2}{4}\left(\frac{h^2}{a_1^2} + \frac{k^2}{a_2^2} + \frac{\ell^2}{a_3^2}\right)$. במקרה הטטרגונלי יש להציב $a_1 = a_2$.

ב עבור אורך גל נתון, הזוויות הקטנות ביותר תתקבלנה עבור הערכים הקטנים ביותר של הביטוי בסוגריים. בדוגמה הנדונה יש שני אורכי גל, 1.39Å ו-1.54Å, ולכן זוויות הפיזור תופענה בזוגות. זוויות הפיזור הקטנות ביותר תתקבלנה עבור הערכים הקטנים ביותר של $h^2 + k^2 + \ell^2(a_1/a_3)^2 = h^2 + k^2 + 4\ell^2/9$, שיתקבלו עבור $(hk\ell) = (001), (100), (101), (002)$, כאשר $h^2 + k^2 + 4\ell^2/9 = 4/9,\ 1,\ 15/9,\ 16/9$. מכאן, שמונה הזוויות הקטנות ביותר שמתקבלות מקיימות

$\sin^2\theta = .054,\ .066,\ .121,\ .148,\ ,174,\ .214,\ .215,\ .242$. שימו לב, הזווית הרביעית של הגל הארוך קטנה יותר מהזווית השלישית של הגל הקצר. הזוויות עצמן הן $\theta = 13.4°,\ 14.9°,\ 20.3°,\ 22.6°,\ 24.7°,\ 27.56°,\ 27.6°,\ 29.4°$.

תשובה 3.7.3

א. בגיאומטריה שמתוארת באיור 3.2.1(ב), האלומה המפוזרת לא תפגע בלוח אם זווית הפיזור תהיה גדולה מ- $\theta_{max} = 45°$. הצבת $\theta_{min} = 20°$ נותנת $\sin^2\theta_{max}/\sin^2\theta_{min} = 4.27$, ולכן $h^2 + k^2 + \ell^2 \le 4$. עבור הסריג הקובי הפשוט, התנאי הזה מאפשר רק את המשפחות $\{100\}$, $\{110\}$, $\{111\}$ ו- $\{200\}$. הזוויות שתתקבלנה בפיזור הן לכן $2\theta = 40°,\ 58°,\ 73°,\ 86°$, בהתאמה. בהתחשב בכפילויות (ראו שאלה 3.7.1), עוצמות הפיזור הן $I = 6I_0,\ 12I_0,\ 8I_0,\ 6I_0$, בהתאמה, כאשר I_0 הוא קבוע כפלי שמכיל את עוצמת הפיזור מכל נקודת סריג.

ב. מהשאלה הקודמת, עכשיו מתקיים $\sin^2\theta/\sin^2\theta(100) = h^2 + k^2 + \ell^2(a_1/a_3)^2$. לכן זוויות הפיזור עבור $(hk\ell) = (100),\ (010),\ (110),\ (200),\ (020)$ לא תשתנינה, ונקבל מעגלי פיזור בשלוש מהזוויות הקודמות, $2\theta = 40°,\ 58°,\ 86°$. עם זאת, עוצמת הפיזור בכל אחת משלוש הזוויות הללו תהיה עכשיו שווה ל- $4I_0$, כי הכפילויות נמוכות יותר. נוסף על כך נקבל עכשיו התאבכות בונה מהזוויות שמקיימות

$$\sin^2\theta/\sin^2\theta(100) = (a_1/a_3)^2,\ 1 + (a_1/a_3)^2,\ 2 + (a_1/a_3)^2,\ 4(a_1/a_3)^2,$$

מה שנותן את הזוויות הנוספות $2\theta = 36°,\ 55°,\ 70°,\ 77°$. עוצמות הפיזור בזוויות הללו הן $I = 2I_0,\ 8I_0,\ 8I_0,\ 2I_0$, בהתאמה. בסך הכול נקבל שבעה מעגלים במקום ארבעה.

ג. במקרה זה יתקיים $\sin^2\theta/\sin^2\theta(100) = h^2 + k^2(a_1/a_2)^2 + \ell^2(a_1/a_3)^2$. לכן, חלק מהזוויות הקודמות תקבלנה ערכים חדשים או תישארנה ללא שינוי, אבל נקבל גם פיצול נוסף של שלושת השיאים שהתאימו במקור לערכים $(hk\ell) = (010),\ (011),\ (020)$, ובסך הכול נקבל עכשיו עשרה מעגלים. אם נניח כי $a_1 < a_2 < a_3$, אזי המעגלים החדשים יתאימו לאינדקסים $(hk\ell) = (001),\ (010),\ (100),\ (011),\ (101),\ (110),\ (111),\ (002),\ (020),\ (200)$. הכפילות היחידה שנותרת היא בגלל החלפת הסימנים של כל אחד מהאינדקסים, ולכן העוצמות תהיינה $I = 2I_0,\ 2I_0,\ 2I_0,\ 4I_0,\ 4I_0,\ 4I_0,\ 8I_0,\ 2I_0,\ 2I_0,\ 2I_0$, בהתאמה.

תשובה 3.8.1

ממשוואה (3.8.5), $\tilde{f}(\mathbf{G}) = \frac{1}{S}\int_S d^2r f(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} = \frac{1}{a^2}\int_0^b dx \int_0^b dy \frac{1}{b^2} e^{-i(G_x x + G_y y)}$, כאשר $S = a^2$ הוא שטח תא היחידה. האינטגרל מתפרק לשני אינטגרלים, מהצורה $\int_0^b dx e^{-iG_x x} = (e^{-iG_x b} - 1)/(-iG_x) = 2e^{-iG_x b/2}\sin(G_x b/2)/G_x$, ולכן התשובה היא $\tilde{f}(\mathbf{G}) = 4e^{-i(G_x+G_y)b/2}\sin(G_x b/2)/(abG_x)\sin(G_y b/2)/(abG_y)$. בגבול $b \to 0$ מתקיים $\sin(G_x b/2)/(G_x b) \to 1/2$, ולכן מתקבל $\tilde{f}(\mathbf{G}) \to 1/a^2$. בגבול הזה משוואה (3.8.2) נותנת

$f(\mathbf{r}) = (1/a^2)\sum_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}$, כלומר, "עוצמה" זהה לכל הגלים המישוריים עם הפרשים של וקטורי גל על הסריג ההופכי. יש לציין כי בגבול הזה הפונקציה $f(\mathbf{r})$ בתוך כל תא שואפת לפונקציית דלתא (היא מתבדרת לאינסוף בראשית, מתאפסת בכל מקום אחר, והאינטגרל עליה שווה ל-1). כשמחברים את התרומות של כל התאים, מתקבל $f(\mathbf{r}) \to \sum_{\mathbf{R}} \delta(\mathbf{r}-\mathbf{R})$, ולכן הפונקציה דומה למסרק דלתא שראינו בסעיף 3.3. התוצאה שקיבלנו אכן דומה למשוואה (3.3.8).

תשובה 3.9.1

א. נתחיל באינטגרל חד-ממדי כללי, $I = \int_{-X}^{X} dx f(x)$. אם מחליפים את משתנה האינטגרציה מ-x ל-$(-x)$, מקבלים $I = \int_{-X}^{X} d(-x) f(-x) = \int_{-X}^{X} dx f(-x)$. בשלב הראשון החלפנו גם את סימני הגבולות של האינטגרל, ובשלב השני החלפנו ביניהם תוך החלפת סימן האינטגרל. נסתכל עכשיו על גורם המבנה, ונחליף שם את הסימן של משתנה האינטגרציה: $F(\mathbf{G}) = \int_V d^3r n(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} = \int_V d^3r n(-\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} = \int_V d^3r n(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} = F(-\mathbf{G}) = F^*(\mathbf{G})$. במעבר האחרון השתמשנו בעובדה כי צפיפות המפזרים $n(\mathbf{r})$ היא ממשית. האינטגרל בשלב השלישי נעשה על תא היחידה שמתקבל משיקוף התא המקורי, אבל תא זה זהה לקודמו.

ב. ממשוואה (3.9.7), $F(\mathbf{G}) = 2\pi\int_0^\infty dr r^2 n(r) \int_{-1}^{1} d\mu e^{iGr\mu}$, כאשר השתמשנו בקואורדינטות כדוריות, בחרנו את כיוון ציר-z בכיוון הוֶקטור $\mathbf{G}$ והשתמשנו בסימון $\mu = \cos\theta$. לכן ברור כי התוצאה תלויה רק ב-$G = |\mathbf{G}|$. האינטגרל הזוויתי נותן $\int_{-1}^{1} d\mu e^{iGr\mu} = 2\sin(Gr)/(Gr)$, ומכאן התוצאה המבוקשת.

ג. במקרה זה ל-$n(\mathbf{r}) = |\psi_{100}(\mathbf{r})|^2 = e^{-2r/a_B}/(\pi a_B^3)$ יש סימטריה כדורית. שימוש בתוצאה של החלק הקודם נותן לכן $F = \dfrac{4}{Ga_B^3}\int_0^\infty dr r e^{-2r/a_B}\sin(Gr) = 1/[1+(a_B G/2)^2]^2$. אכן גורם המבנה דועך עבור וקטורי סריג הופכי גדולים, אבל התלות ב-$G = |\mathbf{G}|$ נחלשת ככל ש-G קטן בהשוואה ל-$1/a_B$.

באטום ההליום יש שני אלקטרונים במצב היסוד, אבל ה"רדיוס" של מסלוליהם הוא $a_B/2$ (בגלל המספר האטומי $z = 2$). לכן התוצאה היא $F = 2/[1+(a_B G/4)^2]^2$. האלקטרונים נמצאים קרוב יותר לגרעין, ולכן הדעיכה של גורם המבנה עם אורך וקטור הסריג ההופכי אִטית יותר.

תשובה 3.9.2

גורם המבנה החדש הוא $F(\mathbf{G}) = F_A + F_B e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}_2} = F_A + F_B e^{2i\pi(h+k)/3}$, ולכן עוצמת הקרינה המתאימה היא $|F(\mathbf{G})|^2 = F_A^2 + F_B^2 + 2F_A F_B \cos[2\pi(h+k)/3]$. עדיין נקבל שני ערכים של עוצמות, $|F(\mathbf{G})|^2 = (F_A+F_B)^2$ כאשר $h+k$ הוא כפולה שלמה של 3 ו-$|F(\mathbf{G})|^2 = (F_A+F_B)^2 - 3F_A F_B$ אחרת. הביטוי הזה משחזר את התוצאה של גרפן, כאשר $F_A = F_B$, ונותן עוצמה שמתאפסת בנקודות שבהן $h+k$ הוא כפולה שלמה של 3, כאשר $F_A = -F_B$. במקרה האחרון הסריג של שיאי בראג הוא סריג משושה.

תשובה 3.9.3

איור 2.3.3 מראה סריג הקסגונלי, שבנוי מסריג משושה במישור XY ומוֶקטור הסריג הנוסף $\mathbf{a}_3 = c\hat{\mathbf{z}}$. הסריג ההופכי של הסריג ההקסגונלי הפשוט ניתן בשאלה 3.4.2. במקרה הנדון מדובר על סריג עם בסיס. תא היחידה כולל ארבעה אטומי פחמן, בראשית ובנקודות $\mathbf{r}_2 = (\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2)/3$, $\mathbf{r}_3 = \mathbf{a}_3/2$, $\mathbf{r}_4 = \mathbf{r}_3 + 2\mathbf{r}_2$. לכן, גורם המבנה הוא $F(\mathbf{G}) = F_0(\mathbf{G})[1 + e^{2i\pi(h+k)/3} + e^{i\pi\ell}(1 + e^{4i\pi(h+k)/3})]$, כאשר ℓ הוא זוגי, מתקבל $F(\mathbf{G}) = 2F_0(1 + \cos[2\pi(h+k)/3])$. לעומת זאת כאשר ℓ הוא אי-זוגי, מתקבל $F(\mathbf{G}) = 2iF_0 \sin[2\pi(h+k)/3]$, ולכן עוצמת הקרינה מתאפסת כאשר $h+k$ הוא כפולה שלמה של 3, בדומה למקרה שתואר בשאלה הקודמת.

תשובה 3.9.4

וקטורי הסריג של הסריג ההופכי של סריג FCC ניתנים במשוואה (3.4.8). שימוש בוֶקטורים אלה, עם המקדמים h,k,ℓ, נותן כי וקטור הסריג ההופכי הכללי הוא $\mathbf{G} = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + \ell\mathbf{b}_3 = (2\pi/a)(h'\hat{\mathbf{x}} + k'\hat{\mathbf{y}} + \ell'\hat{\mathbf{z}})$, כאשר השוויון הימני רשום באמצעות וקטורי הסריג ההופכי הקובי הפשוט וכאשר $h' = h - k + \ell,\ k' = h + k - \ell,\ \ell' = -h + k + \ell$. הצבה ישירה של הביטויים האחרונים באגף ימין של $\mathbf{G}$ מראה כי מתקיים $h' + \ell' = 2\ell,\ h' + k' = 2h,\ k' + \ell' = 2k$. הסכום של שני מספרים שלמים הוא זוגי רק אם שניהם זוגיים או שניהם אי-זוגיים. לכן, כדי לקבל התאבכות בונה, המקדמים הקוביים h',k',ℓ' חייבים להיות כולם זוגיים או אי-זוגיים, בדיוק כפי שקיבלנו בחישוב הקובי.

תשובה 3.9.5

א. בסריג קובי המרחק בין מישורים במשפחה שמתוארת על ידי האינדקסים h,k,ℓ הוא $d(h,k,\ell) = 2\pi/G = a/\sqrt{h^2 + k^2 + \ell^2}$. כפי שציינו בסעיף 3.6, צפיפות הנקודות בכל מישור היא d/V. לכן הצפיפות הגדולה ביותר תתקבל עבור הערך הקטן ביותר של $h^2 + k^2 + \ell^2$.
בסריג BCC, הסכום $h + k + \ell$ חייב להיות זוגי, ולכן הערך הקטן ביותר של $h^2 + k^2 + \ell^2$ יתקבל כאשר שניים מהאינדקסים שווים ל-1 והשלישי שווה לאפס, למשל (110). במקרה זה המרחק בין המישורים הוא $d(110) = a/\sqrt{2}$, וצפיפות הנקודות בכל מישור היא $\sqrt{2}/a^2$ (כזכור, $V = a^3/2$).

ב. מישור (110) בסריג ה-BCC מקביל לציר-z ועובר דרך שתי צלעות נגדיות של הקובייה (ראו איור 3.2.4). חתך זה יוצר מלבן, שצלעותיו שוות ל-a ול-$b = a\sqrt{2}$. המלבן מכיל עוד נקודה במרכזו, ולכן זהו סריג מלבני ממורכז. צפיפות הנקודות עליו היא $\sqrt{2}/a^2$, והמרחק בין מישורים שכנים הוא $a/\sqrt{2}$.

ג. בתוך המישור אפשר לתאר את הקווים על ידי וקטורי סריג הופכי שניצבים אליהם. מאחר שזהו סריג מלבני ממורכז, וקטורים אלה הם $\mathbf{G} = 2\pi(h\hat{\mathbf{x}}/a + k\hat{\mathbf{y}}/b)$, כאשר כאמור $b = a\sqrt{2}$. המרחק בין הקווים הוא $d = 2\pi/G = a/\sqrt{h^2 + k^2/2}$, ולכן המרחק המקסימלי בין הקווים

מתקבל עבור $(hk)=(01)$, $d_{\max}=a\sqrt{2}$. הוֶקטור **G** מקביל לציר-y, ולכן הקו הצפוף ביותר מקביל לציר-x, כלומר, לציר-z של הסריג הקובי המקורי. המרחק בין נקודות שכנות על הקו הצפוף ביותר הוא a.

ד. בסריג FCC, כל האינדקסים חייבים להיות זוגיים או אי-זוגיים. הערך הקטן ביותר של $h^2+k^2+\ell^2$ יתקבל לכן עבור $h=k=\ell=1$. כעת, $d(111)=a/\sqrt{3}$, ולכן הצפיפות במישור היא $4/(a^2\sqrt{3})$ (נפח תא היחידה הוא $V=a^3/4$). מישורי (111) בסריג ה-FCC הם המישורים שמכילים את הכדורים האדומים או את הכדורים הירוקים בשורה התחתונה של איור 2.6.3(א). כפי שהוסבר שם, המישורים הללו מכילים סריגים משולשים, שהם אכן הסריגים הצפופים ביותר שקיימים במישור, עם צפיפות $4/(a^2\sqrt{3})$. בתוך הסריג המשולש הזה, וקטורי הסריג ההופכי ניתנים על ידי $\mathbf{G}=2\pi[h\hat{\mathbf{x}}'+(2k-h)\hat{\mathbf{y}}'/\sqrt{3}]/a$, כאשר $\hat{\mathbf{x}}'$ ו-$\hat{\mathbf{y}}'$ מגדירים את מערכת הצירים בתוך המישור (ראו איור 3.4.2). לכן $d=2\pi/G=a\sqrt{3}/[2\sqrt{h^2+k^2-hk}\,]$, ומכאן $d_{\max}=a\sqrt{3}/2$. תוצאה זאת מתקבלת הן עבור $(hk)=(0\pm1)$, הן עבור $(hk)=(\pm10)$ והן עבור $(hk)=\pm(11)$. הוֶקטורים המתאימים, $\mathbf{G}(10)=\pm\mathbf{b}_1$, $\mathbf{G}(01)=\pm\mathbf{b}_2$ ו-$\mathbf{G}(\pm1\pm1)=\pm(\mathbf{b}_1+\mathbf{b}_2)$, ניצבים לוֶקטורים $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$, ו-$(\mathbf{a}_1-\mathbf{a}_2)$. לכן, הקווים הצפופים ביותר על המישור המשולש נמצאים כולם בכיוונים שמחברים בין שכנים קרובים בסריג הזה, כפי שאפשר היה לצפות בלי חשבון.

תשובה 3.9.6

א. מהאיור מתקבלת התאבכות בונה עבור הזוויות $2\theta\approx27°, 31°, 46°, 54°, 56°$, שמתאימות לערכים $h^2+k^2+\ell^2=3, 4, 8, 11, 12$. סדרה זאת אכן מתאימה לסריג FCC (איור 3.9.3). הערכים הללו מאשרים גם את הזיהוי של אינדקסי מילר שמופיעים באיור. ערכים אלה נותנים בקירוב $\sin^2\theta/(h^2+k^2+\ell^2)\approx0.018$. הצבה במשוואה (3.7.2) נותנת לכן $[\lambda/(2a)]^2\approx0.018$, ומכאן $a\approx1.545\text{Å}/2/0.134\approx5.76\text{Å}$. מספר זה מקורב, כי קשה לקרוא את המספרים מהאיור. הערך בספרות הוא 5.65Å.

ב. עוצמות הקרינה דועכות עם $|\mathbf{G}|^2$, שמתכונתי לסכום $h^2+k^2+\ell^2$. בקירוב ראשון, נתעלם מהדעיכה הזאת ונסתכל על שתי העוצמות הראשונות. זווית הפיזור הראשונה מתקבלת ממשפחת המישורים {111}, ולכן משמונה מישורים. הזווית השנייה מתקבלת ממשפחת המישורים {200}, ויש שישה מישורים כאלה. לכן, יחס העוצמות הוא בקירוב $I(111)/I(200)=8|F(111)|^2/(6|F(200)|^2)$. מצד אחר, קיים $F(111)/F(200)=(F_{Na}-F_{Cl})/(F_{Na}+F_{Cl})$. כשמחסירים את הרקע (בערך 30 ביחידות היחסיות שבאיור), מקבלים בערך $I(111)\approx40,\ I(200)\approx270$. אם מניחים כי שני היונים הם מפזרים נקודתיים, אזי גורמי המבנה שלהם ממשיים ובלתי-תלויים ב-**G**, ואז היחס $x=F_{Na}/F_{Cl}$ ממשי. במקרה הזה, המשוואה $(8/6)(x-1)^2/(x+1)^2\approx40/270$ נותנת שני פתרונות, $F_{Na}/F_{Cl}\approx2$ או $F_{Na}/F_{Cl}\approx0.5$. מאחר שלכלור יש יותר אלקטרונים, נראה שיש לבחור את הערך הקטן יותר. ליון הנתרן יש 10 אלקטרונים, בעוד ליון הכלור יש 18

אלקטרונים. לכן, הערכה גסה הייתה נותנת $F_{Na}/F_{Cl} \approx 10/18 = 0.55$, כך שההערכה שלנו סבירה מאוד.

ג. ההנחה כי היחס F_{Na}/F_{Cl} ממשי היא סבירה, כי להתפלגות האלקטרונים סביב כל יון יש סימטריה כדורית (ראו שאלה 3.9.1). אם בכל זאת מניחים כי היחס מרוכב, מתקבל $|F(111)/F(200)|^2 = (|x|^2 + 1 - 2|x|\cos\varphi)/(|x|^2 + 1 + 2|x|\cos\varphi)$, כאשר הצבנו $F_{Na}/F_{Cl} = |x|e^{i\varphi}$. לכן יש לנו שני נעלמים, ודרוש מידע נוסף כדי לפתור את הבעיה. הבעיה הזאת מוכרת בספרות כ"**בעיית הפאזה**".

ד. מהצפיפויות הנתונות מתקבל כי $F_i(hk\ell) = z_i/[1+\alpha_i(h^2+k^2+\ell^2)]^2$, כאשר $\alpha_i = (\pi a_i/a)^2$ (ראו שאלה 3.9.1). אם נשתמש בערך מהספרות, $a = 5.65\text{Å}$, נקבל $F_{Na}(hk\ell) = z_{Na}/[1+.279(h^2+k^2+\ell^2)]^2$, $F_{Cl}(hk\ell) = z_{Cl}/[1+1.01(h^2+k^2+\ell^2)]^2$. מהיחס $I(111)/I(200) = 8(F_{Na}(111) - F_{Cl}(111))^2/[6(F_{Na}(200) + F_{Cl}(200))^2]$ נקבל לבסוף את הפתרונות $z_{Na}/z_{Cl} \approx .1,\ .47$. הפתרון 0.47 קרוב גם הוא לערך 0.55 שהוזכר לעיל, אבל לא קיבלנו שיפור לעומת ההערכה הקודמת. כפי שכבר צוין בגוף הפרק, יש הרבה גורמים נוספים שמשפיעים על העוצמות הנמדדות, והם לא נכללו בניתוח שלנו.

תשובה 3.9.7

במקרה זה הסוגריים האחרונים במשוואה (3.9.14) מתכונתיים ל-$(1+e^{i\pi k})$. ביטוי זה איננו מתאפס רק כאשר k הוא זוגי, ולכן גם h ו-ℓ חייבים להיות זוגיים. אם נציב $h = 2h'$, $k = 2k'$, $\ell = 2\ell'$ בביטוי עבור $\mathbf{G}$, נקבל את התוצאה $\mathbf{G} = (4\pi/a)(h'\hat{\mathbf{x}} + k'\hat{\mathbf{y}} + \ell'\hat{\mathbf{z}})$, שנותנת בדיוק את כל וקטורי הסריג ההופכי של סריג קובי פשוט עם קבוע סריג ששווה ל-$a/2$. אכן, אם מחליפים את שני סוגי האטומים באיור 2.5.3(א) על ידי אטומים זהים, אזי קל לראות מהציור שמתקבל סריג קובי פשוט כזה.

תשובה 3.9.8

עבור צזיום כלורי לאטומים בראשית הצירים ובמרכז הקובייה של הסריג הקובי יש גורמי מבנה שונים, ולכן גורם המבנה הוא $(F_{Cs} + F_{Cl}e^{i\pi(h+k+\ell)})$. בניגוד לסריג ה-BCC, נקבל כאן פיזורים עבור כל הערכים של h,k,ℓ, אבל נקבל משרעת פיזור קטנה יותר עבור המקרים שבהם $h+k+\ell$ הוא אי-זוגי (בהנחה ששני גורמי המבנה היוניים ממשיים ובעלי אותו סימן).

עבור יהלום, גורם המבנה מתכונתי ל-$(1 + e^{i\pi(h+k+\ell)/2})$ (כפול בגורם המבנה של סריג ה-FCC) (נמקו!), שמקבל את הערך 2 אם $h+k+\ell$ הוא כפולה שלמה של 4, את הערך $1 \pm i$ אם הסכום הזה אי-זוגי ואת הערך 0 אחרת. לכן, אם זוכרים גם כי שלושת האינדקסים חייבים להיות כולם זוגיים או אי-זוגיים (כי זהו סריג FCC), הערכים ה"מותרים" של $h^2+k^2+\ell^2$ (עד 24) כוללים רק את 3, 8, 11, 16, 19 ו-24. אם מתעלמים מהתלות של גורמי המבנה באינדקסי מילר ומהכפילויות, אזי היחסים המתאימים בין עוצמות הקרינה בשלושת סוגי הנקודות הם 4, 2 ו-0.

עבור צינק-בלנדה היונים בראשית ובנקודה $a(1,1,1)/4$ שונים זה מזה, ולכן גורם המבנה מתכונתי ל- $(F_{Zn} + F_S e^{i\pi(h+k+\ell)/2})$. התוצאה היא לכן $[F_{Zn} + F_S]$, $[F_{Zn} - F_S]$ או $[F_{Zn} \pm iF_S]$, כאשר $h+k+\ell$ הוא כפולה שלמה של 4, כפולה אי-זוגית של 2 או אי-זוגי, בהתאמה.

תשובה 3.9.9

א. נסמן $a_1 = a,\ a_3 = c$. כפי שראינו אחרי איור 2.6.3, וקטורי הסריג של סריג ה-HCP הם $\mathbf{a}_1 = (a,0,0)$, $\mathbf{a}_2 = (a/2, a\sqrt{3}/2, 0)$ ו- $\mathbf{a}_3 = (0,0,c)$. כמו כן, תא היחידה מכיל בסיס של שני אטומים, בראשית ובנקודה $\mathbf{r}_2 = (a/2, a\sqrt{3}/6, c/2)$. שימוש במשוואה (3.4.7) נותן $\mathbf{b}_1 = 2\pi(\hat{x} - \hat{y}/\sqrt{3})/a,\ \mathbf{b}_2 = 4\pi\hat{y}/(a\sqrt{3}),\ \mathbf{b}_3 = 2\pi\hat{z}/c$, כפי שאכן קיבלנו בפתרון לשאלה 3.4.2. מכאן $\mathbf{r}_2 \cdot \mathbf{G} = \pi\ell + 2\pi(h+k)/3$, וגורם המבנה הוא $F(\mathbf{G}) = 1 + e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}_2}$. גורם המבנה הזה יתאפס כאשר $\ell + 2(h+k)/3$ הוא מספר אי-זוגי, למשל, כאשר $h+k = 3m$ עם m שלם כלשהו, ו- ℓ הוא אי-זוגי. מעניין לציין שקיבלנו אותה התאפסות עבור סריג הגרפיט, שאלה 3.9.3.

ב. הגודל $e^{i\pi[\ell+2(h+k)/3]}$ יכול לקבל את הערכים $1,\ e^{\pm i\pi/3},\ e^{\pm 2i\pi/3},\ -1$, שעבורם $|F(\mathbf{G})|^2 = 4,\ 3,\ 1,\ 0$.

ג. שימוש בוֶקטורי הסריג של הסריג ההופכי נותן כי $\mathbf{G}(hk\ell) = 2\pi(h, (2k-h)/\sqrt{3}, \ell a/c)/a$, ולכן, ממשוואה (3.7.1), $\sin^2\theta = \lambda^2|\mathbf{G}/(4\pi)|^2 = \lambda^2[(h^2 - hk + k^2)/(3a^2) + \ell^2/(4c^2)]$. עבור סריג ה-HCP האידאלי, גודל זה מתכונתי ל- $(h^2 - hk + k^2 + 9\ell^2/32)$. הערכים הקטנים ביותר של גודל זה יתקבלו עבור $(hk\ell) = (001),\ (100),\ (002),\ (101),\ (102)$. קל לבדוק כי הערכים (100) ו-(110) נותנים אותה זווית. באופן דומה, זוגות הערכים (101) ו-(111), וכן (102) ו-(112), נותנים זוויות זהות. לפי חלק (א) השלשה (001) נותנת גורם מבנה שמתאפס. לכן, הזווית הקטנה ביותר תתקבל עבור $(hk\ell) = (100)$ [או (110)], כלומר, $\sin^2\theta_{\min} = \lambda^2/(3a^2)$, ושלוש הזוויות הבאות, שמתאימות לערכים $(hk\ell) = (002),\ (101),\ (102)$, ניתנות על ידי $\sin^2\theta/\sin^2\theta_{\min} = 9/8,\ 41/32,\ 17/8$.

ד. כפי שראינו באיור 2.6.4 ובפתרון לשאלה 2.6.3, תא היחידה ההקסגונלי של וורציט מכיל, נוסף לאטומים בראשית ובנקודה $\mathbf{r}_2$ שמייצגים, למשל, את יוני הגופרית, גם שני יונים נוספים של אבץ, בנקודות $\mathbf{r}_3 = (0,0,5c/8) = (5/8)\mathbf{a}_3$ ו- $\mathbf{r}_4 = (a/2, a\sqrt{3}/6, c/8) = (\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2)/3 + \mathbf{a}_3/8$. לכן, גורם המבנה הוא $F(\mathbf{G}) = F_S(1 + e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}_2}) + F_{Zn}(e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}_3} + e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}_4})$, עם $\mathbf{r}_3 \cdot \mathbf{G} = 5\pi\ell/4$ ו- $\mathbf{r}_4 \cdot \mathbf{G} = \pi\ell/4 + 2\pi(h+k)/3$.

תשובה 3.9.10

לסריג האורתורומבי ממורכז הגוף, גורם המבנה מתכונתי ל- $(1 + e^{i\pi(h+k+\ell)})$, בדיוק כמו לסריג BCC. לסריג האורתורומבי ממורכז הפאה, גורם המבנה מתכונתי ל- $(1 + e^{i\pi(h+k)} + e^{i\pi(h+\ell)} + e^{i\pi(k+\ell)})$ בדיוק כמו לסריג FCC. לעומת זאת, לסריג האורתורומבי

ממורכז הבסיס גורם המבנה מתכונתי ל-$(1 + e^{i\pi(h+k)})$, ולכן תהיה התאבכות בונה רק כאשר $(h + k)$ הוא זוגי.

תשובה 3.9.11

התנאים להתאבכות בונה בסריגים הטטרגונליים זהים לתנאים שבסריגים הרומבוהדרליים, ולכן גם לתנאים שבסריגים הקוביים. בסריג טטרגונלי ממורכז גוף תהיה התאבכות בונה רק כאשר $(h + k + \ell)$ הוא זוגי. בשאלה 3.7.2 התנאי הזה יתקיים עבור 4 הזוויות הגדולות מבין השמונה.

תשובה 3.10.1

נסמן את הוֶקטור על ידי $\mathbf{u} = \sum_{i=1}^{d} u_i \hat{\mathbf{x}}_i$, כאשר $\hat{\mathbf{x}}_i$ הוא וקטור יחידה בכיוון ציר-i. המקדם המתאים הוא $u_i = \mathbf{u} \cdot \hat{\mathbf{x}}_i = u \cos\varphi_i$, והזווית שבין הוֶקטור לבין הציר הזה היא φ_i. מתקיים $u^2 = \mathbf{u} \cdot \mathbf{u} = \sum_{i=1}^{d} u_i^2 = u^2 \sum_{i=1}^{d} \cos^2 \varphi_i$, ולכן $\sum_{i=1}^{d} \cos^2 \varphi_i = 1$, ומכאן גם $\left\langle \sum_{i=1}^{d} \cos^2 \varphi_i \right\rangle = 1$. מאחר שההסתברויות של כל הכיוונים זהות, כל האיברים בסכום הזה חייבים להיות שווים זה לזה, ולכן כל אחד מהם חייב להיות שווה ל- $1/d$.

אפשר גם לחשב את הממוצעים הללו באופן מפורש בקואורדינטות כדוריות. למשל, בשלושה ממדים מתקיים $\langle \cos^2 \theta \rangle = \int_0^\pi \sin\theta d\theta \cos^2\theta / \int_0^\pi \sin\theta d\theta = \int_{-1}^{1} d\mu \mu^2 / \int_{-1}^{1} d\mu = 1/3$.

תשובה 3.10.2

א. בטמפרטורה אפס הארגומנט של הקוטנגנס ההיפרבולי מתבדר לאינסוף, $\coth(\infty) = 1$, ומכאן $2W = \dfrac{\hbar}{2M\omega} G^2$. בטמפרטורות גבוהות, כאשר $k_B T >> \hbar\omega$, אפשר להשתמש בהתנהגות הגבולית $\coth(x) \approx 1/x$, ואז מתקבל $2W = \dfrac{k_B T}{M\omega^2} G^2$.

ב. ממשוואה (3.7.1), $\sin^2\theta = \lambda^2 G^2/(4\pi)^2$, ולכן מתקבל הקשר שבשאלה עם $B = 8\pi^2 \left\langle (\mathbf{u_R})^2 \right\rangle /3$. ממשוואה (3.10.5), המקדם הזה איננו תלוי בקבועי הסריג, אלא רק בטמפרטורה, במסת האטומים ובתדירות התנודות.

ג. בטמפרטורות גבוהות קיבלנו את הקשר $2W = \dfrac{k_B T}{M\omega^2} G^2$. הצבת קריטריון לינדמן נותנת $2W = \dfrac{c_L^2 T}{3T_M} (aG)^2$, והטמפרטורה מופיעה רק ביחס בינה לבין טמפרטורת ההיתוך. לפי משוואה (3.4.5) $\mathbf{G} = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + \ell\mathbf{b}_3$. עבור סריג קובי $\mathbf{b}_i = (2\pi/a)\hat{\mathbf{x}}_i$ ולכן $a\mathbf{b}_i = 2\pi\hat{\mathbf{x}}_i$ וגם $(aG)^2 = 4\pi^2(h^2 + k^2 + \ell^2)$. שני הגדלים האחרונים אינם תלויים בקבוע הסריג a. במקרה היותר כללי וקטורי הסריג ההופכי ניתנים על ידי משוואה (3.4.7), ולכן $a\mathbf{b}_i$ הוא וקטור חסר ממד, שתלוי רק ביחסים בין קבועי הסריג.

תשובה 3.10.3

א. ממשוואה (3.10.5), מקדם הדעיכה W מתכונתי הפוך למסת האטום בגביש. לכן, החלפת האטום באיזוטופ כבד יותר (למשל, החלפת מימן בדויטריום) תקטין את הדעיכה בגלל תנודות הגביש.

ב. במקרה הכללי, $2W = \left\langle (\mathbf{G}\cdot\mathbf{u_R})^2 \right\rangle = \sum_{\alpha\beta} G_\alpha G_\beta \left\langle u_{\mathbf{R}\alpha} u_{\mathbf{R}\beta} \right\rangle = \sum_{\alpha\beta} B_{\alpha\beta} G_\alpha G_\beta$, כאשר האינדקסים מתייחסים למרכיבי הוֶקטורים בבסיס כלשהו. למשל, בסימטריה אורתורומבית יופיעו רק המקדמים האלכסוניים, ונקבל $2W = (2\pi)^2 (B_{11} h^2/a_1^2 + B_{22} k^2/a_2^2 + B_{33} \ell^2/a_3^2)$. לכן תתקבל דעיכה שונה עבור כל אחד מכיווני הסריג.

תשובה 3.11.1

א. בשאלה 2.8.1 קיבלנו כי היחס בין מספרי הקטעים הארוכים והקצרים בסדרת פיבונאצ׳י שואף ליחס הזהב, $x(n) = N_L(n)/N_S(n) \to \tau$. בגבול של n גדול, המרחק מהראשית אל הנקודה ה-n מכיל $N_S(n)$ קטעים שאורכם 1 ו-$N_L(n)$ קטעים שאורכם τ. באופן דומה, המרחק מהראשית של מרחב התנע אל הנקודה q מתכונתי ל-$m' + n'\tau$, ולכן גם כאן היחס בין מספרי הקטעים הארוכים והקטעים הקצרים שואף ל-τ. מכאן שהנקודות במרחב התנע שנותנות שיאים גבוהים מתנהגות כמו סדרת פיבונאצ׳י.

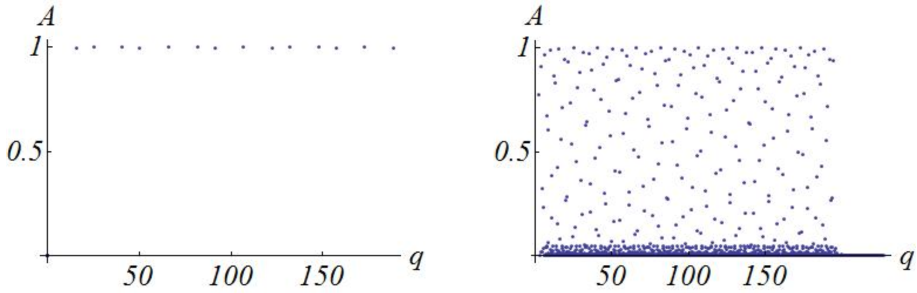
ב. תכנית המתמטיקה מופיעה להלן:

```
m=.
τ=N[(1+Sqrt[5])/2]
NN=100
nn=0
A1=.99
vec=Table[{0,0},{nn,1,NN^2}];
dq=Table[0,{mm,NN^2}];
Do[Do[qq=π (n+m/τ)/(τ+1/τ);
 AA=If[qq==π m,1,(Sin[qq-π m]/(qq-π m))^2];
 If[AA>A1,nn=nn+1;vec[[nn]]={qq,AA}];If[nn>1,
 dq[[nn-1]]=vec[[nn,1]]-vec[[nn-1,1]]]],
 {n,1,NN}],{m,1,NN}]
ListPlot[vec,PlotRange→All,Ticks→{{50,100,150},{.5,1}},
LabelStyle→{Italic,FontSize→25},AxesLabel→{q,A}]
DQ=Table[dq[[n]]/dq[[1]],{n,1,nn-1}]
```

בתכנית הזאת, הוֶקטור vec, שערכיו מוצגים באיורים להלן, שומר רק את הזוגות (q, A) שעבורם מתקיים $A > A1$. כאשר $A1 = 0$, מתקבל האיור הימני להלן, שכולל את כל הנקודות בתמונת העקיפה. כפי שרואים, יש שיאים צפופים מאוד בגבהים שונים. האיור השמאלי מראה רק את הנקודות עם $A > A1 = 0.99$, שקרובות מאוד לערך המקסימלי $A = 1$. עבור הנקודות הללו התכנית מחשבת גם את הוֶקטור DQ, שמכיל את ההפרשים בין q-ים עוקבים, שמחולקים על ידי ההפרש הראשון. התוצאה היא:

$$DQ = \{1., 1.61803, 1.00000, 1.61803, 1.61803, 0.99999,$$
$$1.61803, 1.61803, 1.00000, 1.61803, 1.00000, 1.61803, 1.61803\}$$

קל לבדוק כי ההפרשים הללו מכילים רק את הערכים 1 ו-τ, והסדרה שלהם מתאימה לסדרת פיבונאצ׳י SLSLLSLLSLSLL. לכן לשיאים הגבוהים בתמונת העקיפה יש סימטריה זהה לסימטריה של הסריג המקורי.



תשובה 3.12.1

נניח כי הדגם הנמדד (אוסף הנקודות בצד ימין של האיור) הוא על מישור XY, והאלומה הפוגעת (BO) היא בכיוון ציר-z. מהאיור אפשר לראות כי ההיטל של הוֶקטור $\mathbf{k}'$ על מישור XY שווה להיטל של $\mathbf{q}$ על אותו מישור, כלומר, ל-$\mathbf{G}_{\text{surface}} = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2$, ואילו מרכיב-$z$ שלו (ההיטל שלו על BO) שווה ל-$\mathbf{k}'_z = k_0\cos(2\theta)$, כאשר $k_0 = |\mathbf{k}'| = 2\pi/\lambda$. מצד אחר, קיים $k_0^2 = (h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2)^2 + (\mathbf{k}'_z)^2$. לכן, זוויות הפיזור היחידות שיתנו התאבכות בונה הן הזוויות שמקיימות את המשוואה $(h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2)^2 = k_0^2 - (\mathbf{k}'_z)^2 = (2\pi/\lambda)^2\sin^2(2\theta)$, עם (h,k) שלמים. כיוון הקרן המפוזרת מקביל עכשיו לכיוון של וקטור היחידה $\hat{\mathbf{k}}' = \mathbf{k}'/k_0 = [\lambda/(2\pi)](h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2) + \cos(2\theta)\hat{\mathbf{z}}$. אם המסך המישורי מקביל למישור XY, ונמצא במרחק D מהמישור הזה, אזי אפשר להסתכל על המשולש שבנוי מהאלומה שפוגעת במסך ומההיטלים שלה על מישור המסך ועל ציר-z. משולש זה דומה למשולש שמורכב מהוֶקטור $\mathbf{k}'$ ומההיטלים שלו באותם כיוונים. מהדמיון בין המשולשים אפשר לכן להסיק כי היחס בין היטל האלומה המפוזרת על המסך, $\mathbf{V}$, לבין הוֶקטור $[\lambda/(2\pi)](h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2)$, שווה ליחס בין D לבין $\cos(2\theta)$. מכאן, האלומה בכיוון $\mathbf{k}'$ תחתוך את המסך בנקודה שהקואורדינטות שלה על מישור המסך ניתנות על ידי הוֶקטור $\mathbf{V} = D\lambda(h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2)/[2\pi\cos(2\theta)]$.

תשובה 3.12.2

במקרה הזה רק רכיב אחד של $\mathbf{q}$ מקביל לגביש, וניתן על ידי $\mathbf{G}_{\text{surface}} = h\mathbf{b}$ (כאשר $\mathbf{b}$ הוא וקטור הסריג ההופכי של הגביש החד-ממדי). בה בעת, הוֶקטור $\mathbf{q}_\perp = \mathbf{q} - h\mathbf{b}$ מייצג מישור שלם שמאונך לסריג ההופכי החד-ממדי. מכאן, נקבל התאבכות בונה בכל פעם שאחד המישורים הללו יחתוך את הכדור של אוואלד. כל מישור כזה חותך את הכדור על מעגל, ולכן נקבל קווים שלמים של קרינה בתמונת העקיפה.

תשובה 3.13.1

תא היחידה במבנה A מוכפל פי שניים בכיוון ציר-z. לכן תא היחידה המגנטי הוא טטרגונלי, עם הצלעות $a,\ a,\ 2a$. וקטור הסריג ההופכי הוא $\mathbf{G}=(2\pi/a)(h\hat{\mathbf{x}}+k\hat{\mathbf{y}}+\ell\hat{\mathbf{z}}/2)$, וגורם המבנה המגנטי הוא $F_M(hk\ell)=\mu_0(1-e^{iG_z a})=\mu_0[1-(-1)^\ell]$. לכן, יופיעו שיאי בראג מגנטיים רק עבור ℓ-ים אי-זוגיים, ואילו שיאי בראג הגרעיניים יופיעו רק עבור ℓ-ים זוגיים (כמו בסריג הקובי הפשוט המקורי).

במבנה C, מישור הבסיס דומה לסריג המישורי של מלח בישול שהוצג באיור 2.3.1: שני הסימנים שם מייצגים את שני כיווני המומנט המגנטי. לכן, תא היחידה המגנטי במישור גם הוא ריבועי, עם צלע $a'=a\sqrt{2}$. מאחר שהמישורים המקבילים למישור הבסיס זהים, קבוע הסריג בכיוון ציר-z נשאר זהה לסריג המקורי. שוב מתקבל סריג טטרגונלי, אבל עם הצלעות $a\sqrt{2},\ a\sqrt{2},\ a$ (שימו לב לנפח השווה של תאי היחידה בשני המקרים. מדוע זה קורה?). וקטורי הסריג של הסריג הזה במישור הבסיס מסובבים ב-$45°$ לעומת הצירים המקוריים, ולכן וקטורי הסריג ההופכי הם $\mathbf{G}=(2\pi/a)[h(\hat{\mathbf{x}}-\hat{\mathbf{y}})/2+k(\hat{\mathbf{x}}+\hat{\mathbf{y}})/2+\ell\hat{\mathbf{z}}]$. מכאן, $F_M(hk\ell)=\mu_0(1-e^{iG_x a})=\mu_0[1-(-1)^{h+k}]$. לכן שיאי בראג המגנטיים יופיעו רק כאשר $(h+k)$ אי-זוגי. שיאי בראג הגרעיניים יופיעו כאשר $(h+k)$ זוגי, וקל לראות שהתנאי הזה משחזר את השיאים הקוביים המקוריים, $\mathbf{G}=(2\pi/a)(h'\hat{\mathbf{x}}+k'\hat{\mathbf{y}}+\ell\hat{\mathbf{z}})$, עם $h'=(h+k)/2,\ k'=(k-h)/2$.

תשובה 3.13.2

בטמפרטורות הגבוהות זוהו רק שתי זוויות, $2\theta\approx 23.8°,\ 46.5°$. בהנחה שהמבנה הוא סריג FCC, ומתקבלים רק אינדקסים אי-זוגיים, זוויות אלה מתאימות ל-$(hk\ell)=(111),\ (311)$, כפי שאמנם מצוין באיור של שול ושות'. השיא ב-$(hk\ell)=(111)$ נותן $a=\lambda\sqrt{3}/(2\sin\theta_{\min})=1.057\sqrt{3}/(2\sin 11.9°)\text{Å}=4.44\text{Å}$, והשיא האחר נותן $\sin^2\theta(311)/\sin^2\theta(111)\approx 11/3$, כפי שאכן מצופה מסריג FCC. באופן דומה, בטמפרטורות הנמוכות מופיעים שיאים עבור הזוויות $2\theta\approx 11.9°,\ 22.7°,\ 30°,\ 36°$, שמתאימות ל-$(hk\ell)=(111),\ (3\bar{1}\bar{1}),\ (33\bar{1}),\ (5\bar{1}\bar{1})$. שוב, השיא הראשון נותן את קבוע הסריג, $a=\lambda\sqrt{3}/(2\sin\theta_{\min})=1.057\sqrt{3}/(2\sin 5.9°)\text{Å}=8.85\text{Å}$, והשיאים האחרים נותנים את היחסים $\sin^2\theta(hkl)/\sin^2\theta(111)\approx 11/3,\ 19/3,\ 27/3$ שמתאימים לסריג FCC. כל הנתונים הללו מאשרים את הזיהוי של שול ועמיתיו.

תשובה 3.1נ

א. ממשוואה (3.4נ), כאשר $f(x)=f^*(x)$, מתקבל

$$(\tilde{f}_n)^*=\frac{1}{a}\int_{-a/2}^{a/2}dx f^*(x)e^{-ik_n x}=\frac{1}{a}\int_{-a/2}^{a/2}dx f(x)e^{ik_{-n}x}=\tilde{f}_{-n}.$$

באופן דומה, כאשר $f(-x)=f(x)$, מתקבל

$$\tilde{f}_n=\frac{1}{a}\int_{-a/2}^{a/2}d(-x)f(-x)e^{-ik_n x}=\frac{1}{a}\int_{-a/2}^{a/2}dx f(x)e^{ik_{-n}x}=\tilde{f}_{-n},$$

כאשר בשלב הראשון החלפנו את משתנה האינטגרציה מ- x ל- $(-x)$, ובשלב השני השתמשנו בזוגיות הפונקציה והחלפנו את סדר גבולות האינטגרציה.

ב. מהביטויים שאחרי משוואה (נ3.2) מתקבל $a_0 = 2\tilde{f}_0 = 2/a$. כמו כן עבור $n > 0$ מתקבל $a_n = \tilde{f}_n + \tilde{f}_{-n} = (2/a)\int_{-a/2}^{a/2} dxf(x)\cos(k_n x)$, $b_n = i(\tilde{f}_n - \tilde{f}_{-n}) = (2/a)\int_{-a/2}^{a/2} dxf(x)\sin(k_n x)$. כאשר הפונקציה ממשית, נקבל $a_n = 2\,\mathrm{Re}[\tilde{f}_n]$, $b_n = -2\,\mathrm{Im}[\tilde{f}_n]$. כאשר הפונקציה זוגית, נקבל $b_n = 0$, ולכן בטור פורייה תופענה הפונקציות הזוגיות (הקוסינוסים) בלבד.

ג. מהזהות $\sin(3\alpha) = 3\sin(\alpha) - 4\sin^3(\alpha)$ מתקבל מיד כי

$$f(x) = A[3\sin(2\pi x/a) - \sin(6\pi x/a)]/4,$$

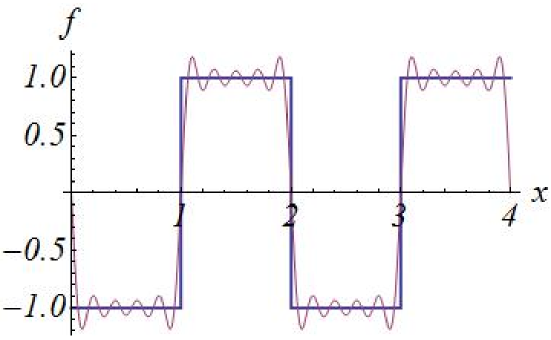
ולכן ברור שזהו מקרה מיוחד של הטור הכללי שבו כל המקדמים מתאפסים פרט לשניים: $b_1 = 3A/4$, $b_3 = -A/4$.

לחלופין, עלינו לחשב את האינטגרל

$$b_n = \frac{2A}{a}\int_0^a dx\sin^3(k_1 x)\sin(k_n x) = \frac{A}{2a}\int_0^a dx[3\sin(k_1 x) - \sin(k_3 x)]\sin(k_n x).$$

שימוש במשוואה (נ3.3) נותן כי $\int_0^a dx\sin(k_m x)\sin(k_n x) = (a/2)\delta_{nm}$, ולכן האינטגרל נותן אותן תוצאות שקיבלנו קודם לכן.

ד. ממשוואה (נ3.4) $\tilde{f}_n = -\dfrac{1}{ik_n a}(e^{-ik_n a/2} - 1 - e^{-ik_n a} + e^{-ik_n a/2}) = -(1 - e^{-i\pi n})^2/(i\pi n)$, כלומר, $\tilde{f}_{|n|} = -\tilde{f}_{-|n|} = 2i/(\pi n)$ עבור n אי-זוגי, ו-0 אחרת. הצבה במשוואה (נ3.2) נותנת $f(x) = -4\sum_{n=1}^{\infty}\sin[\pi(2n-1)x]/[(2n-1)\pi]$. האיור להלן משווה בין הסכום של חמשת האיברים הראשונים בטור לבין הפונקציה המקורית.



תשובה נ3.2

א. ממשוואה (נ3.9), $\tilde{\tilde{f}}(0) = \int_{-\infty}^{\infty} dxf(x)$, ואגף ימין נותן את השטח המבוקש. באופן דומה משוואה (נ3.10) נותנת $2\pi f(0) = \int_{-\infty}^{\infty} dk\tilde{\tilde{f}}(k)$.

ב. גזירה של משוואה (נ3.9) נותנת $i^m \dfrac{\partial^m}{\partial k^m}\tilde{\tilde{f}}(k) = \int_{-\infty}^{\infty} dxf(x)x^m e^{-ikx}$, ולכן $I_m = i^m \dfrac{\partial^m}{\partial k^m}\tilde{\tilde{f}}(k)\Big|_{k=0}$.

ג. משוואה (3.9נ) נותנת

$$\tilde{\tilde{f}}(k) = \frac{1}{2w}\left[\int_{-\infty}^{0} dxe^{x/w-ikx} + \int_{0}^{\infty} dxe^{-x/w-ikx}\right] = \frac{1}{2w}\left[\frac{1}{1/w-ik} + \frac{-1}{-1/w-ik}\right] = \frac{1}{1+w^2k^2}\ .$$

הפונקציה באגף ימין נקראת "**לורנציאן**".

ד. ממשוואה (3.9נ) $\tilde{\tilde{h}}_1(k) = \int_{-\infty}^{\infty} dxf(x-x_0)e^{-ikx} = \int_{-\infty}^{\infty} dyf(y)e^{-ik(y+x_0)} = e^{-ikx_0}\tilde{\tilde{f}}(k)$,

$$\tilde{\tilde{h}}_2(k) = \int_{-\infty}^{\infty} dxf(ax)e^{-ikx} = \frac{1}{a}\int_{-\infty}^{\infty} dyf(y)e^{-i(k/a)y} = \tilde{\tilde{f}}(k/a)/a\ ,$$

$$\tilde{\tilde{h}}_3(k) = \int_{-\infty}^{\infty} dxe^{iqx}f(x)e^{-ikx} = \int_{-\infty}^{\infty} dxf(x)e^{-i(k-q)x} = \tilde{\tilde{f}}(k-q)\ .$$

ה. נתחיל ממשוואה (3.7נ). בגבול $a \to \infty$ מתקבל

$$\delta(x) = \frac{1}{2\pi}\left[\frac{2\pi}{a}\sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{ik_n x}\right] \to \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} dke^{ikx}\ ,$$

והשוואת אגף ימין עם משוואה (3.10נ) מראה כי זוהי בדיוק התמרת פורייה ההפוכה של $\tilde{\tilde{\delta}}(k) = 1$.

ו. נתחיל מאגף ימין ונציב את הביטויים להתמרות פורייה של שתי הפונקציות:

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx\tilde{\tilde{f}}^*(k)\tilde{\tilde{g}}(k) = \int_{-\infty}^{\infty} dk\int_{-\infty}^{\infty} dxf^*(x)e^{ikx}\int_{-\infty}^{\infty} dyg(y)e^{-iky} = \int_{-\infty}^{\infty} dxf^*(x)\int_{-\infty}^{\infty} dyg(y)\left[\int_{-\infty}^{\infty} dke^{ik(x-y)}\right]$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} dxf^*(x)\int_{-\infty}^{\infty} dyg(y)[2\pi\delta(x-y)] = 2\pi\int_{-\infty}^{\infty} dxf^*(x)g(x) = 2\pi\langle f(x)\mid g(x)\rangle$$

בשלב הביניים החלפנו את הביטוי בסוגריים המרובעים תוך שימוש בתוצאה של חלק ה'.

שאלות לחזרה ולהערכה עצמית

שאלה 3.1

הוכיחו כי הסריג ההופכי של הסריג הטריגונלי הוא סריג טריגונלי, עם קבוע סריג $b = 2\pi/[a\sin\alpha\sin\alpha']$ ועם זווית α' שניתנת על ידי $\cos(\alpha'/2) = 1/[2\cos(\alpha/2)]$.

שאלה 3.2

רשמו ביטויים מפורשים עבור המרחק בין מישורים שכנים שמתוארים על ידי אינדקסי מילר h,k,ℓ עבור הסריגים האלה: טריקליני, אורתורומבי, טטרגונלי, הקסגונלי, מונוקליני וטריגונלי. מהן הכפילויות של כל משפחת מישורים?

שאלה 3.3

א. חשבו את גורם המבנה עבור כדור בעל רדיוס r_0 וצפיפות נפחית קבועה $n_0 = z/(4\pi r_0^3/3)$. מהו הגבול של $F(\mathbf{G})$, כאשר $G \to 0$?

ב. מהו גורם המבנה עבור חמשת שיאי בראג הראשונים לפיזור מאריזה ריבועית צפופה של כדורים במישור (איור 2.2.4) ומאריזה צפופה של כדורים על סריג קובי פשוט (איור 2.5.1)? הניחו התפלגות מטען קבועה בתוך כל כדור.

ג. גורם המבנה של המולקולה C_{60} [הבקמינסטרפולרין (Buckminsterfullerene), או "הכדור של באקי" (Buckyball), ראו איור 1.2.4(ב)] ניתן לקירוב על ידי התפלגות מטען אחידה, עם מטען כולל z, על שפת כדור חלול עם רדיוס $r_0 = 3.5\text{Å}$. מהו גורם המבנה של כל מולקולה?

ד. מולקולות הבקמינסטרפולרין יוצרות סריג FCC, עם קבוע סריג $a = 14.1\text{Å}$. מצאו את גורם המבנה עבור פיזור מהמישורים (111) ו-(200).

שאלה 3.4

נתון סריג אורתורומבי, שצלעותיו הן $3a,\ 4a,\ 5a$. בקודקודי התיבה נמצאים אטומים עם גורם מבנה F_1. על אמצע הפאה הקטנה נמצא אטום נוסף, עם קבוע מבנה F_2. אורך הגל בפיזור קרני-X הוא $\lambda = a$.

א. מהו גורם המבנה?

ב. מצאו את שש זוויות הפיזור הראשונות עבור הסריג הזה.

ג. אילו מהזוויות הללו ייתנו התאבכות בונה גם כאשר $F_2 = F_1$?

ד. אילו מהזוויות הללו ייתנו התאבכות בונה גם כאשר $F_2 = -F_1$?

שאלה 3.5

נתון חומר דו-ממדי בעל מבנה ריבועי עם קבוע סריג a. מבצעים ניסוי פיזור של קרני-X בדו-ממד מאבקה דו-ממדית של החומר. אורך הגל בניסוי הוא $\lambda = 1.5\text{Å}$. זווית הפיזור הקטנה ביותר המתקבלת היא $2\theta_{\min} = 60°$.

א. מהו קבוע הסריג a?

ב. מהי זווית הפיזור השנייה?

ג. בהנחה של קיום אטומים נקודתיים, מהו היחס בין עוצמת הפיזור בזווית השנייה לעוצמת הפיזור בזווית הראשונה?

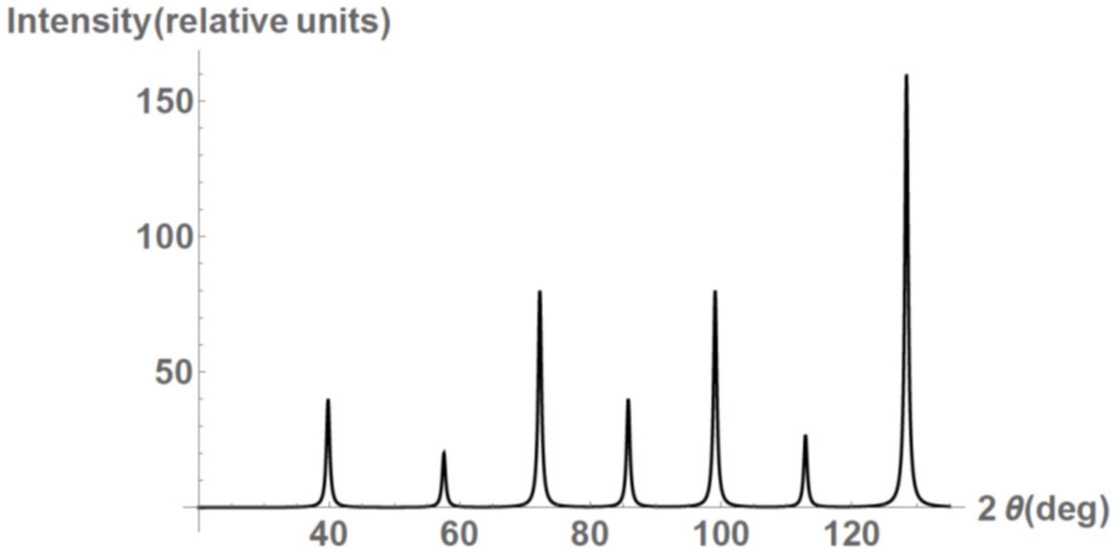
ד. עתה מניחים כי כל אטום ניתן לתיאור כריבוע בעל צלע l עם התפלגות מטען אחידה: $n(x,y)=\begin{cases}-ez/l^2, |x|<l/2 \ \ and \ \ |y|<l/2 \\ 0, \qquad otherwise\end{cases}$. מצאו ביטוי ליחס העוצמות בין הפיזור בזווית השנייה לבין הפיזור בזווית הראשונה כפונקציה של היחס l/a.

שאלה 3.6

האיור להלן מציג תמונת עקיפה שהתקבלה מחישוב תאורטי של סריג ברווה חד-אטומי, עם קרני-X מנחושת (אורך גל $1.54Å$).

א. מהו מבנה הסריג? מהו קבוע הסריג?

ב. מה יהיו זווית הפיזור והגובה של השיא הבא (בהנחה של טמפרטורה אפס ודגימה אבקתית אחידה)?



שאלה 3.7

המולקולה פחמן טטרא-כלורי, CCl_4, בנויה מטטרהדרון, שבקודקודיו נמצאים יוני הכלור, ובמרכזו נמצא יון הפחמן. המרחק בין כל יון כלור ליון הפחמן הוא $1.78Å$. מניחים גם כי $F_{Cl}/F_C = 3$.

א. מהו גורם המבנה של המולקולה הזאת, בהנחה שכל יון הוא נקודתי ושהמולקולה מונחת על סריג קובי עם קבוע סריג a, באופן שיוני הפחמן נמצאים בנקודת הסריג ויוני הכלור נמצאים על אלכסונים נגדיים של הקובייה?

ב. כשמקררים את החומר הזה, הוא מתמצק תחילה למבנה FCC, עם קבוע סריג $a = 8.34\text{Å}$ (בטמפרטורות נמוכות יותר הוא עובר למבנה מונוקליני עם 32 מולקולות בכל תא יחידה). בפיזור קרני-X עם אורך גל $\lambda = 1.54\text{Å}$ מסריג ה-FCC, מהן שתי זוויות הפיזור הקטנות ביותר שבהן תתקבל התאבכות בונה, ומהו יחס העוצמות של הפיזורים הללו?

שאלה 3.8

בניסיון מודדים את עוצמת הפיזור של קרני-X מארבעה חומרים גבישיים. פיזור מגבישים יחידים גילה כי הסימטריה של שלושה מהגבישים היא קובית, והסימטריה של הרביעי היא הקסגונלית. מפיזור במצב אבקתי התקבלו ערכי זוויות הפיזור (2θ) של ארבע טבעות העקיפה הראשונות:

$$A: \ 42.2°, \ 49.2°, \ 72.0°, \ 87.3° \,, \qquad B: \ 30.0°, \ 31.9°, \ 34.1°, \ 44.3° \,,$$

$$C: \ 42.8°, \ 73.2°, \ 89.0°, \ 115.0° \,, \qquad D: \ 28.8°, \ 41.0°, \ 50.8°, \ 59.6° \,.$$

א. זהו את ארבעת הגבישים. האם הזיהוי חד-ערכי? אם לא – מה דרוש כדי להחליט סופית?

ב. בהנחה שאורך הגל היה 1.54Å, מהם קבועי הסריגים הללו?

שאלה 3.9

בשאלת החזרה 2.6 הזכרנו מעברי פאזה בין מבנים שונים של נתרן ושל ברזל. חשבו את ארבע זוויות הפיזור שתתקבלנה מפיזור אבקה בכל אחד מהמקרים, עבור $\lambda = 1.54\text{Å}$.

שאלה 3.10

א. נתכים רבים של מתכות עוברים מעבר פאזה בין מצבים שנקראים "סדר" ו"אי-סדר". למשל, בטמפרטורות גבוהות הנתך של נחושת ואבץ, CuZn, יוצר סריג BCC, כך שכל נקודת סריג מאוכלסת באופן אקראי על ידי אטום נחושת או על ידי אטום אבץ. בטמפרטורות נמוכות האטומים מסתדרים במבנה מטיפוס צזיום כלוריד, כך שבכל תא יחידה קובי יש אטום נחושת בראשית הצירים ואטום אבץ במרכז הקובייה. חשבו את גורמי המבנה בכל אחת מהפאזות.

ב. באופן דומה, $AuCu_3$ עובר ממבנה FCC שבו כל נקודות הסריג מאוכלסות אקראית על ידי אטום זהב (עם סיכוי 1/4) או על ידי אטום נחושת (עם סיכוי 3/4), למבנה מסודר, שבו אטומי הזהב נמצאים בפינות התא הקובי, ואילו אטומי הנחושת מאכלסים את מרכזי הפאות שלו. מהם גורמי המבנה בשתי הפאזות?

שאלה 3.11

איור 2.7.4 הראה את מעבר הפאזה הפרואלקטרי של בריום טיטנאט. במעבר הזה המבנה הפרובסקיטי הקובי הופך להיות טטרגונלי, עם יחס קבועי הסריג $c/a = 1.0045$ (מסמנים $a_1 = a_2 = a, \ a_3 = c$). יוני הטיטניום והחמצן זזים גם הם בכיוון ציר-z, עם התזוזות $u_{Ti}c$,

$u_{O1}a$ במישור האמצעי (שמכיל את יוני הברי) ו- $u_{O2}a$ לחמצנים במישור הבסיס (שמכיל את יוני הטיטניום). השוו בין זוויות הפיזור שנותנות שיאי בראג ובין עוצמות הפיזור בשתי הפאזות.

שאלה 3.12

א. אילו ערכים של אינדקסי מילר נותנים התאבכות בונה עבור סריג טטרגונלי ממורכז פאה? רשמו ביטוי כללי עבור $\sin^2\theta$ לסריג הזה.

ב. איזה סריג מתקבל בגבול $a_3 = a_1$? רשמו את שבעת הערכים הנמוכים ביותר של היחס $\sin^2\theta/\sin^2\theta_{\min}$ במקרה זה.

ג. רשמו את שבעת הערכים הנמוכים ביותר של אותו יחס, כאשר $a_1 = a_3\sqrt{2}$. לפי הערכים שהתקבלו, מהו המבנה הסריגי? מהו קבוע הסריג של המבנה הזה? הסבירו את התוצאה גם באופן גיאומטרי ישיר.

שאלה 3.13

א. באיור 2.5.7(ב) המרחק בין שני מישורים שכנים של CuO_2 ו-LaO שווה ל- xc. מהניסיון, קבועי הסריג הטטרגונלי הם $a_1 = a_2 = a \approx 3.8\text{Å},\ a_3 = c \approx 13\text{Å}$. חשבו את משרעות הפיזור מהסריג הזה, וקבלו את חמש זוויות הפיזור הראשונות שבהן יתקבלו שיאי בראג עבור $\lambda = 1.5\text{Å}$.

ב. כפי שתואר בשאלת החזרה 2.17, בטמפרטורות נמוכות הסריג הופך להיות אורתורומבי ממורכז פאה. עבור ערכים קטנים של הזווית ϕ (שהוגדרה שם), מה קורה לזוויות הפיזור במקרה הזה?

שאלה 3.14

בפיזור קרני-X מאבקה של חומר חד-אטומי בעל מבנה FCC נמצא כי העוצמה של שיא בראג (800) יורדת עם עליית הטמפרטורה באופן הבא: עבור $T[K] = 4,\ 200,\ 400,\ 600$ התקבלו העוצמות $I(800) = 13.14,\ 8.06,\ 3.60,\ 1.57$ (ביחידות שרירותיות). מניחים שהתנודות מתוארות על ידי מודל איינשטיין, כלומר, על ידי תדירות בודדת ω.

א. בקירוב של לינדמן, מהי טמפרטורת ההיתוך של החומר?

ב. בהנחה ש-4K היא טמפרטורה נמוכה (ומותר להשתמש בנוסחאות לטמפרטורה אפס), מהי התדירות של תנודות האטומים בגביש? האם ההנחה הזאת מוצדקת?

ג. מהי העוצמה של שיא בראג עבור הפיזור מהמישורים (440) בטמפרטורה של 200K? $\hbar = 6.581\times10^{-16}\,\text{eV sec},\ k_B = 8.617\times10^{-5}\,\text{eV/K}$.

תשובות לשאלות לחזרה ולהערכה עצמית

תשובה 3.1

בסריג הטריגונלי, כל הצלעות שוות וכל הזוויות שוות. לכן $|\mathbf{b}_1| = (2\pi/V)|\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3| = (2\pi/V)a^2 \sin\alpha$. אותה תוצאה מתקבלת עבור שני וקטורי הסריג האחרים בסריג ההופכי, ולכן גם אורכיהם שווים. משאלה 3.4.4, הסריג ההופכי של הסריג ההופכי הוא הסריג המקורי, ולכן גם $a = |\mathbf{a}_1| = (2\pi/V_{rec})|\mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3| = (2\pi/V_{rec})b^2 \sin\alpha'$. הכפלת שני הביטויים זה בזה, ושימוש בזהות $VV_{rec} = (2\pi)^3$ (משאלה 3.4.3) נותנים $b = 2\pi/[a\sin\alpha\sin\alpha']$.

הזווית α' מתקבלת מהמכפלה הסקלרית של שני וקטורי סריג, $b^2\cos\alpha' = \mathbf{b}_3 \cdot \mathbf{b}_1 = (2\pi/V)^2[\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2] \cdot [\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3] = (2\pi/V)^2 a^4(\cos^2\alpha - \cos\alpha)$ [אגף ימין חושב מהזהות $[\mathbf{u} \times \mathbf{v}] \cdot [\mathbf{w} \times \mathbf{y}] = (\mathbf{u} \cdot \mathbf{w})(\mathbf{v} \cdot \mathbf{y}) - (\mathbf{u} \cdot \mathbf{y})(\mathbf{v} \cdot \mathbf{w})$ (בדקו!)]. כשמציבים את $b = |\mathbf{b}_1|$, מקבלים $\cos\alpha' = \cos\alpha(\cos\alpha - 1)/(1 - \cos^2\alpha) = -\cos\alpha/(1 + \cos\alpha)$. מציבים $\cos\alpha = 2\cos^2(\alpha/2) - 1$ בשני הצדדים ומקבלים $\cos(\alpha'/2) = 1/[2\cos(\alpha/2)]$ (הנחנו כי שתי הזוויות הן חדות).

תשובה 3.2

נפתור תחילה את השאלה עבור הסריג הטריקליני. כל שאר הסריגים הם מקרים פרטיים שלו. ממשוואה (3.6.1), $(2\pi/d)^2 = G^2 = h^2b_1^2 + k^2b_2^2 + \ell^2b_3^2 + 2hk\mathbf{b}_1 \cdot \mathbf{b}_2 + 2h\ell\mathbf{b}_1 \cdot \mathbf{b}_3 + 2k\ell\mathbf{b}_2 \cdot \mathbf{b}_3$.

עבור סריג טריקליני כללי (למשל, איור 2.4.1 או השורה האחרונה באיור 2.7.3) מתקיים $|\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2|^2 = a_1^2a_2^2\sin^2\gamma$, וכן $\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 = a_1a_2\cos\gamma$. מהזהות $[\mathbf{u} \times \mathbf{v}] \cdot [\mathbf{w} \times \mathbf{y}] = (\mathbf{u} \cdot \mathbf{w})(\mathbf{v} \cdot \mathbf{y}) - (\mathbf{u} \cdot \mathbf{y})(\mathbf{v} \cdot \mathbf{w})$ (מהשאלה הקודמת) מתקיים, למשל, $[\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2] \cdot [\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3] = a_1a_2^2a_3(\cos\gamma\cos\alpha - \cos\beta)$. זהויות דומות מתקבלות על ידי תמורה של האינדקסים. בפתרון לשאלת החזרה 2.11 קיבלנו כי נפח תא היחידה הטריקליני הוא $V = a_1a_2a_3\sqrt{1 - \cos^2\alpha - \cos^2\beta - \cos^2\gamma + 2\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma}$.

הצבה של כל הביטויים הללו בביטוי עבור G^2 נותנת

$$\begin{aligned}1/d^2 &= [h^2a_2^2a_3^2\sin^2\alpha + k^2a_1^2a_3^2\sin^2\beta + \ell^2a_1^2a_2^2\sin^2\gamma + 2hka_1a_2a_3^2(\cos\alpha\cos\beta - \cos\gamma)\\ &+ 2k\ell a_1^2a_2a_3(\cos\beta\cos\gamma - \cos\alpha) + 2h\ell a_1a_2^2a_3(\cos\alpha\cos\gamma - \cos\beta)]/V^2\end{aligned}$$

במקרה הטריקליני נקבל את אותו המרחק רק כאשר נחליף את הסימנים של כל שלושת האינדקסים בבת אחת, $(hk\ell) \Leftrightarrow (\bar{h}\,\bar{k}\,\bar{\ell})$. לכן, הכפילות היא $p(\{hk\ell\}) = 2$.

לסריג האורתורומבי, $\alpha = \beta = \gamma = 90°$, ולכן $\dfrac{1}{d^2} = \dfrac{h^2}{a_1^2} + \dfrac{k^2}{a_2^2} + \dfrac{\ell^2}{a_3^2}$, וקיים $p(\{hk\ell\}) = 8$, כשכל האינדקסים שונים מ-0 (החלפות סימן של כל אינדקס בלבד), $p(\{0k\ell\}) = p(\{h0\ell\}) = p(\{hk0\}) = 4$, $p(\{h00\}) = p(\{0k0\}) = p(\{00\ell\}) = 2$.

לסריג הטטרגונלי יש להציב כאן $a_1 = a_2$, ולכן נוספות תמורות בין h ל-k: $p(\{hk\ell\}) = 16$, $p(\{hh\ell\}) = p(\{0k\ell\}) = p(\{hk0\}) = 8$, $p(\{hh0\}) = p(\{0k0\}) = 4$, $p(\{00\ell\}) = 2$.

לסריג ההקסגונלי, $a_1 = a_2 \neq a_3$ וכן $\alpha = \beta = 90°$, $\gamma = 60°$, ומכאן $\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3}\frac{h^2 - hk + k^2}{a_1^2} + \frac{\ell^2}{a_3^2}$ (בחלק מהספרים בוחרים $\gamma = 120°$, ואז צריך להחליף את הסימן של האיבר hk). במקרה הזה יש במישור סימטריה לסיבובים ב-$60°$, ולכן $p(\{00\ell\}) = 2$ (החלפת סימן), $p(\{hh0\}) = p(\{0h0\}) = 6$ [יש ניוון בין $(\pm h,0,0)$, $(0,\pm h,0)$ ולבין $\pm(hh,0)$], $p(\{hh\ell\}) = p(\{h0\ell\}) = 12$ (לרבות החלפת סימן ℓ), $p(\{hk0\}) = 4$, $p(\{hk\ell\}) = 8$.

לסריג המונוקליני, $\alpha = \gamma = 90°$, ולכן $\frac{1}{d^2} = \frac{1}{\sin^2\beta}\left(\frac{h^2}{a_1^2} + \frac{k^2\sin^2\beta}{a_2^2} + \frac{\ell^2}{a_3^2} - \frac{2h\ell\cos\beta}{a_1 a_3}\right)$. כאן קיים $p(\{hk\ell\}) = 4$, $p(\{h0\ell\}) = 2$, $p(\{0k0\}) = 2$.

לסריג הטריגונלי (או הרומבוהדרלי), $\alpha = \beta = \gamma \neq 90°$ וכן $a_1 = a_2 = a_3 = a$, ולכן $\frac{1}{d^2} = \frac{(h^2 + k^2 + \ell^2)\sin^2\alpha + 2(hk + h\ell + k\ell)\cos\alpha(1 - \cos\alpha)}{a^2(1 - 3\cos^2\alpha + 2\cos^3\alpha)}$. כאן $p(\{hk\ell\}) = 12$ (6 תמורות והחלפת סימן של כולם יחד), $p(\{hh0\}) = p(\{h00\}) = p(\{hh\ell\}) = p(\{0k\ell\}) = p(\{hk0\}) = 6$, $p(\{00\ell\}) = 2$.

יצוין כי במקרים מסוימים ייתכנו ניוונים נוספים, כפי שראינו כבר במקרה הקובי. למשל, במקרה הטטרגונלי יש ניוון בין (34ℓ) לבין (50ℓ).

תשובה 3.3

א. נציב בתוצאה של שאלה 3.9.1 ערך קבוע $n(r) = n_0$, ונבצע אינטגרציה על $0 < r < r_0$: $F(\mathbf{G}) = (4\pi n_0/G)\int_0^{r_0} dr\, r\sin(Gr) = [3z/(Gr_0)^3][\sin(Gr_0) - Gr_0\cos(Gr_0)]$. בגבול $G \to 0$ מתקבל מפיתוח טיילור $\sin(Gr_0) - Gr_0\cos(Gr_0) \approx (Gr_0)^3/3$, ולכן $F(\mathbf{G}) \to z$, כפי שאפשר היה לקבל גם ישירות מהצבת $G \to 0$ באינטגרל המקורי.

ב. נציב $r_0 = a/2$. בסריג קובי, $(Gr_0)^2 = \pi^2(h^2 + k^2 + \ell^2)$, ועבור חמשת שיאי בראג הראשונים הסכום $h^2 + k^2 + \ell^2$ מקבל את כל הערכים השלמים בין 1 ל-5. הערכים המתאימים של $F(\mathbf{G})$ הם, בהתאמה, $F(\mathbf{G})/z = 0.304,\ 0.0075,\ -0.081,\ -0.076,\ -0.039$. בסריג הריבועי $\ell = 0$, חמשת הערכים הנמוכים ביותר שהסכום הזה מקבל הם $1,\ 2,\ 4,\ 5,\ 8$, ולכן $F(\mathbf{G})/z = 0.304,\ 0.0075,\ -0.076,\ -0.039,\ -0.0348$. מעניין לציין כי עוצמות הפיזור אינן מונוטוניות: העוצמה בשיא בראג השני קטנה במיוחד בגלל ההתאבכות של הגלים שמתפזרים בתוך כל כדור.

ג. המטען הוא רק על השפה, ולכן מציבים $n(r) = \delta(r - r_0)$, והאינטגרציה במשוואה שהתקבלה בשאלה 3.9.1 היא רק על הזוויות, עם התוצאה $F(\mathbf{G}) = z\frac{\sin(Gr_0)}{Gr_0}$, כאשר z הוא מספר

האלקטרונים הכללי על פני הכדור. מאחר שכל אטום פחמן מכיל 6 אלקטרונים, מתקיים $z = 60 \times 6 = 360$.

ד. סריג קובי מקיים $G(hk\ell) = (2\pi/a)\sqrt{h^2 + k^2 + \ell^2}$. נציב גם $r_0 = 3.5\text{Å}$ ו- $a = 14.1\text{Å}$, ונקבל $G(111)r_0 = 2\pi\sqrt{3}r_0/a \approx 0.86\pi$, וכן $G(200)r_0 = 4\pi r_0/a \approx 0.99\pi$. מכאן, $F(200) \approx 0.01z$ ו- $F(111) \approx 0.16z$. העוצמה הנמוכה עבור המישורים (200) נובעת כאן מהקרבה המקרית של $G(200)r_0$ ל-π, בלי קשר לשום סימטריה מיוחדת של הבסיס בתוך תא היחידה.

תשובה 3.4

א. תא היחידה מכיל אטום בראשית ואטום בנקודה $\mathbf{r}_2 = (\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2)/2$, ולכן גורם המבנה הוא $(F_1 + F_2 e^{i\pi(h+k)})$.

ב. מפתרון שאלה 3.7.2, $\sin^2\theta = \frac{\lambda^2}{4}\left(\frac{h^2}{a_1^2} + \frac{k^2}{a_2^2} + \frac{\ell^2}{a_3^2}\right)$, ולכן זוויות הפיזור ניתנות על ידי $\sin^2\theta = \frac{1}{4}\left(\frac{h^2}{9} + \frac{k^2}{16} + \frac{\ell^2}{25}\right)$.

הזוויות הקטנות ביותר תתקבלנה עבור $(hk\ell) = (001), (010), (011), (100), (101), (002)$, וערכיהן הם $\theta = 5.7°, 7.2°, 9.2°, 9.6°, 11.2°, 11.5°$.

ג. במקרה זה $F(\mathbf{G}) = F_1(1 + e^{i\pi(h+k)})$, ולכן $(h + k)$ צריך להיות זוגי (ראו גם שאלה 3.9.8). הדרישה הזאת תשאיר שיאים רק עבור הזווית הראשונה ועבור הזווית האחרונה.

ד. כעת $F(\mathbf{G}) = F_1(1 - e^{i\pi(h+k)})$, ולכן $(h + k)$ צריך להיות אי-זוגי. הדרישה הזאת תשאיר שיאים עבור כל הזוויות הנותרות (השנייה עד החמישית).

תשובה 3.5

זוויות הפיזור ניתנות על ידי $\sin^2\theta = \frac{\lambda^2}{4a^2}(h^2 + k^2)$.

א. זווית הפיזור הקטנה ביותר מתקבלת עבור $(hk) = (01), (10)$, ולכן $\sin\theta_{\min} = \lambda/(2a)$. מאחר ש- $\theta_{\min} = 30°$, מתקבל $a = \lambda$.

ב. זווית הפיזור השנייה מתקבלת עבור $(hk) = (11)$, ולכן $\sin\theta_2 = \lambda/(\sqrt{2}a) = 1/\sqrt{2}$, ומכאן $\theta = 45°$.

ג. עבור מפזרים נקודתיים, עוצמת הפיזור איננה תלויה ב-**G**, ולכן העוצמות שוות.

ד. עבור הצפיפות הנתונה, גורם המבנה הוא $F(\mathbf{G}) = -(ez/l^2)\int_{-l/2}^{l/2} dx e^{iG_x x}\int_{-l/2}^{l/2} dy e^{iG_y y} = -ez\frac{\sin u_x}{u_x}\frac{\sin u_y}{u_y}$, כאשר $u_x = G_x l/2 = \pi hl/a$ ובאופן דומה $u_y = G_y l/2 = \pi kl/a$. לכן העוצמה הראשונה היא $I_1 = |F(10)|^2 = (ez)^2[\sin(\pi l/a)/(\pi l/a)]^2$, והעוצמה השנייה היא $I_2 = |F(11)|^2 = (ez)^2[\sin(\pi l/a)/(\pi l/a)]^4$. מכאן, $I_2/I_1 = [\sin(\pi l/a)/(\pi l/a)]^2$. היחס שואף ל-1 כאשר $l \to 0$, ומתאפס כאשר החומר ממלא את כל המישור, $l \to a$.

תשובה 3.6

א. מהאיור ניתן לקרוא את הערכים של זוויות הפיזור עבור השיאים הראשונים, $2\theta \approx 40°, 57°, 72°, 86°, 98°, 113°, 128°,...$. על מנת לזהות את סוג הגביש נערוך טבלה של הערכים $\sin^2(\theta_n)/\sin^2(\theta_{\min}) = 1, 1.95, 2.95, 3.98, 4.87, 5.94, 6.91$. אם הסריג קובי, ערכים אלה צריכים להיות מהצורה $\frac{(h^2+k^2+\ell^2)_n}{(h^2+k^2+\ell^2)_{\min}}$. היחסים שהתקבלו מהמדידה מתאימים לסדרה של סריג ה-BCC, שבו ידוע כי הסכום $h+k+\ell$ זוגי וכן $\frac{(h^2+k^2+\ell^2)_n}{(h^2+k^2+\ell^2)_{\min}} = 1,2,3,4,5,6,7,8...$. יש לשים לב כי מה שמפריד בין סריג ה-BCC לסריג הקובי הפשוט הוא השיא השביעי בסדרה, שאיננו קיים בסריג הקובי הפשוט. כדי לזהות את קבוע הסריג נציב בנוסחה (3.7.2): $\sin^2(\theta_{\min}) = \frac{\lambda^2}{4a^2} \times 2$, ולכן קבוע הסריג הוא $a \approx 3.2\text{Å}$.

ב. השיא הבא יתאים לערך 8 של היחס $\sin^2(\theta_n)/\sin^2(\theta_{\min})$, ולכן $2\theta_8 = 151°$. כדי להעריך את הגובה היחסי של השיא נסתכל בכפילויות של המישורים המתאימים לכל שיא. השיאים מתאימים לערכים הבאים של $(hk\ell)$: (110), (200), (211), (220), (310), (222), (321), (400). הכפילויות הן בהתאמה [הערך הראשון מימין מתאים ל-(110), והאחרון מתאים ל-(400)] {12, 6, 24, 12, 24, 8, 48, 6}. אנו רואים שהשיא הראשון באיור הוא בקירוב 120, ולכן לפי היחס בין השיאים הללו, השיא השמיני יהיה בגובה קטן פי 2, שייתן 60.

תשובה 3.7

א. אם ממקמים את יון הפחמן בראשית, אזי ארבעת וקטורי היחידה הבאים יוצרים טטרהדרון סביב הראשית: $(111)/\sqrt{3},\ (1-1-1)/\sqrt{3},\ (-11-1)/\sqrt{3},\ (-1-11)/\sqrt{3}$. אם נסמן $\mathbf{G}(hk\ell) = (2\pi/a)(h,k,\ell)$, וכן $u = 2\pi r_0/(a\sqrt{3})$ (r_0 הוא המרחק בין C ל-Cl), נקבל $F(\mathbf{G}) = F_C + F_{Cl}\left(e^{iu(h+k+\ell)} + e^{iu(h-k-\ell)} + e^{iu(-h+k-\ell)} + e^{iu(-h-k+\ell)}\right)$.

ב. ארבעת הוֶקטורים של הסעיף הקודם מצביעים בכיוונים של אלכסוני הקובייה, כפי שמניחים בשאלה. עבור סריג FCC כל האינדקסים h,k,ℓ זוגיים או אי-זוגיים, ולכן זוויות הפיזור הקטנות ביותר מתקבלות מ-$(hk\ell) = (111), (200)$, כלומר, $\sin^2\theta/[\lambda^2/(4a^2)] = 3,\ 4$. זוויות הפיזור המתקבלות הן $2\theta \approx 18°, 21°$. עוצמת הפיזור בזווית הראשונה היא $8|F(111)|^2 = 367|F_C|^2$, ובזווית השנייה – $6|F(200)|^2 = 9.65|F_C|^2$, ולפיכך היחס הוא 38. (שימו לב, העוצמות הניסיוניות כוללות קבוע כפלי שרירותי, ולכן אי-אפשר לחשב כל אחת מהן בנפרד בלי לדעת את הקבוע הזה. לעומת זאת, היחס בין העוצמות איננו תלוי בקבוע הזה).

תשובה 3.8

א. נתחיל מזיהוי הסריגים הקוביים. ממשוואה (3.7.2), $\sin^2\theta = [\lambda^2/(4a^2)](h^2+k^2+\ell^2)$, ולכן $\dfrac{\sin^2\theta}{\sin^2\theta_{\min}} = \dfrac{h^2+k^2+\ell^2}{(h^2+k^2+\ell^2)_{\min}}$. נחשב את היחס הזה עבור ארבעת הגבישים. לגביש A: 3.67, 2.67, 1.34, 1, לגביש B: 2.12, 1.28, 1.13, 1, לגביש C: 5.34, 3.69, 2.67, 1 ולגביש D: 3.99, 2.97, 1.98, 1.

הערכים עבור הגבישים A, C ו-D קרובים מאוד לשברים רציונליים, כמתבקש עבור הסריגים הקוביים. לגביש A כנראה קיים $(h^2+k^2+\ell^2)/(h^2+k^2+\ell^2)_{\min} = 1, 4/3, 8/3, 11/3$, והיחסים הללו מתאימים לסדרה $(h^2+k^2+\ell^2) = 3, 4, 8, 11$. מהדיון אחרי שאלה 3.9.3, זהו סריג FCC (איור 3.9.3).

באופן דומה, הערכים עבור גביש C קרובים לערכים שניתנים על ידי $(h^2+k^2+\ell^2) = 3, 8, 11, 16$. מהפתרון לשאלה 3.9.8 זהו גביש יהלום.

הערכים עבור הגביש D קרובים לערכים $(h^2+k^2+\ell^2) = 1, 2, 3, 4$, שמתאימים לסריג קובי פשוט. עם זאת הם מתאימים גם לערכים $(h^2+k^2+\ell^2) = 2, 4, 6, 8$, שמתאימים לסריג BCC [ראו דיון אחרי שאלה 3.9.3 ואיור 3.9.3]. לכן, הנתונים אינם מספיקים כדי להבחין בין שני הסריגים הללו. עם זאת בסריג הקובי הפשוט לא מופיע הערך $(h^2+k^2+\ell^2) = 7$. לעומת זאת בסריג ה-BCC כן מופיע הערך 14, למשל, עבור $(hk\ell) = (123)$. אפשר לכן להבחין בין שני הסריגים, אם ממשיכים עד זווית הפיזור השביעית.

מאחר שזיהינו שלושה מהגבישים כגבישים קוביים, עלינו להסיק כי הגביש הרביעי, B, הוא הקסגונלי (בשאלה נאמר כי שלושה מהסריגים הם קוביים וסריג אחד הקסגונלי). נותר לבדוק אם זהו סריג הקסגונלי פשוט או שיש לו בסיס. מהפתרון לשאלה 3.9.9, עבור סריג הקסגונלי כללי קיים $\sin^2\theta = [4\lambda^2/(3a_1^2)][h^2 - hk + k^2 + 3\ell^2 a_1^2/(4a_3^2)]$, ולכן

$$\sin^2\theta/\sin^2\theta_{\min} = [h^2 - hk + k^2 + 3\ell^2 a_1^2/(4a_3^2)]/[h^2 - hk + k^2 + 3\ell^2 a_1^2/(4a_3^2)]_{\min}.$$

לסריג הקסגונלי פשוט מותרים כל הערכים של $(hk\ell)$. לכן, זווית הפיזור הקטנה ביותר מתקבלת עבור $(hk\ell) = (001)$, כאשר $[h^2 - hk + k^2 + 3\ell^2 a_1^2/(4a_3^2)]_{\min} = 3a_1^2/(4a_3^2)$. הזווית הבאה תתקבל עבור $(hk\ell) = (100)$, כאשר $\sin^2\theta/\sin^2\theta_{\min} = 4a_3^2/(3a_1^2)$. אם נשווה את הביטוי הזה לערך הניסיוני 1.13, נוכל להסיק כי $a_3/a_1 = 0.92$. עם זאת, אי-אפשר להתאים אף אחד משני הערכים הניסיוניים הבאים לשום שלישייה $(hk\ell)$. לעומת זאת עבור סריג ה-HCP השלישייה $(hk\ell) = (001)$ "אסורה", ולכן $[h^2 - hk + k^2 + 3\ell^2 a_1^2/(4a_3^2)]_{\min} = 1$. כל הזוויות הניסיוניות הבאות מתאימות עכשיו לזוויות שמצופות עבור סריג ה-HCP האידאלי, עם $a_3/a_1 = \sqrt{8/3}$, כפי שפורטו בשאלה 3.9.9: $\sin^2\theta/\sin^2\theta_{\min} = 9/8, 41/32, 17/8$. התוצאה הזאת מאושרת על ידי העובדה שהפרש הערכים בין היחס השני ליחס הרביעי הוא בקירוב 1.

ב. עבור הסריגים הקוביים, $\sin^2\theta_{min} = [\lambda^2/(4a^2)](h^2+k^2+\ell^2)_{min}$, והביטוי בסוגריים באגף ימין שווה ל-3 עבור הגבישים A ו-C, ול-1 או ל-2 עבור הגביש D, כאשר הוא מזוהה כ-SC או כ-BCC, בהתאמה. בשני המקרים הראשונים מתקבל לכן $a = \lambda\sqrt{3}/(2\sin\theta_{min}) \approx 3.6\text{Å}$. עבור D נקבל $a(\text{SC}) \approx 3\text{Å}$ או $a(\text{BCC}) \approx 4.3\text{Å}$. במקרה B קיים $\sin^2\theta_{min} = \lambda^2/(3a_1^2)$, ולכן $a_1 = 3.35\text{Å}$, $a_3 = a_1\sqrt{8/3} \approx 5.46\text{Å}$.

תשובה 3.9

עבור נתרן קיבלנו $a(\text{BCC}) = 4.23\text{Å}$ ו- $a(\text{HCP}) \approx 3.77\text{Å}$. עבור סריג ה-BCC $\sin^2\theta = [\lambda^2/(4a^2)]\{2, 4, 6, 8\}$, ולכן $2\theta = 30°, 43°, 53°, 62°$. עבור סריג ה-HCP הצפוף קיבלנו בשאלה 3.9.9 כי $\sin^2\theta = [\lambda^2/(3a^2)]\{1, 9/8, 41/32, 17/8\}$, ולכן $2\theta = 27°, 29°, 31°, 40°$.

עבור ברזל, קיבלנו $a(\text{BCC}) = 2.87\text{Å}$, ולכן $a(\text{FCC}) = (2\sqrt{2}r)/(4r/\sqrt{3}) = 3.51\text{Å}$. עבור סריג ה-BCC, $\sin^2\theta = [\lambda^2/(4a^2)]\{2, 4, 6, 8\}$ ולכן $2\theta = 45°, 65°, 82°, 99°$. עבור סריג ה-FCC, $\sin^2\theta = [\lambda^2/(4a^2)]\{3, 4, 8, 11\}$ ולכן $2\theta = 45°, 52°, 72°, 93°$. בשני המקרים, הזווית הרביעית לא תיתן מעגל על המסך, כי היא גדולה מ- $90°$.

תשובה 3.10

א. בפאזה הלא-מסודרת, גורם המבנה בכל אתר של הסריג הוא ממוצע משוקלל של גורמי המבנה האטומיים, $F_{av} = (F_{Cu}+F_{Zn})/2$. הביטוי הזה נובע ישירות ממשוואה (3.9.12), כאשר מחשבים את משרעת הפיזור בנקודת סריג הופכי. לכן, גורם המבנה שיימדד זהה לזה של סריג BCC רגיל, $F(hk\ell) = F_{av}[1+(-1)^{h+k+\ell}]$. לא יופיעו שיאי בראג כאשר $h+k+\ell$ הוא אי-זוגי. לעומת זאת, המבנה המסודר מיוצג על ידי סריג קובי פשוט עם בסיס, כמו בצזיום כלוריד, וגורם המבנה הוא $F(hk\ell) = F_{Cu} + (-1)^{h+k+\ell}F_{Zn}$. משרעת הפיזור עבור $h+k+\ell$ זוגי זהה למשרעת של המקרה הלא-מסודר, אבל עכשיו תתקבל משרעת שונה מאפס גם עבור $h+k+\ell$ אי-זוגי, $F(hk\ell) = F_{Cu} - F_{Zn}$.

ב. בפאזה הלא-מסודרת נקבל $F(hk\ell) = F_{av}[1+(-1)^{h+k}+(-1)^{h+\ell}+(-1)^{k+\ell}]$, עם $F_{av} = (F_{Au}+3F_{Cu})/4$. יתקבלו שיאי בראג, רק כאשר שלושת האינדקסים כולם זוגיים או אי-זוגיים. לעומת זאת, בפאזה המסודרת נקבל $F(hk\ell) = F_{Au} + [(-1)^{h+k}+(-1)^{h+\ell}+(-1)^{k+\ell}]F_{Cu}$.

שוב, השינוי יתבטא בהופעת שיאים חדשים, גם כאשר לא כל שלושת האינדקסים זוגיים או אי-זוגיים, כמו במלח בישול.

תשובה 3.11

החלק הראשון של השאלה דומה לשאלה 3.7.2: זוויות הפיזור עבור סריג טטרגונלי מקיימות $\sin^2\theta/\sin^2\theta(100) = h^2 + k^2 + \ell^2(a_1/a_3)^2$, ולכן כל שיאי בראג של הסריג הקובי שהכילו תרומה מהאינדקס ℓ יתפצלו או יזוזו לעומת מקומם בסריג הקובי. למשל, זוויות הפיזור עבור $(hk\ell) = (100), (010), (110), (200), (020)$ לא תשתנינה. בנוסף לכך נקבל עכשיו התאבכות בונה מהזוויות שמקיימות $\sin^2\theta/\sin^2\theta(100) = (a_1/a_3)^2, 1+(a_1/a_3)^2, 2+(a_1/a_3)^2, 4(a_1/a_3)^2$ בגלל הפיצולים של שיאי בראג עבור $(hk\ell) = (001), (101), (111), (002)$.

אמפליטודות הפיזור בפאזה הפרואלקטרית ניתנות על ידי $F(hk\ell) = F_{Ba} + (-1)^{h+k+\ell} e^{2\pi i u_{Ti}\ell} F_{Ti} + [(-1)^{h+k} e^{2\pi i u_{O1}\ell} + \{(-1)^h + (-1)^k\}(-1)^\ell e^{2\pi i u_{O2}\ell}]F_O$.

לכן עוצמות הקרינה בנקודות עם $\ell = 0$ תישארנה ללא שינוי, אבל למשרעות האחרות ייתוסף חלק דמיוני קטן. למשל, השיא בנקודה (100) יתפצל: עבור (100) ו-(010) יתקבל $F(100) = F(010) = F_{Ba} - F_{Ti} - F_O$, אבל עבור (001) יתקבל $F(001) = F_{Ba} - e^{2\pi i u_{\mathrm{Ti}}} F_{Ti} + (e^{2\pi i u_{O1}} - 2e^{2\pi i u_{O2}})F_O$. השינויים בזוויות הפיזור ובעוצמות יגדלו, ככל שיגדל העיוות הפרואלקטרי. הם יגדלו גם, ככל שגדל האינדקס ℓ.

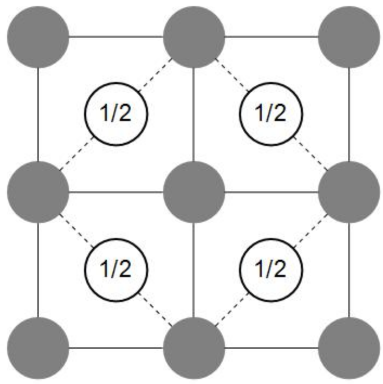
תשובה 3.12

א. וקטורי הסריג ההופכי הם $\mathbf{G} = (2\pi/a_1)(h\hat{\mathbf{x}} + \ell\hat{\mathbf{y}}) + (2\pi/a_3)k\hat{\mathbf{z}}$, ואטומי הבסיס נמצאים בראשית ובקצות הווקטורים $(\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2)/2$, $(\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_3)/2$ ו-$(\mathbf{a}_2 + \mathbf{a}_3)/2$. לכן, גורם המבנה הוא כמו בסריג FCC, $(1 + e^{i\pi(h+k)} + e^{i\pi(h+\ell)} + e^{i\pi(k+\ell)})$, ושלושת האינדקסים של מילר צריכים להיות כולם זוגיים או אי-זוגיים. מהפתרון לשאלה (3.7.2) מתקבל $\sin^2\theta = [\lambda^2/(4a_1^2)](h^2 + k^2 + \ell^2 a_1^2/a_3^2)$.

ב. כאשר $a_1 = a_3$, זהו סריג FCC, והזוויות הקטנות ביותר מתקבלות מ-$\{h^2 + k^2 + \ell^2 = 3, 4, 8, 11, 12, 16, 19\}$. לכן, $\sin^2\theta_{\min} = 3\lambda^2/(4a_1^2)$, והזוויות הקטנות ביותר ניתנות על ידי $\sin^2\theta/\sin^2\theta_{\min} = 1, 4/3, 8/3, 11/3, 4, 16/3, 19/3$.

ג. במקרה זה מתקיים $\sin^2\theta = [\lambda^2/(4a_1^2)](h^2 + k^2 + 2\ell^2)$, ולכן $h^2 + k^2 + 2\ell^2 = 4, 8, 12, 16, 20, 24, 28$. נציב $\sin^2\theta_{\min} = \lambda^2/a_1^2$, ונקבל $\sin^2\theta/\sin^2\theta_{\min} = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7$. מאיור 3.9.3 ברור שזה חייב להיות סריג BCC (אילו זה היה סריג קובי פשוט, לא היה מתקבל היחס 7). בסריג BCC עם קבוע סריג a היינו מקבלים $\sin^2\theta_{\min} = \lambda^2/(2a^2)$ (בדקו!). לכן, חייב להתקיים $a_1 = a\sqrt{2}$. האיור להלן מציג את ההשלכה על מישור הבסיס של ארבעה תאי יחידה של סריג BCC. קבוע הסריג הוא a, והאטומים שבמרכז כל קובייה נמצאים בגובה $a/2$ מעל מרכז הריבוע של תא היחידה הקובי. נסתכל עכשיו על הריבוע שמשורטט בקווים מקווקווים. צלע הריבוע הזה שווה ל-$a_1 = a\sqrt{2}$. אם בונים עכשיו מנסרה שגובהה a מעל לריבוע הזה, אפשר לראות כי המנסרה הזאת היא תא

יחידה של סריג טטרגונלי ממורכז פאה. האטומים שהיו קודם לכן במרכזי התאים של סריג ה-BCC נמצאים עכשיו במרכזי הפאות הצדדיות של הסריג הטטרגונלי.



תשובה 3.13

א. הסריג הוא טטרגונלי ממורכז גוף. כפי שראינו בפתרון לשאלה 2.5.7, תא היחידה הטטרגונלי מכיל פעמיים את הנוסחה הכימית של החומר, שאפשר לתאר אותם על ידי המיקום של יוני הנחושת: האחד בראשית והאחר במרכז התיבה, $\mathbf{r}_2 = (\hat{\mathbf{x}} + \hat{\mathbf{y}})a/2 + \hat{\mathbf{z}}c/2$. אם מסמנים את וקטורי הסריג ההופכי על ידי $\mathbf{G} = (2\pi/a)(h\hat{\mathbf{x}} + k\hat{\mathbf{y}}) + (2\pi/c)\ell\hat{\mathbf{z}}$, אזי מתקבל $F(hk\ell) = F_0(hk\ell)[1+(-1)^{h+k+\ell}]$, כאשר $F_0(hk\ell)$ מכיל את המידע על היונים האחרים בבסיס. לכן, שיאי בראג יתקבלו רק כאשר $(h + k + \ell)$ הוא זוגי, כמו בסריג BCC. משאלה 2.5.7, הבסיס שקשור עם כל יון נחושת מכיל יון נחושת בראשית, שני יוני לנתנום בנקודות $(a/2, a/2, xc), (0, 0, (1/2 - x)c)$ וארבעה יוני חמצן בנקודות $(a/2, 0, 0),\ (0, a/2, 0),\ (0, 0, xc),\ (a/2, a/2, (1/2 - x)c)$. לכן

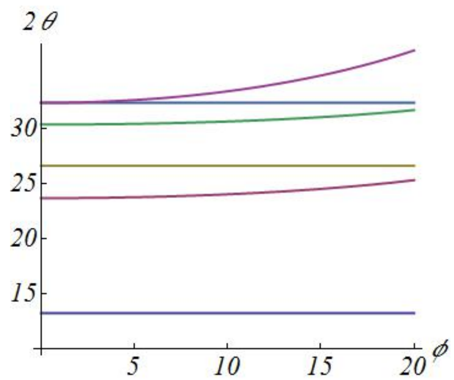
$$
\begin{aligned}
F_0 &= F_{Cu} + F_{La}[e^{\pi i(1-2x)\ell} + e^{\pi i(h+k+2\ell x)}] + F_O[e^{\pi ih} + e^{\pi ik} + e^{2\pi ix\ell} + e^{\pi i(h+k+(1-2x)\ell)}] \\
&= F_{Cu} + 2F_{La}\cos[\pi(1-2x)\ell] + F_O[(-1)^h + (-1)^k + 2\cos(2\pi x\ell)]
\end{aligned}
$$

כאשר בשורה השנייה השתמשנו בעובדה ש- $(h + k + \ell)$ חייב להיות זוגי.

כפי שראינו בפתרון לשאלה 3.7.2, שיאי בראג יתקבלו בזוויות שמקיימות $\sin^2\theta = \dfrac{\lambda^2}{4}\left(\dfrac{h^2}{a_1^2} + \dfrac{k^2}{a_2^2} + \dfrac{\ell^2}{a_3^2}\right)$. מאחר ש- $(h + k + \ell)$ חייב להיות זוגי, כאמור, ובהינתן $(c/a)^2 = (13/3.8)^2 \approx 11.7$, הערכים הנמוכים ביותר של האינדקסים הם (002). לכן הזווית המינימלית ניתנת על ידי $\sin\theta_{\min} = \lambda/c = .115$, כלומר, $2\theta_{\min} = 13.2°$. הזוויות הבאות מתקבלות עבור $(hk\ell) = (101), (004), (103), (110)$, והתוצאות הן $2\theta = 13.2°,\ 23.7°,\ 26.6°,\ 30.3°,\ 32.3°$.

ב. בטמפרטורות נמוכות המבנה הוא אורתורומבי ממורכז פאה, ולכן יש לעבוד עם תא היחידה הגדול יותר, עם קבועי הסריג $a_2' = a\sqrt{2},\ a_3' = c,\ a_1' = a\sqrt{2\cos(2\phi)}$, ראו שאלת חזרה 2.17. תא היחידה הזה כולל ארבעה יוני נחושת, שממוקמים בראשית ובנקודות $\mathbf{r}_2 = (a_1'/2)\hat{\mathbf{x}}' + (a_3'/2)\hat{\mathbf{z}}'$, $\mathbf{r}_3 = (a_1'/2)\hat{\mathbf{x}}' + (a_2'/2)\hat{\mathbf{y}}'$, $\mathbf{r}_4 = (a_2'/2)\hat{\mathbf{y}}' + (a_3'/2)\hat{\mathbf{z}}'$, ווֶקטורי הסריג ההופכי ניתנים על ידי $\mathbf{G} = (2\pi/a_1')h'\hat{\mathbf{x}}' + (2\pi/a_2')k'\hat{\mathbf{y}}' + (2\pi/a_3')\ell'\hat{\mathbf{z}}'$, כאשר $\hat{\mathbf{x}}'$ ו-$\hat{\mathbf{y}}'$ הם וקטורי יחידה בכיווני הקווים המקווקווים שמופיעים בבסיס התא באיור שבסוף הפתרון לשאלה 2.17. לכן, $F(h'k'\ell') = F_0[1 + (-1)^{h'+k'} + (-1)^{h'+\ell'} + (-1)^{k'+\ell'}]$ (כמו בסריג FCC), ויתקבלו שיאי בראג רק כאשר כל האינדקסים זוגיים או אי-זוגיים.

עכשיו $\sin^2\theta = \dfrac{\lambda^2}{4}\left(\dfrac{h'^2}{a_1'^2} + \dfrac{k'^2}{a_2'^2} + \dfrac{\ell'^2}{a_3'^2}\right)$, והזווית המינימלית מתקבלת עבור $(h'k'\ell') = (002)$, $\sin\theta_{\min} = \lambda/c = .115$. מאחר שהנחנו כי $a_3' = a_3 = c$, הזווית הזאת זהה לזווית שהתקבלה בטמפרטורות הגבוהות. כמו כן, $\sin^2\theta/\sin^2\theta_{\min} = [\{(h')^2 + (k')^2/\cos(2\phi)\}(c/a)^2 + 2(\ell')^2]/8$. לכן, הזוויות הבאות ניתנות על ידי $(h'k'\ell') = (111), (004), (113), (200), (020)$. שיאים עם $k' = 0$ יישארו עם אותן זוויות, וכל השיאים האחרים יזוזו או יתפצלו. האיור להלן מראה את שש הזוויות הראשונות כפונקציה של ϕ. בפרט, שתי השלשות האחרונות נתנו שיא באותה הזווית בגבול הטטרגונלי, אבל עכשיו השיא הזה מתפצל לשני שיאים, בשתי זוויות שונות. הזווית השנייה והרביעית גדלות מעט עם המעוות האורתורומבי, והזווית החמישית מתפצלת לשתי זוויות.



מהאיור רואים שהזוויות שואפות אל ערכיהן בפאזה הטטרגונלית כאשר $\phi = 0$. בגבול הזה מתקיים $\hat{\mathbf{x}}' = (\hat{\mathbf{x}} - \hat{\mathbf{y}})/\sqrt{2}$ ו-$\hat{\mathbf{y}}' = (\hat{\mathbf{x}} + \hat{\mathbf{y}})/\sqrt{2}$, ולכן $\mathbf{G} = (\pi/a)[(h' + k')\hat{\mathbf{x}} + (k' - h')\hat{\mathbf{y}}] + (2\pi/c)\ell'\hat{\mathbf{z}}$. וקטורים אלה מתלכדים עם הוֶקטורים שקיבלנו בפאזה הטטרגונלית, אם נזהה $h = (h' + k')/2$, $k = (k' - h')/2$, $\ell = \ell'$. כמו כן, מתקיים $h + k + \ell = k' + \ell'$. מאחר שכל האינדקסים החדשים h', k', ℓ' זוגיים או אי-זוגיים, הסכום הזה זוגי תמיד, כפי שנדרש בפאזה הטטרגונלית. הצבה בביטוי לזוויות מראה

כי אכן שתי התשובות שהתקבלו לעיל מתלכדות זו עם זו. בנוסף לתזוזות של זוויות הפיזור, גם גורם המבנה של הבסיס, $F_0(hk\ell)$, ישתנה בגלל התזוזות של היונים השונים בתוך תא היחידה.

תשובה 3.14

א. העוצמה של שיאי בראג ניתנת על ידי $I(hk\ell) = I_0 e^{-2W}$. ממשוואה (3.10.5), $2W = \frac{\hbar}{2M\omega}\coth(\hbar\omega/[2k_BT])G^2$. בגבול של טמפרטורות גבוהות, $2W = \frac{k_BT}{M\omega^2}G^2$. במקרה הנדון, $G^2 = (2\pi/a)^2(h^2+k^2+\ell^2) = 256\pi^2/a^2$, ולכן בגבול הזה $2W = \frac{256\pi^2 k_BT}{M\omega^2a^2} = \frac{64\pi^2T}{75T_M}$, כאשר בשוויון השני השתמשנו בקריטריון לינדמן, עם $c_L = 0.1$, $k_BT_M = c_L^2 M\omega^2a^2/3 = M\omega^2a^2/300$. (עבור סריג ה-FCC המרחק בין שכנים קרובים הוא $a/\sqrt{2}$, ולכן אפשר גם להחליף $c_L \to c_L/\sqrt{2}$, וכך טמפרטורת ההיתוך תקטן פי 2, אבל השינוי הזה לא ישפיע על התוצאות בהמשך.) ציור של $\log(I/I_0)$ (מהמספרים הנתונים) כפונקציה של T אכן נותן התנהגות לינארית עבור שלוש הנקודות האחרונות. משתי הנקודות האחרונות מקבלים את השיפוע, $s = \frac{64\pi^2}{75T_M} = \log(3.60/1.57)/200[K]$, ולכן $T_M \approx 2030K$. מהקשר $\log I = \log I_0 - sT$ ומהעוצמה של הנקודה האחרונה נקבל עכשיו $\log I_0 = \log 1.57 + s600 \approx 2.94$, ולכן $I_0 \approx 18.9$.

ב. בגבול של טמפרטורות נמוכות מתקיים $2W = \frac{\hbar}{2M\omega}G^2 = \frac{\hbar\omega}{2M\omega^2a^2}(aG)^2 = \frac{\hbar\omega}{600k_BT_M}256\pi^2$. שימוש בעוצמה הנתונה ב-4 מעלות נותן $2W = \frac{\hbar\omega}{600k_BT_M}256\pi^2 = \log(I_0/I) = \log(18.9/13.14)$, ולכן $\hbar\omega \approx 0.086k_BT_M \approx 0.015eV$. מכאן $\omega \approx 2.28\times10^{13}\sec^{-1}$. עבור הטמפרטורה של 4K מתקבל עכשיו $k_BT/(\hbar\omega) = T/(0.086T_M) = 0.023 << 1$, ולכן הקירוב של טמפרטורה נמוכה מוצדק.

ג. הצבת כל המידע שפורט לעיל במשוואה (3.10.5) נותנת $2W = \frac{\hbar\omega}{600k_BT_M}\coth\left(\frac{\hbar\omega}{2k_BT_M}\frac{T_M}{T}\right)G^2 \approx 0.00566\coth(0.043T_M/T)(h^2+k^2+\ell^2)$. עבור (440) ו-200K מתקבל $2W \approx 0.44$, ולכן $I(440) \approx 18.9e^{-0.44} \approx 12.2$.

פרק 4
מנגנוני הקשר בגבישים

הפרק הזה עוסק בכוחות השונים שגורמים לאטומים או למולקולות להעדיף בטמפרטורות נמוכות את המצב הגבישי המחזורי. נסביר איך מחשבים את אנרגיית הקשר, ואיך האנרגיה הזאת מכתיבה את סוג הסריג המועדף. השיקולים העיקריים יכללו את הכוחות האלקטרומגנטיים בין האלקטרונים והגרעינים ואת המכניקה הקוונטית, ובכלל זה עקרון אי-הוודאות ועקרון פאולי. נלמד על הקשר היוני, הקשר הקו-ולנטי, הקשר המולקולרי, הקשר המימני והקשר המתכתי. נסביר גם אילו אנרגיות קובעות את הסידור של המומנטים המגנטיים בחומרים מגנטיים.

רשימת מושגים

אטומים אלקליים .... alkali atoms
אטומים הלוגניים .... halogen atoms
אלקטרוני הערכיות .... valence electrons
אלקטרו-שליליות .... electronegativity
אנטי-פרומגנט .... anti-ferromagnet
אנרגיית החילוף .... exchange energy
אנרגיית הקשר .... cohesive energy
בנזן .... benzene
גבישים מולקולריים .... molecular crystals
גזים אצילים .... noble gases
גרפיט .... graphite
גרפן .... graphene
הטבלה המחזורית .... periodic table
היברידיזציה .... hybridization
וורציט .... Wurtzite
טמפרטורת ההיתוך .... melting temperature

טריפלט	triplet
יהלום	diamond
כוח ון דר ואלס	van der Waals force
כוח קולון	Coulomb force
מודל איזינג	Ising model
מודל הייזנברג	Heisenberg model
מולקולה דו-אטומית	diatomic molecule
מולקולות מקוטבות	polar molecules
מולקולת הבנזן	benzene molecule
מולקולת מימן	hydrogen molecule
מים	water
מלח בישול	rock salt, halite, NaCl
מסלולים מולקולריים	molecular orbitals
מצב היברידי מטיפוס sp	sp-type hybrid
מצב היברידי מטיפוס sp^2	sp^2-type hybrid
מצב היברידי מטיפוס sp^3	sp^3-type hybrid
מצב היברידי מטיפוס sp^3d	sp^3d-type hybrid
מצב היברידי מטיפוס sp^3d^2	sp^3d^2-type hybrid
מצבים יוניים	ionic states
מקדם הנפח	bulk modulus
מתכת	metal
סינגלט	singlet
על-חילוף	super-exchange
עקרון פאולי	Pauli principle
פוטנציאל לנארד-ג'ונס	Lennard-Jones potential
פולימורפים	polymorphs
פונקציה אנטי-קושרת	anti-bonding wave function
פונקציה קושרת	bonding wave function
פונקציית גל מולקולרית	molecular wave function
פרומגנט	ferromagnet
פתיתי שלג	snow flakes
צזיום כלורי	Cesium chloride, CsCl
צינק-בלנדה	Zink blende
קבוע מדלונג	Madelung constant
קירוב בורן-אופנהיימר	Born-Oppenheimer approximation

קירוב הייטלר-לונדון .... Heitler-London approximation
קרח .... ice
קשר ון דר ואלס .... van der Waals bond
קשר יוני .... ionic bonding
קשר כפול .... double bond
קשר מימני .... hydrogen bond
קשר משולש .... triple bond
קשר מתכתי .... metallic bond
קשר קו-ולנטי .... co-valent bond
קשר-σ .... sigma (σ)-bond
קשר-π .... pi (π)-bond
רדיוס יוני .... ionic radius
שיטת אוויין .... Evjen method
שיטת הסכום של אוואלד .... Ewald sum
תסכול .... frustration

4.1: מבוא

אנרגיית הקשר: אחרי שראינו איך ממיינים גבישים ואיך מזהים אותם, הגיע הזמן להבין את הכוחות הפיסיקליים שקובעים איזה מבנה גבישי יהיה לכל חומר. **אנרגיית הקשר של גביש מוגדרת כהפרש בין האנרגיה של המרכיבים הבודדים של הגביש, כשהם נמצאים במרחק גדול זה מזה, לבין האנרגיה של המרכיבים הללו כשהם נמצאים במבנה הגבישי.** הגביש נוצר כאשר הפרש זה הוא חיובי, כלומר, כאשר יש "רווח" אנרגטי מיצירת הגביש. במילים אחרות, כאשר האנרגיה הפוטנציאלית של הגביש נמוכה מהאנרגיה של מרכיביו, יש להשקיע אנרגיה כדי לפרק את הגביש למרכיביו, ומכאן נובעת יציבותו. אנרגיית הקשר מוגדרת באופן דומה גם עבור מולקולות: אטומים מתחברים כדי ליצור מולקולות, כאשר האנרגיה הכללית שלהם קטנה יותר במצב הקשור. למעשה, אפשר להסתכל על הגביש כעל מולקולה גדולה מאוד. פרק זה מבוסס לכן על הרבה מושגים מעולם הכימיה, שנדרשים כדי להבין את הקשר הגבישי.

כפי שנראה להלן, קיימים כמה סוגים של קשרים בין אטומים, בהתאם למבנה האלקטרוני של כל אטום. האנרגיה הפוטנציאלית שמתארת את הכוחות בין זוגות של אטומים (או של יונים) נראית איכותית כמו באיור 1.1.1. היא מתארת כוח דוחה במרחקים קטנים וכוח מושך במרחקים גדולים. בהינתן האנרגיה הזאת, נחשב את אנרגיית הקשר הכללית של הגביש עבור כל אחד מהמבנים הגבישיים האפשריים, כפי שפורטו בפרק 2. מאחר שקיים מספר סופי של מבנים גבישיים אפשריים, נוכל להשוות בין אנרגיות הקשר של כל אחד מהם ולזהות את המבנה בעל אנרגיית הקשר הגדולה ביותר. זהו המבנה שיהיה לחומר הנדון במצב היסוד שלו, והתוצאות אכן

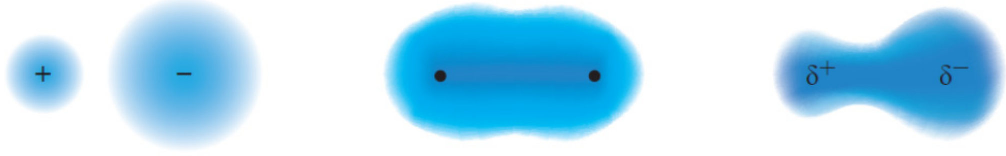
מתאימות בדרך כלל למבנים שזוהו בניסיונות שתוארו בפרק 3. כפי שנראה בהמשך (וכפי שהוזכר בפרק 1), חומרים מסוימים יכולים להתקיים במבנים גבישיים שונים, שנקראים **פולימורפים** של החומר. בפרק זה נדון רק בשיקולים אנרגטיים, שאמורים לזהות את המבנה בטמפרטורות נמוכות. במקרים מסוימים העלאת הטמפרטורה יכולה ליצור תחרות בין אנטרופיה לאנרגיה ולגרום למעברים למבנים גבישיים אחרים, כפי שכבר הזכרנו בסעיף 2.7. בסעיף זה ניתנת סקירה איכותית של סוגי הקשר השונים בגבישים. הסעיפים הבאים כוללים ניתוחים כמותיים לכל אחד מהסוגים. חלק מהניתוחים הללו דורש ידע מסוים במכניקה קוונטית, והחומר הדרוש כלול בנספח. קוראים שחסר להם הידע הזה, יכולים לדלג במקומות המתאימים ולעבור אל התוצאות הסופיות של כל חשבון.

הקשר היוני: ה״גביש״ הפשוט ביותר הוא **מולקולה** שמכילה שני אטומים. אופי הקשר בין האטומים במולקולה תלוי באופן חזק מאוד במיקום היחסי שלהם ב**טבלה המחזורית**. לאטומים בקצה השמאלי של הטבלה (למשל, האטומים האלקלים בטור הראשון בטבלה) יש מספר קטן של אלקטרונים ב״קליפה״ החיצונית שלהם. אלקטרונים אלה, שנקראים ״**אלקטרוני הערכיות**״, קשורים באופן חלש לאטום, וקל לשחרר אותם. אחרי שאלקטרוני הערכיות ״משתחררים״, האטום הופך ליון חיובי, עם הקליפה המלאה שיש לאטומי הגז האציל שנמצא בסוף השורה הקודמת בטבלה המחזורית. לעומת זאת, באטומים בצד הימני של המערכת (למשל, ההלוגנים שבטור לפני האחרון) ה״קליפה״ החיצונית כמעט מלאה, והם נוטים לקלוט אלקטרונים נוספים כדי למלא את הקליפה הזאת ולקבל את המבנה היציב של הגז האציל, שנמצא אחריהם בטבלה המחזורית. כאשר מקרבים שני אטומים שנמצאים בשני הקצוות של הטבלה המחזורית זה לזה, הם ״ירוויחו״ אנרגיה, אם האטום בצד השמאלי של המערכת (למשל, נתרן) ״יתרום״ אלקטרון לאטום האחר (למשל, כלור), כך שייווצרו שני יונים טעונים חשמלית (Na^+ ו-Cl^-). שני היונים מושכים זה את זה חשמלית, על ידי **כוח קולון**. ללא המכניקה הקוונטית, המשיכה הזאת הייתה עלולה לגרום לקריסה של שני היונים למרחקים קטנים מאוד ביניהם. הקריסה הזאת נמנעת בגלל **עקרון פאולי**, שאוסר על אלקטרונים בעלי אותם מספרים קוונטיים להימצא באותו מקום. מאחר שכל גרעין מוקף ב״עננים״ של אלקטרונים, העיקרון הזה מונע חדירה של ה״עננים״ זה לתוך זה. לכן, סביב הגרעין של כל יון קיים כדור, עם רדיוס שנקרא ״**הרדיוס היוני**״, וקשה ליון אחר לחדור לתוכו. (״ענן״ מייצג את צפיפות ההסתברות למצוא את האלקטרונים). בקירוב טוב, שני היונים מתקרבים זה לזה עד ששני הכדורים המתאימים להם נוגעים זה בזה (למשל, כמו באיור 2.3.1 או בשורה הראשונה של איור 4.1.3), והמרחק בין מרכזיהם שווה לסכום הרדיוסים היוניים שלהם. כשהיונים נמצאים במרחק הזה, וה״רווח״ באנרגיה הפוטנציאלית עולה על ההפסד הכרוך בתהליך היינון, נוצרת המולקולה (בדוגמה שלנו NaCl). לחלופין, התוצאה הזאת ניתנת לתיאור על ידי כוח דחייה אפקטיבי, שמונע מהיונים להתקרב זה לזה. הקשר שנוצר בין שני היונים נקרא ״**קשר יוני**״. קשר כזה קיים גם בגבישים שבנויים מיונים כאלה, למשל, מלח בישול (נתרן כלורי) שהוזכר לעיל, וכל הגבישים שמורכבים מזוגות יונים שתוארו בפרק הקודם: בכל נקודת סריג נמצא מטען נקודתי (חיובי או שלילי לסירוגין), והתחרות בין האנרגיה הקולומבית הכללית לבין אנרגיית הדחייה

האפקטיבית בין יונים שכנים, שנובעת מעקרון פאולי, קובעת את מבנה הסריג ואת הקבועים שלו. מאחר שבמצב אופטימלי היונים השכנים משיקים זה לזה, הגביש היוני המושלם מתואר על ידי אריזה צפופה של שני סוגי הכדורים. באופן מעשי לא תמיד אפשר להגיע לאריזה צפופה, אבל היחס בין הרדיוסים של שני היונים קובע את המבנה הגבישי שיתקבל בפועל. כפי שנראה, החישובים המפורשים אכן משחזרים את המבנים שקיימים בטבע (שתוארו בשני הפרקים הקודמים).

הקשר הקו-ולנטי: קשר זה נוצר, כאשר שני האטומים שיוצרים את המולקולה משתייכים לטורים קרובים זה לזה בטבלה המחזורית. במקרה קיצוני זה קורה עבור שני אטומים זהים, למשל, חמצן, חנקן או מימן, שיוצרים מולקולות דו-אטומיות (O_2, N_2 או H_2). במקרה הזה כל אטום "תורם" את אלקטרוני הערכיות שלו (למשל, אלקטרון אחד בכל אטום מימן או שני אלקטרונים בכל אטום חמצן). האלקטרונים הללו נעים בעת ובעונה אחת סביב שני היונים, ו"קושרים" אותם זה לזה. כפי שנסביר בהמשך, במצב היסוד הסיכוי הקוונטי למצוא את האלקטרונים באזור שבין שני היונים גדול יותר מבאזורים הרחוקים יותר. מאחר שהאלקטרונים מושכים אליהם את היונים החיוביים משני הצדדים (הפרוטונים במקרה של מולקולת המימן), נוצר "רווח אנרגטי" שתלוי במרחק בין היונים, עם ערך מרבי שקובע את המרחק האופטימלי בין שני היונים. קשר מהסוג הזה נקרא "**קשר קו-ולנטי**" ("קו" מבטא שותפות, ו"ולנטי" מתייחס לאלקטרוני הערכיות שמשתתפים בקשר). כשהאטומים המשתתפים בקשר זהים, "ענן" האלקטרונים סימטרי ביחס למרכז המולקולה, ואז מדברים על קשר קו-ולנטי בלתי מקוטב (חסר מומנט דיפול חשמלי). כאשר האטומים אינם זהים (למשל, במולקולה פחמן חד-חמצני CO או במולקולת המים, ראו בהמשך), "ענן" האלקטרונים יכול להימצא קרוב יותר לאחד היונים, ואז נוצרת מולקולה מקוטבת חשמלית. שני המצבים הללו, וכן המולקולה היונית, מתוארים באיור 4.1.1.

הקשר הקו-ולנטי מתקיים גם בגבישים. במקרה זה המבנה הגבישי נקבע על ידי כמה אלקטרוני ערכיות יש לכל אטום. כל אחד מהאלקטרונים הללו יכול ליצור קשר קו-ולנטי עם אלקטרון של אטום שכן, ולכן מספר הקשרים הקו-ולנטיים שבהם משתתף האטום הזה, ששווה למספר הקואורדינציה של אותו גביש, שווה למספר אלקטרוני הערכיות שלו. למשל, בסריג היהלום [איור 2.5.6(ג)] כל אטום פחמן "תורם" ארבעה אלקטרוני ערכיות, כך שכל אלקטרון יוצר קשר קו-ולנטי עם אחד מארבעת הפחמנים השכנים; מספר הקואורדינציה הוא ארבע. ארבעת הקשרים הקו-ולנטיים סביב כל אטום פחמן ביהלום מוצגים גם באמצע השורה העליונה של איור 4.1.3. למעשה, היהלום הוא מולקולה ענקית, שבה כל זוג פחמנים שכנים קשור בקשר קו-ולנטי. לחלופין, בסריג הגרפן [איור 2.3.2(א)] יש לכל פחמן רק שלושה שכנים במישור, ולכן יש לו שלושה קשרים קו-ולנטיים עם שכניו. האלקטרון הרביעי של כל פחמן חופשי לנוע בין האטומים בגביש.



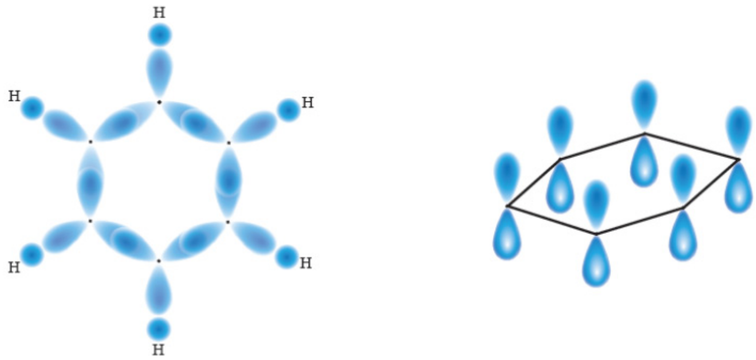
ג. קשר יוני ב. קשר קו-ולנטי בלתי מקוטב א. קשר קו-ולנטי מקוטב

איור 4.1.1: "ענני" ההסתברות למצוא את האלקטרונים במולקולה דו-אטומית עם (א) קשר קו-ולנטי מקוטב, (ב) קשר קו-ולנטי בלתי מקוטב, (ג) קשר יוני. בחלק (א) יש מטען חיובי δ^+ ומטען שלילי δ^- בשני צדי המולקולה, ולכן יש למולקולה מומנט דיפול חשמלי.

היברידיזציה ואלקטרו-שליליות: הקשר היוני והקשר הקו-ולנטי מתארים שני קצוות של **הקשר המולקולרי**. במקרה הראשון, פונקציית הגל האטומית של כל אלקטרון מרוכזת סביב אחד היונים. במקרה האחר, האלקטרון נמצא ב**מצב קוונטי מולקולרי**, שמשותף לשני היונים. במצב הכללי ייתכן שפונקציית הגל הקוונטית של כל אלקטרון תהיה במצב ביניים, שמשלב פונקציית גל אטומית על אחד היונים עם פונקציה מולקולרית שמשותפת לשניהם. במקרה זה מדברים על "**היברידיזציה**" בין שני סוגי הקשר, ועל החלק היחסי של הקשר היוני בתוך הקשר בין היונים. הכימאים מגדירים לכל יון את ה"**אלקטרו-שליליות**" (electronegativity) שלו, שהיא מדד יחסי לכוח המשיכה שלו לאלקטרוני הערכיות. האלקטרו-שליליות של אטום היא מספר חסר ממד, עם ערכים אופייניים שעולים בהדרגה בין כ-0.8 עבור המתכות האלקליות לבין כ-3 עבור ההלוגנים. אפשר למצוא ערכים מפורטים לכל האטומים בטבלה המחזורית בהרבה אתרים ברשת האינטרנט. כשההפרש בין ערכי האלקטרו-שליליות של שני יונים הוא קטן (למשל, קטן מ-0.5), הקשר הוא בעיקר קו-ולנטי. כשההפרש גדול (למשל, גדול מ-1.8) – הקשר הוא בעיקר יוני. להפרשים בינוניים יש היברידיזציה בין שני סוגי הקשר.

הקשר המתכתי: בהכללה של הקשר הקו-ולנטי, אלקטרונים יכולים גם להימצא במצבים קוונטיים שמשותפים ליותר משני אטומים. למשל, המולקולה של בנזן, C_6H_6, מבוססת על טבעת משושה שבנויה מאטומי פחמן (שלכל אחד מהם קשור גם אטום מימן), ראו איור 4.1.2. מאחר שלכל אטום פחמן יש ארבעה אלקטרוני ערכיות, והוא מנצל שלושה מהם לקשרים קו-ולנטיים עם שני הפחמנים השכנים ועם מימן אחד (האיור השמאלי), נשארים שישה אלקטרונים "פנויים" (אחד מכל פחמן) ש"משותפים" לכל ששת הפחמנים. האיור הימני מראה את ה"ענן" של האלקטרון הנוסף ליד כל פחמן. למעשה פונקציית הגל של כל אלקטרון כזה היא קומבינציה לינארית של ששת המצבים האטומיים הללו, כך שיש הסתברות שווה למצוא את האלקטרון על כל אחד מהפחמנים. אלקטרונים אלה נעים בחופשיות סביב הטבעת. הכללה של מצב זה היא **המתכת**: במתכת כל יון "תורם" את אלקטרוני הערכיות שלו, וכל האלקטרונים הללו נמצאים במצבים משותפים לכל האטומים (ראו בחלק השמאלי העליון של איור 4.1.3). יש סיכוי שווה למצוא כל אלקטרון ליד כל אחד מהיונים במתכת, ובתנאים מסוימים האלקטרונים חופשיים

לנוע במתכת – ומכאן המוליכות החשמלית הגבוהה שלה. במובן מסוים גם מתכת היא מולקולה אחת גדולה. המשיכה בין האלקטרונים לבין היונים מורידה את האנרגיה, ולכן גורמת להגדלת אנרגיית הקשר, וזהו הבסיס ל**קשר המתכתי**.



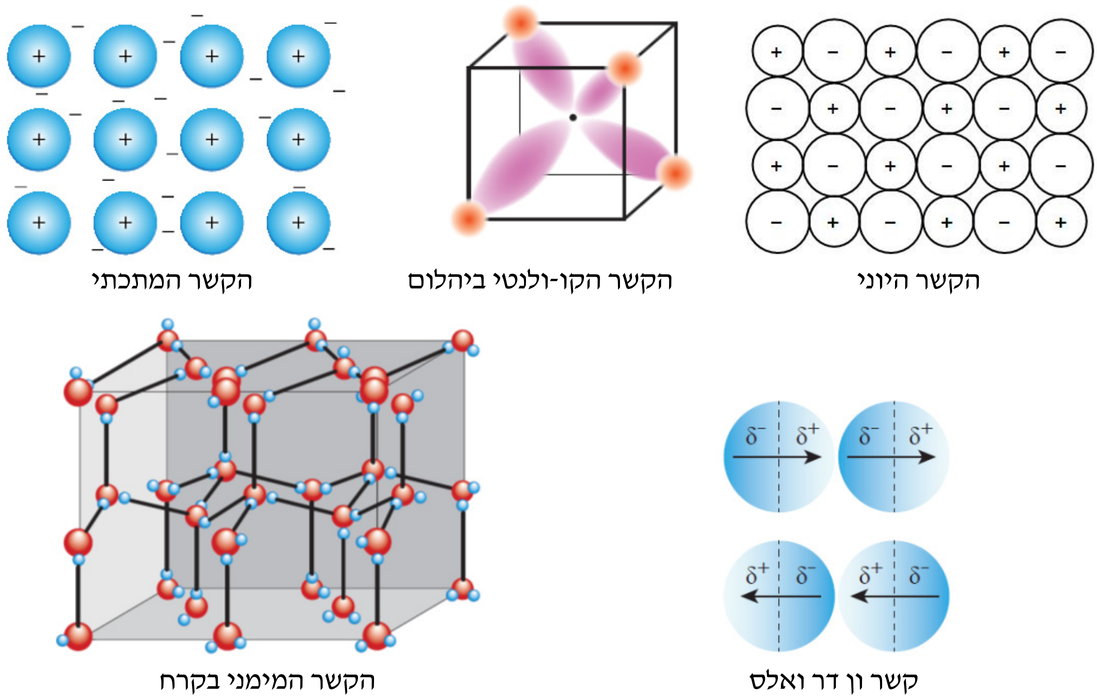
איור 4.1.2: שני מבטים על מולקולת הבנזן. יוני הפחמן נמצאים בששת הקודקודים של המשושה. ה"עננים" מייצגים את צפיפות ההסתברות למצוא את האלקטרונים שמשתתפים בקשרים הקו-ולנטיים (מבט מלמעלה, משמאל) ואת האלקטרונים ה"חופשיים", שמשותפים לכל יוני הפחמן (מבט מהצד, מימין; הגוונים השונים מציינים סימנים שונים של פונקציות הגל).

קשר ון דר ואלס: עד כאן סקרנו באופן איכותי מה קורה לאטומים, כשהם קרובים יחסית זה לזה, כך שהם יכולים לחלוק את האלקטרונים שלהם. לעומת זאת האטומים של **הגזים האצילים**, שבהם "קליפות" האלקטרונים מלאות, ואין להם אלקטרוני ערכיות, אינם חולקים אלקטרונים עם אטומים אחרים. מצב זה נכון גם לגבי **מולקולות ניטרליות**, שבהן האלקטרונים נשארים בתוך כל מולקולה ואינם עוברים לשום מולקולה אחרת. בכל זאת, גם הגזים האצילים וגם מולקולות רבות יוצרים גבישים מוצקים, כי קיים כוח משיכה בין כל שני אטומים (או מולקולות) כאלה. הכוח הזה הוא **הכוח של ון דר ואלס**, והקשר שנוצר נקרא "**הקשר של ון דר ואלס**". (ון דר ואלס קיבל פרס נובל בפיסיקה ב-1910.) כאשר שני אטומים אצילים מתקרבים זה לזה, ענני האלקטרונים של כל אחד מהם זזים ביחס לגרעין שלו, כך שנוצר מומנט דיפול חשמלי. באיור 4.1.3 (למטה מימין) מוצגות שתי אפשרויות ליצירת מומנט הדיפול הזה. בשני המקרים יש משיכה בין הדיפולים הללו. האנרגיה של ון דר ואלס היא הממוצע של האנרגיות בכל האפשרויות הללו. כפי שיוסבר בסעיף 4.4, האנרגיה הזאת דועכת עם המרחק בין האטומים R כמו $-1/R^6$. גם במקרה הזה עקרון פאולי יוצר כוח אפקטיבי דוחה בין "ענני" האלקטרונים במרחקים קטנים, שנהוג לתארו על ידי פוטנציאל תלול שמתנהג כמו $1/R^{12}$ (אם כי כל פוטנציאל אחר, שגדל מהר מאוד במרחקים קטנים, ייתן תוצאות דומות). החיבור של שני הפוטנציאלים הללו יוצר את **הפוטנציאל של לנארד-ג'ונס**, שתואר באיור 1.1.1 [ראו גם משוואה (4.4.4)]. חיבור האנרגיות הפוטנציאליות של כל זוגות האטומים בגביש מראה כי בנקודת המינימום האנרגיה הכללית היא

שלילית (ולכן אנרגיית הקשר היא חיובית) כאשר האטומים מסודרים בגביש. עבור הגזים האצילים המבנה בעל אנרגיית הקשר הגבוהה ביותר הוא סריג FCC, כפי שאכן רואים בניסיון.

הקשר המימני: קשר נוסף שקיים במערכות שמכילות מימן הוא **הקשר המימני**. הדוגמה החשובה ביותר של קשר מימני היא המשיכה בין המולקולות של **מים**. למולקולות האלה יש מומנט דיפול חשמלי, כי שני אטומי המימן נמצאים באותו צד של אטום החמצן (דבר זה נובע מאופי הקשרים הקו-ולנטיים במולקולה, שיוסבר בהמשך). לכן המימנים של מולקולת מים אחת נמשכים בכוח קולומבי אל החמצן של מולקולה שכנה, ויכול להיווצר קשר בין שתי המולקולות. כפי שנראה בהמשך, קשר זה אחראי גם לקיומן של פאזות שונות של **קרח**, כמו גם למבנים היפים של **פתיתי שלג**. דוגמה למבנה גבישי של קרח, שבו רואים את הקשר המימני בין חמצנים ומימנים שכנים, מוצגת בחלק השמאלי התחתון של איור 4.1.3 (הכדורים הקטנים שמייצגים מימנים נמשכים אל הכדורים הגדולים שמייצגים חמצנים). קשר דומה יכול להיווצר בכל מקרה שבו יוני מימן במולקולה אחת מתקרבים לצד הטעון שלילית במולקולה אחרת (או אפילו באותה מולקולה אורגנית גדולה). מאחר שחומרים ביולוגיים הם עתירי מימן, קשרי המימן ממלאים תפקיד חשוב מאוד בביולוגיה. למשל, הם אחראים למשיכה בין שני חלקי הסליל הכפול ב-DNA.

ערכים מספריים של אנרגיות קשר ושל טמפרטורות ההיתוך: איור 4.1.3 מסכם את הקשרים שהוזכרו עד כה. בסעיפים הבאים נחשב באופן כמותי את אנרגיות הקשר לגבישים שונים ונראה איך התוצאות מכתיבות את המבנה הסריגי בכל מקרה. בדרך כלל החישובים בפרק זה מסבירים היטב את רוב המבנים הגבישיים של חומרים שהוזכרו בפרק 2 וזוהו ניסיונית בפרק 3. כפי שנראה, אנרגיות הקשר לתא יחידה הן מסדר גודל של $1-15eV$ עבור הקשר היוני ועבור הקשר הקו-ולנטי, $1-5eV$ עבור הקשר המתכתי, $0.5eV$ עבור הקשר המימני ו- $0.01-0.1eV$ עבור הקשר של ון דר ואלס. חוזק הקשר הגבישי, כלומר, גודל אנרגיית הקשר הגבישית, משתקפים גם ב**טמפרטורת ההיתוך** של הגביש. ככל שהקשר חזק יותר, הגביש המוצק יתקיים בטמפרטורות גבוהות יותר. טמפרטורות ההיתוך של יהלום, נחושת, מלח בישול, חנקן וניאון הן מסדר גודל של 4000°K, 1400°K, 800°K, 63°K ו-25°K, בהתאמה. כפי שנראה בהמשך, שלושת החומרים הראשונים קשורים בקשר קו-ולנטי, קשר מתכתי וקשר יוני בהתאמה, ואילו שני האחרונים קשורים בקשר ון דר ואלס (בין מולקולות החנקן או בין אטומי הגז האציל).



איור 4.1.3: סיכום של סוגי הקשרים בגביש. למעלה: הקשר היוני (למשל, במלח בישול), הקשר הקו-ולנטי ביהלום (השטחים הכהים מייצגים את "ענני" האלקטרונים שיוצרים את הקשרים) והקשר המתכתי (שבו האלקטרונים נעים בחופשיות בין היונים החיוביים). למטה: קשר ון דר ואלס (שהוא הממוצע בין אנרגיות המשיכה בין הדיפולים בשתי השורות, שמיוצגים על ידי המטענים ההפוכים δ^+ ו-δ^-) והקשר המימני בגביש הקובי של מים.

4.2: הקשר היוני

אנרגיית הקשר היוני למלח שמכיל שני יונים: דוגמה פשוטה של גביש יוני היא מלח שבנוי ממתכת אלקלית מהטור הראשון בטבלה המחזורית (למשל, נתרן או צזיום) ואטום הלוגני מהטור שלפני האחרון בטבלה המחזורית (למשל, פלואור או כלור). הנתרן "תורם" את האלקטרון החיצוני שלו ונשאר בקונפיגורציה האלקטרונית של הגז האציל ניאון (יון הצזיום נראה כמו אטום הקסנון), עם "קליפות" מלאות של אלקטרונים. הכלור "קולט" את האלקטרון ומקבל את **הקונפיגורציה האלקטרונית** של ארגון, שגם לה קליפות מלאות. בשני המקרים יש להתפלגות האלקטרונים סביב הגרעין של היון סימטריה כדורית (בקירוב), ואפשר להתייחס אל כל יון כאל נקודת מטען שנמצאת בנקודת הסריג. לכן, החישוב של אנרגיית הקשר דורש רק את אנרגיית קולון בין המטענים הנקודתיים שמייצגים את היונים, וזהו החישוב הפשוט ביותר של קשר גבישי. נתחיל בדוגמה של סריג אינסופי, שמכיל זוג יונים בעלי מטענים הפוכים $\pm q$ בכל תא יחידה (למשל, במלח בישול, NaCl). האנרגיה הקולומבית של הסריג ניתנת על ידי סכום אינסופי

כפול, $U_C = \frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\left[\pm q^2/R_{ij}\right]$, כאשר i ו-j מסמנים שני יונים כלשהם בסריג, ו- R_{ij} הוא המרחק ביניהם. הגורם של $(1/2)$ מופיע כאן מאחר שכל זוג יונים מופיע פעמיים בסכום הכפול (על i ועל j). הסימן של האיבר ij בסכום נקבע על ידי מכפלת סימני המטענים של שני היונים i ו-j. מקובל להחליף את המרחק בין היונים על ידי היחס חסר הממד, $p_{ij} = R_{ij}/R_{01}$, כאשר R_{01} הוא המרחק בין שני היונים בתוך תא היחידה, כלומר, המרחק הקצר ביותר בין שני יונים עם מטענים הפוכים בגביש. לסריג יוני פשוט, שמכיל רק שני סוגי יונים ורק קבוע סריג אחד, היחס בין המרחקים בין כל זוג נקודות לבין המרחק בין שכנים קרובים, p_{ij}, תלוי רק ב**מבנה הסריג** ולא ב**קבוע הסריג** שלו (שכנעו את עצמכם שזה נכון!). למשל, עבור מלח בישול המרחק בין יוני נתרן וכלור קרובים הוא $R_{01} = a/2$, כאשר a הוא קבוע הסריג הקובי שמתאר את סריג ה-FCC, איור 2.5.3. המרחק בין שני יוני נתרן קרובים (למשל, בפינת הקובייה ובאמצע פאה שלה) הוא $R_{02} = a/\sqrt{2}$, ולכן היחס $p_{02} = R_{02}/R_{01} = \sqrt{2}$ איננו תלוי בקבוע הסריג ומקבל אותו ערך לכל הגבישים מהטיפוס של מלח בישול. בסך הכול מקבלים $U_C = \frac{q^2}{2R_{01}}\sum_{i\neq j}\left[\pm 1/p_{ij}\right]$, והסכום זהה לכל הגבישים מאותו הסוג. אם לסריג יש יותר מקבוע סריג אחד, למשל, בסריג אורתורומבי, אזי p_{ij} תלוי גם ביחסים בין קבועי הסריג, אבל לא בערכים של כל אחד מהם בנפרד.

אם הסריג אינסופי, אפשר להזיז את הראשית בסכום על j, ולמדוד את כל המרחקים בסכום הזה ביחס לראשית בנקודה i (שמסומנת עכשיו על ידי 0): $\sum_{i\neq j}\left[\pm 1/p_{ij}\right] = \sum_i\left(\sum_{j\neq 0}\left[\pm 1/p_{0j}\right]\right)$. עבור גביש עם שני יונים בעלי סימנים הפוכים הסכום בסוגריים העגולים איננו תלוי ב-i (וזהה עבור יון חיובי או יון שלילי בראשית), ולכן התוצאה שווה לסכום הזה כפול במספר היונים בסריג, $2N$, כאשר N הוא מספר תאי היחידה בגביש. הזזת הראשית בסכום מוצדקת רק עבור הגביש האינסופי, ולכן צריך להשאיף את N לאינסוף, אבל עדיין אפשר לחלק על ידי N ולקבל את **אנרגיית הקשר הסגולית לתא יחידה**,

$$U_C/N = \frac{1}{N}\sum_{<ij>}\left(\pm\frac{q^2}{R_{ij}}\right) = \frac{1}{2N}\frac{q^2}{R_{01}}\sum_i\left[\sum_{i\neq j}\pm\frac{1}{p_{ij}}\right] = \frac{q^2}{R_{01}}\sum_{i\neq 0}\left(\pm\frac{1}{p_{0j}}\right) \equiv -\frac{q^2}{R_{01}}\alpha, \qquad (4.2.1)$$

כאשר בשלב האחרון הגדרנו את **הקבוע של מדלונג (Madelung)**

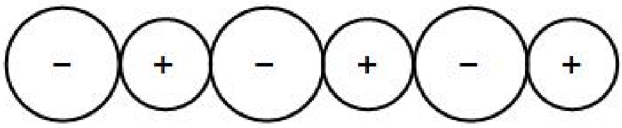
$$\alpha = -\sum_{j\neq 0}\left(\pm\frac{1}{p_{0j}}\right). \qquad (4.2.2)$$

חלוקה של משוואה (4.2.1) בנפח תא היחידה תיתן את אנרגיית הקשר ליחידת נפח. כאמור, עבור שני סוגי יונים ועבור קבוע סריג יחיד הקבוע של מדלונג תלוי רק ב**מבנה הסריגי**, ולא במרחקי הסריג המסויימים עבור חומר כלשהו. ערכו המספרי של קבוע מדלונג הוא בין 1 ל-2. בהמשך נחשב את הקבוע הזה עבור כמה מבנים סריגיים.

דוגמה חד-ממדית: נתחיל בדוגמה הפשוטה של סריג יוני חד-ממדי, איור 4.2.1. המבנה הזה דומה למבנה שהופיע באיור 2.1.1(ב): יש לו תא יחידה שמכיל שני יונים, ומרחק סריג ששווה לפעמיים המרחק בין יונים שכנים. בכל מרחק $R_{0j} = jR_{01}$ ישנם בדיוק שני יונים (בצד החיובי ובצד השלילי של הציר), ולכן

$$\alpha = 2\left(1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} + \ldots\right) = 2\sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n-1}}{n} = 2\log 2 \cong 1.386 . \qquad (4.2.3)$$

השלב האחרון מבוסס על הפיתוח $\log(1+x) = \sum_{n=0}^{\infty} (-x)^n / n$.



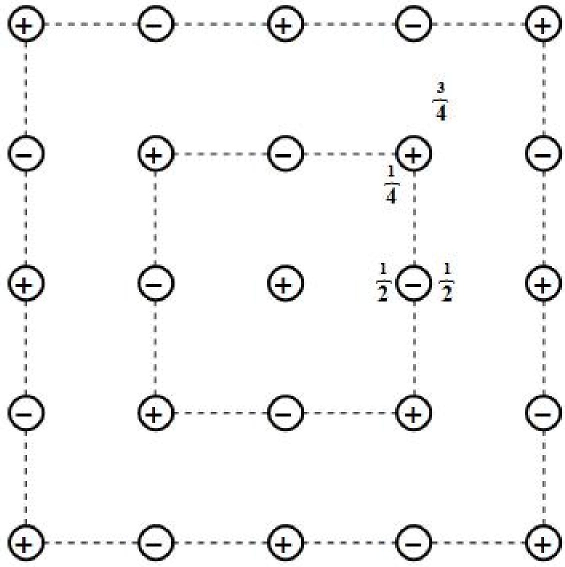
איור 4.2.1: סריג יוני חד-ממדי, שבנוי מיונים שליליים (גדולים) ומיונים חיוביים (קטנים).

ראוי לציין כי הטור במשוואה (4.2.3) מתכנס לאט: סכומים על מספר סופי של איברים מתנדנדים בין התוצאות עבור מספר זוגי ומספר אי-זוגי של איברים, וההתכנסות אִטית בגלל הדעיכה האִטית של אינטראקציית קולון עם המרחק. בממדים גבוהים יותר הסכום במשוואה (4.2.2) בעייתי יותר, כי הסכום תלוי בצורת השפה שעד אליה מסכמים. אם יש על השפה עודף של מטענים חיוביים או שליליים, זה ישנה את תוצאת הסכום. מצב כזה נקרא "**התכנסות על תנאי**". לכן מוסכם להקפיד ולסכם על דגמים סופיים שבהם המטען הכללי על השפה מתאפס. באחת השיטות מסכמים קודם על התרומות מהמטענים שבתוך כל תא יחידה (סכום המטענים הללו הוא אפס), ואז מסכמים את התרומות הללו מכל תאי היחידה עד לשפה. למשל, בסכום ב-(4.2.3) אפשר לחבר קודם זוגות של איברים עוקבים, ואז מקבלים $\alpha = 2\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{2n(2n-1)}$. בסכום הזה האיברים דועכים כמו $1/n^2$, בהשוואה ל- $1/n$ במשוואה (4.2.3).

ממד כללי: לסריג כללי עם שני יונים בעלי מטענים הפוכים מסכמים על תאי היחידה. בכל תא יחידה יש שני יונים, למשל, יון חיובי בראשית של התא ויון שלילי בנקודה $\mathbf{r}_1$ בתוך אותו התא. המרחק בין שתי הנקודות הוא R_{01}. לכן, בתא שמוזז בוֶקטור $\mathbf{R}$ מהתא שבראשית הצירים יש מטען חיובי בנקודה $\mathbf{R}$, שמרחקה מהראשית הוא $R \equiv p(R)R_{01}$, ומטען שלילי בנקודה $\mathbf{R} + \mathbf{r}_1$, שמרחקה מהראשית הוא $p(|\mathbf{R} + \mathbf{r}_1|)R_{01}$. (בדוגמה של מלח בישול בפרק 2 השתמשנו, למשל, ב- $\mathbf{r}_1 = R_{01}\hat{\mathbf{y}}$). לכן אפשר לרשום

$$\alpha = 1/p(\mathbf{r}_1) - \sum_{\mathbf{R}\neq 0} [1/p(R) - 1/p(|\mathbf{R} + \mathbf{r}_1|)] , \qquad (4.2.4)$$

כאשר לפי ההגדרה שניתנה לעיל $p(\mathbf{r}_1) = 1$. קיימות כמה שיטות לשיפור ההתכנסות של הסכומים הללו. ב**שיטת הסכום של אוואלד (Ewald)** הופכים את הסכום באגף ימין לאינטגרל במרחב התנע, שהופך לבסוף לסכום על הסריג ההופכי, ומשלבים סכימה במרחב הרגיל עם סכימה במרחב התנע. בשיטות אחרות מסכמים על כל היונים בתוך כדור, אבל מוסיפים מטענים על שפת הכדור כדי שהמטען הכללי בתוך הכדור יתאפס. ב**שיטת אוויין (Evjen)** עבור סריג קובי מסכמים על קליפות קוביות שמקיפות את היון המרכזי, ומחלקים את מטעני היונים כך שהמטען הכולל בתוך כל קליפה מתאפס. איור 4.2.2 מדגים את שיטת אוויין עבור הסריג הריבועי במישור, שמייצג, למשל, את החתך המישורי של מלח בישול, איור 2.3.1. בקואורדינטות קרטזיות, בנקודה (n,m) בסריג יש מטען $(-1)^{n+m}$ (ביחידות של מטען האלקטרון, בהנחה שעל כל יון יש מטען יחיד). נסתכל על ריבועים שמרכזם בראשית (מרכז האיור), והצלע שלהם היא $2n$ (ביחידות של המרחק בין שני יונים שכנים בעלי סימנים הפוכים, R_{01}). נחלק את המטענים על כל ריבוע כך שמטען על הצלע יתרום חצי ממטענו לצד הפנימי של הריבוע וחצי ממטענו לצדו החיצוני, ואילו מטען בפינת הריבוע יתרום רבע ממטענו לצד הפנימי ושלושה רבעים לצד החיצוני. סכום המטענים בתוך כל ריבוע הוא אפס, וסיכום התרומות לקבוע מדלונג מ"קליפות" ריבועיות (בין שני ריבועים עוקבים) מתכנס יחסית מהר אל התשובה המדויקת (ראו שאלה 4.2.1).



איור 4.2.2: החתך המישורי של מלח בישול. בשיטת אוויין מסכמים על התרומות לקבוע מדלונג מ"קליפות" ריבועיות, למשל, התרומה שבין שני הריבועים המקווקווים באיור. תרומות כל מטען מתחלקות בין החלק הפנימי לבין החלק החיצוני של הקו המקווקו, כפי שמסומן באיור.

שאלה 4.2.1

א. הראו כי המטען הכולל בתוך כל ריבוע מקווקו באיור 4.2.2 מתאפס.

ב. חשבו את התרומה לסכום מדלונג של המטענים בצד הפנימי של הריבוע ה-n.

ג. רשמו נוסחה כללית לתרומה לסכום מדלונג של המטענים שנמצאים בין הריבוע ה-n לבין הריבוע ה-$(n-1)$, הוכיחו כי כל התרומות הללו חיוביות, וחשבו במפורש את התרומות של ששת הריבועים הראשונים. באיזה קצב יורדות התרומות הללו עם n? [רשות: הריצו את הנוסחה הכללית שלכם על מחשב, ובדקו כמה איברים צריך לחבר כדי לקבל דיוק של 3 ספרות אחרי הנקודה.]

דוגמאות תלת-ממדיות עם שני יונים: בסריג הקובי הפשוט יש לכל נקודת סריג 6 שכנים קרובים (nearest neighbors=nn) במרחק 1 (ביחידות של R_{01}), 12 שכנים בשכבה הכדורית הבאה (next nearest neighbors=nnn), במרחק ששווה ל- $\sqrt{2}$, שמונה שכנים במרחק $\sqrt{3}$, שישה שכנים במרחק 2 וכן הלאה. במבנה של מלח בישול [איור 2.5.3(א)] כל שכבה כזאת תכיל לסירוגין מטענים שליליים וחיוביים, ולכן

$$\alpha = \sum_{ijk}{}'(-1)^{i+j+k-1}\Big/\sqrt{i^2+j^2+k^2} = 6/1 - 12/\sqrt{2} + 8/\sqrt{3} - 6/2 + 24/\sqrt{5} - \ldots,$$

כשהסכום הוא על כל הערכים השלמים (חיוביים ושליליים) של האינדקסים וכשהסימון Σ' אומר שהסכום איננו כולל את האיבר עם $i=j=k=0$. ברור שההתכנסות של הסכום אִטית ותלויה במקום שבו מפסיקים לסכם. עם זאת, חשבונות זהירים עבור ארבעת המבנים הנפוצים של גבישים יוניים בשלושה ממדים נותנים

NaCl:	α=1.747565...	
CsCl:	α=1.762675…	
ZnS (Wurtzite):	α=1.64132…	
ZnS (Zinc blende):	α=1.63806… .	(4.2.5)

כפי שאפשר לראות, התוצאות עבור שני הפולימורפים של אבץ גופרתי קרובות מאד זו לזו. מצב זה נובע מכך ששני המבנים מבוססים על סריגי ה-Bravais, HCP ו-FCC, עם בסיסים שמכילים שני יונים. כזכור (למשל איור 2.6.3), לשני הסריגים הללו יש מספר קואורדינציה זהה, 12, וההבדלים ביניהם קטנים. זו הסיבה לכך שהחומר הזה מופיע בטבע בשני המבנים, והמבנה הסופי נקבע בין היתר לפי התנאים שבהם גודל הגביש. אותה תחרות קיימת גם בחומרים הדומים ZnO, ZnSe ו-ZnTe, שבהם המטענים של שני היונים הם $\pm q = \pm 2$.

שאלה 4.2.2

רשמו את חמשת האיברים הראשונים בסכומים עבור קבוע מדלונג לסריג CsCl.

גבישים עם יותר יונים: עד כאן טיפלנו רק במלחים מהטיפוס AB, כשהמטענים של היונים A ו-B שווים ל- $\pm q$. במקרה הכללי יותר החומר מכיל כמה סוגים של יונים, עם מטענים שונים, ואז האנרגיות הקולומביות של היונים השונים בתא היחידה אינן חייבות להיות שוות זו לזו. במקרה הכללי הזה מקבלים

$$U_C = \sum_{<ij>}\left(\frac{q_i q_j}{R_{ij}}\right) = \frac{N}{2}\sum_{i\in cell} q_i\left[\sum_{j\neq i}\frac{q_j}{R_{ij}}\right] = \frac{N}{2}\sum_{i\in cell} q_i\phi_i, \qquad (4.2.6)$$

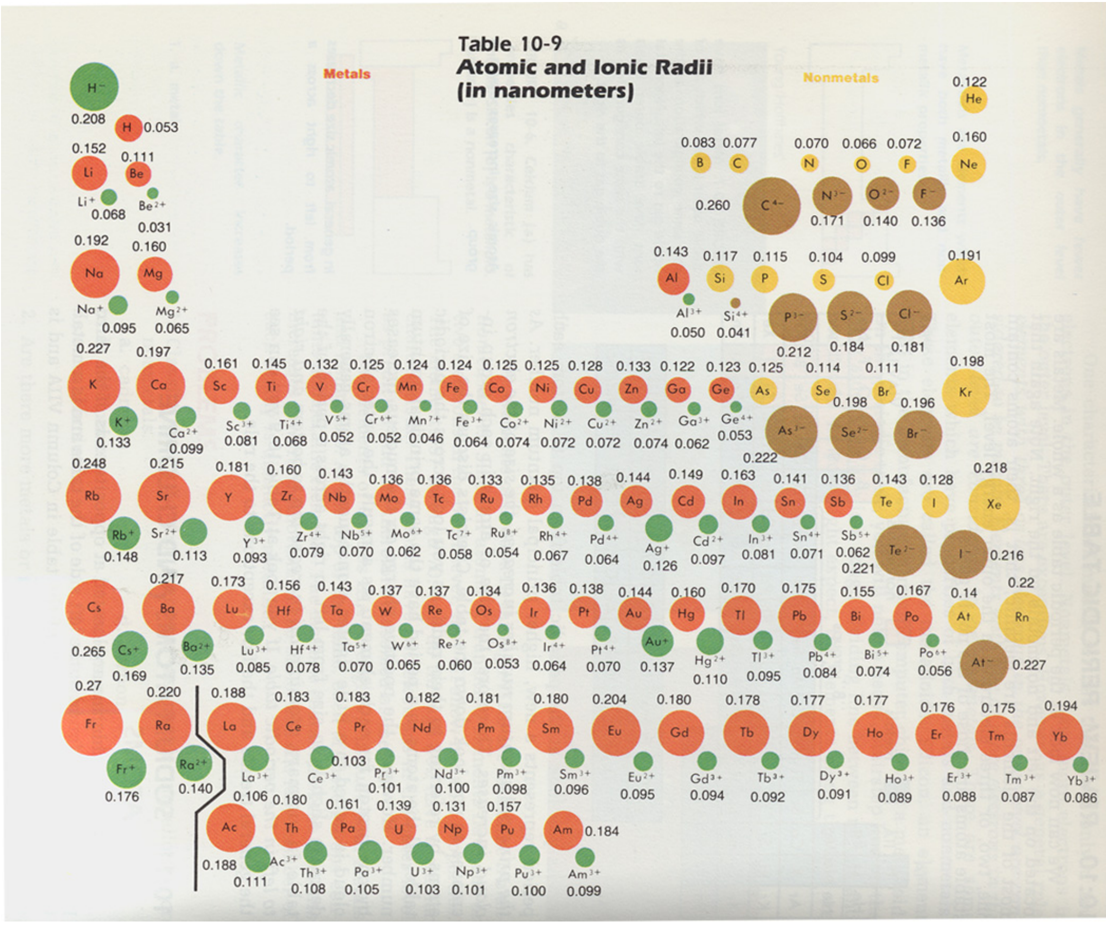
כאשר הסכומים על i בשני השלבים האחרונים הם על היונים בתוך תא יחידה בודד, ו- $\phi_i = \sum_{j\neq i}(q_j/R_{ij})$ הוא הפוטנציאל החשמלי שמופעל על כל יון כזה על ידי כל היונים האחרים בגביש. קל לבדוק שהנוסחה הזאת שקולה לנוסחה (4.2.1), כאשר $q_1 = -q_2 = q$.

שאלה 4.2.3

גביש חד-ממדי בנוי מתא יחידה שמכיל שלושה יונים: ...ABBABBABB [כמו באיור 2.1.1 (ג), אבל כאן היונים B ו-C זהים]. מטעני היונים הם $q_A = 2e$, $q_B = -e$. קבוע הסריג (המרחק בין יוני A עוקבים) הוא a, והמרחקים בתוך תא היחידה בין שני יוני ה-B ובין היונים A ו-B הם $R_{AB} = R_{BA} = ax$, $R_{BB} = a(1-2x)$, בהתאמה. מהי האנרגיה הקולומבית לתא יחידה (אחרי שמסכמים על כל התאים בשרשרת)? [כדאי להשתמש בפונקציה דיגמא (DiGamma function), שמוגדרת על ידי $\psi(x) = -\gamma_E + \sum_{k=0}^{\infty}[1/(k+1) - 1/(k+x)]$, כאשר $\gamma_E \approx 0.577216$ הוא הקבוע של אוילר, ראו, למשל, http://en.wikipedia.org/wiki/Digamma_function. הערכים של הפונקציה הזאת מתועדים בהרבה תוכנות חישוב (למשל, mathematica, matlab), וקל לקבל אותם גם על ידי סכימה פשוטה של איברים רבים במחשב].

הדחייה בין היונים במרחקים קצרים: הפוטנציאל הקולומבי הכולל (4.2.1) או (4.2.6) גדל, ככל שהמרחקים בין היונים ההפוכים בסימנם קטנים. לכן היונים הללו "שואפים" להתקרב ככל האפשר זה לזה. עם זאת, הזכרנו כבר בסעיף 4.1 כי **עקרון פאולי** אוסר על "ענני" האלקטרונים של יונים שונים לחדור אלה לתוך אלה. דרך פשוטה להתחשב בעובדה הזאת היא לשייך לכל יון **רדיוס יוני**, שמעבר לו צפיפות ההסתברות למצוא את האלקטרונים נמוכה, ולנסות להצמיד את כדורי המטען של היונים החיוביים והשליליים בתוך תא היחידה קרוב ככל האפשר זה לזה (כדי להקטין את המרחקים ביניהם). אכן, מדידות של גורם המבנה של גבישים יוניים מאשרות את התיאור האיכותי הזה, של כדורי מטען שמתקרבים זה לזה (כזכור, גורם המבנה הוא התמרת פורייה של צפיפות האלקטרונים בתא היחידה, ולכן מדידתו נותנת מידע על הנפח סביב כל יון שבו יש אלקטרונים). איור 4.2.3 מראה ערכים ניסיוניים אופייניים של רדיוסי האטומים ושל רדיוסי היונים השונים בגבישים יוניים (הרדיוסים של היונים מושפעים גם מהסביבה הגבישית שלהם, ולכן הטבלה מראה רק ערכים אופייניים שלהם). כפי שהיה אפשר לשער, הרדיוסים היוניים גדלים, ככל שיורדים משורה לשורה בטבלה המחזורית (ומספר ה"קליפות" האלקטרוניות גדל). בדרך כלל הם קטנים כשמתקדמים באותה שורה, ומטען הגרעין גדל. כפי

שנראה עכשיו, ההבדלים ברדיוסים היוניים (למשל, יון הצזיום גדול בהרבה מיון הנתרן, אבל שניהם קטנים מיון הכלור) מסבירים את ההבדל בין המבנים הגבישיים של מלח בישול ושל צזיום כלוריד.

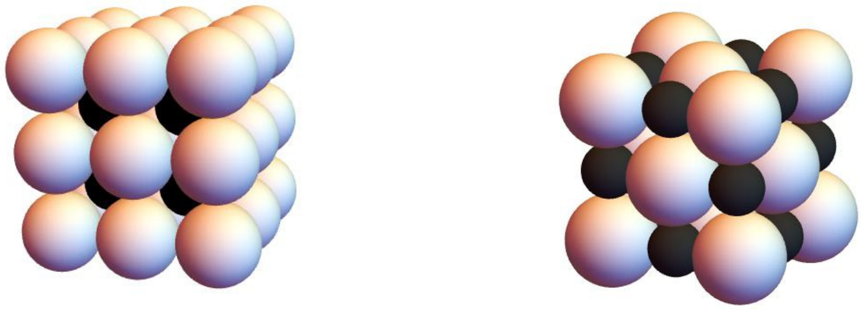


איור 4.2.3: ערכים אופייניים (בננומטרים) של רדיוסי אטומים ויונים בגבישים יוניים. נלקח מהאתר
http://boomeria.org/chemlectures/textass2/table10-9.jpg

השוואה בין מבנים סריגיים שונים: נניח עכשיו שכדורי המטען של היון החיובי והיון השלילי משיקים זה לזה, ונשווה בין מבנים סריגיים שונים. נתמקד בגבישים עם שני יונים בעלי מטענים הפוכים, כמו הגבישים המפורטים בטבלה שמוצגת במשוואה (4.2.5). איור 4.2.4 מציג את כדורי המטען עבור מלח בישול ועבור צזיום כלורי. כפי שאפשר לראות, יוני הנתרן קטנים כמעט פי שניים מיוני הכלור, ולכן הם "מצליחים להיכנס" לתוך החללים שבתוך סריג ה-FCC של יוני הכלור. לעומת זאת, יוני הצזיום גדולים יותר, ולכן נוצרת עדיפות לסידור קובי פשוט של יוני הכלור, כשיוני הצזיום נמצאים במרכז של כל קובייה. נבחן עכשיו את השיקול הגיאומטרי הזה באופן כמותי. כאמור, אנרגיית הקשר הקולומבית תהיה גבוהה יותר, כאשר היון החיובי והיון השלילי בתוך תא היחידה משיקים זה לזה. במקרה הזה המרחק ביניהם שווה ל- $R_{01} = r_< + r_>$,

כש- $r_>$ הוא רדיוס היון הגדול יותר (כלור), ו- $r_<$ הוא רדיוס היון הקטן יותר (נתרן או צזיום). לכן, אורך אלכסון תא היחידה הקובי במבנה של **צזיום כלורי** הוא $a\sqrt{3} = 2(r_< + r_>)$. מבנה זה אפשרי רק אם מרחק הסריג (שהוא המרחק בין שני מרכזי יוני כלור שכנים) מקיים את אי-השוויון $a > 2r_>$, ולכן $1 < r_>/r_< < 1/(\sqrt{3}-1) \approx 1.366$.

לעומת זאת, במבנה של **מלח בישול** יון הנתרן נמצא באמצע צלע של הקובייה בתא היחידה, ולכן (אם הוא משיק ליון הכלור) קבוע הסריג חייב להיות $a = 2(r_< + r_>)$, אבל אורך אלכסון הריבוע על הפאה של תא היחידה חייב לקיים $a\sqrt{2} > 4r_>$. לכן חייב להתקיים $r_>/r_< < 1/(\sqrt{2}-1) \approx 2.414$. לכאורה, סריג ה-FCC שמתאים למלח בישול עשוי להיות מועדף עבור $1.366 < r_>/r_< < 2.414$, כי ליחסים קטנים יותר יועדף הסריג הקובי שייתן אנרגיה קולומבית גדולה יותר, וזהו הסריג הקובי של צזיום כלוריד. הגדלה נוספת של היחס הזה מובילה למבנה של צינק בלנדה (ZnS) [איור 2.5.6(א)], שעשוי להיות עדיף בתחום $2.414 < r_>/r_< < 4.55$ (ראו שאלה 4.2.4). אכן, ממקורות שונים (כמפורט באיור 4.2.3) ידוע כי יחס הרדיוסים עבור נתרן כלורי הוא בערך 1.9, ואילו עבור צזיום כלורי היחס הוא בערך 1.1, בהתאמה עם המבנים הסריגיים שמזוהים עם הגבישים הללו. מעניין לציין כי לחץ גבוה עשוי לשנות את היחס בין רדיוסי היונים, ולגרום לעתים למעברי פאזה בין המבנים השונים.



(א) (ב)

איור 4.2.4: האריזה של כדורי המטען בסריגים של מלח בישול (א) ושל צזיום כלורי (ב). הכדורים הגדולים מסמנים את יוני הכלור. הכדורים הקטנים מסמנים את יוני הנתרן והצזיום.

עד כאן הפעלנו רק את השיקול הגיאומטרי. נשווה עכשיו בין האנרגיות הקולומביות במבנים סריגיים שונים. עבור מלח נתון מתחילים מהרדיוסים של היונים, $r_>$ ו- $r_<$. אם המלח מסתדר במבנה של צזיום כלוריד, אזי ראינו כי כאשר היונים בעלי המטענים ההפוכים בתא היחידה משיקים זה לזה, המרחק בין מרכזי היונים מקיים $R_{01} = r_< + r_>$. מצב זה קורה, כל עוד מתקיים אי-השוויון $1 < r_>/r_< < 1/(\sqrt{3}-1) \approx 1.366$. לעומת זאת, אם מתקיים $1.366 < r_>/r_<$, אזי היונים הללו אינם יכולים עוד להשיק זה לזה (כי עכשיו היונים השליליים השכנים משיקים זה לזה). במקרה הזה המרחק בין היון החיובי ובין היון השלילי השכנים ניתן על ידי מחצית אלכסון הקובייה, $R_{01} = a\sqrt{3}/2 = \sqrt{3}r_>$. לכן האנרגיה הקולומבית שווה ל- $-N\alpha_{CsCl}q^2/(r_> + r_<)$

בתחום הראשון ול-$-N\alpha_{CsCl}q^2/(\sqrt{3}r_>)$ בתחום השני. לעומת זאת, אם נסדר את אותם היונים במבנה של מלח בישול, יתקיים $R_{01}=r_<+r_>$ כל עוד $r_>/r_< < 1/(\sqrt{2}-1)\approx 2.414$. מאחר שקבוע מדלונג של מבנה הצזיום כלוריד גדול במעט בהשוואה לקבוע מדלונג של מלח הבישול, ברור שהמלח הזה יעדיף את מבנה הצזיום כלוריד בתחום הראשון. לעומת זאת, בתחום $1.366 < r_>/r_< < 2.414$ האנרגיה הקולומבית של מבנה מלח הבישול היא $-N\alpha_{NaCl}q^2/(r_>+r_<)$, והאנרגיה הזאת נמוכה יותר מהאנרגיה של מבנה הצזיום כלוריד רק כאשר $r_>/r_< > 1/[(\alpha_{NaCl}/\alpha_{CsCl})\sqrt{3}-1]\approx 1.3943$ (בדקו!). לפי השיקול הזה, מבנה הצזיום כלוריד עדיין "מנצח" בטווח $1.366 < r_>/r_< < 1.3943$, אף על פי שהיונים בעלי המטענים ההפוכים אינם משיקים שם, ומבנה מלח הבישול קיים רק כאשר $1.3943 < r_>/r_<$. כשהאנרגיות של שני המבנים כל כך קרובות, יש להוסיף לפעמים שיקולים נוספים, כגון אינטראקציית הדחייה בין היונים במרחקים קטנים (עד כאן הנחנו שהיונים בעלי המטענים ההפוכים או היונים הגדולים יותר משיקים זה לזה, אבל הדחייה במרחקים קטנים יכולה להרחיקם זה מזה), אינטראקציית ון דר ואלס שתידון להלן, אנרגיית תנודות האפס הקוונטיות של היונים (שיידונו בפרק הבא) ועוד. ברוב המלחים הקשר גם איננו יוני טהור, אלא שילוב (היברידיזציה) של קשר יוני עם קשר קו-ולנטי, וגם זה משפיע על התוצאה. לכן, לא תמיד אפשר לנבא את מבנה הסריג רק משיקולים גיאומטריים פשוטים. עם זאת, בדרך כלל השיקולים הפשוטים שתוארו לעיל מאושרים בניסיון.

שאלה 4.2.4

א. חשבו את הגבול העליון של יחס הרדיוסים שעד אליו היונים יכולים להשיק זה לזה במבנה של צינק בלנדה.

ב. אם משווים את האנרגיות הקולומביות של מבנה מלח הבישול למבנה הצינק בלנדה, באיזה יחס רדיוסים יתרחש המעבר בין שני המבנים?

שאלה 4.2.5

קבוע הסריג הקובי בגביש צינק-בלנדה של אבץ גופרתי הוא 5.42Å.

א. מהו המרחק R_{01} בין שני היונים בתא היחידה?

ב. בהנחה שהאריזה צפופה, כלומר, שכל היונים השכנים (עם המטענים ההפוכים) משיקים זה לזה, מהם רדיוסי שני היונים?

ג. אותם יונים, עם אותם רדיוסים, יוצרים גם את סריג הוורציט, עם מבנה ה-HCP המושלם. בהנחה שהיונים הללו ממשיכים להשיק זה לזה, מהם קבועי הסריג הזה?

ד. מהו הנפח הסגולי ליחידה אחת של ZnS בכל מקרה?

הפוטנציאל הדוחה האפקטיבי ואנרגיית הקשר: דרך כמותית להתחשב באפקט של **עקרון פאולי**, שאוסר על "ענני" האלקטרונים של יונים שכנים "לחדור" זה לתוך זה, היא בנייה של אנרגיה פוטנציאלית אפקטיבית שמייצגת כוח דחייה בין היונים השכנים בתוך תא היחידה ומונעת מהם להתקרב זה לזה. כפי שכבר הזכרנו, כל עוד הפוטנציאל האפקטיבי הזה מספיק תלול, התוצאות

אינן רגישות לפרטים. לכן מקובל לבחור צורה פונקציונלית נוחה לפוטנציאל הדחייה הזה, ולהשתמש בפוטנציאל הזה כדי לחשב את המרחק בין שכנים קרובים שנותן אנרגיה מינימלית. כפי שנראה להלן, השוואה של תוצאות החישוב הזה עם כמה גדלים מדידים מאפשרת לזהות את הפרמטרים שמופיעים בביטוי לפוטנציאל הדוחה. שתי דוגמאות נפוצות לפוטנציאל כזה הן

$$U_{P1} = C/R_{01}{}^m \,, \qquad U_{P2} = \lambda e^{-R_{01}/\rho} \,. \tag{4.2.7}$$

לפוטנציאל U_{P1} אין בסיס תאורטי, אבל (כפי שנראה מיד) הוא נוח לחישובים. הפוטנציאל U_{P2}, שנקרא לפעמים על שם בורן ומאייר (Born and Mayer), מדמה את הדעיכה של פונקציות הגל האלקטרוניות סביב הגרעין בכל אטום, ולכן גם את הדעיכה של צפיפות ההסתברות למצוא אלקטרון במרחק רדיאלי מהגרעין (למשל, במצב היסוד של אטום המימן). מקדם הדעיכה, ρ, הוא מסדר הגודל של $(r_< + r_>)$ שנדון לעיל. האנרגיה הפוטנציאלית הכללית של הגביש נכתבת לכן בצורה

$$U_{tot}(R_{01}) = N[zU_P(R_{01}) - \alpha q^2/R_{01}] \,, \tag{4.2.8}$$

כאשר z הוא מספר השכנים הקרובים השליליים של כל יון חיובי (ולהיפך). מבנה הסריג נכלל במקדמים α ו-z, וכן בפרמטרים של הפוטנציאל האפקטיבי U_P. המינימום של U_{tot} כפונקציה של R_{01} ייתן את המרחק האופטימלי $\bar{R}$, והצבתו ב-(4.2.8) תיתן את **אנרגיית הקשר לתא יחידה של הסריג**, $u = -U_{tot}(\bar{R})/N$.

בדוגמה של הפוטנציאל U_{P1}, המינימום של U_{tot} הוא בנקודה $\bar{R} = [mzC/(\alpha q^2)]^{1/(m-1)}$, והצבה ב-(4.2.8) נותנת את אנרגיית הקשר לתא יחידה, $u = (1-1/m)\alpha q^2/\bar{R}$. מהניסיון מתקבל כי אנרגיית הקשר של סריגים יוניים קרובה בערכה לאנרגיה הקולומבית במרחק בין שכנים קרובים, $u \approx \alpha q^2/\bar{R}$, ולכן יש לבחור את הפרמטר m כך שיהיה גדול בהרבה ביחס ל-1, מה שמאשר כי הפוטנציאל הדוחה תלול. מדידות של אנרגיית הקשר ושל המרחק $\bar{R}$ בין יונים שכנים (עבור מבנה סריגי ידוע) מאפשרות לזהות את הפרמטרים C ו-m.

אם מניחים כי ל-m יש ערך זהה עבור כל המלחים, אזי אנרגיית הקשר נקבעת לבסוף על ידי המרחק $\bar{R}$ בין היונים השכנים בתא היחידה במצב שיווי המשקל. כפי שראינו, מרחק זה נקבע בעיקר על ידי רדיוסי שני היונים. מהביטוי $\bar{R} = [mzC/(\alpha q^2)]^{1/(m-1)}$ נובע כי $zC \propto \alpha \bar{R}^{m-1}$. לכן, חוזק הפוטנציאל הדוחה גדל עם רדיוסי היונים.

הקשר $u \approx \alpha q^2/\bar{R}$ מאפשר להעריך את סדר הגודל של אנרגיית הקשר בגבישים יוניים. נוח למדוד את $\bar{R}$ ביחידות של רדיוס בוהר, $a_B = \hbar^2/(me^2) \approx 0.53\text{Å}$, ואת אנרגיית הקשר ביחידות של קבוע רידברג, שקובע את אנרגיית מצב היסוד באטום המימן, $R_y = m_0 e^4/(2\hbar^2) = e^2/(2a_B) \approx 13.6eV$ (m_0 מסת האלקטרון, e מטען האלקטרון; ראו פרק 3 ביחידה 4 בקורס "פרקים בפיסיקה מודרנית"). ביחידות הללו, $u/R_y = \alpha(q/e)^2(2a_B/\bar{R})$. מהניסיון, $\bar{R}$ הוא מסדר גודל של רדיוסי בוהר אחדים. כאשר $q = e$, u הוא מסדר גודל של קבוע

רידברג ונמצא בתחום של 5 עד 10 אלקטרון וולטים לתא יחידה. האנרגיה הזאת גדלה פי $(q/e)^2$ ליונים עם מטענים גדולים יותר.

יש לציין כי אנרגיית הקשר חושבה לעיל על ידי השוואה בין האנרגיה של היונים, כאשר הם רחוקים מאוד זה מזה, לבין האנרגיה שלהם בתוך הסריג. לפעמים מעדיפים להשוות את אנרגיית הגביש לאנרגיה של האטומים הבודדים (ולא היונים). במקרה זה יש להתחשב גם באנרגיות היינון של שני סוגי היונים. בדוגמה של מלח הבישול יש להשקיע $5.1eV$ כדי ליינן את אטום הנתרן (כלומר, להרחיק ממנו את אלקטרון הערכיות), אבל "מרוויחים" $3.6eV$ מיינון אטום הכלור (כלומר, כשמוסיפים אליו אלקטרון). האנרגיה u המתקבלת מהחישוב שבקטע הקודם היא בערך $7.9eV$, ולכן בסך הכול עדיין "מרוויחים" מהסידור הגבישי, $(7.9 - 5.1 + 3.6)eV = 6.4eV$.

מקדם הנפח: בדיקה בלתי תלויה של הפרמטרים שקובעים את הפוטנציאל האפקטיבי הדוחה בין יונים שכנים (למשל, C ו-m) כוללת חישוב ומדידה של **מקדם הנפח** (bulk modulus), שמוגדר על ידי $B = -V(\partial P/\partial V)_T$, כאשר P הוא הלחץ ו-$V = Nv$ הוא הנפח (v הוא הנפח של תא יחידה). $1/B$ הוא **מקדם הדחיסות**, שנותן את השינוי היחסי של הנפח כתוצאה מהפעלת לחץ. מאחר שהלחץ נתון על ידי $P = -\partial U_{tot}/\partial V$, כאשר $U_{tot}(\bar{R}) = -Nu$ היא האנרגיה הכללית, מתקבל

$$B = -v\frac{\partial}{\partial v}\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right) = -v\frac{\partial^2 u}{\partial v^2}\,. \qquad (4.2.9)$$

משיקולי ממדים, הנפח של תא יחידה ניתן תמיד על ידי $v = c\bar{R}^3$, כאשר c הוא מספר חסר ממד (מסדר גודל יחידה). בדוגמה של מלח בישול יש לנו סריג FCC עם קבוע סריג $a = 2\bar{R}$ ועם נפח תא יחידה פרימיטיבי $v = a^3/4 = 2\bar{R}^3$, כלומר, $c = 2$. החלפת המשתנים מ-v ל-$\bar{R}$ נותנת את הקשר $\partial u/\partial v = (\partial u/\partial R_{01})_{R_{01}=\bar{R}}/(3c\bar{R}^2)$. גזירה נוספת נותנת

$$\partial^2 u/\partial v^2 = \left[(\partial^2 u/\partial {R_{01}}^2)_{R_{01}=\bar{R}} - (2/R_{01})(\partial u/\partial R_{01})_{R_{01}=\bar{R}}\right]\Big/(3c\bar{R}^2)^2\,. \qquad (4.2.10)$$

במצב שיווי המשקל מתקיים $(\partial u/\partial R_{01})_{R_{01}=\bar{R}} = 0$, כי זהו מינימום של האנרגיה, ולכן האיבר השני בביטוי האחרון מתאפס. הצבת הפוטנציאל U_{P1} ב-(4.2.8) תיתן עבור מלח בישול את התוצאה

$$B = (m-1)\alpha q^2/(18\bar{R}^4)\,. \qquad (\text{א}4.2.10)$$

מדידה של מקדם הנפח ושל קבוע הסריג, וזיהוי של מבנה הסריג, מאפשרים לכן לחשב מהתוצאות את מקדם הדעיכה של הפוטנציאל הדוחה, m, וכן לבדוק אם שני הפרמטרים C ו-m בפוטנציאל U_{P1} במשוואה (4.2.7) אכן נותנים תוצאות סבירות עבור שלושת הגדלים $\bar{R}$, u ו-B. עבור אלקלי-הלידים, כמו מלח בישול, חישוב זה נותן ערכים של m בין 6 (ליונים קטנים) ל-10 (ליונים גדולים יותר). שגיאות קטנות בפרמטר הזה אינן משפיעות באופן ניכר על ההערכה של אנרגיית הקשר, שמקבלת ערכים מסדר גודל שבין 6 ל-10 אלקטרון וולטים (לתא יחידה). בדרך כלל, אנרגיית הקשר של גבישים יוניים גדולה לעומת אנרגיות הקשר האחרות שיידונו בהמשך.

שאלה 4.2.6
חשבו את אנרגיית הקשר, את מקדם הנפח ואת הפרמטר $z\lambda$ עבור מלח בישול עם הפוטנציאל U_{P2} במשוואה (4.2.7). בטאו את התוצאות באמצעות המרחק בין יונים שכנים בתא היחידה ובאמצעות הפרמטר ρ.

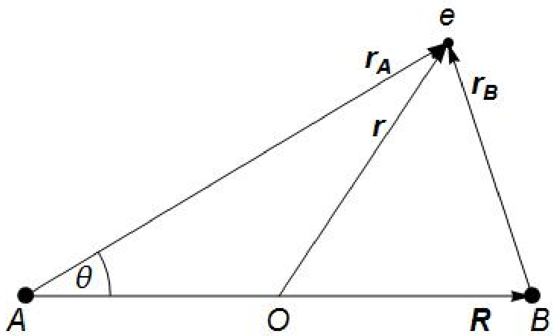
4.3: הקשר הקו-ולנטי

קירוב בורן-אופנהיימר: הגביש מורכב מאטומים (או מיונים), שמכילים גרעינים ואלקטרונים. מאחר שהמסות של הגרעינים גדולות בהרבה ממסות האלקטרונים, תנועתם אִטית בהרבה בהשוואה לתנועת האלקטרונים. לכן מקובל להניח תחילה כי הגרעינים קבועים במרחב, ולחשב את פונקציות הגל הקוונטיות של האלקטרונים בהינתן הפוטנציאל החשמלי של הגרעינים. הקירוב הזה נקרא על שמם של **בורן ואופנהיימר** (Born and Oppenheimer), והוא מקובל בחישובים של אנרגיית הקשר של מולקולות ושל מוצקים. עבור מיקומים נתונים של הגרעינים, האלקטרונים יימצאו במצב עם האנרגיה הנמוכה ביותר (לעירורים לרמות אלקטרוניות גבוהות יותר יש סיכוי בולצמני קטן, כי הפרשי האנרגיה גדולים ביחס לטמפרטורה). אפשר להקטין את האנרגיה הזאת, שתלויה במיקומי הגרעינים, אם ממקמים את הגרעינים כך שהאנרגיה הזאת היא מינימלית. המינימיזציה הזאת נותנת את מיקומי הגרעינים במולקולה או בגביש במצב שיווי משקל. בשלב הבא (שיופיע בפרק הבא) מחשבים את התנודות של הגרעינים ביחס למצב שיווי המשקל הזה.

מולקולת יון המימן: לפני שנטפל בגבישים קו-ולנטיים, נדון בקשר הקו-ולנטי במולקולות קטנות. נתחיל במולקולה הפשוטה ביותר, שבנויה משני פרוטונים ומאלקטרון אחד, כמו באיור 4.3.1. איור זה מייצג את **היון** H_2^+ (כלומר, את מולקולת המימן ש״נלקח״ ממנה אלקטרון אחד). בקירוב של בורן ואפנהיימר קובעים את מיקומי שני הגרעינים (במרחק R זה מזה על ציר-z, בנקודות A ו-B באיור), ופותרים את משוואת שרדינגר עבור האלקטרון, שמסומן באיור על ידי e. אנרגיית מצב היסוד שתתקבל עבור האלקטרון בחישוב הזה, תהיה כמובן פונקציה של המרחק R. ביטוי מקורב עבור הפונקציה הזאת מוצג על ידי הקו התחתון באיור 4.3.3, שמסומן על ידי $E_+(R)$. לפונקציה יש מינימום יחיד כפונקציה של R, והערך של R בנקודת המינימום, $\overline{R}$, הוא מרחק שיווי המשקל בין שני הגרעינים ביון H_2^+.

אם ממקמים את ראשית הצירים בנקודה O, באמצע המרחק בין שני הגרעינים, ואם מיקום האלקטרון ביחס לראשית הזאת ניתן על ידי הוֶקטור $\mathbf{r}$ (ראו באיור 4.3.1), אזי ההמילטוניאן שמתאר את תנועת האלקטרון ביון H_2^+ ניתן על ידי

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(\mathbf{r}) , \tag{4.3.1}$$



איור 4.3.1: היון H_2^+. שני הפרוטונים קבועים בנקודות A ו-B, כל אחד עם מטען $+e$, והחלקיק השלישי (שמסומן על ידי e) הוא האלקטרון. הוֶקטור $\mathbf{R}$ מחבר בין הגרעינים A ו-B.

כאשר האיבר הראשון מייצג את האנרגיה הקינטית (הגרדיאנט מכיל נגזרות לפי מרכיבי $\mathbf{r}$), ואילו הפוטנציאל החשמלי (שכולל גם את האינטראקציה הקבועה בין הגרעינים) הוא

$$U(\mathbf{r}) = -\frac{e^2}{r_A} - \frac{e^2}{r_B} + \frac{e^2}{R} \qquad (4.3.2)$$

(הכול כתוב ביחידות CGS. ליחידות ה-SI יש לחלק את האיברים הקולומביים על ידי $4\pi\varepsilon_0$, כאשר ε_0 הוא הקבוע הדיאלקטרי של הריק.) התלות ב-$\mathbf{r}$ באגף ימין היא דרך הקשרים $\mathbf{r}_A = \mathbf{R}/2 + \mathbf{r}$, $\mathbf{r}_B = \mathbf{r} - \mathbf{R}/2$.

פונקציית הגל במרחקים גדולים בין הגרעינים: כאשר המרחק בין הגרעינים גדול ביחס לרדיוס בוהר, $R >> a_B = 0.529\text{Å}$, האלקטרון יכול להימצא במצב היסוד של אטום המימן ליד כל אחד מהגרעינים. למשל, אם האלקטרון נמצא ליד הגרעין A, אזי פונקציית הגל שלו היא $\psi_A = \psi_{100}(r_A) = e^{-r_A/a_B}\Big/\sqrt{\pi a_B^3}$ ואנרגיית מצב היסוד תהיה $E_1 = -R_y = -13.6eV$. האינדקסים 100 מתייחסים למספרים הקוונטיים של המצב הזה, nlm (אנרגיה, תנע זוויתי ומרכיב התנע הזוויתי בכיוון ציר-z). במצב הזה $r_B \approx R$, שני האיברים האחרונים במשוואה (4.3.2) מקזזים זה את זה, וההמילטוניאן מתלכד בקירוב עם זה של אטום המימן סביב הגרעין A. לחלופין, האלקטרון יכול להימצא ליד הגרעין B, ואז פונקציית הגל שלו תהיה $\psi_B = \psi_{100}(r_B)$, עם אותה אנרגיה. כל אחד מהמצבים הללו מתאר מצב "יוני", שבו האלקטרון "נמצא" רק ליד אחד מהגרעינים. שני המצבים הללו מנוונים, עם אותה אנרגיה. לכן גם כל קומבינציה לינארית שלהם (עם מקדמים מרוכבים כלשהם) היא פתרון של אותה משוואת שרדינגר, $\Psi(\mathbf{r}) = \alpha_A\psi_{100}(r_A) + \alpha_B\psi_{100}(r_B)$, כאשר $|\alpha_A|^2 + |\alpha_B|^2 = 1$ בגלל הנרמול (כפי שנראה בהמשך, הביטוי הזה של הנרמול הוא קירוב שטוב רק במרחקים גדולים בין הגרעינים). בקירוב הזה, הערכים המוחלטים של המקדמים, $|\alpha_A|^2$ ו- $|\alpha_B|^2$, נותנים את הסיכויים של האלקטרון להימצא ליד כל אחד מהגרעינים. כפי שנראה עוד מעט, כאשר שני הגרעינים זהים, הסיכויים הללו שווים מטעמי סימטריה, ומתקיים $|\alpha_A|^2 = |\alpha_B|^2 = 1/2$. המצב $\Psi(\mathbf{r})$, שבו האלקטרון "משותף" לשני היונים, נקרא **מצב קו-ולנטי**. כאשר הגרעינים שונים זה מזה, הסיכויים הללו אינם שווים, אבל

עדיין האנרגיה של המצב הקו-ולנטי יכולה להיות נמוכה יותר מהאנרגיה של **המצבים היוניים**, שבהם האלקטרון נמצא ליד אחד מהיונים.

הסימטריה של פונקציות הגל: נסמן את הפתרון המלא של משוואת שרדינגר המולקולרית [לרבות הפוטנציאל המלא ממשוואה (4.3.2)] על ידי $\Psi(\mathbf{r}) \equiv \Psi(\mathbf{r}_A, \mathbf{r}_B)$. בהרבה מקרים אפשר להסיק על הסימטריות של פונקציות הגל מתוך הסימטריות של ההמילטוניאן, וזאת עוד לפני שנכנסים לחלק הטכני של פתרון המשוואה הדיפרנציאלית. להמילטוניאן (4.3.1) יש כמה סימטריות: בין היתר, הוא איננו משתנה, כאשר מסובבים את מיקום האלקטרון סביב ציר המולקולה AB, כאשר מחליפים בין הגרעינים (כלומר, מחליפים את $\mathbf{R}$ על ידי $-\mathbf{R}$) וכן תחת שיקוף דרך מראה שניצבת לציר המולקולה בנקודה O (בדקו!). כמו כן, ההמילטוניאן איננו משתנה, כאשר הופכים את הסימן של $\mathbf{r}$ (אפשר לקבל את הסימטריה האחרונה על ידי שילוב של החלפת הגרעינים וסיבוב סביב הציר). היפוך הסימן הזה שקול להחלפה בין $\mathbf{r}_A$ לבין $\mathbf{r}_B$. לכן, ההמילטוניאן מקיים $\hat{H}(\mathbf{r}) = \hat{H}(-\mathbf{r})$.

נראה עכשיו כי כל פונקציה עצמית של ההמילטוניאן הזה חייבת להיות סימטרית או אנטי-סימטרית ביחס להחלפה כזאת. משוואת שרדינגר, $\hat{H}(\mathbf{r})\Psi(\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{r})$, יכולה גם להיכתב בצורה $\hat{H}(\mathbf{r})\Psi(-\mathbf{r}) = \hat{H}(-\mathbf{r})\Psi(-\mathbf{r}) = E\Psi(-\mathbf{r})$, ולכן שתי הפונקציות $\Psi(\mathbf{r})$ ו-$\Psi(-\mathbf{r})$ פותרות את **אותה** משוואת שרדינגר, עם אותה אנרגיה E. במקרה שלפנינו קיבלנו שבגבול של מרחק אינסופי בין הגרעינים יש למצב היסוד שני מצבים מנוונים (עם אותה אנרגיה). במרחק סופי בין הגרעינים התיקונים לפוטנציאל החד-אטומי במשוואה (4.3.2) מפצלים את רמת היסוד לשתי רמות שונות, כך שהניוון מוסר (ראו בהמשך). בהיעדר ניוון שתי הפונקציות $\Psi(\mathbf{r})$ ו-$\Psi(-\mathbf{r})$ חייבות להיות זהות עד כדי קבוע כפלי C, $\Psi(-\mathbf{r}) = C\Psi(\mathbf{r})$ (הקבוע הכפלי נובע מהאפשרות לכפול את משוואת שרדינגר בקבוע). לכן $\Psi(\mathbf{r}) = C\Psi(-\mathbf{r}) = C^2\Psi(\mathbf{r})$, וחייב להתקיים $C = \pm 1$, כלומר, $\Psi(-\mathbf{r}) = \pm\Psi(\mathbf{r})$; **הפונקציה זוגית או אי-זוגית תחת החלפת שני הגרעינים**.

בגבול של מרחק גדול מאוד בין הגרעינים הפונקציה הזוגית והפונקציה האי-זוגית ניתנות על ידי

$$\Psi_{\pm}(\mathbf{r}) = A_{\pm}[\psi_A \pm \psi_B] = A_{\pm}[\psi_{100}(r_A) \pm \psi_{100}(r_B)], \qquad (4.3.3)$$

כאשר הסימן החיובי (השלילי) מייצג את הגבול של הפתרון הסימטרי (האנטי-סימטרי). בגבול הזה הנרמול של פונקציית הגל נותן $\alpha_B = \pm\alpha_A = \pm A_{\pm} = \pm 1/\sqrt{2}$, ולכן גם $|\alpha_A|^2 = |\alpha_B|^2 = 1/2$; יש סיכוי שווה למצוא את האלקטרון ליד כל אחד מהגרעינים. ערכים של שתי הפונקציות הללו ושל צפיפויות ההסתברות שקשורות אִתן (למרחק כללי בין הגרעינים) מוצגים באיור 4.3.2.

פתרון מקורב עבור האלקטרון ביון H_2^+. אף על פי שבמקרה הנדון אפשר לפתור את משוואת שרדינגר (4.3.1) בדיוק (על ידי מעבר לקואורדינטות אליפטיות), נציג כאן פתרון **בקירוב הווריאציה**, שבו נשתמש גם למקרים רבים אחרים שיידונו בהמשך. הקירוב הזה מוסבר בנספח. בקירוב הווריאציה "מנחשים" פונקציית גל עבור מצב היסוד ומחשבים את האנרגיה הקוונטית הממוצעת עבור הפונקציה הזאת. בחישוב להלן ה"ניחוש" משתמש בפונקציות (4.3.3), גם

כשהגרעינים אינם רחוקים מאוד זה מזה. האנרגיה המחושבת היא חסם עליון לאנרגיה המדויקת של מצב היסוד המבוקש. תוצאות החישוב המקורב מוצגות באיור 4.3.3. כפי שרואים באיור, לאנרגיה E_+ יש מינימום עבור מרחק מסוים בין הגרעינים R, ולכן גם למצב היסוד ה"אמיתי" יהיה מינימום כזה. המסקנה היא ש"מרוויחים" אנרגיה כאשר מקרבים בין הגרעינים ומאפשרים לאלקטרון "להימצא" בעת ובעונה אחת על שני הגרעינים. ה"רווח" האנרגטי הזה (בהשוואה למצב שבו האלקטרון נמצא רק ליד אחד מהגרעינים) שווה לאנרגיית הקשר במולקולה הנדונה.

קירוב הווריאציה: בנספח (ראו בהמשך) נדון המקרה הכללי, שבו מחשבים את ערך התוחלת (או הערך הממוצע הקוונטי) של האנרגיה עבור "משפחה" רחבה של פונקציות גל, ובוחרים את הפונקציה שנותנת את ערך התוחלת הנמוך ביותר. ברוב החשבונות שנציג כאן "מנחשים" פונקציית גל בודדת (במקום "משפחה" של פונקציות) ומשתמשים בערך התוחלת של האנרגיה שמתקבלת ממנה כקירוב עבור אנרגיית מצב היסוד. כאמור, ה"ניחוש" המקובל עבור פונקציית הגל של האלקטרון ביון מולקולת המימן משתמש בשתי הקומבינציות של הפונקציות האטומיות שמופיעות במשוואה (4.3.3) עבור **מרחק כלשהו** בין הגרעינים, ולא רק בגבול שבו הם רחוקים מאוד זה מזה. במקרה הזה פונקציות הגל האטומיות (הממשיות) $\psi_A = \psi_{100}(r_A) = e^{-r_A/a_B}/\sqrt{\pi a_B^3}$ ו- $\psi_B = e^{-r_B/a_B}/\sqrt{\pi a_B^3}$ אינן ניצבות זו לזו, כי יש "חפיפה" ביניהן. לכן מקדמי הנרמול $A_\pm$ נקבעים עכשיו על ידי הדרישה $\langle\Psi_\pm|\Psi_\pm\rangle = 1$, כלומר,

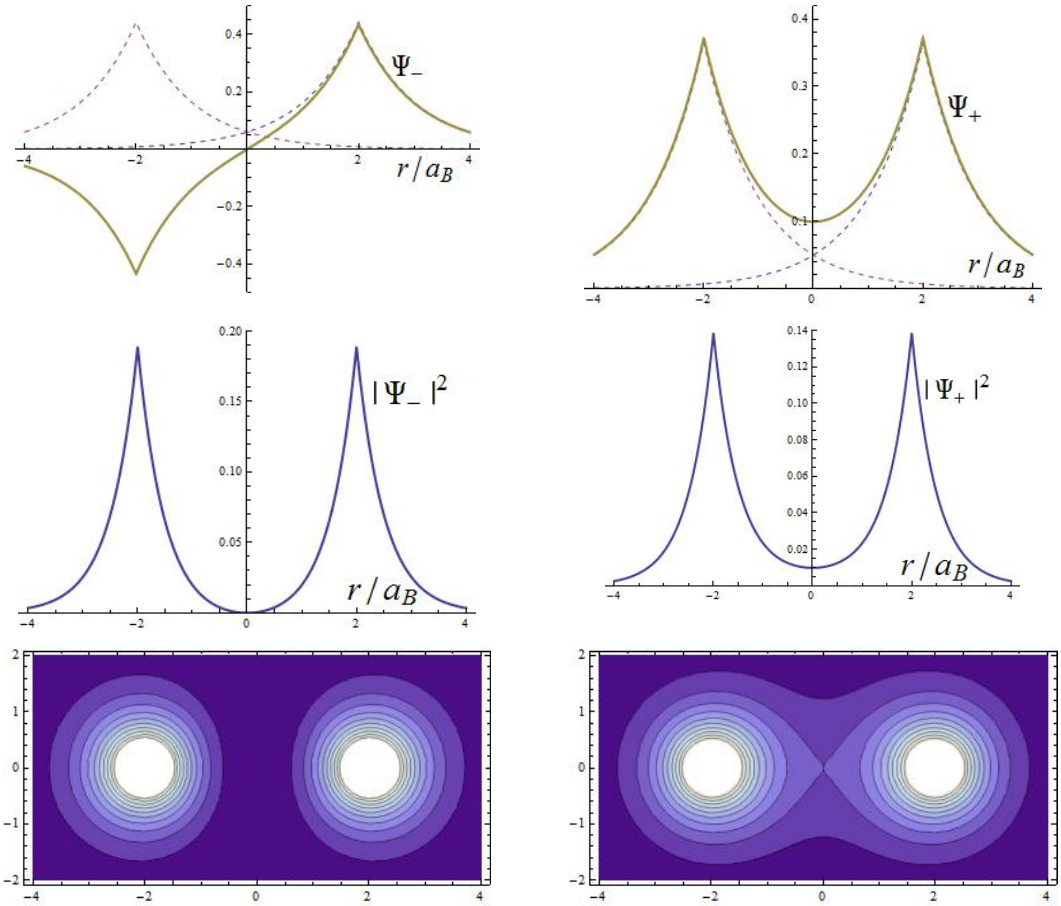
$$|A_\pm|^{-2} = \int d^3r\left(|\psi_A|^2 + |\psi_B|^2 \pm 2\psi_A\psi_B\right) = 2(1 \pm S), \qquad (4.3.4)$$

כאשר $S = \int d^3r\psi_A\psi_B$ הוא **אינטגרל החפיפה**. באגף האמצעי של משוואה (4.3.4) האינטגרלים של שני האיברים הראשונים שווים ל-1, כי פונקציות הגל האטומיות מנורמלות. אינטגרל החפיפה S מכיל את מכפלת שתי פונקציות הגל. מאחר שכל אחת מהפונקציות דועכת אקספוננציאלית עם המרחק, אינטגרל זה דועך מהר כש-R גדל. אם משתמשים בזהות $r_B^2 = R^2 + r_A^2 - 2Rr_A\cos\theta$ ומבצעים את האינטגרציה על $\mathbf{r}_A$ בקואורדינטות כדוריות (תוך כדי הסימונים $X = R/a_B$, $x = r_A/a_B$ והחלפת האינטגרציה על θ באינטגרציה על המשתנה החדש $y = \sqrt{X^2 + x^2 - 2Xx\cos\theta}$, עם $dy = Xx\sin\theta d\theta/y$), מקבלים

$$S = \int d^3r_A e^{-r_A/a_B} e^{-r_B/a_B}/(\pi a_B^3) = 2\int_0^\infty x^2dx\int_0^\pi \sin\theta d\theta e^{-(x+\sqrt{X^2+x^2-2Xx\cos\theta})} \qquad (4.3.5)$$
$$= e^{-X}(1 + X + X^2/3) .$$

בקירוב הווריאציה אפשר להתייחס אל כל אחת מהפונקציות, הסימטרית Ψ_+ והאנטי-סימטרית Ψ_-, כמועמדות להיות פונקציות מצב יסוד מקורבות של המערכת. תוחלת האנרגיה של פונקציית הגל הראשונה מייצגת במקרה זה חסם עליון לאנרגיה הנמוכה ביותר של מצב סימטרי, ותוחלת האנרגיה של פונקציית הגל השנייה מייצגת חסם עליון לאנרגיה הנמוכה ביותר של מצב אנטי-סימטרי (המצבים הסימטריים והאנטי-סימטריים אינם יכולים להתערבב אלה באלה, כי המצבים העצמיים חייבים להיות בעלי סימטריה מוגדרת). החלק העליון של איור 4.3.2 מתאר

את הפונקציות $\Psi_\pm = (e^{-r_A/a_B} \pm e^{-r_B/a_B})\big/\sqrt{2\pi a_B^3(1 \pm S)}$ עבור המקרה הפרטי $\theta = 0$, כאשר $r_{A,B} = |\mathbf{R}/2 \pm \mathbf{r}|$. הקווים המקווקווים שם מתארים את כל אחד מהמחוברים. החלק האמצעי באיור מתאר את צפיפות ההסתברות למצוא את האלקטרון על ציר המולקולה עבור כל אחת מפונקציות הגל, והחלק התחתון מתאר קווים שווי הסתברות על מישור שניצב לציר. התוצאות אינן משתנות כשמסובבים את המישור הזה סביב הציר. בהמשך הפרק נתאר את "ענני" ההסתברות למצוא את האלקטרון על ידי קווים כאלה.



איור 4.3.2: פונקציות הגל (למעלה), וצפיפות ההסתברות המתאימה להן (באמצע), עבור $\theta = 0$ (כשהאלקטרון נמצא על ציר המולקולה) ו- $X = R/a_B = 4$. הקווים המקווקווים באיורים העליונים מתארים את הפונקציות האטומיות על כל גרעין. החלק התחתון מתאר קווים שווי הסתברות על מישור שניצב לציר המולקולה (אזור בהיר יותר מתאר הסתברות גבוהה יותר).

בשיטת הווריאציה אנרגיית מצב היסוד של האלקטרון ביון H_2^+ מקורבת על ידי ערך התוחלת של האנרגיה, שמחושב על ידי הצבה של פונקציות ה"ניחוש" (4.3.3) במשוואה (נ4.1) בנספח:

$$\begin{aligned}\langle E_\pm \rangle &= (2 \pm 2S)^{-1}\left[\langle \psi_A|\hat{H}|\psi_A\rangle + \langle \psi_B|\hat{H}|\psi_B\rangle \pm 2\langle \psi_A|\hat{H}|\psi_B\rangle\right] \\ &= (1 \pm S)^{-1}\left[\langle \psi_A|\hat{H}|\psi_A\rangle \pm \langle \psi_A|\hat{H}|\psi_B\rangle\right],\end{aligned} \tag{4.3.6}$$

כאשר בשוויון השני השתמשנו בסימטריה להחלפת שני הגרעינים. שימוש בהמילטוניאן ממשוואות (4.3.1) ו-(4.3.2) נותן עכשיו

$$.\left\langle \psi_A \middle| \hat{H} \middle| \psi_A \right\rangle = E_1 + \frac{e^2}{R} - \left\langle \psi_A \middle| \frac{e^2}{r_B} \middle| \psi_A \right\rangle = E_1 + \frac{e^2}{R}\left(1 + \frac{R}{a_B}\right)e^{-2R/a_B} \qquad (4.3.7)$$

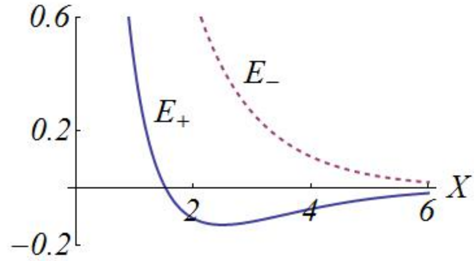
האיבר הראשון באגף ימין נובע מהעובדה שפונקציית הגל ψ_A היא מצב היסוד של אטום המימן ליד היון A, ולכן מתקיים $\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{e^2}{r_A}\right]\psi_A = E_1\psi_A$. האיבר השני נובע מאינטגרציה מפורשת, $\left\langle \psi_A \middle| e^2/r_B \middle| \psi_A \right\rangle = e^2 \int d^3r_A \left|\psi_{100}(r_A)\right|^2 / r_B$. באופן דומה,

$$.\left\langle \psi_A \middle| \hat{H} \middle| \psi_B \right\rangle = \left(E_1 + \frac{e^2}{R}\right)S - \left\langle \psi_A \middle| \frac{e^2}{r_B} \middle| \psi_B \right\rangle = \left(E_1 + \frac{e^2}{R}\right)S - \frac{e^2}{a_B}\left(1 + \frac{R}{a_B}\right)e^{-R/a_B} \qquad (4.3.8)$$

מאחר שאנרגיית מצב היסוד של האלקטרון כששני הגרעינים נמצאים במרחק אינסופי זה מזה היא E_1, האנרגיה הנוספת בגלל הקשר בין שני חלקי היון שווה להפרש $\left(\left\langle E_\pm \right\rangle - E_1\right)$. הפרש זה, שמתקבל אחרי הצבה של כל התוצאות הללו במשוואה (4.3.6), מוצג באיור 4.3.3 עבור שתי פונקציות הגל Ψ_+ ו-Ψ_-. מהציור ברור כי הפונקציה האנטי-סימטרית Ψ_- איננה נותנת רווח אנרגטי (לפחות בקירוב הנוכחי). לכן הפונקציה הזאת נקראת "**אנטי-קושרת**" (anti-bonding), והיא איננה מועמדת טובה למצב היסוד של המולקולה. לעומת זאת, הפונקציה הסימטרית Ψ_+ נותנת אנרגיה שלילית עבור טווח גדול של ערכי $X = R/a_B$, ולכן היא נקראת פונקציה "**קושרת**" (bonding). הסיבה האיכותית להבדל הזה נראית באיור 4.3.2: במצב הסימטרי יש לאלקטרון סיכוי גדול יותר להימצא **בין** שני הגרעינים, ואז הוא קרוב יותר לשני הגרעינים, ו"מרוויחים" אנרגיה מהמשיכה הקולומבית בינו לבין שניהם. מאחר שהאנרגיה שחושבה לעיל היא חסם עליון לאנרגיה האמיתית של מצב היסוד, ברור שהאחרונה תהיה שלילית עוד יותר, ובוודאי תיצור גם היא קשר בין שני חלקי המולקולה. החישוב שהוצג לעיל נותן מרחק אופטימלי של 1.32Å ואנרגיית קשר של $1.76eV$, בהשוואה לערכים המדויקים 1.06Å ו-$2.79eV$. הקירוב יכול להשתפר על ידי שימוש ב"ניחושים" משופרים. למשל, אפשר להוסיף לכל אחת מהפונקציות האטומיות Ψ_A ו-Ψ_B פונקציות גל של רמות אטומיות גבוהות יותר [בדומה לחישוב הווריאציוני של משוואה (4.3נ) בנספח]. מה שחשוב לצרכים שלנו הוא שהחישוב הווריאציוני מוכיח כי קיים מצב קשור, עם אנרגיית קשר חיובית. (זכרו: אנרגיית הקשר היא ההפרש בין האנרגיה במצב שבו שני הגרעינים רחוקים לבין האנרגיה במצב הקשור. לכן אנרגיה מינימלית שלילית במצב הקשור זהה לאנרגיית קשר חיובית.)

שאלה 4.3.1

הוכיחו את התוצאות (4.3.5), (4.3.7) ו-(4.3.8).



איור 4.3.3: האנרגיות הממוצעות (ביחידות של R_y, וביחס לאנרגיות כשהגרעינים רחוקים מאוד זה מזה) עבור פונקציות הגל הסימטרית Ψ_+ (קו מלא) והאנטי-סימטרית Ψ_- (קו מקווקו), כפונקציות של $X = R/a_B$.

קשר קו-ולנטי בין אטומים שונים: אם שני האטומים המשתתפים בקשר הקו-ולנטי אינם זהים, אזי לא מתקיימת הסימטריה להחלפת שני הגרעינים, ולכן יש להחליף את משוואה (4.3.3) בקומבינציה לינארית כללית של שתי הפונקציות האטומיות הממשיות, עם מקדמים שייקבעו בשיטת הווריאציה: $\Psi_\pm = A_\pm[\psi_A(\mathbf{r}_A) \pm \beta_\pm \psi_B(\mathbf{r}_B)]$. בהנחה ש-$\beta_\pm$ ממשיים וחיוביים, דרישת הנרמול נותנת

$$|A_\pm|^{-2} = \int d^3r \left(|\psi_A|^2 + \beta_\pm^2 |\psi_B|^2 \pm 2\beta_\pm \psi_A \psi_B \right) = 1 + \beta_\pm^2 \pm 2\beta_\pm S, \qquad (4.3.9)$$

והדרישה לאורתוגונליות נותנת

$$\int d^3r \left[|\psi_A|^2 - \beta_+\beta_- |\psi_B|^2 + (\beta_+ - \beta_-)\psi_A\psi_B \right] = 1 - \beta_+\beta_- + (\beta_+ - \beta_-)S = 0. \qquad (4.3.10)$$

לכן הבחירה $\beta_+ = \beta_- = 1$ שנעשתה במשוואה (4.3.3) עדיין אפשרית, אבל עכשיו היא איננה מחויבת על ידי סימטריה, ואיננה נותנת בהכרח את האנרגיה הנמוכה ביותר. במקום זה אפשר להתייחס אל המקדם β_+ כאל פרמטר וריאציוני ולבחור אותו כך שהאנרגיה המחושבת תהיה מינימלית (ראו שאלה 4.3.2). המקדם השני ייקבע על ידי $\beta_- = (1 + S\beta_+)/(\beta_+ + S)$. האנרגיה המינימלית יוצאת שלילית (עבור R גדול), ולכן היא מייצגת מצב קושר. במרחק גדול בין היונים, $|\beta_+|^2$ הוא היחס בין ההסתברות למצוא את האלקטרון ליד היון B לבין ההסתברות למצוא אותו ליד היון A במצב הקושר.

שאלה 4.3.2

הכלילו את משוואה (4.3.6) לקשר בין מצבים שאינם זהים ומצאו את המקדמים β_+ ו-β_- שנותנים אנרגיית קשר מקסימלית. בדקו כי הערכים שקיבלתם מקיימים את דרישת האורתונורמליות של הפונקציות $\Psi_\pm$.

מסלולים מולקולריים והמולקולה H_2: מאחר שפונקציית הגל הקושרת שנדונה לעיל (אם בקירוב הווריאציוני ואם בחישוב המדויק) עבור H_2^+ מתארת מצבים סימטריים שבהם מסלולי

האלקטרונים **משותפים לשני האטומים** (כלומר, האלקטרונים "נעים" סביב שני הגרעינים "ביחד"), היא נקראת "**פונקציית גל מולקולרית**", או פונקציית גל שמתארת **מסלולים מולקולריים**. נעבור עכשיו אל המולקולה H_2 , שמכילה שני גרעינים ושני אלקטרונים. המולקולה הזאת מתקבלת כאשר מוסיפים אלקטרון שני ליון H_2^+ שטופל לעיל. לפי **עקרון פאולי**, מותר לאכלס כל מצב מולקולרי על ידי שני אלקטרונים, ובלבד שהספינים שלהם יהיו הפוכים זה לזה. זה דומה למצב היסוד של אטום ההליום, שבו יש שני אלקטרונים במצב האלקטרוני המסלולי הנמוך ביותר ψ_{100} (ראו פרק 4 ביחידה 8 בקורס "פרקים בפיסיקה מודרנית"). אם מתעלמים מהדחייה החשמלית בין שני האלקטרונים, אזי כל אחד מהם יהיה במצב היסוד הקושר שחושב לעיל, ואז פונקציית הגל של שני האלקטרונים תהיה $\Psi_2(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)=\Psi_+(\mathbf{r}_1)\Psi_+(\mathbf{r}_2)$, כאשר $\mathbf{r}_1$ ו- $\mathbf{r}_2$ הן הקואורדינטות של שני האלקטרונים. במקרה הזה אנרגיית הקשר בגלל שני האלקטרונים תהיה בקירוב כפולה פי שניים מאנרגיית הקשר של היון H_2^+. בשלב הבא יש להוסיף את הדחייה הקולומבית בין האלקטרונים. אם משתמשים בפונקציה $\Psi_2(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)$ כפונקציה וריאציונית, אזי התיקון לאנרגיית המצב היסוד הוא ערך התוחלת של הדחייה הזאת, $\left\langle \Psi_2 \middle| e^2/r_{12} \middle| \Psi_2 \right\rangle$. תיקון חיובי זה מקטין את אנרגיית הקשר, אבל היא עדיין נותרת חיובית וגדולה מאנרגיית הקשר של היון H_2^+.

קירוב הייטלר-לונדון לקשר קו-ולנטי עם שני אלקטרונים: הצבת משוואה (4.3.3) בביטוי $\Psi_2(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)=\Psi_+(\mathbf{r}_1)\Psi_+(\mathbf{r}_2)$ נותנת

$$\begin{aligned}&\Psi_2(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)\\&=(A_+)^2\left[\psi_A(r_{1A})\psi_A(r_{2A})+\psi_B(r_{1B})\psi_B(r_{2B})+\psi_A(r_{1A})\psi_B(r_{2B})+\psi_A(r_{2A})\psi_B(r_{1B})\right]\end{aligned} \tag{4.3.11}$$

כאשר הרדיוסים $\mathbf{r}_{1A}$, $\mathbf{r}_{1B}$, $\mathbf{r}_{2A}$, $\mathbf{r}_{2B}$ מייצגים את המרחקים בין כל אחד מהאלקטרונים לבין כל אחד מהגרעינים. שני האיברים הראשונים באגף ימין מייצגים מצבים שבהם שני האלקטרונים נמצאים ליד אותו גרעין, ולכן כל אחד מהם מתאר מצב "יוני", שבו אלקטרון עבר מאטום אחד למשנהו. לעומת זאת, שני האיברים האחרונים מייצגים מצבים שבהם כל אלקטרון נמצא ליד גרעין אחר. בשלב הבא יש להוסיף לאנרגיה הכללית את הממוצע של אנרגיית הדחייה בין שני האלקטרונים. בדרך כלל האנרגיה הזאת גדולה יותר כששני האלקטרונים נמצאים על אותו יון. לכן, במקרה הכללי יותר סביר לבצע חישוב וריאציוני עם מקדם אחד לשני האיברים הראשונים, ה"יוניים", ועם מקדם אחר לשני האיברים האחרונים, ה"מולקולריים". ככל ששני האטומים דומים יותר זה לזה, המשקל של האיברים ה"מולקולריים" יהיה גדול יותר. ב**קירוב של הייטלר ולונדון** מתעלמים לגמרי מהפונקציות ה"יוניות", ומשתמשים בפונקציה

$$\Psi_{2+}^{HL}(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)=A_+\left[\psi_A(r_{1A})\psi_B(r_{2B})+\psi_A(r_{2A})\psi_B(r_{1B})\right], \tag{4.3.12}$$

פונקציית הגל הזאת נותנת ביטויים דומים למשוואה (4.3.6) (כשכל אינטגרל הוא עכשיו על הקואורדינטות של שני האלקטרונים) ואנרגיות שתלויות ב-R באופן דומה לאנרגיות שמופיעות באיור 4.3.3 (עם מספרים אחרים). בסופו של חשבון הביטוי של הייטלר ולונדון נותן קירוב וריאציוני טוב יותר לאנרגיית מצב היסוד בהשוואה לקירוב שמבוסס על מכפלה של פונקציות

הגל עם המסלולים המולקולריים שהזכרנו קודם לכן, $\Psi_2(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2) = \Psi_+(\mathbf{r}_1)\Psi_+(\mathbf{r}_2)$. שילוב וריאציוני של הפונקציה (4.3.12) עם האיברים היוניים, $\Psi_2^{ion} = B\left[\psi_A(r_{1A})\psi_A(r_{2A}) + \psi_B(r_{1B})\psi_B(r_{2B})\right]$, עם מקדמים שונים, משפר את הקירוב. שילוב זה, שהוזכר כבר בסעיף 4.1, נקרא **היברידיזציה** של קשר יוני וקשר קו-ולנטי.

אנרגיית החילוף והקשר בין סימטריית החילוף לבין הספין: ההמילטוניאן האלקטרוני של מולקולת המימן H_2 מכיל סכום של ההמילוניאנים החד-אלקטרוניים (עבור כל אחד משני האלקטרונים), משוואה (4.3.1), ושל האינטראקציה בין שני האלקטרונים, e^2/r_{12}. ההמילטוניאן הזה סימטרי לחילוף בין שני האלקטרונים, ולכן אפשר להראות כי פונקציית הגל של שני האלקטרונים היא תמיד סימטרית או אנטי-סימטרית לחילוף כזה. ההוכחה דומה להוכחה שהיצגנו עבור הסימטריה לחילוף בין שני הגרעינים במולקולה H_2^+. אכן, בכל המקרים הדו-אלקטרוניים שתוארו לעיל, פונקציית הגל של שני האלקטרונים סימטרית לחילוף ביניהם, $\Psi_2(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2) = \Psi_2(\mathbf{r}_2,\mathbf{r}_1)$. חישוב של אנרגיית הווריאציה עם מצב אנטי-סימטרי, למשל משוואה (4.3.12) עם סימן שלילי בין שני האיברים, $\Psi_{2-}^{HL}(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2) = A_-\left[\psi_A(r_{1A})\psi_B(r_{2B}) - \psi_A(r_{2A})\psi_B(r_{1B})\right]$, אכן נותן אנרגיה גבוהה יותר. התוצאה הזאת מתקבלת, כי פונקציית הגל הזאת מתאפסת כאשר $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2$, כלומר, על המישור שחוצה את הקטע שמחבר בין שני הגרעינים. במצב הסימטרי יש סיכוי גבוה יותר למצוא את שני האלקטרונים בין שני הגרעינים, ואז "מרוויחים" אנרגיה מהמשיכה החשמלית בין כל אחד מהגרעינים לבין "ענן" האלקטרונים שנמצאים ביניהם. בדומה למשוואה (4.3.6), ההפרש באנרגיות בין המצב האנטי-סימטרי לבין המצב הסימטרי מכיל את האנרגיה $\left\langle \psi_A(r_{1A})\psi_B(r_{2B})\middle|\hat{H}\middle|\psi_A(r_{2A})\psi_B(r_{1B})\right\rangle$ ואת אינטגרל החפיפה $\left\langle \psi_A(r_{1A})\psi_B(r_{2B})\middle|\psi_A(r_{2A})\psi_B(r_{1B})\right\rangle$. בשני המקרים מחליפים בין האלקטרונים בפונקציות הגל בשני הצדדים של הביטויים הללו, ולכן ההפרש הזה באנרגיות נקרא **"אנרגיית החילוף"** (**exchange**).

עד כאן תיארנו את המצב הקוונטי של האלקטרונים באמצעות פונקציית הגל המרחבית שלהם, שממנה מחשבים את צפיפות הסיכויים למצוא את האלקטרון במקום כלשהו במרחב. כפי שכבר הוזכר, לאלקטרון יש גם ספין, שמתואר על ידי אופרטור וקטורי $\hbar\hat{\vec{\mathbf{S}}}$. ריבוע אורך הוֶקטור הזה הוא $\hat{\vec{\mathbf{S}}}^2 = s(s+1)$, עם $s = 1/2$, ומרכיב-z של הוֶקטור הזה יכול לקבל שני ערכים, $\hat{\mathbf{S}}_z = \pm s$ (ראו פרק 3 ביחידה 8 בקורס "פרקים בפיסיקה מודרנית"). מרחב הילברט של מצבי הספין מורכב לכן משני וקטורי בסיס, שמסומנים על ידי $|\pm s\rangle$. כשיש שני אלקטרונים, עקרון פאולי קובע שאם המצב המרחבי שלהם סימטרי לחילוף ביניהם (כמו המצבים שנדונו לעיל), אזי מצב הספינים שלהם חייב להיות אנטי-סימטרי לחילוף שני הספינים, כך שהמצב הכללי של המערכת אנטי-סימטרי לחילוף בין שני האלקטרונים. מצב הספין הכללי שמתקבל הוא לכן $\chi_s = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\left|\frac{1}{2}\right\rangle_1\left|-\frac{1}{2}\right\rangle_2 - \left|\frac{1}{2}\right\rangle_2\left|-\frac{1}{2}\right\rangle_1\right]$. הספין הכללי של שני האלקטרונים מוגדר על ידי

$\hat{\vec{\mathbf{S}}}_{12}=\hat{\vec{\mathbf{S}}}_1+\hat{\vec{\mathbf{S}}}_2$. הפעלת האופרטור $\left(\hat{\vec{\mathbf{S}}}_{12}\right)^2$ על המצב χ_s נותנת אפס. גם מרכיב-z של הספין הכללי הוא אפס, ולכן יש רק מצב אחד כזה, שנקרא **"סינגלט"**. לכן מצב היסוד של מולקולת המימן הוא סינגלט.

בדוגמה של מולקולת המימן קיים גם המצב המרחבי האנטי-סימטרי, למשל $\Psi_{2-}^{HL}(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)$, שהאנרגיה שלו גבוהה יותר מהאנרגיה של המצב הסימטרי. מכל מקום מאחר שהמצב המרחבי הזה הוא אנטי-סימטרי לחילוף שני האלקטרונים, עקרון פאולי "דורש" שהמצב הספיני יהיה סימטרי, וזה מתקבל עבור שלוש האפשרויות $\chi_{T1}=\left[\left|\frac{1}{2}\right\rangle_1\left|\frac{1}{2}\right\rangle_2\right]$, $\chi_{T0}=\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\left|\frac{1}{2}\right\rangle_1\left|-\frac{1}{2}\right\rangle_2+\left|\frac{1}{2}\right\rangle_2\left|-\frac{1}{2}\right\rangle_1\right]$ ו-$\chi_{T\bar{1}}=\left[\left|-\frac{1}{2}\right\rangle_1\left|-\frac{1}{2}\right\rangle_2\right]$. מאחר שיש שלוש אפשרויות, המצב הזה נקרא **"טריפלט"**. בדיקה מראה כי המצבים הללו הם מצבים עצמיים של $\left(\hat{\vec{\mathbf{S}}}_{12}\right)^2$, עם הערך העצמי 2, ושל $\left(\hat{\mathbf{S}}_{12}\right)_z$, עם הערכים העצמיים $1,\ 0,\ -1$ (כפי שהסימון של כל מצב מראה). לכן מצבי הטריפלט מתארים מצבים עם תנע זוויתי ספיני ששווה ל-1. ישנם מקרים שבהם מצב היסוד הוא טריפלטי.

הכללה לאטומים כבדים יותר: החישוב שהוצג לעיל הראה כי קשר קו-ולנטי בין שני אטומים נוצר, כאשר שני אלקטרונים "מאכלסים" את אותו מסלול מולקולרי, שבנוי מקומבינציה לינארית של פונקציות גל אטומיות על כל אחד מהאטומים. החישוב הזה היה פשוט יחסית, מפני שלפונקציית הגל האטומית במצב היסוד של מימן, $\psi_{100}(r)$, יש סימטריה כדורית, ומפני שמצב היסוד האטומי המסלולי לא היה מנוון. המצב מסתבך, כאשר **אלקטרוני הערכיות** שמשתתפים בקשר הקו-ולנטי נמצאים ב"קליפה" אלקטרונית גבוהה יותר, ואז כל אטום יכול לתרום לקשרים הקו-ולנטיים יותר מאלקטרון אחד. מקובל לסמן את המצבים האלקטרוניים באטום עם המספר הקוונטי (של התנע הזוויתי המסלולי) $l=0$ על ידי האות s, את המצבים עם המספר הקוונטי $l=1$ על ידי האות p, את המצבים עם $l=2$ על ידי האות d וכן הלאה (ראו פרק 4 ביחידה 4 בקורס "פרקים בפיסיקה מודרנית"). **הקונפיגורציות האלקטרוניות** של אטומי המימן, ההליום, הליתיום, הבריליום, הבורון והפחמן מסומנות על ידי $1s$, $1s^2$, $1s^22s$, $1s^22s^2$, $1s^22s^22p$, $1s^22s^22p^2$, בהתאמה, כאשר המספרים ה"גדולים" בצד שמאל מציינים את המספר הקוונטי n, ואילו המספרים הקטנים (ב"חזקה") מציינים את מספר האלקטרונים במצב עם התנע הזוויתי המסלולי המתאים (ראו גם בטבלה המחזורית על הכריכה הפנימית של הספר). למשל, למימן יש רק אלקטרון אחד ב"קליפה" עם $n=1, l=0$, ואילו לפחמן יש 2 אלקטרונים ב"קליפה" הראשונה הזאת וגם ארבעה אלקטרונים ב"קליפה" השנייה ($n=2$), שניים מהם עם $l=0$ ושניים עם $l=1$. כפי שנראה, כל אחד מאלקטרוני הערכיות בקליפה עם $n=2$ של פחמן יכול ליצור קשר קו-ולנטי עם אלקטרון ש"בא" מאטום אחר.

נסקור עכשיו כמה דוגמאות. לאטום ההליום יש "קליפה" מלאה עם שני אלקטרונים בעלי $n = 1, l = 0$, ולכן עקרון פאולי מונע ממנו ליצור קשרים קו-ולנטיים. האטום הבא בטבלה המחזורית הוא ליתיום, עם אלקטרון ערכיות אחד במצב עם $n = 2, l = 0$. ליתיום בדרך כלל "תורם" את האלקטרון הזה ויוצר קשר יוני. נמשיך עכשיו אל האטומים הבאים בשורה השנייה של הטבלה המחזורית.

קשרים קו-ולנטיים של בריליום: במצב האטומי הנמוך ביותר של בריליום, שני אלקטרוני הערכיות שלו (האלקטרונים ב"קליפה" החיצונית, שעשויים להיות "פנויים" לקשר כימי) נמצאים במצב $2s$, שאליו אי-אפשר להוסיף עוד אלקטרון בגלל עקרון פאולי. עם זאת, מאחר שההפרש האנרגטי בין המצב $2p$ לבין המצב $2s$ הוא קטן יחסית, בהרבה מקרים "כדאי" לאחד האלקטרונים לעבור מהמצב $2s$ אל המצב $2p$, כך שהקונפיגורציה האלקטרונית של אטום הבריליום הופכת להיות $1s^2 2s 2p$. עכשיו שני אלקטרוני הערכיות בקליפה $n = 2$ יכולים לחבור לאלקטרונים מאטומים אחרים, וליצור **שני** קשרים קו-ולנטיים. כזכור, הפונקציות עם $l = 0$ הן בעלות סימטריה כדורית, למשל, $\psi_{200} = \frac{2}{\sqrt{4\pi}}\left(\frac{z}{2a_B}\right)^{3/2}\left(1-\frac{zr}{2a_B}\right)e^{-zr/(2a_B)}$, כאשר z הוא המטען האפקטיבי ש"רואים" האלקטרונים ב"קליפה" השנייה בגלל הגרעין ובגלל האלקטרונים ב"קליפה" הראשונה. לעומת זאת, הפונקציות עם $l = 1$ אינן סימטריות, כי הן תלויות בקואורדינטות הזוויתיות θ ו-φ דרך הפונקציות ההרמוניות הכדוריות $Y_{\ell m}(\theta,\varphi)$:

$\psi_{21m}(\mathbf{r}) = R_{21}(r)Y_{1m}(\theta,\varphi)$, כאשר $m = -1,\ 0,\ 1$ וכן $R_{21}(r) = \frac{1}{\sqrt{3}}\left(\frac{z}{2a_B}\right)^{3/2}\left(\frac{zr}{a_B}\right)e^{-zr/(2a_B)}$

(ראו פרק 1 ביחידה 8 בקורס "פרקים בפיסיקה מודרנית". אין לבלבל בין הפונקציות הרדיאליות כאן לבין המרחקים בין נקודות בסריג, שסומנו על ידי אותיות דומות). במקום שלוש הפונקציות הללו אפשר לבחור קומבינציות לינאריות ממשיות שלהן,

$$\begin{aligned}
\psi_z &= \psi_{210} = R_{21}(r)Y_{10} = R_{21}(r)\sqrt{3/(4\pi)}\cos\theta\ , \\
\psi_x &= (\psi_{211} + \psi_{21-1})i/\sqrt{2} = R_{21}(r)\sqrt{3/(4\pi)}\sin\theta\cos\varphi\ , \\
\psi_y &= (\psi_{21-1} - \psi_{211})/\sqrt{2} = R_{21}(r)\sqrt{3/(4\pi)}\sin\theta\sin\varphi\ .
\end{aligned} \tag{4.3.13}$$

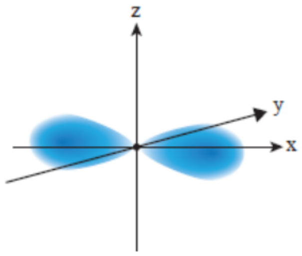
החלקים הזוויתיים של שלוש הפונקציות הללו זהים לחלקים הזוויתיים המופיעים בקואורדינטות x, y ו-z: $x = r\sin\theta\cos\varphi,\ \ y = r\sin\theta\sin\varphi,\ \ z = r\cos\theta$. לכן, האזורים שבהם יש הסתברות גבוהה למצוא את האלקטרונים מרוכזים סביב כל אחד מהצירים (עבור מרחק רדיאלי נתון, הערך המוחלט של כל פונקציית גל מקסימלי בכיוון אחד הצירים). איור 4.3.4 מתאר את "ענן" ההסתברות שמתאים לפונקציית הגל ψ_x (נקודות צפופות יותר באיור מציינות הסתברות גבוהה יותר למצוא את האלקטרון). שני אלקטרוני הערכיות של בריליום יכולים עתה להיות במצב ψ_{200} או בכל אחד משלושת המצבים (4.3.13).

היברידיזציה מטיפוס *sp*: מהשיקולים שהובאו לעיל, קשר קו-ולנטי ייתן אנרגיית קשר גדולה יותר, ככל שיגדל הסיכוי למצוא את האלקטרונים של שני האטומים המשתתפים בקשר באזור

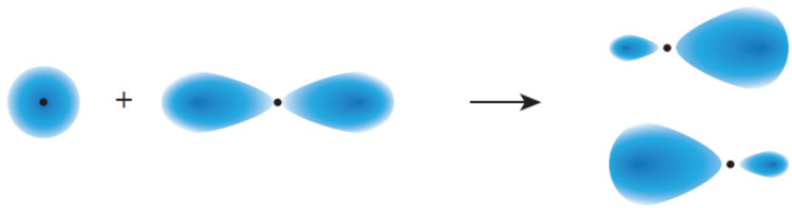
שבין שני הגרעינים. נניח עכשיו ששני האטומים שמשתתפים בקשר הקו-ולנטי נמצאים על ציר-x. מאחר שבמצב ψ_x יש הסתברות זהה למצוא את האלקטרון בכל צד של הגרעין על ציר-x, זה איננו המצב האידאלי. במקום זה נקבל צפיפות הסתברות שמרוכזת בצד אחד של הגרעין, אם נשתמש בפונקציות $\Psi_{\pm}=(\psi_{200}\pm\psi_x)/\sqrt{2}$. פונקציות כאלה מתארות "**מצבים היברידיים מהטיפוס *sp***" (כלומר, קומבינציות לינאריות של מצבים עם $l=0$ ועם $l=1$). מאחר של-ψ_x יש סימנים הפוכים בשני הצדדים של ציר-x, החיבור עם ψ_{200} ייתן עבור Ψ_+ תוצאה גדולה יותר בצד החיובי של ציר-x ותוצאה קטנה יותר בצד השלילי של הציר, ולהיפך עבור Ψ_-. שני המצבים המתקבלים עבור שני הסימנים מתוארים בצד ימין של איור 4.3.5, וברור ש"ענני" ההסתברות שלהם מרוכזים בצד החיובי או השלילי של ציר-x, בהתאם לסימן בהיברידיזציה. אם "מאכלסים" אלקטרון של בריליום בכל אחד מהמצבים ההיברידיים הללו, אזי גם אנרגיית הדחייה הממוצעת בין שני האלקטרונים קטנה יותר מבכל אחד מהמצבים המקוריים, כי הם "נמצאים" בעיקר משני צדי הגרעין, כלומר, רחוקים יותר זה מזה.

כעת אפשר לחבר את אטום הבריליום בקשרים קו-ולנטיים לשני אטומים אחרים. למשל, אם נחבר אותו עם שני אטומי מימן, תיווצר **המולקולה הקווית** BeH_2, ובמולקולה הזאת הגרעינים של שני אטומי המימן יימצאו על ציר-x משני צדי הבריליום. אלקטרון המימן הימני נמצא במצב מולקולרי עם המצב Ψ_+ של הבריליום, והשמאלי נמצא במצב מולקולרי עם המצב Ψ_- (המקדמים של פונקציות הגל של הבריליום ושל המימן בכל מצב מולקולרי כזה אינם שווים, ראו שאלה 4.3.3). באופן ציורי מסמנים זאת על ידי $H-Be-H$, כשכל מקף מתאר קשר קו-ולנטי שמכיל שני אלקטרונים, אחד מכל אטום. האטומים במולקולה הזאת נשארים על קו ישר (עם זווית של $180°$ בין שני הקשרים), כי כל "כיפוף" של המולקולה יעלה הרבה אנרגיה קולומבית, מפני שהוא יגרום להתקרבות של "ענני" האלקטרונים משני צדי הבריליום.

באופן דומה, כל אטום בריליום יכול ליצור קשרים קו-ולנטיים עם שני אטומי בריליום משני צדיו, וכך נוצרת המולקולה האינסופית הקווית $\ldots Be-Be-Be-Be-Be-\ldots$. זאת הדוגמה הפשוטה ביותר של **סריג חד-ממדי מחזורי** שבנוי מאטומים עם קשרים קו-ולנטיים. כדי להעריך את קבוע הסריג ואת אנרגיית הקשר יש לחשב את האנרגיה הממוצעת עבור פונקציית הגל המולקולרית (הסימטרית) של שני האלקטרונים בין כל שני שכנים [שמבוססת על $\Psi_+(r_A)$ באטום השמאלי ועל $\Psi_-(r_B)$ באטום הימני], ולמצוא את המינימום שלה כפונקציה של המרחק בין השכנים. החישוב הזה כולל כמה אינטגרלים שדומים לאינטגרלים שחישבנו עבור יון מולקולת המימן, אבל לא נציג אותו כאן.



איור 4.3.4: צפיפות הנקודות מתארת את צפיפות ההסתברות למצוא את האלקטרון במצב המתואר על ידי ψ_x. האיור מראה רק נקודות עם הסתברות שגבוהה מערך סף נתון.



איור 4.3.5: היברידיזציה מהטיפוס *sp*. המצבים המתוארים בצד ימין מייצגים את שתי הפונקציות ההיברידיות Ψ_+ (למעלה) ו- Ψ_- (למטה).

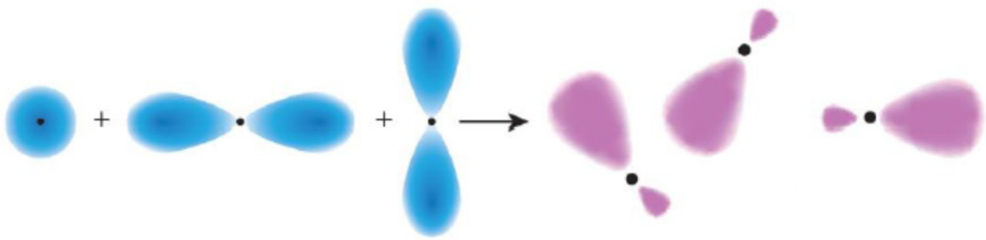
קשרים קו-ולנטיים של בורון, היברידיזציה מטיפוס sp^2 : האטום הבא $(z=5)$ בטבלה המחזורית הוא בורון. גם כאן "כדאי" לשלושת אלקטרוני הערכיות לעבור מהקונפיגורציה $2s^2 2p$ אל הקונפיגורציה $2s2p^2$, כדי ששלושתם יוכלו להשתתף בקשרים קו-ולנטיים. אם נניח כי שני אלקטרוני ה-p נמצאים במצבים ψ_x ו-ψ_y, אזי גם כאן יועדפו מצבים היברידיים ש"מרחיקים" את ענני האלקטרונים זה מזה, כדי להקטין את האנרגיה הממוצעת של הדחייה החשמלית ביניהם. מצבים אלה, שנקראים **מצבי היברידיזציה מהטיפוס sp^2**, הם

$$\Psi_1 = (\psi_{200} + \sqrt{2}\psi_x)/\sqrt{3} \ ,$$
$$\Psi_2 = (\psi_{200} - \sqrt{2}[\psi_x - \sqrt{3}\psi_y]/2)/\sqrt{3} \ ,$$
$$\Psi_3 = (\psi_{200} - \sqrt{2}[\psi_x + \sqrt{3}\psi_y]/2)/\sqrt{3} \ . \qquad (4.3.14)$$

שלושת המצבים הללו יאוכלסו על ידי שלושת האלקטרונים של אטום הבורון. הבחירה של המקדמים מושפעת משני שיקולים: ראשית, שלוש פונקציות הגל צריכות להיות "אורתוגונליות" (ניצבות) זו לזו במובן הקוונטי, כלומר, $\langle \Psi_i | \Psi_j \rangle = \int d^3 r \Psi_i^* \Psi_j = \delta_{ij}$ (השתמשו באורתונורמליות של הפונקציות המקוריות כדי להראות שזה אכן מתקיים! ראו גם שאלה 4.3.3). שנית, ענני ההסתברות הנוצרים צריכים להיראות זהים (פרט לסיבוב), כי אין סיבה להעדיף אלקטרון אחד על משנהו. קל לראות כי ענני ההסתברות של שלושת המצבים הללו, שמוצגים באיור 4.3.6, מקבלים את הערכים הגדולים ביותר בשלושה כיוונים, שכולם במישור *XY*, ושהזוויות בין כל

שניים מהם הן $120°$. מאחר שהעננים רחוקים יחסית זה מזה, אנרגיית הדחייה הממוצעת במצב קוונטי שבו יש אלקטרון אחד בכל אחד מהמצבים הללו היא קטנה יחסית.

כל אלקטרון כזה יכול עכשיו ליצור קשר קו-ולנטי עם אלקטרון של אטום מימן, ואז נוצרת המולקולה BH_3 . המולקולה הזאת היא **מישורית**, עם סימטריה לסיבוב מסדר 3 סביב גרעין הבורון (הכוונה היא שגרעיני היונים נמצאים כולם במישור. "ענני" האלקטרונים נמצאים גם מחוץ למישור). מאחר שלכל אטום בורון יש שלושה קשרים מהסוג הזה, אטומי בורון יכולים גם ליצור סריג משושה אינסופי, כמו של גרפן (איור 2.3.2), כך שלכל אטום יש שלושה קשרים קו-ולנטיים עם שלושה שכנים, והזווית בין קשרים שכנים היא בת $120°$. התהליך שתואר כאן הוא הסיבה לקיומם של הרבה סריגים משושים בטבע.



מצב ה-s מצבי ה-p המצבים ההיברידיים

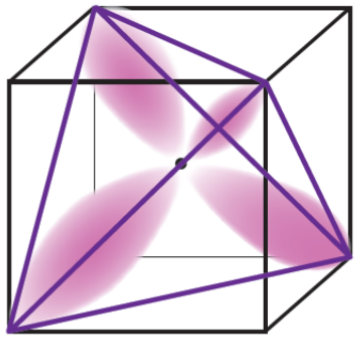
איור 4.3.6: מצבים היברידיים מטיפוס sp^2 [כל "ענן" בציור הימני מייצג מצב אלקטרוני אחר במשוואה (4.3.14)].

קשרים קו-ולנטיים של פחמן, היברידיזציה מטיפוס sp^3 : האטום הבא בטבלה המחזורית הוא **פחמן**, והוא חשוב מאוד, כי הוא הבסיס למולקולות האורגניות שממלאות את כל הפונקציות הביולוגיות. כדי שכל ארבעת אלקטרוני הערכיות של פחמן יוכלו להשתתף בקשרים קו-ולנטיים, האלקטרונים הללו עוברים תחילה לקונפיגורציה $2s2p^3$. בשלב הבא נוצרים מצבי היברידיזציה בין המצבים הללו, כך ש"ענני" ההסתברויות שלהם רחוקים ככל האפשר זה מזה. מצבים אלה, שנקראים **מצבי ההיברידיזציה מהטיפוס sp^3** , הם

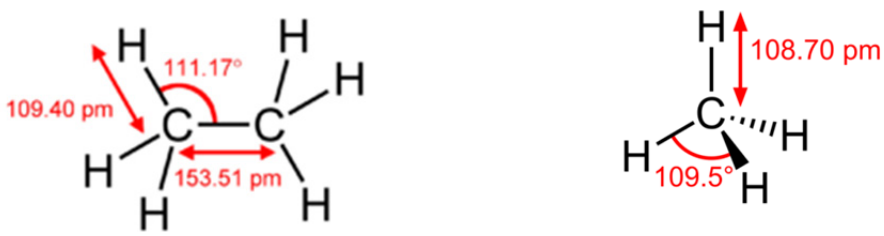
$$
\begin{aligned}
\Psi_{111} &= (\psi_{200} + \psi_x + \psi_y + \psi_z)/2 \ , \\
\Psi_{1\bar{1}\bar{1}} &= (\psi_{200} + \psi_x - \psi_y - \psi_z)/2 \ , \\
\Psi_{\bar{1}\bar{1}1} &= (\psi_{200} - \psi_x - \psi_y + \psi_z)/2 \ , \\
\Psi_{\bar{1}1\bar{1}} &= (\psi_{200} - \psi_x + \psi_y - \psi_z)/2 \ .
\end{aligned}
\tag{4.3.15}
$$

הסימונים של כל פונקציה מייצגים את הסימנים של שלוש פונקציות ה-p באגף ימין, כש- $\bar{1}$ מייצג את -1 . אפשר להראות כי ארבעת "ענני" ההסתברות של ארבעת המצבים הללו מצביעים בכיוונים של ארבעה קודקודים של טטרהדרון (ראו שאלה 4.3.3). הקווים העבים באיור 4.3.7 מתארים את הטטרהדרון הזה. הזווית בין הצירים של כל שני עננים היא $109.5°$ (בדקו שזו הזווית בטטרהדרון!). אכן, במולקולה האורגנית הפשוטה ביותר, **מתן** [CH_4 , methane, איור 4.3.8(א)],

אטומי המימן נמצאים בפינות של טטרהדרון כזה, כשהאלקטרון של כל אחד מהם משתתף בקשר קו-ולנטי עם אלקטרון פחמני באחד מארבעת המצבים (4.3.15). נציין כי אותו מבנה קיים גם עבור היון $(NH_4)^+$, שבו ליון החנקן יש אותו מבנה אלקטרוני כמו לאטום הפחמן (כלומר, ארבעה אלקטרוני ערכיות). לעומת זאת במולקולה **אתן** [C_2H_6, ethane, איור 4.3.8(ב)] שבה כל פחמן קשור אל שלושה מימנים ואל הפחמן השני, ארבעת הקשרים סביב כל פחמן אינם שקולים זה לזה בגלל ההבדל בין הקשר בין פחמן למימן לבין הקשר שבין שני הפחמנים, ולכן הזוויות בין הקשרים (וגם האורכים שלהם) שונות במעט. זוויות אלה יתקבלו בחשבון וריאציוני שבו מאפשרים מקדמים שונים לאיברים במשוואה (4.3.15) (ראו שאלה 4.3.4).



איור 4.3.7: "ענני" ההסתברות של ארבעת אלקטרוני הערכיות של פחמן (שנמצא במרכז הקובייה), עבור פונקציות הגל במשוואה (4.3.15). "ענני" ההסתברות "מצביעים" ממרכז הקובייה אל הקודקודים של טטרהדרון, שמוצג על ידי הקווים העבים באיור. לחלופין, "ענני" ההסתברות מצביעים בכיווני קודקודים נגדיים של קובייה: שני קודקודים נמצאים בקצות אלכסון אחד של פאה, ושני הקודקודים האחרים נמצאים בקצות האלכסון שניצב לו על הפאה הנגדית של הקובייה.



(ב) (א)

איור 4.3.8: המולקולות מתן (א) ואתן (ב). המרחקים בין הגרעינים נמדדים בפיקומטרים (מאיות האנגסטרום).

שאלה 4.3.3

שתי היברידיזציות של המצב $2s$ עם המצבים $2p$ נרשמות בצורה $\Psi_{1,2} = A[\psi_{200} + \beta\hat{\mathbf{n}}_{1,2}\cdot\boldsymbol{\psi}]$, כאשר $\hat{\mathbf{n}}_{1,2}$ הם שני וקטורי יחידה במרחב וכאשר הוֶקטור $\boldsymbol{\psi}$ מייצג את שלישיית הפונקציות (ψ_x, ψ_y, ψ_z).

א. הראו כי ההסתברות למצוא את האלקטרון במצב Ψ_1 מרוכזת ליד הכיוון של הוֶקטור $\hat{\mathbf{n}}_1$.

ב. השתמשו באורתוגונליות של פונקציות הבסיס המקוריות (4.3.13) כדי להראות כי $\left\langle \Psi_i | \Psi_j \right\rangle = |A|^2 (1 + |\beta|^2 \, \hat{\mathbf{n}}_i \cdot \hat{\mathbf{n}}_i)$.

ג. השתמשו בתוצאה (ב) כדי לקבל את A ואת β, כאשר המצבים ההיברידיים מנורמלים וניצבים זה לזה, וכאשר הזווית בין שני וקטורי היחידה שווה ל-α.

ד. ההיברידיזציה מטיפוס sp^2 מתארת שלושה מצבים, עם שלושה וקטורי יחידה במישור, $\hat{\mathbf{n}}_1$, $\hat{\mathbf{n}}_2$ ו- $\hat{\mathbf{n}}_3$. הסבירו מדוע הזוויות בין כל שני וקטורים כאלה צריכות להיות שוות וקבלו את משוואה (4.3.14).

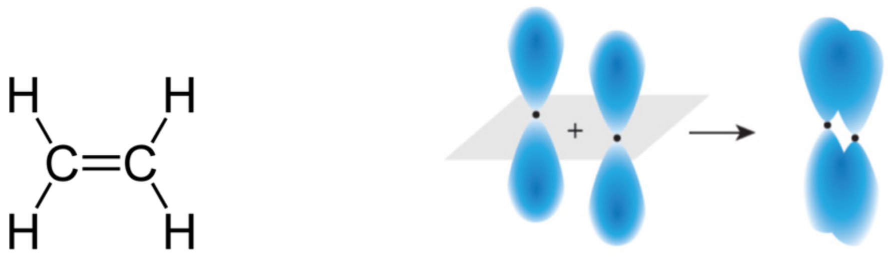
ה. קבלו באופן דומה את משוואה (4.3.15).

ו. במולקולה מישורית כמו BH_2F הקשרים אינם לגמרי סימטריים: הזווית בין שני הקשרים של הבורון עם כל אחד מהמימנים היא γ, ושתי הזוויות האחרות (בין כל קשר BH לבין הקשר BF) שוות ל- $\alpha = \pi - \gamma/2$. מהן הפונקציות ההיברידיות שמתארות את הגיאומטריה הזאת?

ז. בהינתן הזווית $\alpha = 111.17°$ בין הקשר CC לקשר CH במולקולה אתן [איור 4.3.8(ב)], מהי הזווית γ בין שני קשרי CH? מה אפשר להסיק לגבי המקדמים בפונקציות ההיברידיות המתאימות?

קשרי-π, קשרים כפולים ומשולשים: נסתכל עכשיו על המולקולה **אתין** [C_2H_4, ethene, איור 4.3.9(ב)]. סביב כל פחמן ישנם שני מימנים וכן קשר אל הפחמן השני. עקרונית, שלושת הקשרים הללו מתוארים על ידי פונקציות הגל המישוריות ממשוואה (4.3.14), ולכן שלושת הקשרים הללו נמצאים במישור אחד. עם זאת, בגלל ההבדל בין הפחמן למימן, שלוש הזוויות שבין הקשרים אינן בדיוק שוות זו לזו, והמקדמים במשוואה (4.3.14) משתנים במעט [ראו חלק (ז) בשאלה 4.3.3]. כמו כן לכל פחמן ישנם ארבעה אלקטרוני ערכיות, ולכן נשאר בכל אטום פחמן אלקטרון נוסף, שנמצא במצב ψ_z, עם ענני מטען שניצבים למישור. היברידיזציה של פונקציות הגל הללו (ψ_z) על שני הפחמנים, $\Psi = A[\psi_{zA}(\mathbf{r}_A) + \psi_{zB}(\mathbf{r}_B)]$, יוצרת קשר נוסף ביניהם, כמתואר באיור 4.3.9(א). קשר זה חלש יותר מקודמו, כי החפיפה בין פונקציות הגל הניצבות למישור (שמרוכזות על צירים מקבילים שונים) קטנה יותר מהחפיפה בין פונקציות גל שמרוכזות על אותו ציר. הקשר הנוסף הזה נקרא "**קשר-π**", בעוד קודמו, שבו ענני האלקטרונים מרוכזים על הקו המחבר בין הגרעינים, נקרא "**קשר-σ**". במולקולה C_2H_4 קיים לכן קשר שנקרא "**קשר כפול**" בין אטומי הפחמן, שמכיל קשר אחד מכל סוג. קשר זה, שמסומן באיור על ידי =, חזק יותר מהקשר היחיד, כי משתתפים בו בסך הכול ארבעה אלקטרונים, שניים מכל אטום. התוצאה מתוארת באופן סכמטי באיור 4.3.9(ב). יש לציין כי ללא הקשר הנוסף, בין פונקציות הגל ה"ניצבות" למישור, היה אפשר לסובב את אחד מהמישורים שמכילים פחמן עם שני המימנים הקשורים אליו, כך ששני המישורים יהיו ניצבים זה לזה, ולהרחיק עוד יותר את המימנים הללו מהמימנים של הפחמן השני. עם זאת, סיבוב כזה יקטין את החפיפה בין המצבים האלקטרוניים הניצבים ויבטל את קשר ה-π בין שני הפחמנים. זהו ההסבר לכך שכל המימנים באתין נמצאים באותו מישור. באופן דומה, במולקולה הקווית **אצטילן** (C_2H_2, acetylene) קיים **קשר משולש** בין שני הפחמנים,

שמורכב מקשר-σ אחד (בין הפונקציות הקוויות $\Psi_\pm = (\psi_{200} \pm \psi_x)/\sqrt{2}$) ומשני קשרי-$\pi$ (שמורכבים מהפונקציות הניצבות לקו, ψ_y ו-ψ_z). המולקולה הזאת מסומנת בספרות הכימית בצורה $H - C \equiv C - H$.



(ב) (א)

איור 4.3.9: (א) קשר-π בין שני מצבי p שבהם ענני ההסתברות ניצבים לכיוון הקשר. העננים מימין הם תוצאה של חיבור שתי הפונקציות האטומיות מטיפוס π, שמוצגות בנפרד משמאל. (ב) תיאור סכמטי של המולקולה המישורית אתין, C_2H_4, עם הקשר הכפול בין הפחמנים.

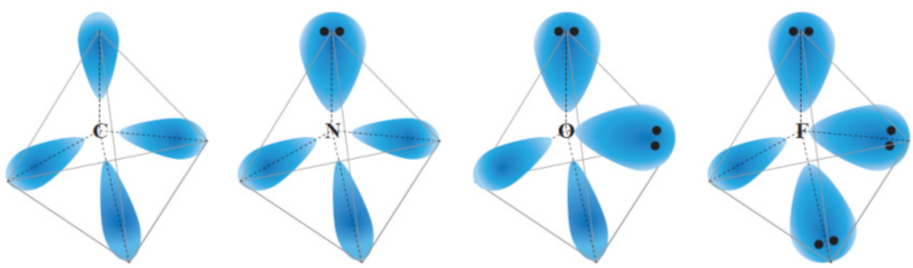
בנזן, קשר מתכתי: בסעיף 4.1 הזכרנו כבר את מולקולת ה**בנזן**, C_6H_6, שבה אטומי הפחמן נמצאים על הקודקודים של משושה, ולכל אחד מהם מחובר אטום מימן (איור 4.1.2). גם כאן שלושה מאלקטרוני הפחמן נמצאים במישור של המשושה ומתוארים על ידי פונקציות גל שדומות למשוואה (4.3.14), עם זוויות שונות בין שני סוגי הקשר. אלקטרון אחד משתתף בקשר קו-ולנטי עם אטום המימן, ושני אלקטרונים משתתפים בקשרי-σ עם אטומי הפחמן השכנים. האלקטרון הרביעי נמצא במצב ψ_z, שבו ענני ההסתברות ניצבים למישור המשושה. כדי לקבל אנרגיה קינטית נמוכה יותר, עקרון אי-הוודאות של הייזנברג "מעדיף" פריסה מרחבית גדולה ככל האפשר של מיקום כל אחד משש האלקטרונים שענני ההסתברות שלהם ניצבים למישור. (הגדלת אי-הוודאות במיקום מאפשרת להקטין את אי-הוודאות בתנע. אם ממוצע התנע מתאפס, אזי ריבוע סטיית התקן של התנע שווה לריבוע התנע, ולכן הוא מתכונתי לאנרגיה הקינטית, שאותה יש להקטין ככל האפשר כדי להגדיל את אנרגיית הקשר.) אי-הוודאות במיקום האלקטרונים הללו היא מרבית כאשר כל אחד מהאלקטרונים הללו מתואר על ידי פונקציית גל שפרוסה על כל אטומי הפחמן, בהכללה של משוואה (4.3.3):

$$\Psi = \sum_{\ell=1}^{6} a_\ell \psi_\ell(\mathbf{r}_\ell)\,, \qquad (4.3.16)$$

כאשר $\mathbf{r}_\ell$ הוא המרחק של האלקטרון מגרעין אטום הפחמן ה-ℓ-י, ψ_ℓ היא פונקציית הגל של ψ_z של אטום הפחמן הזה, והמקדמים נבחרים כך שהפונקציה הכוללת תהיה מנורמלת. במקרה הנדון אפשר לבחור שש פונקציות Ψ (עם מקדמים שונים $\{a_\ell\}$), שניצבות זו לזו (במובן הקוונטי), וכל אחת מהן מאכלסת אלקטרון אחד. כמו במקרה של מולקולת יון המימן, שיקולי סימטריה קובעים כי ההסתברויות למצוא את האלקטרון על כל אחד מהפחמנים שוות זו לזו, ולכן $|a_\ell|^2 = A^2$ אינו תלוי ב-ℓ; המקדמים המרוכבים שונים זה מזה רק בפאזות שלהם. דיון נוסף

במקדמים הללו יבוא בפרק 6. כמו באתין (איור 4.3.9), הקשרים הקו-ולנטיים בין המצבים הניצבים אפקטיביים יותר, כשענני ההסתברות של כל המצבים הללו מקבילים זה לזה, ולכן יתר הקשרים סביב כל פחמן נמצאים באותו מישור, כפי שרואים באיור 4.1.2. מאחר שיש סיכוי שווה למצוא את האלקטרון על כל אטום בטבעת, האלקטרונים הללו חופשיים לנוע סביב הטבעת בהשפעת שדות חיצוניים. למשל, שדה מגנטי עם מרכיב ניצב לטבעת יגרום לאלקטרונים לנוע על הטבעת וליצור מומנט מגנטי מושרה שניצב למישור. גם פונקציות הגל (4.3.16) תורמות לאנרגיית הקשר. בפרק 6 נראה כי גם לאלקטרונים במתכת יש הסתברות שווה להימצא ליד כל יון בגביש, ופונקציות גל דומות ל-(4.3.16) הן הבסיס לקשר המתכתי. כפי שכבר צוין בסעיף 4.1, מולקולת הבנזן היא דוגמה פשוטה ל״גביש״ מתכתי.

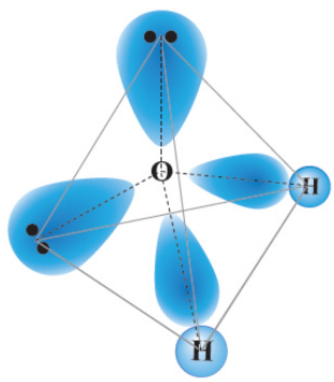
קשרים קו-ולנטיים של חנקן, חמצן ופלואור: בסך הכול, ב״קליפה״ עם המספר הקוונטי $n = 2$ ישנם ארבעה מצבים מסלוליים, מצב s אחד ושלושה מצבי p. לפי הצורך אפשר לבחור היברידיזציות שונות של ארבעת המצבים הללו כדי להשתמש בהן ליצירת קשרים קו-ולנטיים. לאטומים בשורה השנייה של הטבלה המחזורית יש בין אלקטרון אחד לשמונה אלקטרונים. עד הפחמן אפשר לאכלס כל מצב כזה על ידי אלקטרון יחיד (או לא לאכלסו כלל), וכל אלקטרון כזה יכול לכן להשתתף בקשר קו-ולנטי. לעומת זאת, האטום הבא במערכת המחזורית הוא **חנקן**, ויש לו חמישה אלקטרונים ב״קליפה״ הזאת. מאחר שיש רק ארבעה מצבים, שניים מהאלקטרונים יהיו **באותו** מצב מסלולי, ולכן לא ישתתפו בקשרים קו-ולנטיים (עקרון פאולי אוסר על הוספת אלקטרון נוסף למצב הזה.) לחנקן נותרים לכן שלושה אלקטרונים פנויים, שיכולים להימצא בכל אחת מההיברידיזציות שנסקרו לעיל. באופן דומה, ב**חמצן** יהיו שני מצבים שמאוכלסים על ידי שני אלקטרונים כל אחד, ויישארו שני אלקטרונים ״פנויים״ לקשר, ואילו ב**פלואור** יהיו שלושה מצבים שמאוכלסים על ידי שני אלקטרונים כל אחד, ורק אלקטרון אחד ״פנוי״ לקשר. ״ענני״ האלקטרונים בכל אחד מהאטומים הללו מתוארים באיור 4.3.10.



איור 4.3.10: משמאל לימין – ״ענני״ ההסתברות למצוא את האקטרונים ב״קליפה״ השנייה באטומים של פחמן, חנקן, חמצן ופלואור. ה״עננים״ הגדולים יותר מכילים שני אלקטרונים כל אחד. ה״עננים״ הקטנים יותר מכילים אלקטרון יחיד ש״פנוי״ ליצור קשר קו-ולנטי.

מולקולת המים: לפני שנחזור למצב המוצק, נתייחס לעוד מולקולה חשובה מאוד: **מים**. כידוע, המולקולה הזאת בנויה מאטום חמצן ומשני אטומי מימן, H_2O. כפי שהזכרנו זה עתה, ב״קליפה״ השנייה של חמצן יש שני מצבים מסלוליים שמאוכלסים על ידי שני אלקטרונים כל אחד, ונותרים

שני אלקטרונים ״פנויים״ לקשר. כדי לבנות את מולקולת המים עדיף להתחיל מארבעת המצבים האלקטרוניים שמופיעים במשוואה (4.3.15), שיוצרים ״עננים״ נפרדים (ורחוקים ככל האפשר זה מזה) כך שהאינטראקציה הקולומבית בין האלקטרונים שמאכלסים אותם איננה כל כך גדולה. שניים מהמצבים הללו מכילים שני אלקטרונים כל אחד (ראו איור 4.3.10), ושני האחרים נקשרים לאטומי המימן. התוצאה מוצגת באיור 4.3.11. הזווית בין הקשרים עם המימנים היא $104.5°$, קטנה במעט מהזווית שמופיעה בטטרהדרון במקרה הסימטרי באיור 4.3.7 (ראו שאלה 4.3.4). שינוי זה נובע מהדחייה בין האלקטרונים המשתתפים בקשרים עם המימנים לבין האלקטרונים האחרים של אטום החמצן, שמתרכזים בצִדו השני של האטום הזה. באופן טכני השינוי הזה מתבטא בשינויים קלים במקדמים של פונקציות הבסיס במשוואה (4.3.15). שינוי דומה ראינו גם במולקולת האתן, איור 4.3.8. התוצאה היא שלמולקולת המים יש מומנט דיפול חשמלי.



איור 4.3.11: מולקולת המים. ה״עננים״ הגדולים יותר (עם שתי נקודות בתוך כל ענן) מייצגים את שני מצבי החמצן, שמכילים שני אלקטרונים כל אחד. הזווית בין שני הקשרים OH היא בת $104.5°$.

שאלה 4.3.4

מהי הגיאומטריה של ״ענני״ האלקטרונים במולקולות N_2, O_2, F_2, NH_3, FH? לאילו מהמולקולות הללו יש מומנט דיפול חשמלי?

מולקולות גדולות של פחמן: לפני שנעבור למבנים הגבישיים התלת-ממדיים של פחמן (יהלום וגרפיט), נסקור כאן מבנים בעלי ממדים נמוכים יותר. כפי שצוין בסעיף 1.2, בשנים האחרונות התפתח ענף מחקר שלם שעוסק במולקולות גדולות מאוד של פחמן, למשל $\mathbf{C_{60}}$ [הכדור של באקי, איור 1.2.4(ב)] ו״**צינורות**״ **ננומטריים שבנויים מאטומים של פחמן** [איור 1.2.4(א)]. מאחר שהמולקולות הללו סופיות בכל כיוון, מתייחסים אליהן כאל **מבנים בעלי ממד אפס**. עם זאת, צינורות הננו יכולים להיות ארוכים מאוד, ואז הם מהווים דוגמה ל**סריגים חד-ממדיים** (בעלי עובי סופי בכיוונים הניצבים לסריג). כפי שאפשר לראות באיור, לכל פחמן במולקולות הללו יש שלושה שכנים, ולכן הקשרים בין פחמנים שכנים הם בקירוב מהטיפוס sp^2. עם זאת הם מעוותים מעט בגלל הסטייה של הכדור או הגליל ממישוריות. סטייה זאת מחייבת להוסיף לכל

אחת מהפונקציות במשוואה (4.3.14) גם תרומה מפונקציית הגל הניצבת לגליל ψ_z, כך ש"ענני" האלקטרונים אינם בדיוק באותו מישור (ראו גם שאלה 4.3.4). כמו כן, פונקציות הגל של האלקטרונים העודפים בכל פחמן עשויות להיות פרוסות על כל המולקולה, כמו במשוואה (4.3.16).

קרביין: אחרי סקירה קצרה זאת של **הכימיה המולקולרית** נחזור **למצב המוצק**. מהדיון לעיל ברור כי ארבעת אלקטרוני הערכיות של פחמן יכולים להימצא בכל אחד מסוגי המצבים ההיברידיים שנמנו לעיל, בהתאם למבנה הגיאומטרי שבו הם יוצרים את הקשרים הקו-ולנטיים. בפרק 1 הזכרנו אלוטרופים רבים של פחמן, שמתקיימים בממדים מרחביים שונים. כפי שנראה בהמשך, כל סריג של פחמן מחייב מצבים אלקטרוניים היברידיים מטיפוס שונה על אטומי הפחמן. כפי שהוזכר כבר בפרק 1, הדוגמה הפשוטה ביותר של **סריג חד-ממדי של פחמן** היא **שרשרת קווית של אטומי פחמן**, שנקראת **קרביין** (carbyne). שרשרות כאלה יכולות להופיע בשתי צורות: הקומולין (cumulene), $\ldots C = C = C = C = C\ldots$, עם קשר כפול בין כל שני פחמנים שכנים, והפוליין (polyyne), $\ldots C - C \equiv C - C \equiv C\ldots$, שבו יש לכל פחמן קשר יחיד בצד אחד וקשר משולש בצד האחר. כפי שכבר הוסבר בהקשר של בריליום, קשרי ה-σ בין פחמנים שכנים גורמים לכך שכל הקשרים בין הפחמנים נמצאים על אותו קו ישר.

גרפן: בשני ממדים הפחמנים יוצרים את **הסריג המישורי המשושה** של גרפן, איור 1.2.1 או איור 2.3.2. כפי שכבר הוזכר בהקשר של סריג אטומי הבורון, שלושה מהאלקטרונים של כל פחמן נמצאים בהיברידיזציה מטיפוס sp^2, משוואה (4.3.14). כל אחד מהאלקטרונים הללו יוצר קשר-σ עם פחמן שכן, וכל הקשרים הללו נמצאים באותו מישור. כמו במקרה של מולקולת הבנזן, לכל אטום פחמן יש אלקטרון נוסף, שנמצא במצב ש"ניצב" למישור, ψ_z. עקרון אי-הוודאות של הייזנברג קובע כי התנע הממוצע של כל אלקטרון, ולכן גם האנרגיה הקינטית הממוצעת שלו, קטנים, ככל שהפריסה המרחבית שלו גדולה יותר. הפריסה המרחבית גדולה, כאשר יש הסתברות שווה למצוא את האלקטרון ליד כל אחד מהגרעינים, ולכן האלקטרונים הללו נמצאים בקומבינציות לינאריות של המצבים ψ_z על **כל** אטומי הפחמן בסריג, כמו במשוואה (4.3.16), עם $|a_\ell|^2 = A^2$. מצבי ה-π המוכללים הללו תורמים גם הם לאנרגיית הקשר של הגרפן. הם אחראים גם להתנהגות המתכתית ולמוליכות החשמלית הגבוהה של החומר הזה. העובדה שענני המטען של כל המצבים הללו מקבילים זה לזה "אחראית" לכך שסריג הגרפן הוא מישורי. נחזור לטפל באלקטרונים הללו בפרק 6.

בורון חנקני, סיליצן וגרמנן: הסריג המשושה של גרפן קיים גם עבור חומרים אחרים, למשל **בורון חנקני** (BN). בחומר הזה יוני הבורון והחנקן ממלאים לסירוגין את האתרים של הסריג המשושה, כמו הנקודות הגדולות והנקודות הקטנות באיור 2.3.2. הקונפיגורציות האלקטרוניות הראשוניות של אטומי הבורון והחנקן הן $2s^2 2p^1$ ו-$2s^2 2p^3$, בהתאמה, אבל במצב המוצק עובר אלקטרון אחד מהחנקן אל הבורון, ואז שני היונים עוברים לקונפיגורציה $2s^1 2p^3$, כמו בפחמן. כך נוצרים קשרים מהטיפוס sp^2 כמו בגרפן, עם אלקטרוני ψ_z שמשותפים לכל היונים בגביש. מאחר

שאלקטרון אחד עבר מכל אטום חנקן אל אטום בורון, יש עודפי מטען על היונים הללו, והקשר הסופי כולל הן קשר יוני והן קשר קו-ולנטי. טיפול חישובי משתמש בהיברידיזציה של שני סוגי פונקציות הגל, כמו זה שתואר אחרי משוואה (4.3.12). דוגמאות אחרות של סריג משושה כוללות את ה**סיליצן** ואת ה**גרמנן**, איור 2.3.5. כמו בבורון חנקני, גם בחומרים הללו יש הבדל בין שני תת-הסריגים, שנמצאים על מישורים שונים. במבנה באיור 2.3.5 פונקציות הגל של האלקטרונים סביב כל יון כוללות גם מרכיב של פונקציות הגל ψ_z, בנוסף לפונקציות ממשוואה (4.3.14). העיוות הזה של הסריג המישורי מייצב אותו באופן מכני (כפי שיוזכר גם בפרק 5).

גרפיט: נעבור עכשיו **לשלושה ממדים**. כפי שראינו באיור 2.3.3(א), הגרפיט בנוי משכבות מישוריות של גרפן. רוב המשיכה בין המישורים בגרפיט נובעת מהאינטראקציה של ון דר ואלס, שקשורה למומנטי הדיפול המתנדנדים של כל האלקטרונים בכל פחמן (ראו בהמשך). מאחר שהאינטראקציה הזאת חלשה יחסית, "קל" לקלף שכבות מישוריות מהגרפיט, שמשמש לכן בעפרונות. קילוף כזה (באמצעות סרט הדבקה, צלוטייפ) אִפשר לגיים ולנובוסלוב לקבל שכבות בודדות של **גרפן**. הקשר הקו-ולנטי בין האטומים בתוך כל מישור בגרפיט (כמו גם בגרפן) חזק יותר אפילו מהקשר בין הפחמנים ביהלום. לכן הגרפיט הוא הפאזה התלת-ממדית המועדפת בתנאים רגילים, ויהלום נוצר רק בתנאי לחץ גבוה. כשמקררים פחמן נוזלי בלחץ אטמוספרי, הוא הופך לגרפיט מתחת לכ-4,000 מעלות. רק אם מקררים את הנוזל בלחץ של כחצי מיליון אטמוספרות, נוצר היהלום. הסיבה קשורה לתלות של אנרגיות הקשר במרחק בין גרעיני הפחמנים בגביש. הלחץ מאלץ את הגרעינים להתקרב, ובקרבה מסוימת האנרגיה של היהלום יורדת אל מתחת לזו של הגרפיט. זו הסיבה לכך שיהלומים נמצאים בטבע רק במקומות גיאולוגיים שעמדו בלחצים גבוהים. זהו גם ההסבר לנדירותם של היהלומים, ולכן גם למחירם הגבוה.

גביש היהלום: קל לראות כי ארבעת הכיוונים של "ענני" ההסתברות שמופיעים באיור 4.3.7 זהים לכיווני הקשרים שבין האטומים השכנים לכל אטום פחמן בסריג של **יהלום**. הקובייה שמופיעה באיור הזה זהה לשמינית של תא היחידה של יהלום (ראו איור 2.5.6). אכן, בסריג היהלום כל אטום פחמן "תורם" ארבעה אלקטרונים ל"טובת" ארבעה קשרים קו-ולנטיים, מהטיפוס sp^3, עם ארבעת שכניו, וכל אטום נמצא במרכז של טטרהדרון שבנוי מארבעת שכניו. גם המבנה הזה של יהלום הוא חזק מאוד, וקשה לעוות אותו, כי כל עיוות מחייב לקרב את "ענני" האלקטרונים על קשרים שונים, והמחיר הקולומבי הוא גבוה.

דוגמאות למבנים של יהלום ושל צינק בלנדה: גם לצורן וגם לגרמניום, שמופיעים באותו טור של הטבלה המחזורית כמו פחמן, יש מבנה גבישי של יהלום. מבנה תלת-ממדי דומה קיים גם עבור בורון חנקני (הסבירו!). מעניין לציין כי גם לאלומיניום ארסניד, לגליום ארסניד ולאינדיום ארסניד (AlAs, GaAs, InAs) יש מבנה צינק-בלנדה, שדומה ליהלום (איור 2.5.6). הקונפיגורציה של אלקטרוני הערכיות באלומיניום, בגליום ובאינדיום היא ns^2np^1 ($n = 3,4,5$ עבור Al, Ga, In), ואילו בארסן היא $4s^2 4p^3$, אבל במצב המוצק עובר אלקטרון אחד מהארסן אל האטום השני

בתרכובת, ואז שני היונים עוברים לקונפיגורציה ns^1np^3 שיוצרת קשרים מהטיפוס sp^3. גם כאן הקשר הסופי כולל הן קשר יוני והן קשר קו-ולנטי. לגליום ארסניד יש שימושים רבים באלקטרוניקה.

סיכום ביניים: התמונה הגיאומטרית הפשוטה של ההיברידיזציות השונות של ארבעת אלקטרוני ה-p מסבירה את כל המבנים המוכרים מהניסיון (פרקים 2 ו-3) של חומרים מהטור הרביעי של הטבלה המחזורית, וכן של חומרים שמשלבים אטומים מהטור השלישי ומהטור החמישי בטבלה.

קשרים קו-ולנטיים עם אלקטרוני d: עד כאן התרכזנו בגבישים שבנויים מאטומים קלים, משתי השורות הראשונות בטבלה המחזורית. מהשורה השלישית ומטה אלקטרונים יכולים לאכלס גם את הקליפה nd, שבה יש לאלקטרונים תנע זוויתי $l = 2$. החלקים הזוויתיים של פונקציות הגל שמתארות אלקטרונים אלה מתכונתיים לחמש הפונקציות

$$\psi_{z^2} = \psi_{320} \propto 3z^2 - r^2,\quad \psi_{xy} = (\psi_{322} - \psi_{32-2})/\sqrt{2} \propto xy,$$
$$\psi_{yz} = (\psi_{321} + \psi_{32-1})/\sqrt{2} \propto yz,\quad \psi_{zx} = (\psi_{321} - \psi_{32-1})/\sqrt{2} \propto zx,$$
$$\psi_{x^2-y^2} = (\psi_{322} + \psi_{32-2})/\sqrt{2} \propto x^2 - y^2. \tag{4.3.17}$$

קל לבדוק כי "ענני" ההסתברות של כל אחד מהמצבים הללו מקבלים צפיפות מקסימלית בכיוונים אשר יוצרים זוויות של $90°$ או של $180°$ זה עם זה [למשל, צפיפות ההסתברות שקשורה עם הפונקציה ψ_{xy} מתכונתית ל-$(xy)^2 \propto (\sin^2\theta\cos\varphi\sin\varphi)^2$, ולכן היא מקסימלית כאשר $\theta = \pi/2$ ו-$\varphi = \pm\pi/4, \pm 3\pi/4$, כלומר, כאשר הוֶקטור $\mathbf{r} = r(\sin\theta\cos\varphi, \sin\theta\sin\varphi, \cos\theta)$ מצביע בכיווני האלכסונים במישור-XY, ואילו זו שקשורה עם ψ_{z^2} מרוכזת ליד ציר-z]. לכן, קשרים שמבוססים על פונקציות כאלה יכולים לבנות מולקולות עם זוויות ישרות בין הקשרים או סריגים עם וקטורי סריג שניצבים זה לזה (ראו להלן).

יונים שמשתתפים בחמישה קשרים קו-ולנטיים ייצרו בדרך כלל **קשר מהטיפוס sp^3d**, שבו פונקציית s אחת מתחברת עם שלוש פונקציות p ועם פונקציית d אחת. השילוב הזה יוצר חמש פונקציות שהשיאים שלהן "מצביעים" אל הקודקודים של בי-פירמידה טריגונלית, בכיוונים שיוצרים זוויות של $120°$ במישור (כמו בגרפן) או בכיוון שניצב למישור [איור 4.3.12(א)]. במולקולה PF_5, הקונפיגורציה $3s^2 3p^3$ של אטום הזרחן הופכת להיות $3s^1 3p^3 3d^1$, כך שכל אחד מחמשת המצבים יכול להכיל שני אלקטרונים. לחמש פונקציות הגל שנוצרות יש סימטריה טריגונלית, כשהזוויות בין "ענני" ההסתברות הן $120°$, $90°$ או $180°$. לכן, קשרים מהטיפוס הזה יכולים, למשל, לבנות סריגים הקסגונליים.

באופן דומה, יונים שמשתתפים בשישה קשרים קו-ולנטיים ייצרו **קשר מהטיפוס sp^3d^2**, שמשלב שתי פונקציות d. שש הפונקציות שנוצרות כעת "מצביעות" בכיווני הקודקודים של אוקטהדרון, כמו באיור 4.3.12(ב). קשר כזה מתקיים, למשל, במולקולה SF_6, שבה הקונפיגורציה $3s^2 3p^4$ של אטום הגופרית הפכה להיות $3s^1 3p^3 3d^2$, כך שכל אחד מהמצבים יכול להכיל שני

אלקטרונים ולכן יכול להשתתף בקשר קו-ולנטי. למצבים הללו יש סימטריה אוקטהדרית, ולכן הם יכולים ליצור סריגים עם סימטריה כזאת.

(א) (ב)

איור 4.3.12: (א) חמשת יוני הפלואור במולקולה PF_5, עם הקשרים מהטיפוס sp^3d. יון הזרחן נמצא במרכז המשולש במישור. (ב) ששת יוני הפלואור במולקולה SF_6, עם הקשרים מהטיפוס sp^3d^2. יון הגופרית נמצא במרכז הריבוע במישור.

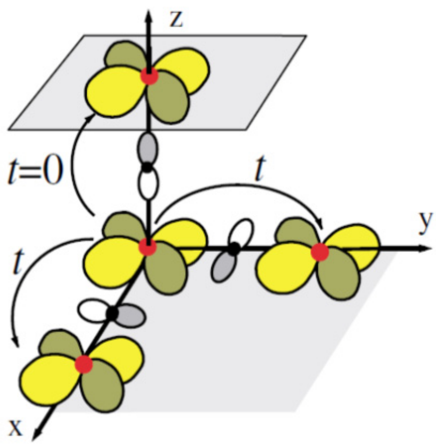
שאלה 4.3.5

א. הציעו שתי קומבינציות לינאריות של ψ_z ושל ψ_{z2} שיכולות לתאר את פונקציות הגל של האלקטרונים שמשתתפים בקשרים קו-ולנטיים שניצבים למישור בשני החלקים של איור 4.3.12.

ב. הציעו חמש פונקציות גל לתיאור האלקטרונים שמשתתפים בקשרים מטיפוס sp^3d באיור 4.3.12(א).

ג. בנוסף לפונקציות שמצאתם בחלק (א), הראו כי אפשר לבנות את פונקציות הגל של ארבעת האלקטרונים שמשתתפים בקשרים במישור, באיור 4.3.12(ב), מקומבינציות לינאריות עם הצורה $\Psi = A[\psi_{200} + \beta_x\psi_x + \beta_y\psi_y + \beta_{xy}\psi_{xy}]$. הציעו ערכים עבור המקדמים בביטוי הזה.

גבישים עם מתכות המעבר: בנוסף למצבים המסובכים יחסית שתוארו כאן, יש גם גבישים רבים שבהם האלקטרונים המשתתפים בקשר נמצאים רק ב"קליפה" d. מצב זה נכון, למשל, עבור גבישים שמכילים את **מתכות המעבר**, כגון כרום, מנגן, ברזל, קובלט, ניקל, נחושת ואבץ, שבהן מתמלאת הקליפה הזאת. למשל, בגביש של לנתנום קופראט שהוזכר באיור 2.5.7 יש ליוני הנחושת תשעה אלקטרונים בקליפה $3d$, ואחד מהם משתתף בקשרים עם היונים השכנים. איור 4.3.13 מתאר דוגמה של ענני המטען של אלקטרונים ביוני הטיטניום וביוני החמצן בגביש הפרובסקיטי $LaTiO_3$. בגביש הזה, ליון הטיטניום יש אלקטרון ערכיות אחד בקליפה $3d$, והאיור מראה מצב שבו פונקציית הגל של האלקטרון הזה היא ψ_{xy} [משוואה (4.3.17)]. אלקטרוני החמצן נמצאים במצבים ψ_x, ψ_y או ψ_z, כמתואר באיור. במצב המתואר באיור יכולה להיווצר היברידיזציה בין שני יוני טיטניום שכנים במישור XY ובין יון החמצן שנמצא על הקשר שביניהם, וההיברידיזציה הזאת יכולה לייצב את המבנה הריבועי של המישור הזה. הקשרים בין המישורים בכיוון שניצב למישור הזה מיוצבים על ידי היברידיזציה של פונקציות הגל ψ_{xz} או ψ_{yz}.



איור 4.3.13: פונקציות הגל של יוני הטיטניום (ψ_{xy}) והחמצן במישורי-XY של הגביש הפרובסקיטי $LaTiO_3$. האזורים הכהים והבהירים בענני המטען מציינים פונקציות גל חיוביות ושליליות, בהתאמה. נלקח מהמאמר

A. B. Harris, T. Yildirim, A. Aharony, O. Entin-Wohlman and I. Ya. Korenblit, "Unusual symmetries in the Kugel-Khomskii Hamiltonian", *Phys. Rev. Lett.* **91**, 087206 (2003).

היברידיזציה בין קשר יוני לקשר קו-ולנטי: נזכיר שוב כי הקשר היוני והקשר הקו-ולנטי בקירוב של הייטלר-לונדון הם שני קצוות של הקשר האפשרי בין שני יונים. בדרך כלל יהיה שילוב בין השניים. נמחיש זאת על ידי דוגמה: בסעיף הקודם התייחסנו אל הגבישים של צינק-בלנדה ושל וורציט כאל גבישים יוניים. בתיאור הזה, יון הגופרית "קיבל" שני אלקטרונים מיון האבץ, ונקודות הסריג מכילות לסירוגין מטענים של 2+ או 2– אלקטרונים. בתיאור קיצוני נגדי, נזכור כי המבנה האלקטרוני של גופרית דומה למבנה האלקטרוני של פחמן, ולכן הגופרית יכולה להשתתף בארבעה קשרים קו-ולנטיים. הקואורדינציה של יון הגופרית בשני הסריגים הנדונים, כשכל יון כזה מוקף על ידי ארבעה יוני אבץ בקודקודים של טטרהדרונים, רומזת שהקשרים הללו צריכים להיות מהטיפוס sp^3. מאחר שגם לכל יון אבץ יש ארבעה יוני גופרית שכנים, נראה שגם האבץ מקיים ארבעה קשרים קו-ולנטיים מאותו הסוג. הסתכלות בטבלה המחזורית מראה כי קונפיגורציית היסוד של האבץ כוללת $3d^{10}4s^2$. עירור של שלושה אלקטרונים, אל הקונפיגורציה $3d^8 4s^1 4p^3$, מאפשר גם ליון הזה ליצור קשרי sp^3. התוצאה היא סריג דומה ליהלום, כשכל אלקטרוני הערכיות מפוזרים על הקשרים הקו-ולנטיים בין יוני האבץ והגופרית. כדי לקבוע את השילוב הנכון בין התיאור היוני לבין התיאור הקו-ולנטי אפשר לעשות חשבון וריאציוני שכולל את שניהם, או חשבון נומרי מקיף יותר לפתרון משוואת שרדינגר עבור כל האלקטרונים. גם בגבישים מורכבים יותר, כגון הפרובסקיטים או הקופראטים (איור 2.5.7), יש שילוב בין קשרים יוניים לבין קשרים קו-ולנטיים. בהרבה מהמקרים הקשרים כוללים גם מצבי-d, כמו במשוואה (4.3.17), מה שמחזק את הסימטריה הריבועית או הטטרגונלית של הגבישים הללו.

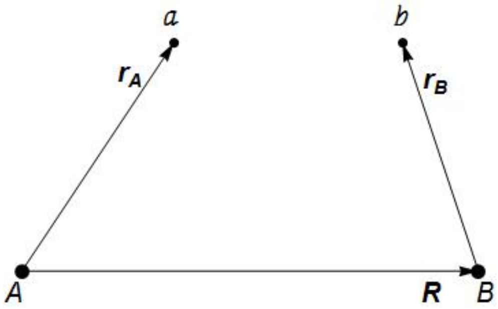
4.4: גבישים מולקולריים - קשר ון דר ואלס

דיפולים מושרים: כל הקשרים שנדונו עד כה נבעו מהמשיכה החשמלית בין זוגות של מטענים הפוכים. קשרים "משניים" מתקיימים בין יחידות שאין להן מטען חשמלי, למשל, בין אטומים של **הגזים האצילים** או בין **מולקולות ניטרליות**. החלק הראשון של סעיף זה כולל כמה חישובים שנותנים את **כוח המשיכה של ון דר ואלס**. כפי שהוזכר בסעיף 4.1, הקשר בין שני אטומים אצילים נוצר בגלל קיטוב הדדי שלהם; ענני האלקטרונים בכל אטום זזים ביחס לגרעין, כך שלכל אטום נוצר מומנט דיפול חשמלי רגעי. אם מומנט הדיפול של אטום אחד הוא $\mathbf{p}_1 = Q\mathbf{r}_1$ (כש-Q הוא מטען הגרעין ו-$\mathbf{r}_1$ הוא המרחק בין מרכזי המטען החיובי והמטען השלילי), אזי במרחק R ממנו נוצר שדה חשמלי דיפולי, $\mathbf{E} \propto [(\mathbf{p}_1 \cdot \hat{\mathbf{R}})\hat{\mathbf{R}} - \mathbf{p}_1]/R^3$ (כאשר $\hat{\mathbf{R}} = \mathbf{R}/R$ הוא וקטור יחידה בכיוון $\mathbf{R}$, ראו סעיף 10.3 בקורס "חשמל ומגנטיות"). שדה זה פועל על האלקטרונים של האטום השני, וגורם להם לזוז וליצור מומנט דיפול מושרה, $\mathbf{p}_2 = \alpha\mathbf{E}$, כאשר α הוא מקדם הקיטוב. גודלו של מומנט זה מתכונתי ל- $p_2 \sim p_1/R^3$. בין שני הדיפולים הללו פועל עכשיו כוח, עם אנרגיה אלקטרוסטטית שמתכונתית ל- $-p_1p_2/R^3$. הצבת p_2 נותנת לכן אנרגיה שמתכונתית ל- $-p_1^2/R^6$. מאחר שהממוצע של p_1^2 בדרך כלל שונה מאפס (אף על פי שהממוצע של $\mathbf{p}_1$ מתאפס), מתקבל "רווח" אנרגטי שמתכונתי ל- $1/R^6$. רווח זה מייצג את הפוטנציאל המושך של ון דר ואלס בין שני האטומים.

שאלה 4.4.1

באופן קלאסי (כלומר, בטמפרטורות גבוהות לעומת כל האנרגיות בבעיה) אפשר לקבל את האינטראקציה של ון דר ואלס על ידי מיצוע תרמודינמי של האינטראקציה בין שני דיפולים קלאסיים, שיכולים להצביע בכל כיוון במרחב. האנרגיה של האינטראקציה היא $U(\mathbf{R}) = (\mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{p}_2)/R^3 - 3(\mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{R})(\mathbf{p}_2 \cdot \mathbf{R})/R^5$. המיצוע נעשה עם המשקל הבולצמני $e^{-\beta U}$, כאשר $\beta = 1/(k_BT)$, כלומר, $\langle U(\mathbf{R})\rangle = \int d\Omega_1 d\Omega_2 U(\mathbf{R})e^{-\beta U}/\int d\Omega_1 d\Omega_2 e^{-\beta U}$, והאינטגרלים הם על כל הכיוונים האפשריים של שני מומנטי הדיפול. הראו כי במרחקים גדולים מתקיים $\langle U(\mathbf{R})\rangle \approx -4\beta p_1^2 p_2^2/(3R^6)$.

חישוב קוונטי של כוח ון דר ואלס: כדי להדגים את תופעת הקיטוב בחישוב קוונטי נתבונן בשני אטומים של מימן. אף על פי שמימן איננו גז אציל, יש לכל אטום שלו אלקטרון שיכול ליצור מומנט דיפול. איור 4.4.1 מתאר את הקואורדינטות של שני הפרוטונים ושל שני האלקטרונים. כאשר שני הגרעינים מתקרבים זה לזה, יכולה להיווצר המולקולה H_2, שנדונה כבר בסעיף 4.3. לצורך הדיון הזה מניחים כי המרחק בין הגרעינים R גדול לעומת הרדיוס של בוהר שמתאר כל אחד מהאטומים, כך שאין כמעט חפיפה של "ענני" האלקטרונים, וכל אלקטרון נשאר ליד הגרעין "שלו". כמו בסעיף 4.3, נניח שוב את **קירוב בורן ואופנהיימר** ונחשב רק את האנרגיה של שני האטומים עבור מרחק קבוע בין הגרעינים שלהם. בשלב הבא אפשר להתייחס אל האנרגיה שהתקבלה כאל הפוטנציאל האפקטיבי הפועל בין שני הגרעינים.



איור 4.4.1: שני אטומי מימן. הגרעינים נמצאים בנקודות A ו-B, והאלקטרונים נמצאים בנקודות a ו-b.

אחרי שקובעים את המיקום של שני הגרעינים, ההמילטוניאן של האלקטרונים ניתן על ידי $\hat{H}+\hat{H}'$, כאשר

$$\hat{H}=\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_A^2-\frac{e^2}{r_A}-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_B^2-\frac{e^2}{r_B},$$
$$\hat{H}'=e^2\left[\frac{1}{R}+\frac{1}{|\mathbf{R}+\mathbf{r}_B-\mathbf{r}_A|}-\frac{1}{|\mathbf{R}+\mathbf{r}_B|}-\frac{1}{|\mathbf{R}-\mathbf{r}_A|}\right]. \qquad (4.4.1)$$

[שוב, הכול כתוב ביחידות CGS. ליחידות ה-SI יש לחלק את האיברים הקולומביים (בכל מקום שמופיע e^2) על ידי $4\pi\varepsilon_0$.] ההמילטוניאן $\hat{H}$ מתאר את שני אטומי המימן המבודדים, ואילו $\hat{H}'$ מייצג את האינטראקציה הקולומבית בין המטענים בשני האטומים הללו. האינטראקציה הזאת קטנה עם המרחק R, ולכן במרחקים גדולים אפשר להתייחס אליה כאל הפרעה קטנה. אם נתעלם מהאיבר הזה, פונקציית הגל האלקטרונית העצמית של $\hat{H}$ במצב היסוד היא $\Psi_0(\mathbf{r}_A,\mathbf{r}_B)=\psi_{100}(\mathbf{r}_A)\psi_{100}(\mathbf{r}_B)$, עם האנרגיה $2E_1=-2R_y=-27.2eV$, כאשר $\psi_{nlm}(\mathbf{r})$ היא פונקציית הגל העצמית של אטום המימן, עם המספרים הקוונטיים n, l ו-m ועם האנרגיה $E_n=-\frac{13.6}{n^2}eV$ (ראו, למשל, בפרק 3 ביחידה 8 בקורס "פרקים בפיסיקה מודרנית").

כדי לטפל באיבר הנוסף, נניח כי הוֶקטור $\mathbf{R}$ מצביע בכיוון ציר-z ונפתח את האנרגיה הפוטנציאלית החשמלית בטור חזקות ב-$\mathbf{r}_A$ וב-$\mathbf{r}_B$. בסדר המוביל התוצאה היא

$$\hat{H}'\approx\frac{e^2}{R^3}[\mathbf{r}_A\cdot\mathbf{r}_B-3z_Az_B]+\ldots, \qquad (4.4.2)$$

כאשר שלוש הנקודות מייצגות את האיברים הבאים, שמכילים חזקות גבוהות יותר של R במכנה. מאחר ש-$e\mathbf{r}_A$ ו-$e\mathbf{r}_B$ הם מומנטי הדיפול החשמלי של שני האטומים, קל לזהות כאן את האינטראקציה החשמלית בין שני הדיפולים. אם משתמשים בשיטת הווריאציה, ו"מנחשים" שפונקציית הגל במצב היסוד ממשיכה להיות שווה ל-$\Psi_0(\mathbf{r}_A,\mathbf{r}_B)=\psi_{100}(\mathbf{r}_A)\psi_{100}(\mathbf{r}_B)$, אזי התוספת לאנרגיה של מצב היסוד היא ערך התוחלת של $\hat{H}'$ במצב הזה. למשל, האיבר השני ב-(4.4.2) יצריך את החישוב של $\langle\psi_{100}|z_A|\psi_{100}\rangle$. מאחר שפונקציית הגל של מצב היסוד של מימן סימטרית לשיקוף, קל לראות שהאינטגרל הזה מתאפס. אותו שיקול חל גם על האיבר הראשון.

לכן במצב הזה אין תוספת למצב היסוד. כדי לקבל תוספת כזאת אפשר להוסיף ל"ניחוש" של פונקציית הגל מצבים מעוררים של כל אטום. למשל, "ננחש" $\Psi(\mathbf{r}_A,\mathbf{r}_B) = A(\Psi_0 + c\Psi_1)$, כאשר $\Psi_1 = \psi_{210}(\mathbf{r}_A)\psi_{210}(\mathbf{r}_B)$ והמקדם המרוכב c הוא קטן, ונפתח את ערך התוחלת של האנרגיה במצב הזה בטור חזקות ב-c. מהנרמול נקבל $\langle\Psi|\Psi\rangle = |A|^2(1+|c|^2)$, ולכן $|A|^2 \approx 1-|c|^2$. לכן ערך התוחלת של האנרגיה במצב הזה הוא

$$\langle E\rangle = 2E_1 + c\left\langle\Psi_0\left|\hat{H}'\right|\Psi_1\right\rangle + c^*\left\langle\Psi_1\left|\hat{H}'\right|\Psi_0\right\rangle + 2c^*c(E_2-E_1) + \ldots, \tag{4.4.3}$$

כאשר הנקודות מייצגות חזקות גבוהות יותר של c, וכאשר איברים אחרים מתאפסים (שאלה 4.4.3). נתייחס אל c ואל c^* כאל שני משתנים בלתי תלויים, ונגזור לפיהם כדי לקבל מינימום של ערך התוחלת. מתקבלות המשוואות $2c^*(E_2-E_1) + \left\langle\Psi_0\left|\hat{H}'\right|\Psi_1\right\rangle = 0$ ו-$2c(E_2-E_1) + \left\langle\Psi_1\left|\hat{H}'\right|\Psi_0\right\rangle = 0$. לכן c מתכונתי ל-R^{-3}, והתיקון לאנרגיה מתכונתי ל-R^{-6}. האנרגיה הווריאציונית המינימלית שמתקבלת היא

$$\langle E\rangle = 2E_1 - \frac{\left|\left\langle\Psi_1\left|\hat{H}'\right|\Psi_0\right\rangle\right|^2}{2(E_2-E_1)} = 2E_1 - \frac{4e^4\left|\left\langle\Psi_{100}(\mathbf{r})|z|\Psi_{210}(\mathbf{r})\right\rangle\right|^4}{2R^6(E_2-E_1)} \equiv 2E_1 - \zeta\frac{e^2}{a_B}\left(\frac{a_B}{R}\right)^6, \tag{4.4.4}$$

כאשר הגודל חסר הממדים ζ הוא מסדר גודל של 1 ותלוי רק בפונקציות הגל ובאנרגיות של אטום המימן. הגודל הזה מחושב בשאלה 4.4.2 הן עבור פונקציית ה"ניחוש" שהוצעה לעיל והן עבור פונקציות "ניחוש" כלליות יותר. התיקון במשוואה (4.4.4) הוא שלילי, כך שאכן פונקציית ה"ניחוש" שלנו מורידה את אנרגיית מצב היסוד. התיקון הזה מייצג את האנרגיה הפוטנציאלית המושכת של ון דר ואלס בין שני האטומים.

שאלה 4.4.2

א. הוכיחו את משוואה (4.4.3).

ב. חשבו את המקדם ζ במשוואה (4.4.4).

ג. הכלילו את החשבון דלעיל על ידי תוספת מצבים מעוררים אחרים לפונקציית הווריאציה של מצב היסוד. מהו הערך הכללי יותר של ζ?

שאלה 4.4.3

הוכיחו את הפיתוח במשוואה (4.4.2). אם ממשיכים את הפיתוח הזה לסדרים גבוהים יותר, מהו התיקון הבא להמילטוניאן? מהו סדר הגודל של התיקון לאנרגיה במשוואה (4.4.4)?

יש להדגיש כי הטיעון שהוצג עד כאן (הן לגבי האיבר המוביל והן לגבי התיקון שנדון בשאלה 4.4.2) תקף, רק כל עוד לפונקציות מצב היסוד של כל אטום יש סימטריה כדורית. אף על פי שסימטריה זאת נכונה עבור הגזים האצילים, שבהם נדון עכשיו, היא איננה נכונה לגבי מולקולות רבות, כפי שהוסבר בסעיף 4.3. נחזור לדון במולקולות הללו בסוף הסעיף.

כוח הדחייה של פאולי ופוטנציאל לנארד-ג'ונס: כפי שהוסבר, החישוב של איבר המשיכה שהוצג לעיל תקף רק כאשר R גדול לעומת הרדיוס האטומי (a_B בחישוב דלעיל). כאשר R קטן, אי-אפשר להשתמש בפיתוח ממשוואה (4.4.2), ויש לבצע חישוב מלא עם $\hat{H}'$ ממשוואה (4.4.1). חישוב כזה ייתן אנרגיה חיובית במרחקים הקטנים, שאפשר לפרש אותה כפוטנציאל דוחה שנובע מהעיקרון של פאולי, שאוסר על שני האטומים להתקרב יותר מדי. במקום לבצע את החישוב המלא הזה, ובדומה לטיפול בקשר היוני בסעיף 4.2, מקובל להוסיף לאנרגיה האפקטיבית שמתארת את האינטראקציה בין שני האטומים איבר דחייה אפקטיבי, שגדל מהר כש-R קטן. מהניסיון מתברר שהצורה המפורשת של איבר זה איננה חשובה (ראו דוגמאות בסעיף 4.2). בגלל נוחיות החשבון מקובל להשתמש בפוטנציאל U_{P1} ממשוואה (4.2.7), עם $m = 12$. חיבור של פוטנציאל זה עם הפוטנציאל של ון דר ואלס נותן את **הפוטנציאל האפקטיבי של לנארד-ג'ונס**, שניתן על ידי

$$U(R) = 4\varepsilon\left[\left(\frac{\sigma}{R}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R}\right)^{6}\right]. \qquad (4.4.5)$$

פוטנציאל זה מוצג באיור 1.1.1, כשהפרמטרים ε ו-σ [ששקולים למקדמים המקוריים של R^{-12} ושל R^{-6} במשוואות (4.2.7) ו-(4.4.4)] קובעים את היחידות של האנרגיה ושל האורך. הפרמטרים החדשים נבחרו כך שהאנרגיה מתאפסת עבור $R = \sigma$. פרמטרים אלה ניתנים לזיהוי ניסיוני מתוך התכונות התרמודינמיות של הפאזות הגזיות של החומרים הנדונים (למשל, מתוך משוואת המצב של ון דר ואלס). עבור הגזים האצילים קסנון, קריפטון, ארגון וניאון, הערכים הניסיוניים הם $\varepsilon = 0.0031,\ 0.0104,\ 0.0140,\ 0.0200eV$ ו- $\sigma = 2.74,\ 3.40,\ 3.65,\ 3.98\text{Å}$, בהתאמה. מספרים אלה עשויים להשתנות מעט בפאזה המוצקה.

אנרגיית הקשר של הגביש: אנרגיית הקשר הכללית של הגביש תתקבל עתה מסכומים דומים ל-(4.2.1):

$$U_{tot} = \frac{1}{2}\sum_{i\neq j}U(R_{ij}) = 2N\varepsilon\left[A_{12}\left(\frac{\sigma}{R_{01}}\right)^{12} - A_{6}\left(\frac{\sigma}{R_{01}}\right)^{6}\right], \qquad (4.4.6)$$

כאשר R_{01} הוא המרחק בין שכנים קרובים, והמקדמים ניתנים על ידי הסכומים הסריגיים,

$$A_n = \sum_{j\neq 0}\frac{1}{p_{0j}^{n}}, \qquad (4.4.7)$$

כאשר $R_{0j} = p_{0j}R_{01}$. עבור הסריגים הקוביים העיקריים האיברים הראשונים הם

$$\begin{aligned} A_n^{FCC} &= 12 + 6/2^{n/2} + 12/2^{n} + \ldots \\ A_n^{BCC} &= 8 + 6(3/4)^{n/2} + 12(3/8)^{n/2} + \ldots \\ A_n^{SC} &= 6 + 12/2^{n/2} + 8/3^{n/2} + 6/2^{n} + 24/5^{n/2} + \ldots, \end{aligned} \qquad (4.4.8)$$

והסכומים האלה מתכנסים יחסית מהר (בדקו!). עבור n מספיק גדול הם נשלטים כמעט לגמרי על ידי האיבר הראשון בסכום, שנובע מהשכנים הקרובים (שעבורם $p_{0j} = 1$), עם תיקון קטן בגלל

השכנים הבאים. בגבול הזה מקבלים $A_n \approx z_{nn} + z_{nnn}/p_{02}^n$, כאשר z_{nn} ו-z_{nnn} הם מספרי הקואורדינציה המתאימים וכאשר $p_{02}R_{01}$ הוא המרחק של השכנים השניים (nnn=next nearest neighbor). סיכום על הרבה איברים בכל סכום עבור הסריגים הנפוצים ביותר נותן

$$\begin{aligned} A_6^{FCC} &= 14.45392 & A_{12}^{FCC} &= 12.13188 \\ A_6^{HCP} &= 14.45489 & A_{12}^{HCP} &= 12.13229 \\ A_6^{BCC} &= 12.25330 & A_{12}^{BCC} &= 9.11418 \\ A_6^{SC} &= 8.40 & A_{12}^{SC} &= 6.20\,. \end{aligned} \tag{4.4.9}$$

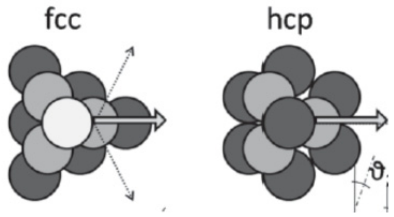
המינימום של U_{tot} במשוואה (4.4.6) מתקבל עבור $\bar{R}/\sigma = (2A_{12}/A_6)^{1/6}$. עבור ארבעת הסריגים בטבלה שמוצגת במשוואה (4.4.9) המינימום מתקבל עבור $\bar{R}/\sigma \approx 1.090,\ 1.090,\ 1.068,\ 1.067$, ואנרגיות הקשר המתאימות הן $u/\varepsilon = -U_{tot}(\bar{R})/(N\varepsilon) = A_6^2/(2A_{12}) \approx 8.610,\ 8.611,\ 8.237,\ 5.69$.

מבנה הסריג של הגזים האצילים: מאחר שהסכומים במשוואה (4.4.8) נשלטים על ידי מספר השכנים הקרובים, אין זה מפתיע שהתקבלה אנרגיית קשר מקסימלית עבור סריגי ה-FCC וה-HCP. לשני הסריגים יש אריזה צפופה ביותר, עם 12 שכנים קרובים. האיברים שנובעים מהשכבה השלישית ומעלה באריזה הצפופה בסכומים הללו (איור 2.6.3) שונים עבור שני הסריגים, ומתקבל הבדל זעום של 0.01% לטובת מבנה ה-HCP. למרות זאת, הגזים האצילים מסתדרים בדרך כלל במבנה ה-FCC. נראה כי המבנה הסופי רגיש לתיקונים שונים באנרגיית הקשר, שנוספים לשיקולים הפשוטים דלעיל. למשל, חישבנו רק את האנרגיה, אבל בטמפרטורה סופית יש להתחשב גם באנטרופיה (כלומר, במספר המצבים השונים שנותנים אותה אנרגיה ובמשקלות הבולצמניים של מצבים מעוררים בטמפרטורות סופיות), וכנראה האנרגיה החופשית (שכוללת גם אנרגיה וגם אנטרופיה) של מבנה ה-FCC נמוכה יותר. כמו כן, בכל החשבונות עד כאן התעלמנו מהאנרגיה הקינטית, כלומר, השתמשנו בקירוב של בורן ואופנהימר והנחנו כי הגרעינים נייחים במינימום של האנרגיה הפוטנציאלית הכללית. בפרק הבא נדון בתנודות של הגרעינים סביב המינימום הזה. תנודות אלה קיימות גם במצב היסוד הקוונטי, בדומה לתנודות האפס של אוסצילטור הרמוני. בארבעת הגזים האצילים שהוזכרו לעיל, תנודת האפס הזו קטנה יחסית, אבל היא כנראה מספיקה כדי להעדיף את מבנה ה-FCC על פני מבנה ה-HCP (הסבר מלא מתקבל רק אחרי חישוב מדויק).

המצב שונה עבור הליום. המסה הקטנה של אטום ההליום גורמת לאנרגיית תנודת האפס להיות גדולה, וגורמת לאי-יציבות קוונטית של סריג ההליום. בסעיף 3.10 הזכרנו את **הקריטריון של לינדמן**, שמשווה בין המרחק הממוצע של תנודת האפס לבין קבוע הסריג. בטמפרטורות נמוכות, ובקירובים שנדונו בסעיף 3.10, הקריטריון הזה נותן אי-יציבות של הגביש כאשר מתקיים $\left\langle (\mathbf{u_R})^2 \right\rangle = 3\hbar/(2M\omega) > (c_L a)^2$, עם $c_L = 0.1$, וזה המצב עבור הליום. בתנאי לחץ רגילים ההליום נשאר נוזל גם באפס המוחלט. אפקטים קוונטיים, שקשורים עם העובדה שאטומי הליום 4 הם בוזונים, שמצייתים לסטטיסטיקה של בוז-איינשטיין, הופכים את הנוזל הזה ל**על-נוזל**

(נוזל חסר צמיגות) בטמפרטורות נמוכות. לחצים גבוהים (מעל כ-25 אטמוספרות) מייצבים פאזה מוצקה של הליום בטמפרטורות מסדר גודל של מעלה אחת (קלוין), ואז הוא מסתדר דווקא בסריג HCP. בלחצים גבוהים הרבה יותר (מעל 1000 אטמוספרות) קיים טווח טמפרטורות קטן (מתחת לטמפרטורת ההתכה) שבו גם להליום יש מבנה סריגי של FCC.

ההבדלים בין מבנה ה-HCP, שנוצר משכבות של סריג משולש בסידור ABABA..., לבין מבנה ה-FCC, שנוצר מסידור ABCABCABC... של שכבות כאלה (איור 2.6.3), עדיין מהווים נושא למחקר עכשווי. למשל, במאמר מ-2012 (שמצוטט באיור 4.4.2), המחברים מצאו כי ההעדפה של מבנה ה-FCC נובעת מאופן הגידול של האריזה הצפופה. הם התחילו משכבה מישורית צפופה של כדורים ועקבו במחשב אחרי הדינמיקה של ספיחת כדורים נוספים. בשכבה השנייה הכדורים מסתדרים מעל ל"שקעים" שבין הכדורים בשכבה הקודמת, כמו שצפוי בשני הסריגים הנדונים. איור 4.4.2 מראה פירמידות שנוצרות מהוספת כדורים בשכבה השלישית ובשכבה הרביעית עבור כל אחד מהסריגים. המחברים מצאו כי הפירמידה הימנית יציבה פחות מהפירמידה השמאלית, והוספת הכדור העליון בפירמידה הזאת גורמת לעתים קרובות ל"בריחה" של הכדורים בשכבה שתחתיו, בכיוון החץ העבה באיור. מצב זה לא קורה בפירמידה השמאלית (החץ שם מראה את הכיוון שבו קשה יותר "לברוח"), ולכן מבנה ה-FCC יציב יותר. הדיון הזה בא להדגים כי אף על פי שהתחום של מצב מוצק קיים יותר ממאה שנים, עדיין קיימות הרבה שאלות פתוחות, שנחקרות עד היום. דוגמאות רבות אחרות נזכרות במקומות אחרים בספר.



איור 4.4.2: שתי פירמידות שנוצרות בשלבים של גידול דינמי של אריזות צפופות של כדורים במרחב. נלקח מהמאמר
S. Heitkam, W. Drenckhan, and J. Fröhlich, "Packing Spheres Tightly: Influence of Mechanical Stability on Close-Packed Sphere Structures", *Phys. Rev. Lett.* **108**, 148302 (2012).

כפי שצוין, רוב הגזים האצילים מסתדרים במבנה ה-FCC, שעבורו התוצאות הן $\bar{R} = 1.09\sigma$ ו-$u = 8.6\varepsilon$. שימוש בערכים שצוטטו לעיל נותן אנרגיות קשר נמוכות יחסית, מסדר גודל של 0.03 עד 0.17 אלקטרון וולט לתא יחידה.

שאלה 4.4.4

חשבו את מקדם הנפח של מבנה ה-FCC שנשלט על ידי אינטראקציית ון דר ואלס.

סריגי ון דר ואלס של מולקולות: עד כאן על הגזים האצילים. הדיון שהוצג עד כאן תקף גם למולקולות בעלות סימטריה כדורית. כפי שכבר צוין, לרוב המולקולות בטבע אין סימטריה

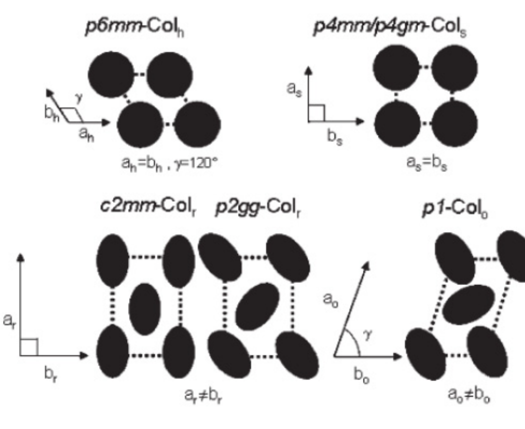
כזאת. למשל, המולקולה H_2, שנדונה בהרחבה בסעיף 4.3, היא קווית, עם התפלגות מטען שדומה לזו שמוצגת באיור 4.3.2 ($|\psi_+|^2$ שם). למולקולות קוויות כאלה יש סימטריה לסיבוב סביב ציר המולקולה, ואפשר לתארן באופן סכמטי על ידי אליפסואיד, כמו באיור 4.1.1(ב). הגיאומטריה האליפטית הזאת גוררת שני שינויים עיקריים לעומת הדיון הקודם. ראשית, ראינו כי עבור מולקולות כדוריות האינטראקציה של ון דר ואלס מעדיפה אריזה צפופה של הכדורים, למשל בסריג FCC. אריזה צפופה של אליפסואידים איננה בהכרח זהה לאריזה צפופה של כדורים. שנית, לכל מולקולה יש עכשיו **מומנט קוודרופולי**, שמתכונתי לממוצע המרחבי של $[3(\mathbf{r}\cdot\hat{\mathbf{n}})^2 - r^2]$, כאשר $\hat{\mathbf{n}}$ הוא וקטור יחידה בכיוון ציר המולקולה (ראו שאלה 4.4.5). לכן תיתוֹסף עכשיו האינטראקציה קוודרופול-קוודרופול בין כל שתי מולקולות. כפי שאפשר לראות מהדיון בשאלה 4.4.5 (או מהקורס "חשמל ומגנטיות"), האנרגיה של האינטראקציה הזו דועכת כמו $1/R^5$, ותלויה בזוויות שבין צירי שתי המולקולות ובין הקו שמחבר ביניהן.

שאלה 4.4.5

א. הוכיחו כי טנזור מומנט הקוודרופול של מולקולה עם סימטריה לסיבובים סביב ציר-z הוא אלכסוני, עם המרכיבים $Q_{xx} = Q_{yy} = -Q_{zz}/2 = \sum_i q_i \left\langle r_i^2 - 3z_i^2 \right\rangle /2$, כאשר הסכום הוא על המטענים במולקולה q_i, שממוקמים בנקודות $\mathbf{r}_i$, וכאשר הסוגריים המשולשים מציינים מיצוע קוונטי.

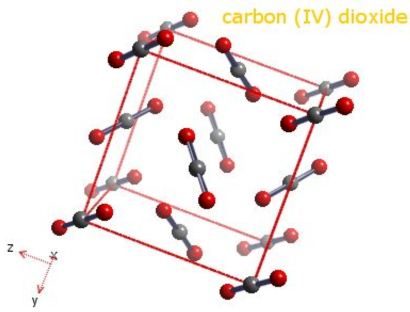
ב. הראו גם כי במולקולת המימן מומנט הדיפול החשמלי הממוצע מתאפס.

הסידורים הסריגיים של מולקולות קוויות (שיכולות להיות מתוארות על ידי אליפסואידים צרים מאוד) יכולים להיות מסובכים. איור 4.4.3 מראה ארבעה סידורים אפשריים של אליפסואידים במישור. בשורה הראשונה צירי האליפסואידים ניצבים למישור, ובשורה השנייה הם נמצאים במישור או נוטים כלפיו בזווית שאיננה ישרה. קיימים בטבע גבישים מולקולריים בעלי כל אחד מהמבנים הללו, ובסידור התלת-ממדי המישורים העוקבים יכולים להיות זהים או שונים.



איור 4.4.3: סריגים שונים של אליפסואידים במישור. נלקח מהמאמר
B. Donnio, S. Buathong, I. Bury and D. Guillon, *Liquid crystalline dendrimers*, Chem. Soc. Rev. **36**, 1495 (2007).

כמו עבור מולקולות עם סימטריה כדורית, מתברר שהאינטראקציה של ון דר ואלס "מעדיפה" בדרך כלל סידור FCC גם עבור אליפסואידים. עם זאת, צירי המולקולות בסריג הזה אינם מקבילים זה לזה, ויש להם נטייה שונה בנקודות שונות בסריג. למשל, איור 4.4.4 מראה את אחד המבנים של הגביש שבנוי מהמולקולות CO_2. אילו המולקולות היו נקודתיות, זה היה סריג FCC. האריזה של האליפסואידים והאינטראקציה בין מומנטי הקוודרופול גורמים למולקולות בכל מישור XY להסתדר במקביל זו לזו, כשציריהן נטויים בזווית סופית כלפי המישור. לעומת זאת, המולקולות שנמצאות במישורים שכנים מסתדרות כמעט בניצב אלה לאלה, ולכן המבנה הסופי הוא טטרגונלי ולפעמים אורתורומבי. מבנים דומים קיימים עבור מולקולות כמו F_2, ואפילו עבור מולקולות אורגניות ארוכות כמו המולקולות שיוצרות גבישים נוזליים ועבור מולקולות ביולוגיות כמו DNA.

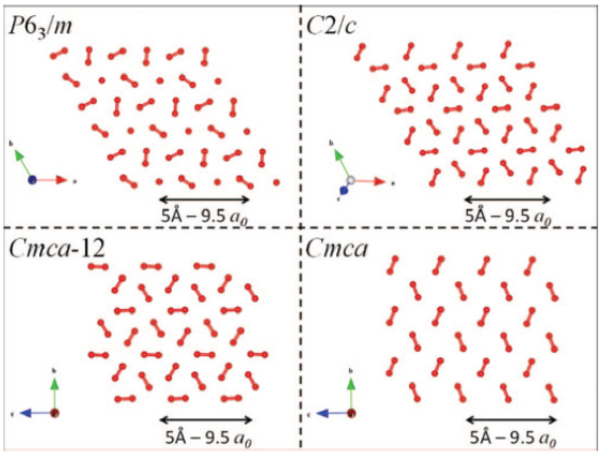


איור 4.4.4: אחד המבנים הגבישיים של CO_2. נלקח מהאתר
http://www.webelements.com/compounds/carbon/carbon_dioxide.html

המבנה הסריגי של **הגביש שבנוי ממולקולות המימן**, H_2, הוא עדיין נושא למחקר עכשווי. איור 4.4.5, שנלקח ממאמר שפורסם ב-2012 (המקור מצוין בכיתוב לאיור), מראה ארבע אפשרויות של סידור המולקולות במישור. עם זאת, קיימת אפשרות שתחת לחץ מספיק גבוה היונים יתקרבו מאוד זה לזה, ואז ייתכן שהמולקולות תתפרקנה לאטומים בודדים, ויתקבל סריג של יונים, כשהאלקטרונים משותפים לכל היונים בסריג – כלומר, מתכת.

המצב מסתבך עוד יותר, אם למולקולות יש **מומנט דיפול חשמלי,** כמו באיור 4.1.1(א), וכפי שראינו בדיונים בסעיף 4.3. האינטראקציה בין הדיפולים דועכת כמו $1/R^3$ [משוואה (4.4.2)], ולכן עכשיו יש לסדר לא רק את המיקומים של המולקולות ואת כיווני הצירים שלהן, אלא גם את הכיוונים הוֶקטוריים של מומנטי הדיפול שלהן. סכומים דיפוליים, מהטיפוס

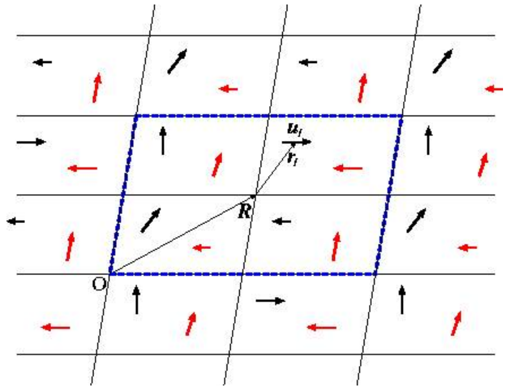
$$\sum_{<ij>} \frac{1}{R_{ij}^3}\left[\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{p}_j - 3(\mathbf{p}_i \cdot \hat{\mathbf{R}}_{ij})(\mathbf{p}_j \cdot \hat{\mathbf{R}}_{ij})\right], \qquad (4.4.10)$$



איור 4.4.5: סידורים אפשריים של מולקולות המימן במישור. במקרה המסומן ב-*C2/c* הסריגים המשולשים שמופיעים באיור מסתדרים במרחב בסידור ABCDA. בכל המקרים האחרים הם מסתדרים בסידור ABA. נלקח מהמאמר

V. Labet, P. Gonzalez-Morelos, R. Hoffmann, and N. W. Ashcroft, "A fresh look at dense hydrogen under pressure. I. An introduction to the problem, and an index probing equalization of H–H distances", *J. Chem. Phys.* **136**, 074501 (2012).

מתכנסים גם הם על תנאי (כמו הסכומים על האינטראקציות בין מטענים נקודתיים, שנדונו בסעיף 4.2), ותוצאות הסכום תלויות בצורת השפות של הדגם שעליו מחשבים. האינטראקציה הזאת מסובכת: אם המומנטים הדיפוליים של שתי מולקולות מקבילים לְוקטור $\hat{\mathbf{R}}_{ij}$ שמחבר ביניהן, מתקבלת האנרגיה $-2p_i p_j/R_{ij}^3$, ולכן "מרוויחים" אנרגיה כאשר שני הדיפולים מקבילים זה לזה. לעומת זאת, אם שני המומנטים הדיפוליים ניצבים לְוקטור $\hat{\mathbf{R}}_{ij}$, מתקבלת האנרגיה $+p_i p_j/R_{ij}^3$, ולכן "מרוויחים" אנרגיה כאשר שני הדיפולים אנטי-מקבילים זה לזה. חישובים כאלה הם מחוץ להיקף של קורס זה. רק לצורך הדגמה, איור 4.4.6 מציג תוצאות אופייניות של מינימיזציה נומרית של האנרגיה הדיפולית עבור סריג מישורי כללי. החִצים מייצגים את ההיטלים של מומנטי הדיפול על המישור, ותא היחידה מכיל שמונה דיפולים.



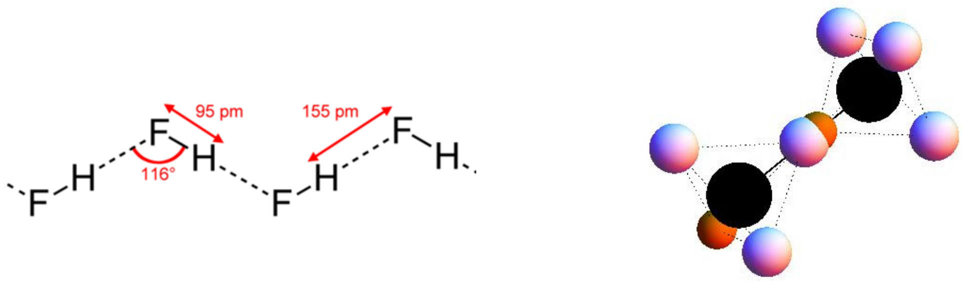
איור 4.4.6: תוצאת חישוב נומרי של סריג דיפולים במישור. נלקח מהאתר /http://loto.sourceforge.net/loto, ברשותו של Takeshi Nishimatsu.

4.5: הקשר המימני

הקשר המימני: כפי שראינו בסעיף 4.3, להרבה מולקולות יש מבנה דיפולי, שבו המטען החיובי והשלילי מרוכזים בשני צדדים נגדיים של המולקולה [למשל איור 4.1.1(א)]. בסעיף הקודם הזכרנו את התוצאות האפשריות של האינטראקציה בין מולקולות שיש להן מומנטי דיפול. המצב מורכב יותר, כשהמולקולות הדיפוליות מכילות מימן. מפני שלמימן יש רק אלקטרון ערכיות אחד, והאלקטרון הזה "נמצא" בעיקר על הקשר הקו-ולנטי בתוך המולקולה, גרעין המימן (כלומר הפרוטון) נשאר כמעט חשוף בצִדה החיצוני של המולקולה. מהסיבה הזאת, הפרוטון יכול להגיע למרחקים קטנים מאוד מענני האלקטרונים בצד השלילי של מולקולות שכנות, וכך נוצר "רווח" גדול של אנרגיה אלקטרוסטטית. אנרגיית הקשר המתאימה גבוהה יחסית לאנרגיה של קשר ון דר ואלס. הקשר הזה נקרא "**קשר מימני**", והוא שולט על המבנה של הרבה חומרים בטבע (למשל, בגבישים של מולקולות אורגניות או ביולוגיות, שמכילות תמיד הרבה יוני מימן).

קשר מימן בין מולקולות של מימן פלואורי: אחת המולקולות המקוטבות הפשוטות ביותר היא המולקולה של מימן פלואורי, HF. כפי שראינו באיור 4.3.10 ובשאלה 4.3.5, מיקומי האלקטרונים סביב גרעין הפלואור מכוונים אל הקודקודים של טטרהדרון קצת מעוות (כלומר, פירמידה משולשת שוות שוקיים), ששלוש פינות הבסיס שלו "מאוכלסות" על ידי מצבים זהים של הפלואור שמכילים שני אלקטרונים כל אחד, והקודקוד הרביעי מכיל את יון המימן, שקשור אל יון הפלואור בקשר הקו-ולנטי. הגרעין החיובי של המימן חשוף לכן כלפי חוץ ויכול להתקרב מאוד למטענים שליליים על מולקולה שכנה. אם שתי מולקולות כאלה מתקרבות זו לזו, יון המימן של מולקולה אחת "יעדיף" להתקרב אל אחד מ"ענני" המטען השלילי של המצבים ה"כפולים", וייווצר קשר מימני בין שתי המולקולות, על ציר שמחבר בין שני גרעיני הפלואור, כך שבצד אחד נמצא יון המימן של מולקולה אחת ובצד האחר נמצא אחד משלושת המצבים שמאוכלסים על ידי שני אלקטרונים במולקולה השנייה, כמו באיור 4.5.1(א). מולקולות נוספות יכולות עכשיו להתקרב וליצור קשרי מימן נוספים עם שתי המולקולות הללו. בדוגמה של מימן פלואורי מוצק נוצרת שרשרת זיג-זג חד-ממדית, שמתוארת סכמטית באיור 4.5.1(ב). על הקו שמחבר שני אטומי פלואור שכנים בשרשרת הזאת יש תמיד יון מימן יחיד. המימן הזה קשור בקשר קו-ולנטי לפלואור בצדו האחד, ובקשר מימני אל ענני המטען השלילי של הפלואור שבצדו האחר. כפי שמסומן באיור, הזווית בין הקשר הקו-ולנטי לבין הקשר המימני משני צידי הפלואור בשרשרת היא $116°$: עכשיו כל פלואור מוקף בשלושה סוגי פונקציות היברידיות, אחת משתתפת בקשר הקו-ולנטי, אחת (עם אִכלוס כפול) "פונה" אל הקשר המימני ושתיים נוספות מכילות את המצבים הנותרים עם האִכלוס הכפול. חישוב מלא צריך לעשות אופטימיזציה של כל הזוויות שבין הקשרים הללו, אבל הערך שנמדד דומה לערכים של הזוויות בין קשרי sp^3 אחרים שראינו בסעיף 4.3. שימו לב שלשרשרת יש שני מצבים אפשריים: אפשר להחליף בבת אחת את הקשר הקו-ולנטי עם הקשר המימני בין כל זוג של פלואורים שכנים, כלומר, להזיז את כל המימנים ימינה כך שלכל מימן יהיה קשר קו-ולנטי עם הפלואור שמימינו וקשר מימני עם הפלואור

שמשמאלו, והאנרגיה הכללית לא תשתנה. כפי שנראה עוד מעט, במקרים אחרים הניוון הזה יכול להיות גדול הרבה יותר.



(א) (ב)

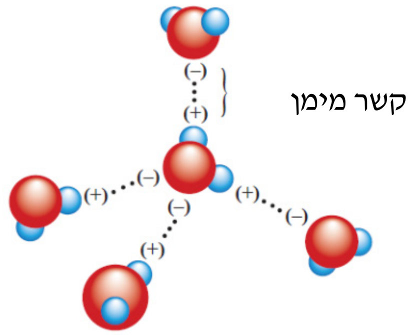
איור 4.5.1: (א) זוג של מולקולות מימן פלואורי. הכדורים הגדולים מתארים את יוני הפלואור, הכדורים הבינוניים מתארים את ענני המטען של המצבים של פלואור שמאוכלסים פעמיים, והכדורים הקטנים מתארים את יוני המימן. הקו הישר בין שני יוני הפלואור מתאר את הקשר המימני בין יון המימן שקשור לפלואור הימני לבין אחד מענני המצבים הכפולים של הפלואור השמאלי. (ב) שרשרת של מולקולות כאלה. הקווים הקצרים המלאים מתארים קשרים קו-ולנטיים, והקווים הארוכים המקווקווים מתארים קשרי מימן (המרחקים בין הגרעינים ניתנים בפיקומטרים).

הסריג של מימן פלואורי: בטמפרטורת החדר מימן פלואורי הוא גז. כשמקררים את החומר אל מתחת ל-$190\mathrm{K}$, הוא הופך לגביש מוצק, שבנוי מהשרשרות שתוארו לעיל. כפי שאפשר לראות באיור 4.5.1(ב), לאורך השרשרת יש מחזוריות של שתי מולקולות: לכל פלואור שני יש אותה סביבה. מסתבר שבאחד המבנים התלת-ממדיים שקיימים, השרשרות הללו מסתדרות במקביל זו לזו על אחד הצירים של סריג אורתורומבי. עם זאת, האינטראקציה הדיפולית בין המולקולות, יחד עם האינטראקציה של ון דר ואלס, והאפשרות ליצור יותר מקשר מימן אחד סביב כל פלואור, מאפשרות פאזות רבות ושונות של החומר הזה, שממשיך להיחקר גם היום.

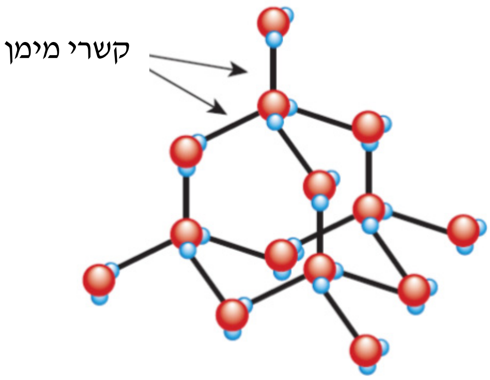
הקשר המימני כקשר קו-ולנטי: לפני שנעבור לחומרים אחרים, נציין כי הקשר המימני אפקטיבי במיוחד עבור קשרים בין מימן לבין יונים מהחלק הימני העליון של הטבלה המחזורית, כמו חנקן, חמצן או פלואור. יונים אלה מכילים רק את שתי ה״קליפות״ האלקטרוניות הראשונות, ולכן יון המימן יכול להתקרב מאוד אל הגרעינים שלהם. עד כאן תיארנו את הקשר המימני כמשיכה קולומבית פשוטה ו״קלאסית״ בין המטען על המימן ובין המטען על היון השלילי במולקולה השכנה, כמו בקשר היוני. עם זאת, קיים גם הסבר קוונטי לקשר הזה. כמו בדוגמה של המימן הפלואורי, הקשר המימני נוצר תמיד מההתקרבות של המימן אל מצב שמאוכלס על ידי שני אלקטרונים על היון השלילי (למשל, הפלואור). ללא היון השלילי הזה, המצב ψ_{100} של המימן משתתף בקשר קו-ולנטי מולקולרי עם אחד המצבים של היון $F1$, שאִתו יש לו קשר בתוך המולקולה המקורית, למשל ψ_{111}^{F1}, ומצב משותף זה, שקראנו לו ״המצב הקושר״, מאוכלס על ידי שני אלקטרונים. המצב השני של שני היונים (ה״אנטי-קושר״ בדיון לעיל) איננו מאוכלס. אם מצרפים את המצב המאוכלס פעמיים של היון השלילי, למשל ψ_{111}^{F2}, אפשר עכשיו ליצור

קומבינציות לינאריות של שלושת המצבים, שני המצבים שמשתתפים בקשר הקו-ולנטי המקורי והמצב של היון השלילי, וכך נוצרים שלושה מצבים חדשים שמשותפים למימן ולשני שכניו: $\Psi_i = A(\psi_{100} + \beta_i\psi_{111}^{F1} + \gamma_i\psi_{\bar{1}\bar{1}\bar{1}}^{F2})$. כל אחד מהמצבים הללו כולל סכום של שלושת המצבים המקוריים הללו עם מקדמים מספריים שונים. מצבים אלה צריכים עכשיו להתאכלס על ידי ארבעה אלקטרונים, אחד מהמימן, אחד מהפלואור שאליו הוא קשור במקור, ושניים מהמצב המאוכלס פעמיים של הפלואור השני. ארבעת האלקטרונים יכולים לאכלס את שני המצבים החדשים (מתוך השלושה), שהם בעלי האנרגיות היותר נמוכות, והמצב השלישי יישאר ריק, כמו המצב ה"אנטי-קושר" במקרה הקודם. במקרים רבים האנרגיה הכללית של המצבים החדשים נמוכה יותר מהאנרגיה של המצבים הנפרדים בקשר הקו-ולנטי המקורי ובפלואור השני. במצב הזה כל ארבעת האלקטרונים נמצאים במצבים מולקולריים שמשותפים לשלושת הגרעינים. עבור הקשר F---H-F, שבו משני הצדדים של המימן נמצא אותו היון, המצבים הללו יהיו סימטריים, ונצפה למצוא את המימן במחצית המרחק בין גרעיני הפלואור. איור 4.5.1, שמבוסס על מדידות נסיוניות, ממקם את המימן קרוב יותר לאחד מיוני הפלואור ומלמד אותנו שהקשר האמיתי הוא שילוב של שני סוגי הקשרים.

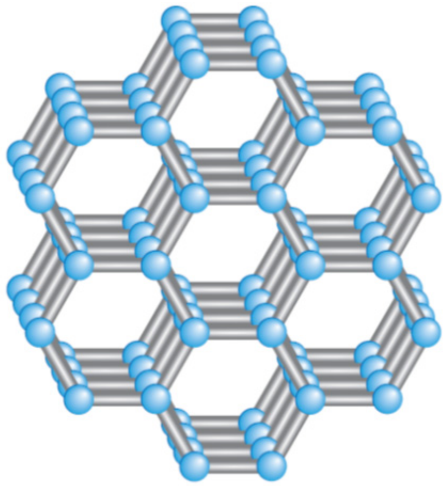
קרח: הדוגמה החשובה ביותר של קשרי מימן מופיעה בגבישים של **מים**, כלומר, בפאזות השונות של **קרח**. כפי שהסברנו לעיל, במולקולת המים יש זווית של $104.5°$ בין שני הקשרים הקו-ולנטיים בין החמצן לשני המימנים (איור 4.3.11). כמו כן, לכל אטום חמצן יש עוד שני זוגות של אלקטרונים, שמאכלסים מצבים היברידיים ש"מצביעים" אל שני הקודקודים האחרים של הטטרהדרון המעוות מעט. כמו במקרה של מימן פלואורי, כששתי מולקולות מים מתקרבות זו לזו, תהיה משיכה קולומבית בין יון המימן (שהוא בעל מטען חיובי עודף, שחשוף כלפי הצד החיצוני של המולקולה) של אחת מהן אל אחד מענני המטען הכפול של אטום החמצן במולקולה השנייה, ולכן ייווצר קשר מימני בין המימן והחמצן הללו, כפי שמודגם באיור 4.5.2(א). מאחר שלכל חמצן יש שני "עננים" שליליים כאלה, הוא ימשוך יון מימן מכל אחת משתי מולקולות מים אחרות, כך שבסופו של דבר כל אטום חמצן יהיה מוקף על ידי ארבעה אטומי חמצן אחרים, במבנה שדומה לטטרהדרון. בשניים מהכיוונים ה"טטרהדריים" יהיו קשרים קו-ולנטיים עם אטומי המימן שמחוברים אל אותו חמצן, ואילו בשני הכיוונים האחרים יהיו קשרים מימניים למולקולות שכנות. אם ממשיכים את המבנה הזה בכל הכיוונים, אין זה מפליא שאטומי החמצן יוצרים סריג דמוי יהלום. פאזה כזאת אכן קיימת בטבע: זוהי **הפאזה הקובית של קרח**, שמתוארת באיור 4.5.2(ב). הפאזה הזאת אינה נפוצה כל כך, ומופיעה רק בטמפרטורות נמוכות. כשמקפיאים מים בתנאים רגילים, מקבלים בדרך כלל את **הפאזה ההקסגונלית של קרח** (שגם היא בנויה מטטרהדרונים, בדומה לוורציט). במבט מלמעלה [איור 4.5.2(ג)] הפאזה הזאת דומה לגרפיט, אלא שכאן כל מישור במבנה הגרפיטי מתעוות כדי לאפשר את הזוויות שבין הקשרים במולקולות המים.



(א)



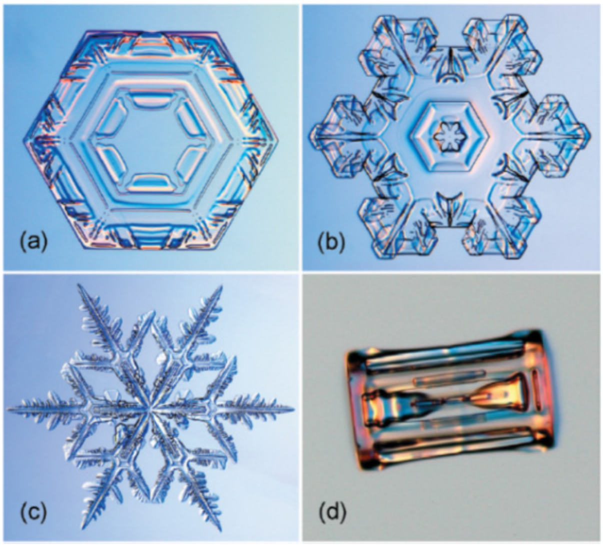
(ב)



(ג)

איור 4.5.2: (א) הקשרים בין מולקולת מים לבין ארבע מולקולות שכנות. כל יון חמצן מוקף על ידי ארבעה יוני מימן, שניים שקשורים אליו בקשר קו-ולנטי ושניים שקשורים אליו בקשר מימני. (ב) המבנה הקובי (דמוי יהלום) של קרח. (ג) המבנה ההקסגונלי של קרח.

פתיתי שלג: המבנה ההקסגונלי של הקרח "אחראי" גם לצורות היפות של פתיתי שלג, כמו בדוגמאות באיור 4.5.3. פתית שלג "צומח" בדרך כלל מגביש קטן של קרח, שקופא באטמוספרה. לגבישון ההתחלתי הזה יש צורה של מנסרה משושה, בעלת שש פאות שניצבות לבסיס, עם זוויות של $120°$ ביניהן (ראו איור 3.6.1). הגביש ממשיך לגדול על כל פאה, אבל מולקולות מים נוספות, שמנסות לנוע אל הרווח בין הענפים שצומחים מכל פאה, יתנגשו בענפים הללו ולא יגיעו פנימה. התוצאה היא פיצולים חוזרים של הענפים, תוך כדי שמירה על הסימטריה המשושה.



איור 4.5.3: דוגמאות של פתיתי שלג. נלקחו מהמאמר
K. G. Libbrecht, "The physics of snow crystals", *Rep. Prog. Phys.* **68**, 855 (2005).

כללי הקרח והאנטרופיה: הסיבה העיקרית לקיומן של פאזות כה רבות של קרח (16 ידועות עד היום!) קשורה ב**אנטרופיה** הגדולה של כל אחד מהמבנים הגבישיים שתוארו לעיל: כל חמצן מוקף על ידי שני קשרים קו-ולנטיים ושני קשרי מימן, ואפשר לקבל את אותו המבנה על ידי סידורים רבים ושונים שבהם מחליפים בין הקשרים הללו. האנטרופיה של מצב היסוד, שחושבה על ידי לינוס פאולינג[1] ב-1935, נקבעת על ידי הכללים הקרויים "**כללי הקרח**" (ice rules). לפי הכללים הללו צריך לבנות את גביש הקרח בכפיפות לשני אילוצים. ראשית, סביב כל יון חמצן יש בדיוק שני קשרים קו-ולנטיים ושני קשרי מימן. יש שש אפשרויות לבחור שני קשרים מתוך ארבעה. אם יש בגביש N מולקולות מים, ישנן בסך הכול 6^N אפשרויות כאלה. שנית, על כל קשר בין שני חמצנים חייב להימצא רק יון מימן אחד. בגביש יש $2N$ קשרים (סביב כל חמצן יש ארבעה קשרים, אבל כל אחד מהם משותף לשני חמצנים). בין 6^N האפשרויות שנובעות מהספירה הקודמת כלולות גם אפשרויות שבהן סופרים שני קשרים קו-ולנטיים על אותו חיבור בין שני חמצנים (קשר אחד ליד כל אחד מהחמצנים) או שני "ענני" מטען שמייצגים מצבים שמאוכלסים בכפילות (אחד ליד כל חמצן). נוסף על כך יש שתי אפשרויות שבהן מופיע קשר קו-ולנטי מצד אחד ו"ענן" מטען מהצד האחר. רק שתי האפשרויות האחרונות קבילות, ולכן צריך לכפול את המספר הכללי של אפשרויות ב- $1/2^{2N}$. בסך הכול, מספר התצורות שמקיימות את כללי הקרח (הניוון) הוא $W = 6^N/2^{2N} = (3/2)^N$. שימוש בהגדרת האנטרופיה של בולצמן נותן לכן $S = k_B \log W = k_B N \log(3/2)$. זוהי אנטרופיה אקסטנסיבית, שגודלה מתכונתי לגודל הדגם. האנטרופיה הזאת ניתנת למדידה תרמודינמית, והערכים הנמדדים אכן קרובים מספרית לתוצאה הזאת.

---

1 קיבל פרס נובל בכימיה, 1954, על מחקריו הקשורים לאופי הקשר הכימי ועל המבנה של מולקולות גדולות, וכן פרס נובל לשלום, 1962.

שאלה 4.5.1

נתבונן במולקולה של פורמאלדהיד (formaldehyde), CH_2O.

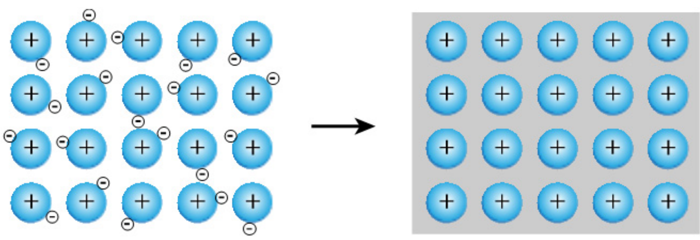
א. איך נראית המולקולה הזאת? מהי ההיברידיזציה של פונקציות הגל שמשתתפות בקשרים הקו-ולנטיים?

ב. הראו כי אפשר לבנות סריג מלבני ממורכז, שבו לכל חמצן יש שני קשרי מימן עם מולקולות שכנות. האם זה המבנה היחיד שאפשרי?

4.6: גבישים מתכתיים

מבודדים ומתכות: בכל הדוגמאות של גבישים שהוזכרו לעיל, כל האלקטרונים היו ממוקמים ליד האטומים ש"תרמו" אותם, אם באטום עצמו (כמו בגזים האצילים), אם ביונים (בקשר היוני) ואם על הקשר הקו-ולנטי המשותף לשני אטומים. (דוגמאות יוצאות מהכלל הזה עסקו באלקטרוני π בגרפן, שפונקציות הגל שלהם נפרסו על כל הסריג במישור.) מאחר שהאלקטרונים לא היו חופשיים לזוז ממקומם, הם לא יכלו להגיב לשדה חשמלי חיצוני ולנוע על פני הגביש, והחומרים הנדונים היו כולם **מבודדים**. המצב שונה במתכות. כפי שהזכרנו בסעיף 4.1, אפשר להתייחס אל ה**מתכת** כאל מולקולה אחת גדולה, שבה כל אטום "תורם" את אלקטרוני הערכיות שלו, והאלקטרונים הללו מתוארים על ידי פונקציות גל שמשותפות לכל היונים בסריג, כמו במשוואה (4.3.16) שתיארה את האלקטרונים המשותפים לאטומי הפחמן במולקולת הבנזן. הפריסה של פונקציית הגל של האלקטרון על פני כל הסריג מקטינה את האנרגיה הקינטית שלו, ומאפשרת תזוזה של האלקטרון על פני הסריג כשמפעילים שדה חשמלי, ולכן מתקבלת **מוליכות חשמלית** טובה.

מצבים ממוקמים ובלתי ממוקמים: איור 4.6.1 מציג תיאור סכמטי של המעבר מ**מצבים ממוקמים** (localized) של האלקטרונים על היונים (משמאל) ל**מצבים בלתי ממוקמים** (delocalized) שבהם פונקציית הגל של כל אלקטרון "פרוסה" על כל הסריג (מימין). אם כל אטום תורם אלקטרון ערכיות אחד (למשל, נתרן), אזי כל מצב בלתי ממוקם כזה הוא קומבינציה לינארית של N המצבים האטומיים, ולכן יש N מצבים בלתי תלויים כאלה. בגלל עקרון פאולי כל מצב כזה יכול לאכלס 2 אלקטרונים. בפרק 6 נראה איך ממלאים בהדרגה את המצבים הללו על ידי האלקטרונים. האנרגיות של המצבים הללו עולות בהדרגה, ובטמפרטורות נמוכות המצבים מתמלאים עד לאנרגיה שנקראת "**רמת פרמי**".



איור 4.6.1: המעבר ממצבים אלקטרוניים ממוקמים (כל אלקטרון צמוד ליון ש"תרם" אותו, משמאל) למצבים הבלתי ממוקמים (כל אלקטרון "פרוס" על כל הסריג, מימין).

דיון איכותי באנרגיית הקשר של מתכות: החישוב המלא של אנרגיית הקשר של מתכות מחייב ללמוד קודם על המכניקה הקוונטית של האלקטרונים בפוטנציאל המחזורי של היונים, וזה ייעשה בפרק 6. נזכיר כאן רק שיקולים כלליים, שקובעים את המבנה הגבישי ואת אנרגיית הקשר. במקרה הפשוט של גביש של מתכת אלקלית (למשל, ליתיום או נתרן), כל אטום "תורם" אלקטרון יחיד. מקובל לבטא את התוצאות במונחים של הרדיוס של כדור, שנפחו שווה לנפח הממוצע שתופס אלקטרון בסריג, וזהו נפח תא היחידה, $4\pi r_s^3/3 = V$. החשבון בפרק 6 מראה כי התנע של האלקטרון ברמת פרמי הוא מסדר גודל של $\hbar/r_s$, ולכן האנרגיה הקינטית הממוצעת של אלקטרון במתכת ניתנת לכתיבה בצורה $\bar{C}_1(\hbar/r_s)^2/(2m) = C_1/r_s^2$, כאשר m היא מסת האלקטרון ו-$\bar{C}_1$ הוא קבוע חסר ממדים (פרט לערך של הקבוע הזה, הצורה הכללית מוכתבת משיקולי ממדים: אם r_s הוא האורך היחיד בבעיה, אזי התנע היחיד שאפשר לקבל מתכונתי ל-$\hbar/r_s$). החשבון המפורט [משוואה (6.3.7)] נותן $\bar{C}_1 = (3/5)(9\pi/4)^{2/3}$. לאנרגיה החיובית הזאת יש להוסיף עכשיו את התרומות של האנרגיה הפוטנציאלית הקולומבית בין האלקטרונים לבין הגרעינים ובין האלקטרונים לבין עצמם. החשבון הזה דומה לסכום מדלונג שהופיע בסעיף 4.2, אלא שעכשיו יש אינטגרלים רציפים על מיקומי האלקטרונים. בדומה למקרה היוני, התוצאה נרשמת בצורה $-\alpha e^2/(2r_s)$, כאשר α הוא קבוע אופייני לסריג הנדון. אם מניחים צפיפות קבועה במרחב של האלקטרונים, אזי מתברר שהקבוע הזה קרוב מאוד ל-1.792 עבור שלושת הסריגים הצפופים FCC, HCP ו-BCC, אבל הוא מקבל ערכים קטנים יותר עבור סריגי SC (1.760) ויהלום (1.671). זו הסיבה לכך שרוב המתכות מסתדרות במבנים הצפופים הנזכרים לעיל (ראו איור 2.6.1). לבסוף, האנרגיה הכללית מכילה גם איברים של **אנרגיית חילוף** (**exchange**), שקשורים לחפיפת פונקציית הגל של האלקטרון ליד יון מסוים עם פונקציות הגל של היונים השכנים [ראו, למשל, משוואה (4.3.8)]. מתברר שאיברים אלה, שנובעים גם הם מהפוטנציאלים הקולומביים, נותנים תוצאה מהצורה $-\alpha' e^2/(2r_s)$, כאשר α' שווה בערך ל-$\alpha/2$ (אפשר היה "לנחש" את הצורה הזאת, וגם את הצורה של האנרגיה הקולומבית, משיקולי ממדים, כי הנחנו ש-r_s הוא האורך היחיד בבעיה). בסך הכול, החישוב המקורב הזה נותן את האנרגיה

$$E = C_1/r_s^2 - (\alpha + \alpha')e^2/(2r_s) \quad (4.6.1)$$

מינימיזציה נותנת $r_s/a_B = 4C_1/\left[(\alpha + \alpha')e^2 a_B\right] \approx 1.6$. ערך זה קטן לעומת הערכים האופייניים במתכות האלקליות, שהם מסדר גודל בין 2 ל-6, וההבדל נגרם עקב פשטות המודל ששימש לקבלת התוצאות האלה.

מתכות המעבר: במודל הפשטני שתואר לעיל התחשבנו רק באלקטרוני הערכיות שב"קליפה" החיצונית של כל אטום. בפועל יש גם אינטראקציות בין האלקטרונים ב"קליפות" הפנימיות. למשל, למתכות המעבר כמו נחושת, ברזל, מנגן או טיטניום יש גם אלקטרוני d שיכולים ליצור קשרים קו-ולנטיים עם שכניהם (בדומה לאיור 4.3.12), בנוסף לקשר המתכתי בין אלקטרוני ה-s. כמו כן, היונים יכולים גם ליצור קשרי ון דר ואלס עם היונים האחרים בגביש וכך לחזק עוד יותר את אנרגיית הקשר הכללית.

4.7: מגנטיות

מומנט הדיפול האטומי: הטיפול במערכות מגנטיות דורש קורס נפרד. עם זאת, ננסה בסעיף זה להמחיש כמה מהעקרונות הפיסיקליים שאחראיים לתופעות המגנטיות. כפי שציינו בסעיף 2.10, קיימים הרבה חומרים שעוברים מעברי פאזה מגנטיים. לכל אטום או יון יכול להיות מומנט דיפול מגנטי ממוצע, שמתאפס מעל לטמפרטורת המעבר וגדל מתחת לטמפרטורה הזאת, כך שערכו בנקודת הסריג i מקבל בטמפרטורות נמוכות את הערך $\mathbf{\mu}_i$. בסעיפים 2.10 ו-3.13 הוצגו דוגמאות לסידורים אפשריים של המומנטים הללו, ורבים מהסידורים הללו מקטינים את הסימטריה (לעומת הפאזה הבלתי מסודרת מעל לטמפרטורת המעבר) ומגדילים את תא היחידה. סעיף 3.13 תיאר גם איך מזהים את המבנים המגנטיים בניסיונות של פיזור נויטרונים. המומנט המגנטי של כל אלקטרון קשור עם התנע הזוויתי שלו $\mathbf{L}$ ועם הספין שלו $\mathbf{S}$ (שנמדדים ביחידות של $\hbar$), $\mathbf{\mu} = -\mu_B(\mathbf{L} + g_e\mathbf{S})$, כאשר $g_e \approx 2.00232$ הוא **המקדם הגירומגנטי** של האלקטרון ו- $\mu_B = e\hbar/(2mc) = 5.788 \times 10^{-9}\, eV/Gauss$ הוא **המגנטון של בוהר** (ראו, למשל, בפרק 1 ביחידה 4 בקורס "פרקים בפיסיקה מודרנית").

האינטראקציה המגנטו-סטטית בין שני מומנטי דיפול מגנטיים כאלה, $\left[\mathbf{\mu}_i \cdot \mathbf{\mu}_j - 3(\mathbf{\mu}_i \cdot \hat{\mathbf{R}}_{ij})(\mathbf{\mu}_j \cdot \hat{\mathbf{R}}_{ij})\right]/R_{ij}^3$, היא מסדר גודל של μ_B^2/R^3, ששווה בערך ל- $10^{-4}\, eV$ עבור $R = 2\text{Å}$ (בדקו!). פרט למקרים מיוחדים, האנרגיה הזאת נמוכה בהרבה מ- k_BT_c, כאשר T_c היא טמפרטורת המעבר האופיינית למעברי פאזה מגנטיים, ולכן היא איננה יכולה להסביר את קיומם של המעברים הללו; בדרך כלל הטמפרטורה של מעבר פאזה היא מסדר גודל של אנרגיית האינטראקציה שאחראית למעבר. נראה עכשיו כי (בניגוד לאינטראקציה דיפול-דיפול) המקור העיקרי של המגנטיות במוצקים הוא קוונטי.

האנרגיות של סינגלט וטריפלט: בסעיף 4.3 הראינו כי המצב הספיני של שני אלקטרונים חייב להיות סינגלטי או טריפלטי, בהתאמה עם המצב המסלולי הסימטרי או האנטי-סימטרי לחילוף בין האלקטרונים. הפרש האנרגיות בין שני המצבים הללו הוגדר כאנרגיית החילוף, שמקובל לסמנה על ידי $E_T - E_S = -J$ (במקרה של מולקולת המימן, $J < 0$). מאחר שלריבוע הספין הכללי של שני האלקטרונים יש רק שני ערכים אפשריים, 0 לסינגלט ו-2 לטריפלט, אפשר באופן פורמלי לרשום את האנרגיה הכללית של שני המצבים בצורה $E = E_S - J(\mathbf{S}_{12})^2/2$. ביטוי זה שווה ל- E_S במצב הסינגלטי ול- E_T במצב הטריפלטי. יש לזכור שההפרש באנרגיות נובע מהדחייה הקולומבית בין האלקטרונים במרחב, והכתיבה הזאת (באמצעות הספינים) היא רק פורמלית. הצבה של $(\mathbf{S}_{12})^2 = (\mathbf{S}_1)^2 + (\mathbf{S}_2)^2 + 2\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 = 3/2 + 2\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2$ נותנת עכשיו

$$E = E_0 - J\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2, \qquad (4.7.1)$$

כאשר $E_0 = E_S - 3J/4 = (E_S + 3E_T)/4$ הוא "מרכז המסה" של שתי האנרגיות, כשמשקללים אותן לפי יחס הניוונים שלהן 1:3.

כאשר $J < 0$, כמו במולקולת המימן, אכן מועדף המצב הסינגלטי. במקרה הזה המכפלה הסקלרית של שני הספינים שלילית, $\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 = \left[(\mathbf{S}_{12})^2 - (\mathbf{S}_1)^2 - (\mathbf{S}_2)^2\right]/2 = -3/4$, ולכן הם אנטי-מקבילים זה לזה. לעומת זאת, לפעמים האנרגיה במצב הטריפלטי נמוכה יותר (האנרגיות תלויות באינטגרלים השונים על האינטראקציות הקולומביות ועל פונקציות הגל, שיכולות להיות מסובכות יותר מבמימן). במקרה הזה $J > 0$, ובמצב היסוד הספינים מקבילים זה לזה, $\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 = \left[(\mathbf{S}_{12})^2 - (\mathbf{S}_1)^2 - (\mathbf{S}_2)^2\right]/2 = 1/4$ (הזווית בין שני הספינים היא חדה, אבל בגלל המכניקה הקוונטית היא איננה שווה בדיוק לאפס, כך שהספינים אינם בדיוק מקבילים; הסתכלות על שלושת מצבי הספין של הטריפלט מראה כי בשניים מהם יש לשני הספינים השלכות זהות על ציר-z, אבל במצב השלישי ההשלכות הללו הפוכות).

על-חילוף: תהליך נוסף שנותן אנרגיה אפקטיבית של שני ספינים שכנים מהצורה (4.7.1), שנקרא "**על-חילוף**" (super-exchange), הוצע על ידי הנדריק קרמרס (Hendrik Kramers) ב-1934 ופותח באופן משמעותי על ידי פיליפ אנדרסון (Philip Anderson), שקיבל פרס נובל בפיסיקה ב-1977, בין היתר על תרומותיו לתאוריה של מגנטיות בחומר. נסתכל על שני יונים שכנים בסריג, כשעל כל אחד מהם יש מצב מסלולי שמאוכלס על ידי אלקטרון יחיד. אם האלקטרון מוגבל להיות ממוקם ליד היון, בלי לזוז אל יונים אחרים, אזי תהיה לו אנרגיה קינטית גדולה, בגלל עקרון אי-הוודאות של הייזנברג (התנע הוא מסדר גודל של $\hbar/R$, כש-R הוא מסדר גודל של האזור שבו ממוקם האלקטרון). לעומת זאת, אם האלקטרון הזה ידלג אל היון השכן, נגיע למצב מעורר, עם אנרגיה פוטנציאלית גבוהה יותר, בגלל הדחייה הקולומבית בין האלקטרון הזה לאלקטרון שכבר ישנו על היון השכן, אבל "נרוויח" אנרגיה קינטית. בגלל עקרון פאולי, שני האלקטרונים יכולים להימצא באותו מצב קוונטי מסלולי ביון השכן רק אם הספינים שלהם הפוכים זה לזה. שימוש במשוואה (4.3נ), כשהמצב המעורר הזה מופיע כאחד המצבים n בסכום, נותן לבסוף אנרגיה כמו במשוואה (4.7.1), עם J שלילי. אותה תוצאה מתקבלת גם בחשבון וריאציוני: מתחילים מהמצב שבו יש אלקטרון אחד בכל יון, ומוסיפים אליו מצב מעורר שבו שני האלקטרונים נמצאים על אחד משני היונים. המצב המעורר הזה חייב להיות סינגלטי בגלל עקרון פאולי. התיקון לאנרגיית מצב היסוד שנובע מהתוספת הזאת יהיה שלילי, כפי שקיבלנו, למשל, במשוואה (4.4.4). לכן "כדאי" לשני האלקטרונים להיות במצב הסינגלטי, וניתן להציג את התוצאה עם משוואה (4.7.1) ועם J שלילי.

על-חילוף נפוץ מאוד בתחמוצות של מתכות המעבר, כשהאלקטרון "מדלג" תחילה מיון אחד אל יון חמצן וממנו אל היון השכן. למעשה קרמרס הציע את התהליך הזה כדי להסביר את האנטי-פרומגנטיות של תחמוצת המנגן, שהוזכרה כבר בסעיף 3.13. התהליך הזה חשוב גם להבנת המגנטיות בלנתנום קופראט, שנדונה בשאלת החזרה 2.17. הגיאומטריה היחסית של מיקום היונים השונים יכולה לגרום למקדם העל-חילוף J להיות חיובי או שלילי.

הכללה לתנע זוויתי כללי: כאשר יש באטום (או ביון) הרבה אלקטרונים, יש לסכם על המומנטים המגנטיים שלהם, תוך התחשבות בכללים הקוונטיים של חיבור תנע זוויתי. כך מתקבל תנע זוויתי כללי של האטום (או היון), ואפשר לקשר אליו את המומנט המגנטי הכללי. בהקשר של מגנטיות

במוצקים מקובל לסמן את התנע הזוויתי הכללי הזה של האטום מספר i על ידי הוֶקטור חסר הממד $\mathbf{S}_i$ ולרשום $\boldsymbol{\mu}_i = -g\mu_B\mathbf{S}_i$, כאשר g הוא מקדם גירומגנטי מוכלל (שגם הוא חסר ממדים, מסדר גודל של 1). במקרה הזה יש להכליל את המקרה של $S = 1/2$, והאנרגיה עשויה לכלול קומבינציות שונות ומורכבות של מרכיבי התנעים הזוויתיים הללו. דיון במקרה הכללי חורג מהמסגרת הנוכחית. עם זאת, רבים מהמבנים המגנטיים שהוצגו בסעיף 2.10 או בסעיף 3.13 יכולים להיות מוסברים גם על ידי מודלים פשוטים, שמכלילים את אנרגיית החילוף שנדונה לעיל. ביתרת הסעיף הזה נסתפק בדיון במודלים הפשוטים ביותר. בפרט, נדון רק במצב היסוד ה"קלאסי" של מומנטים מגנטיים שממוקמים על אטומים בגביש ונתעלם מאפקטים קוונטיים.

מודל הייזנברג: במודל הייזנברג מסמנים את התנע הזוויתי הכללי של האטום (או היון), שממוקם באתר i של הסריג, על ידי הוֶקטור חסר הממד $\mathbf{S}_i$ (התנע הזוויתי עצמו יתקבל על ידי הכפלה ב- $\hbar$). המספר הקוונטי שמתאים לוֶקטור הזה, S, יכול לקבל ערך שלם או חצי-שלם כלשהו, וקיים $|\mathbf{S}|^2 = S(S+1)$. באנלוגיה למשוואה (4.7.1), המודל של הייזנברג מניח כי האנרגיה הקשורה לדרגות החופש הספיניות ניתנת על ידי

$$\hat{H}_M = -\sum_{<ij>} J_{ij}\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j , \qquad (4.7.2)$$

כאשר הסכום הוא על זוגות של אתרים בסריג (כל זוג מופיע בסכום רק פעם אחת). במצב היסוד הממוצעים הקוונטיים של הוֶקטורים $\mathbf{S}_i$, ולכן גם הממוצעים הקוונטיים של המומנטים המגנטיים $\boldsymbol{\mu}_i = -g\mu_B\mathbf{S}_i$, מקבלים ערכים מוגדרים. ערכים אלה קובעים את הסידור המגנטי של המערכת הנדונה.

חישוב מלא של רמות האנרגיה של ההמילטוניאן הקוונטי (4.7.2) הוא מסובך ואיננו מתאים לקורס זה. במקרים מסוימים אפשר לקבל הערכה איכותית של התוצאות, אם מתייחסים אל הוֶקטורים $\mathbf{S}_i$ כאל וקטורים קלאסיים, כלומר, כאל וקטורים בעלי אורך קבוע וכיוון כלשהו במרחב, ומוצאים את הערכים שלהם שנותנים ערך מינימלי לביטוי (4.7.2), שמייצג את האנרגיה של רמת היסוד. להלן נשתמש בקירוב הזה. אם כל המקדמים J_{ij} חיוביים, אזי האנרגיה נמוכה יותר כאשר כל הוֶקטורים $\mathbf{S}_i$ מקבילים זה לזה, כמו באיור B2.10.1, וסידור זה יוצר את **הפאזה הפרומגנטית**: קיים מומנט מגנטי כללי של הגביש, ששווה לסכום המומנטים הממוצעים על כל היונים/אטומים.

אנרגיית החילוף נובעת מאינטגרלים על פונקציות גל שבהן מחליפים את מיקומי האלקטרונים בין שני האטומים. לכן, האינטגרלים הללו דועכים אקספוננציאלית עם המרחק בין האטומים. לכן בהרבה מקרים מספיק לכלול בחשבון רק זוגות של שכנים קרובים. בהנחה הזאת, אם המקדמים J_{ij} שליליים, נקבל אנרגיה נמוכה יותר כאשר הוֶקטורים $\mathbf{S}_i$ ו- $\mathbf{S}_j$ על אטומים שכנים **אנטי-מקבילים** זה לזה. כל המומנטים השכנים למומנט מסוים יהיו אנטי-מקבילים למומנט זה, כמו למשל באיור C2.10.1 או במצב G בצד שמאל של איור 3.13.2. זהו המצב **האנטי-פרומגנטי**

הפשוט ביותר, שבו המומנטים של שכנים קרובים תמיד אנטי-מקבילים זה לזה. עם זאת, אם יש אינטראקציה אנטי-פרומגנטית גם בין שכנים קרובים וגם בין שכנים רחוקים יותר, יכול להיווצר "תסכול" (ראו סעיף 2.10), ויכולים להתקבל מבנים מגנטיים מסובכים יותר. נמחיש זאת על ידי הדוגמה של סריג קובי פשוט, כמו באיור 3.13.2. נניח המילטוניאן מהצורה (4.7.2), עם אנרגיות חילוף J_1 בין שכנים קרובים (nearest neighbors=nn) ו- J_2 בין השכנים הבאים (next nearest neighbors=nnn). נמצא עכשיו את האנרגיה המינימלית של ההמילטוניאן הקלאסי הזה. ממשוואה (3.13.4), שלושת המבנים מתוארים על ידי $\mathbf{S}_i = \mathbf{S}_0 e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}_i}$. זהו גל מישורי עם וקטור הגל $\mathbf{K}$. הרבה מבנים מגנטיים מתוארים על ידי גלים כאלה. עבור וקטורי הגל שמופיעים במשוואה (3.13.5) מתקיים גם $e^{2i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}_i} = 1$. לכן המכפלה הסקלרית $\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j = |\mathbf{S}_0|^2 e^{i\mathbf{K}\cdot(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)}$ תלויה רק במרחק בין זוג המומנטים. מכאן שכל התרומות של שכנים לאתר ה- i שוות לתרומות של השכנים לראשית, ואפשר לרשום

$$E_M = -(N/2)\left[J_1 \sum_{j=nn} \mathbf{S}_0 \cdot \mathbf{S}_j + J_2 \sum_{j=nnn} \mathbf{S}_0 \cdot \mathbf{S}_j\right], \quad (4.7.3)$$

כאשר הסכום הראשון הוא על ששת השכנים הקרובים של הראשית, $\mathbf{R}_j = \pm a\hat{\mathbf{x}}, \ \pm a\hat{\mathbf{y}}, \ \pm a\hat{\mathbf{z}}$, והסכום השני הוא על 12 השכנים הבאים, $\mathbf{R}_j = \pm a\hat{\mathbf{x}} \pm a\hat{\mathbf{y}}, \ \pm a\hat{\mathbf{y}} \pm a\hat{\mathbf{z}}, \ \pm a\hat{\mathbf{x}} \pm a\hat{\mathbf{z}}$. הגורם של 1/2 לפני הסכום מופיע, כי העברנו את הסכום על זוגות, $\langle ij \rangle$, לשני סכומים על i ועל j, ולכן הסכום כולל כל קשר פעמיים. ההצבה של הביטוי המפורש עבור המכפלה הסקלרית ונרמול אורכי המומנטים כך ש- $|\mathbf{S}_0|^2 = 1$ נותנים לבסוף את האנרגיה לתא יחידה,

$$\begin{aligned}
e(\mathbf{K}) = E(\mathbf{K})/N &= -J_1[\cos(K_x a) + \cos(K_y a) + \cos(K_z a)] - \\
&\quad J_2[\cos(K_x a + K_y a) + \cos(K_x a + K_z a) + \cos(K_y a + K_z a) \\
&\quad + \cos(K_x a - K_y a) + \cos(K_x a - K_z a) + \cos(K_y a - K_z a)] \\
&= -J_1[\cos(K_x a) + \cos(K_y a) + \cos(K_z a)] \\
&\quad - 2J_2[\cos(K_x a)\cos(K_y a) + \cos(K_x a)\cos(K_z a) + \cos(K_y a)\cos(K_z a)] . \quad (4.7.4)
\end{aligned}$$

בטמפרטורה אפס אפשר להתעלם מהאנטרופיה ולחפש את מינימום האנרגיה. גזירה לפי כל אחד ממרכיבי הוֶקטור $\mathbf{K}$ נותנת את התנאי לערך קיצון,

$$\sin(K_x a)\{J_1 + 2J_2[\cos(K_y a) + \cos(K_z a)]\} = 0 \quad (4.7.5)$$

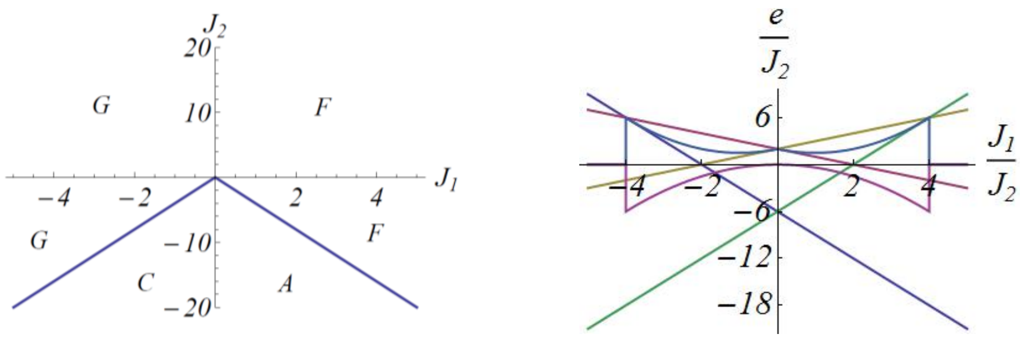
ועוד שתי משוואות דומות שבהן מחליפים בין הצירים. לכן, ערך קיצון ייתכן כאשר $\sin(K_x a) = 0$ או כאשר $\cos(K_y a) + \cos(K_z a) = -J_1/(2J_2)$, ועוד שני תנאים דומים (בהחלפת הצירים). בסופו של חשבון משוואות (4.7.5) נותנות את האפשרויות האלה:

$$\begin{aligned}
&\mathbf{K}(\pi\pi\pi)a = (\pi,\pi,\pi) \ , \mathbf{K}(0\pi\pi)a = (0,\pi,\pi) \ , \mathbf{K}(00\pi)a = (0,0,\pi) \ , \mathbf{K}(000)a = (0,0,0) \\
&, \mathbf{K}(\phi\phi\phi)a = (\phi,\phi,\phi) \ , \mathbf{K}(\pi\theta'\theta')a = (\pi,\theta',\theta') \ , \mathbf{K}(0\theta\theta)a = (0,\theta,\theta) \quad (4.7.6)
\end{aligned}$$

כאשר $\cos\theta' = -1 - J_1/(2J_2)$,$\cos\theta = 1 - J_1/(2J_2)$,$\cos\phi = -J_1/(4J_2)$. שלושת הפתרונות האחרונים אינם מקיימים את ההנחה $e^{2i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}_i} = 1$, ולכן אינם קבילים למקרים שמעניינים אותנו. בכל מקרה, אם מציבים את הפתרונות הללו במשוואה (4.7.4), הם אף פעם אינם נותנים מינימום של האנרגיה. יחד עם כל פתרון שבו אחד הצירים שונה מחבריו, יופיעו כמובן עוד שני פתרונות שבהם מחליפים בין הצירים. הצבה ב-(4.7.4) נותנת עכשיו את כל האנרגיות,

$$e(000) = -3J_1 - 6J_2\ ,\ e(00\pi) = -J_1 + 2J_2\ ,\ e(0\pi\pi) = J_1 + 2J_2\ ,$$
$$e(\pi\pi\pi) = 3J_1 - 6J_2\ ,\ e(0\theta\theta) = J_1 + 2J_2 + J_1^2/(2J_2)\ ,$$
$$e(\pi\theta'\theta') = -J_1 + 2J_2 + J_1^2/(2J_2)\ ,\ e(\phi\phi\phi) = -3J_1^2/(8J_2)\ . \tag{4.7.7}$$

איור 4.7.1(א) מראה את שש האנרגיות הללו (ביחידות של J_2), כל אחת בתחום שבו המצב המתאים קיים, כפונקציה של J_1/J_2. כאשר $0 < J_2$ וגם $0 < J_1$, האנרגיה המינימלית מתקבלת עבור המצב הפרומגנטי, עם $\mathbf{K}(000) = 0$ (שני סוגי הקשרים מעדיפים ספינים מקבילים זה לזה). כאשר $0 < J_2$ אבל $0 > J_1$, המינימום מתקבל עבור המצב האנטי-פרומגנטי הפשוט (G באיור 3.13.2) עם $\mathbf{K}(\pi\pi\pi)a = (\pi,\pi,\pi)$ (השכנים הקרובים אנטי-מקבילים זה לזה, השכנים הבאים מקבילים זה לזה, ואין שום תחרות ביניהם). כאשר $0 > J_2$, יש להפוך את הסימנים של האנרגיות באיור 4.7.1(א), ואז רואים שהמצב הפרומגנטי קיים גם עבור $0 < -4J_2 < J_1$, והמצב האנטי-פרומגנטי הפשוט קיים גם עבור $J_1 < 4J_2 < 0$ (כי בשני המקרים האנרגיה של השכנים הקרובים "מנצחת"). לעומת זאת, בתחום $4J_2 < J_1 < 0$ "מנצח" המצב האנטי-פרומגנטי מטיפוס C (איור ימני 3.13.2), עם $\mathbf{K}(0\pi\pi)a = (0,\pi,\pi)$, ואילו בתחום $0 < J_1 < -4J_2$ "מנצח" המצב האנטי-פרומגנטי מטיפוס A (איור אמצעי 3.13.2), עם $\mathbf{K}(00\pi)a = (0,0,\pi)$. בשני המקרים האחרונים אפשר גם להחליף בין הצירים. איור 4.7.1(ב) מציג את ארבעת האזורים במישור $J_1 - J_2$ שבהם מתקיימים כל אחד מהמבנים הנדונים. איור כזה נקרא "דיאגרמת פאזה", וכל אזור בתוכו מייצג פאזה אחרת של החומר המגנטי. שיקולים דומים מאפשרים לזהות מבנים מגנטיים מורכבים יותר, למשל המבנה של תחמוצת המנגן.



(ב) (א)

איור 4.7.1: (א) האנרגיות במשוואה (4.7.7) ביחידות של J_2 כפונקציה של היחס J_1/J_2, כאשר $0 < J_2$. (ב) דיאגרמת הפאזה של המינימה של משוואה (4.7.4). האותיות A, C, G, F מייצגות את ארבעת המבנים המגנטיים האפשריים במצב היסוד של ההמילטוניאן (4.7.3).

מודל איזינג: יש לציין כי מודל הייזנברג איננו מספיק כדי לקבוע את **הכיוונים המרחביים של הספינים** על כל יון. כיוונים אלה נקבעים על ידי תרומות אנ-איזוטרופיות לאנרגיה, למשל מהאינטראקציה בין התנע הזוויתי הספיני לבין התנע הזוויתי המסלולי (שנקראת **האינטראקציה ספין-מסילה**, spin-orbit interaction). אינטראקציה זאת מקשרת בין הסימטריות של כיווני הספין לבין הסימטריות של הסריג המרחבי וקובעת את הכיוונים שנקראים "**הצירים הקלים**" (easy axes) שבכיוונם יצביעו הספינים השונים. גם האינטראקציה דיפול-דיפול מקשרת בין כיווני המומנטים המגנטיים לבין כיווני הוֶקטורים המרחביים. האינטראקציה הזאת מתוארת על ידי משוואה (4.4.10), כאשר המומנטים החשמליים שמופיעים שם מוחלפים על ידי המומנטים המגנטיים או על ידי הספינים, $\mathbf{p}_i \to \boldsymbol{\mu}_i \to \mathbf{S}_i$. כפי שכבר תיארנו בסוף סעיף 4.4, מרכיבי הספין שמקבילים לוֶקטור שמחבר ביניהם נוטים להיות מקבילים זה לזה, ואילו המרכיבים הניצבים נוטים להיות אנטי-מקבילים זה לזה. במקרה קיצוני, האנ-איזוטרופיה שקובעת את כיווני הצירים הקלים חזקה מאוד, והמומנטים המגנטיים מוגבלים להצביע רק בכיוון אחד, למשל בכיוון ציר-z. במקרה הזה משוואה (4.7.2) מקבלת את הצורה

$$\hat{H}_M = -\sum_{<ij>} J_{ij} S_i^z S_j^z \,, \qquad (4.7.8)$$

ובמקרה הפשוט כל ספין יכול לקבל רק שני ערכים, כך שאפשר לבחור $S_i^z = \pm 1$. הביטוי הזה לאנרגיה נקרא "**מודל איזינג**" (**Ising model**). התצורות של הספינים שאפשריות במודל הזה שונות מהתצורות של מודל הייזנברג. למשל, כל הפתרונות שקיבלנו בשורה השנייה של משוואה (4.7.6) אינם קבילים עוד.

הסריג המשולש ותסכול: דוגמה אחרת שהוזכרה קודם לכן עוסקת בסריג המשולש. אם רושמים את ההמילטוניאן (4.7.2) עבור הסריג הזה, עם אנרגיית חילוף שלילית זהה לכל זוג של שכנים קרובים, $J < 0$ (ואנרגיה אפס לזוגות רחוקים יותר), אזי אין סידור של הספינים שבו כל זוג של ספינים שכנים קרובים יהיו אנטי-מקבילים זה לזה. האנרגיה של משולש בודד היא $E = -J(\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_3 + \mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{S}_3)$. אם הספינים 1 ו-2 אנטי-מקבילים זה לזה, אזי האנרגיה הכללית של המשולש היא רק $-|J|$, כי הספין השלישי "**מתוסכל**": האינטראקציות שלו עם שני הספינים האחרים מבטלות זו את זו, ומתקבלת אותה אנרגיה בלי תלות בכיוונו של הספין השלישי. לעומת זאת, אם מרשים זוויות כלליות בין כל זוג ספינים, אזי קל לבדוק כי תתקבל אנרגיה מינימלית כאשר הזווית בין כל זוג ספינים שכנים היא בת $120°$. במקרה הזה האנרגיה של המשולש היא $-3|J|/2$ (שאלה 4.7.1). הסריג המשולש כולו בנוי ממשולשים, ולכן קל להשתכנע כי מצב היסוד של הסריג כולו מתקבל מאיור 2.3.6, שבו האתרים שמסומנים ב-A, B ו-C מאוכלסים בספינים שהזוויות ביניהם שוות ל-$120°$: אם בוחרים את הספינים באתרים A ו-B, עם זווית של $120°$ ביניהם [ראו גם איור 2.10.2], אז הספין באתר C חייב להצביע בכיוון השלישי. כל צלע של המשולש ABC קובעת עכשיו את הספין בנקודה שמשלימה אותה למשולש, וכך נקבעים כיווני הספינים בכל הסריג המשולש.

שאלה 4.7.1
הוכיחו שהאנרגיה האופטימלית של משולש עם קשרים אנטי-פרומגנטיים מתקבלת כאשר הזווית בין כל שני ספינים שווה ל-$120°$.

תסכול וניוון: נציין כי הפתרון שתואר זה עתה עבור הסריג המשולש קביל עבור מודל הייזנברג, אבל איננו קביל עבור מודל איזינג. במודל איזינג הספינים חייבים להצביע תמיד בכיוון אותו הציר, ולכן התסכול נשאר בעינו. מתברר שבמודל איזינג יש הרבה מאוד תצורות שנותנות אותה אנרגיה, ולמצב היסוד יש לכן אנטרופיה סופית (כמו לקרח). למשל, באיור 2.10.2 אפשר לבחור את כל הספינים על תת-סריג אחד (הנקודות הגדולות) בכיוון "למעלה", ואת כל הספינים בתת-סריג אחר (הנקודות הבינוניות) בכיוון "למטה". קל לבדוק שכל הקשרים בין שני תת-הסריגים הללו "מרוצים" (ההיפך מ"מתוסכלים"), וכל קשר כזה תורם אנרגיה $-|J|$. לעומת זאת, כל ספין על תת-הסריג השלישי מחובר אל שלושה ספינים ששייכים לכל אחד מתת-הסריגים הקודמים. השלשות הללו "הפוכות" זו לזו, ולכן הספין הזה "מתוסכל" ויכול להצביע בכל אחד משני הכיוונים בלי להשפיע על האנרגיה. זה נותן ניוון של מצב היסוד של לפחות $2^{N/3}$, כאשר N הוא המספר הכללי של הספינים במערכת. למעשה הניוון גדול יותר, כי יש הרבה אפשרויות נוספות לקבל אותה אנרגיה בסידורים אחרים של הספינים. הניוון גדל בהרבה עבור סריגים כמו סריג הקגומה (שאלת חזרה 2.2), שבו כל משולש יכול להימצא בכמה מצבים אפשריים.

שאלה 4.7.2
מגנט חד-ממדי מתואר על ידי ההמילטוניאן (4.7.2), עם אנרגיות חילוף J_1 בין שכנים קרובים (nn) ו- J_2 בין השכנים הבאים (nnn). כל אחת מהאנרגיות הללו יכולה להיות חיובית או שלילית. מניחים כי הספינים מנורמלים, $|\mathbf{S}_i| = 1$ (אפשר תמיד "לבלוע" את $|\mathbf{S}_i|^2$ בתוך אנרגיות החילוף). מהו הסידור המגנטי במצב היסוד ה"קלאסי" עבור יחסים שונים של שתי האנרגיות הללו? איך תשתנה התשובה עבור ההמילטוניאן (4.7.8)?

נספח: נושאים במכניקה קוונטית

הנספח הזה מסכם נושאים במכניקה קוונטית שדרושים כדי לעקוב אחרי כמה חשבונות שנכללים בספר זה. תלמידים שלא למדו קוונטים יכולים ללמוד את הנספח או להסתפק בשימוש טכני בתוצאות העיקריות, שמסוכמות בנוסחאות (4.1נ) עד (4.4נ).

פונקציית הגל ומרחב הילברט: מצב קוונטי מתואר על ידי פונקציית גל מרוכבת, Ψ, שתלויה בקואורדינטות המרחביות של החלקיקים במערכת ובזמן. לצורך הקורס הזה מספיק לדון על פונקציות הגל הרגעיות בזמן נתון, ולכן נתעלם כאן מהתלות בזמן. מצב קוונטי של חלקיק יחיד במרחב תלת-ממדי מתואר על ידי הפונקציה $\Psi(\mathbf{r})$, שתלויה במיקומו של החלקיק במרחב. לחלקיק יחיד, $|\Psi(\mathbf{r})|^2 d^3r$ היא ההסתברות למצוא את החלקיק באלמנט הנפח d^3r ליד $\mathbf{r}$. במקרה היותר כללי, $|\Psi|^2$ תלויה בקואורדינטות של כל החלקיקים במערכת, וערכה נותן את צפיפות ההסתברות למצוא את החלקיקים במקומות שניתנים על ידי הקואורדינטות הללו. במינוח שלקוח מאלגברה לינארית, כל פונקציות הגל האפשריות מהוות "**מרחב לינארי**": אם שתי פונקציות Ψ_1 ו-Ψ_2 הן פונקציות גל שיכולות לתאר את המערכת, אזי גם הקומבינציה הלינארית שלהן, $\beta_1\Psi_1 + \beta_2\Psi_2$, עם המקדמים המרוכבים β_1 ו-β_2, היא פונקציית גל אפשרית, ש"חברה" באותו מרחב לינארי, שנקרא **מרחב הילברט**. החיבור הזה של פונקציות גל משקף את התכונה הגלית של המערכת הקוונטית: הקומבינציה הלינארית מייצגת את ה**התאבכות** של שני הגלים המתוארים על ידי שתי פונקציות הגל. לכל זוג פונקציות במרחב מגדירים גם **מכפלה סקלרית** שלהן, $\langle\Psi_1|\Psi_2\rangle \equiv \int \Psi_1^*\Psi_2$, כאשר האינטגרל הוא על כל הקואורדינטות שבהן תלויות פונקציות הגל. עבור פונקציות הגל שמתארות חלקיק יחיד, האינטגרל הוא על המרחב התלת-ממדי שבו נמצא החלקיק. מאחר שסכום ההסתברויות על כל המרחב שבו נמצא החלקיק צריך להיות שווה ל-1, כל פונקציה צריכה לקיים את **דרישת הנרמול**, $\langle\Psi|\Psi\rangle \equiv \int|\Psi|^2 = 1$ (לחלקיק יחיד, האינטגרל הוא על נפח המרחב שבו נמצא החלקיק).

משוואת שרדינגר והאנרגיות העצמיות: כל פונקציית גל צריכה להיות פתרון של משוואת שרדינגר. הפתרונות שאינם תלויים בזמן פותרים את המשוואה $\hat{H}\Psi_n = E_n\Psi_n$, כאשר $\hat{H}$ הוא אופרטור ההמילטוניאן של המערכת (נשתמש כאן בסימון של "כובע" מעל לאופרטור קוונטי, ואין לבלבל סימון זה עם הסימון של "כובע" לְוקטורי יחידה במרחב) וכאשר האינדקס n, שנקרא "המספר הקוונטי של האנרגיה", מבחין בין הפתרונות השונים. לדוגמה, עבור חלקיק יחיד אופרטור ההמילטוניאן ניתן על ידי משוואה (4.3.1). כל פתרון Ψ_n מאופיין על ידי **ערך עצמי** של המשוואה, E_n. כל מדידה של האנרגיה של המערכת חייבת לתת את אחד מהערכים העצמיים הללו. פונקציית הגל המתאימה Ψ_n נקראת גם "**מצב עצמי**" (או פונקציה עצמית) של האנרגיה. אפשר להוכיח כי האוסף הזה של מצבים מקיים **אורתונורמליות**, כלומר, שמתקיים $\langle\Psi_n|\Psi_m\rangle = \delta_{nm}$, כאשר δ_{nm} היא הדלתא של קרונקר. כמו במערכת צירים קרטזית, וקטורי הבסיס מנורמלים (כלומר, הם וקטורי יחידה) ווְקטורים שונים ניצבים זה לזה. נסדר את הערכים העצמיים בסדר עולה, $E_0 \le E_1 \le E_2 \le \ldots \le E_n \le \ldots$. בהרבה מקרים רמות האנרגיה מנוונות,

כך שלאותה אנרגיה ייתכנו יותר מפונקציה עצמית אחת, ואז מבחינים בין הפונקציות העצמיות המנוונות באמצעות מספרים קוונטיים נוספים (ראו להלן). אוסף כל המצבים העצמיים הללו הוא **בסיס למרחב הילברט**, שכולל את כל פונקציות הגל האפשריות של המערכת. פירוש הדבר שמצב כלשהו Ψ של המערכת ניתן לכתיבה בצורה $\Psi = \sum_{n=0}^{\infty} a_n \Psi_n$, עם מקדמים מרוכבים a_n. שימוש בדרישת הנרמול, $\langle\Psi|\Psi\rangle \equiv \int|\Psi|^2 = 1$, ובתכונת האורתונורמליות, $\langle\Psi_n|\Psi_m\rangle = \delta_{nm}$, נותן שהמקדמים בסכום מקיימים $\sum_{n=0}^{\infty}|a_n|^2 = 1$ (בדקו!).

חלקיק חופשי: עבור חלקיק חופשי, שמוגבל לנוע בנפח V עם תנאי שפה מחזוריים, המצבים העצמיים הם מהצורה $\Psi_{\mathbf{k}} = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}/\sqrt{V}$, והערכים העצמיים המתאימים הם $E(\mathbf{k}) = (\hbar\mathbf{k})^2/(2m)$. כפי שראינו בנספח לפרק 3, משפט פורייה קובע כי הפונקציות הללו אכן מהוות בסיס לכל הפונקציות במרחב. משפט פורייה הוא מקרה פרטי של המשפט שנוסח לעיל, שקובע כי הפתרונות של משוואת שרדינגר תמיד מהווים בסיס למרחב הילברט. במקרה הזה רמות האנרגיה מנוונות, למשל כי מתקיים $E(\mathbf{k}) = E(-\mathbf{k})$, וניתן להבחין בין הפונקציות המנוונות באמצעות הערכים השונים של $\mathbf{k}$ (ראו להלן).

ממוצעים (ערכי תוחלת): אם מפעילים את אופרטור ההמילטוניאן על הפונקציה $\Psi = \sum_{n=0}^{\infty} a_n \Psi_n$, ואז כופלים את התוצאה סקלרית בפונקציה הזאת, מקבלים

$$\langle\Psi \mid \hat{H}\Psi\rangle = \sum_{n,m} a_n^* a_m E_m \langle\Psi_n|\Psi_m\rangle = \sum_n |a_n|^2 E_n .$$

מאחר שמתקיים $\sum_{n=0}^{\infty}|a_n|^2 = 1$, אפשר לפרש את אגף ימין של המשוואה הזאת כ**ממוצע משוקלל** על הערכים שמתקבלים במדידות של האנרגיה, כאשר $|a_n|^2$ הוא הסיכוי לקבל במדידה את הערך העצמי E_n. מקובל לכן לסמן $\langle E\rangle \equiv \langle\Psi|\hat{H}|\Psi\rangle$, כאשר באופן כללי מסמנים $\langle\Psi_1|\hat{H}|\Psi_2\rangle \equiv \langle\Psi_1 \mid \hat{H}\Psi_2\rangle$. הממוצע הזה נקרא גם "**ערך התוחלת**" או פשוט "התוחלת" של האנרגיה במצב Ψ (ראו בפרק 3 ביחידה 6 בקורס "פרקים בפיסיקה מודרנית").

קירוב הווריאציה: מאחר שכל המקדמים $|a_n|^2$ אינם שליליים, וסכומם שווה ל-1, קל להשתכנע באי-השוויון

$$\langle E\rangle = \langle\Psi|\hat{H}|\Psi\rangle = \int\Psi^*\hat{H}\Psi = \sum_n |a_n|^2 E_n \geq E_0 \qquad \text{(נ4.1)}$$

(החלפת E_n על ידי E_0 בכל האיברים מקטינה את הסכום). לכן **חישוב הממוצע של האנרגיה בכל מצב קוונטי ייתן תמיד תוצאה גדולה או שווה לאנרגיית מצב היסוד, E_0**. דרך אחת למצוא בקירוב את מצב היסוד היא לחשב את הממוצע הזה עבור מבחר של פונקציות גל, ולבחור את פונקציית הגל שנותנת את הערך הנמוך ביותר של ממוצע האנרגיה. הערך הממוצע הזה עשוי להיות גבוה מהערך האמיתי, אבל אם המבחר שבחרנו הוא מספיק רחב, אזי הערך הזה יכול לתת קירוב טוב לאנרגיה של מצב היסוד. זוהי **שיטת הווריאציה** במכניקה הקוונטית: **כל ניחוש של פונקציית גל ייתן אנרגיה ממוצעת שמהווה חסם עליון לאנרגיית מצב היסוד** של הבעיה שרוצים

לפתור. שיפור של הניחוש, למשל על ידי הוספת פונקציות גל למבחר, יקטין את האנרגיה המחושבת ויקרב את התוצאה לערך המבוקש של מצב היסוד.

שאלה 4.1נ

א. עבור ההמילטוניאן של אוסצילטור הרמוני חד-ממדי, $\hat{H} = -(\hbar^2/2m)(d^2/dx^2) + (m\omega^2/2)x^2$, מנסים בשיטת הווריאציה פונקציית גל מהצורה $\psi(x) = (\alpha/\pi)^{1/4} e^{-\alpha x^2/2}$. חשבו את האנרגיה הממוצעת, ומצאו את המינימום שלה כפונקציה של הפרמטר α. השוו את התוצאה לאנרגיית מצב היסוד המדויקת.

ב. מוסיפים להמילטוניאן את ה"הפרעה" $\hat{H}' = \lambda x^6$, ומשתמשים באותה פונקציית גל. מהו הערך של α שנותן אנרגיה מינימלית? עבור λ קטן, חשבו את התיקון לאנרגיה בסדר המוביל ב-λ.

תורת ההפרעות למצבים שאינם מנוונים: בפרק זה השתמשנו רק בשיטת הווריאציה. שיטה מקורבת חלופית לחישוב האנרגיות והמצבים העצמיים של מערכת קוונטית נקראת "**תורת ההפרעות**" (perturbation theory), ואנחנו מציגים כאן את השיטה הזאת לשם השלמות. בהמשך נראה כי ניתן לקבל את כל התוצאות שנפרט להלן גם בשיטת הווריאציה. במקרים רבים אנחנו מכירים את המצבים העצמיים ואת הערכים העצמיים של המילטוניאן פשוט $\hat{H}_0$, $\hat{H}_0\Psi_n^{(0)} = E_n^{(0)}\Psi_n^{(0)}$, אבל עכשיו ברצוננו להוסיף איבר חדש להמילטוניאן, $\lambda\hat{H}'$, שייקרא להלן "הפרעה". נדון תחילה במקרה שבו הערכים העצמיים אינם מנוונים, כלומר, לכל אנרגיה עצמית $E_n^{(0)}$ מתאים רק מצב עצמי אחד (או פונקציה עצמית אחת $\Psi_n^{(0)}$). הפתרון של משוואת שרדינגר עבור ההמילטוניאן $\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda\hat{H}'$ עלול להיות קשה לביצוע, ולכן מחפשים שיטות מקורבות להערכת המצבים העצמיים ה"חדשים". להלן נניח כי המקדם חסר הממד λ הוא קטן לעומת 1, ותורת ההפרעות נותנת פיתוח של התוצאה בטור חזקות במקדם הזה. נסמן את פונקציות הגל העצמיות של ההמילטוניאן החדש ב-Ψ_n ואת האנרגיות העצמיות המתאימות ב-E_n, $\hat{H}_0\Psi_n = E_n\Psi_n$. נניח פיתוחים בטור של פונקציית הגל ושל האנרגיה במקדם הקטן λ:

$$\Psi_n = \Psi_n^{(0)} + \lambda\Psi_n^{(1)} + O(\lambda^2)\ ,\ E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + O(\lambda^3)\ .$$

הצבה במשוואת שרדינגר $\hat{H}\Psi_n = E_n\Psi_n$, החסרה של $\hat{H}_0\Psi_n^{(0)} = E_n^{(0)}\Psi_n^{(0)}$ והשוואת האיברים מסדר גודל של λ בשני האגפים נותנים

$$\hat{H}'\Psi_n^{(0)} + \hat{H}_0\Psi_n^{(1)} = E_n^{(0)}\Psi_n^{(1)} + E_n^{(1)}\Psi_n^{(0)}\ .$$

כפל משמאל על ידי $\left[\Psi_m^{(0)}\right]^*$ ואינטגרציה (כלומר מכפלה סקלרית) נותנים

$$\left\langle \Psi_m^{(0)} \middle| \hat{H}' \middle| \Psi_n^{(0)} \right\rangle = (E_n^{(0)} - E_m^{(0)})\left\langle \Psi_m^{(0)} \mid \Psi_n^{(1)} \right\rangle + E_n^{(1)}\delta_{nm}\ , \qquad (4.2נ)$$

כאשר השתמשנו בזהות $\int\left[\Psi_m^{(0)}\right]^*\hat{H}_0\Psi_n^{(1)} = \int\left[\hat{H}_0\Psi_m^{(0)}\right]^*\Psi_n^{(1)} = E_m^{(0)}\left\langle\Psi_m^{(0)} \mid \Psi_n^{(1)}\right\rangle$, שאפשר להוכיח על ידי אינטגרציה בחלקים (השוויון השמאלי מבטא את העובדה שההמילטוניאן הוא אופרטור הרמיטי). עבור $n = m$ מקבלים $E_n^{(1)} = \left\langle\Psi_n^{(0)}\middle|\hat{H}'\middle|\Psi_n^{(0)}\right\rangle$. עבור $n \neq m$ מקבלים $\left\langle\Psi_m^{(0)} \mid \Psi_n^{(1)}\right\rangle = \dfrac{\left\langle\Psi_m^{(0)}\middle|\hat{H}'\middle|\Psi_n^{(0)}\right\rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}$, ולכן

$$\Psi_n^{(1)} = \sum_m\left\langle\Psi_m^{(0)} \mid \Psi_n^{(1)}\right\rangle\Psi_m^{(0)} = \sum_{m\neq n}\frac{\left\langle\Psi_m^{(0)}\middle|\hat{H}'\middle|\Psi_n^{(0)}\right\rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}\Psi_m^{(0)},$$

כאשר השוויון הראשון ניתן לבדיקה ישירה על ידי כפל ב- $\left[\Psi_m^{(0)}\right]^*$ ואינטגרציה, וכאשר התעלמנו מהאיבר עם $m = n$ (דרישת הנרמול נותנת

$$1 = \left\langle\Psi_n \mid \Psi_n\right\rangle = \left\langle\Psi_n^{(0)} + \lambda\Psi_n^{(1)} + \ldots \mid \Psi_n^{(0)} + \lambda\Psi_n^{(1)} + \ldots\right\rangle = 1 + 2\lambda\,\mathrm{Re}\left[\left\langle\Psi_n^{(0)} \mid \Psi_n^{(1)}\right\rangle\right] + \ldots$$

כשהנקודות מייצגות סדרים יותר גבוהים בפיתוח. לכן $\left\langle\Psi_n^{(0)} \mid \Psi_n^{(1)}\right\rangle = iy$ הוא מספר מדומה טהור, ובסדר הזה אפשר לכתוב $\Psi_n = \Psi_n^{(0)} + \lambda iy\Psi_n^{(0)} + \ldots = e^{i\lambda y}\Psi_n^{(0)} + \ldots$. הכופל הראשון באגף ימין מייצג רק פאזה, שמתבטלת בכל חישוב של ממוצע פיסיקלי, ולכן אפשר להתעלם ממנו).

באופן דומה, האיברים מסדר גודל של λ^2 נותנים

$$\hat{H}'\Psi_n^{(1)} + \hat{H}_0\Psi_n^{(2)} = E_n^{(0)}\Psi_n^{(2)} + E_n^{(1)}\Psi_n^{(1)} + E_n^{(2)}\Psi_n^{(0)}.$$

כפל משמאל על ידי $\left[\Psi_n^{(0)}\right]^*$, אינטגרציה ושימוש בתוצאות הקודמות נותנים לבסוף

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda\left\langle\Psi_n^{(0)}\middle|\hat{H}'\middle|\Psi_n^{(0)}\right\rangle - \lambda^2\sum_{m\neq n}\frac{\left|\left\langle\Psi_m^{(0)}\middle|\hat{H}'\middle|\Psi_n^{(0)}\right\rangle\right|^2}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}} + \ldots \qquad \text{(נ4.3)}$$

אפשר לקבל אותן תוצאות גם בשיטת הווריאציה. נדגים זאת עבור מצב היסוד ה"חדש". מאחר שהפונקציות $\Psi_n^{(0)}$ מהוות בסיס למרחב כל הפונקציות, נפתח את מצב היסוד החדש באמצעות הבסיס הזה, $\Psi_0 = \sum_{n'}a_{n'0}\Psi_{n'}^{(0)}$. המקדם הראשון הוא $a_{00} = 1 + O(\lambda)$, ואילו כל המקדמים האחרים הם מסדר גודל של λ. מהנרמול של פונקציית הגל מתקבל הקשר $\left\langle\Psi_0 \mid \Psi_0\right\rangle = \sum_{n'=0}^{\infty}\left|a_{n'0}\right|^2 = 1$. נחשב עכשיו את האנרגיה הממוצעת במצב היסוד החדש:

$$\begin{aligned}\langle E\rangle &= \left\langle\Psi\middle|\hat{H}_0 + \lambda\hat{H}'\middle|\Psi\right\rangle = \sum_{n,m}a_{n0}^*a_{m0}\left\langle\Psi_n^{(0)}\middle|\hat{H}_0 + \lambda\hat{H}'\middle|\Psi_m^{(0)}\right\rangle \\ &= E_0^{(0)} + \sum_{n\neq 0}\left|a_{n0}\right|^2(E_n^{(0)} - E_0^{(0)}) + \lambda\sum_{n,m}a_{n0}^*a_{m0}\left\langle\Psi_n^{(0)}\middle|\hat{H}'\middle|\Psi_m^{(0)}\right\rangle\end{aligned}$$

האיבר האחרון מכיל תרומה אחת מסדר גודל של λ, כאשר $n = m = 0$ וכאשר אפשר להציב $a_{00} = 1$ (כי התיקונים של המקדם הזה בגלל הנורמליזציה הם מסדר יותר גבוה ב-λ). האיברים שבהם אחד משני האינדקסים מתאפס (והשני לא) יתנו תרומות מסדר גודל של λ^2. לכן אפשר לרשום את התוצאה בצורה

$$\langle E\rangle = \left\langle \Psi_0^{(0)} \middle| \hat{H}_0 + \lambda \hat{H}' \middle| \Psi_0^{(0)} \right\rangle + O(\lambda^2).$$

התיקון הראשון לאנרגיית מצב היסוד מתקבל כממוצע של ההמילטוניאן הנוסף, שמחושב במצב היסוד הקודם. אפשר להתייחס אל התוצאה הזאת כאל מקרה פרטי של משוואה (4.1נ), כאשר פונקציית ה"ניחוש" היא מצב היסוד ללא ההפרעה. עם זאת, משוואה (4.3נ) מראה שהתוצאה הזאת מדויקת עד לסדר הראשון ב-λ.

כדי לחשב בשיטת הווריאציה את התיקון מהסדר השני ב-λ, יש למצוא את הערכים של a_{n0} שנותנים מינימום של האנרגיה הממוצעת. מאחר שהם מספרים מרוכבים, נתייחס אל a_{n0} ואל a_{n0}^* כאל משתנים בלתי תלויים, ונגזור את $\langle E\rangle$ לפי כל אחד מהם. עד לסדר ראשון ב-λ הגזירה נותנת

$$\frac{\partial \langle E\rangle}{\partial a_{n0}} = a_{n0}^* (E_n^{(0)} - E_0^{(0)}) + \lambda \left\langle \Psi_0^{(0)} \middle| \hat{H}' \middle| \Psi_n^{(0)} \right\rangle + O(\lambda^2) = 0,$$

כאשר באיבר השני הצבנו גם $a_{00} = 1$. הגזירה לפי a_{n0}^* נותנת את הצמוד המרוכב של המשוואה הזאת. הצבה בביטוי עבור $\langle E\rangle$ נותנת לכן

$$\langle E\rangle = E_0^{(0)} + \lambda \left\langle \Psi_0^{(0)} \middle| \hat{H}' \middle| \Psi_0^{(0)} \right\rangle - \lambda^2 \sum_{n\neq 0} \frac{\left| \left\langle \Psi_0^{(0)} \middle| \hat{H}' \middle| \Psi_n^{(0)} \right\rangle \right|^2}{E_n^{(0)} - E_0^{(0)}},$$

והתוצאה הזאת זהה למשוואה (4.3נ) שהתקבלה מתורת ההפרעות. הטיפול במצבים מעוררים בשיטת הווריאציה מחייב לדרוש עוד כי המצב שייתן כאן את האנרגיה הממוצעת המינימלית ניצב למצב היסוד שנמצא קודם לכן. התוצאות הסופיות משחזרות את (4.3נ) גם עבור מצבים אלה.

תורת ההפרעות למצבים מנוונים: עד כאן החשבון היה נכון בהנחה שהמצבים ההתחלתיים אינם מנוונים. אם יש יותר ממצב אחד עם אותה אנרגיה $E_n^{(0)}$, אזי ברור שמשוואה (4.3נ) איננה יכולה להיות נכונה; המכנה באיבר האחרון שם מתאפס עבור זוגות מצבים מנוונים, והסכום מתבדר. כדי להבין איך למנוע את ההתבדרות הזאת נחזור למשוואה (4.2נ), אבל נרשום אותה רק עבור המצבים המנוונים, שנסמנם ב-$\Psi_{n\ell}^{(0)}$, כאשר האינדקס הנוסף ℓ מבחין בין המצבים המנוונים

$$\left\langle \Psi_{n\ell}^{(0)} \middle| \hat{H}' \middle| \Psi_{n\ell'}^{(0)} \right\rangle = E_{n\ell}^{(1)} \delta_{\ell\ell'}.$$

הוספנו כאן את האינדקס הנוסף ℓ לאנרגיה שמופיעה באגף ימין, כי התיקון איננו חייב להיות זהה לכל המצבים המנוונים המקוריים. המשוואה הזאת תתקיים רק אם המצבים המקוריים היו מצבים עצמיים של המילטוניאן ההפרעה, $\hat{H}'\Psi_{n\ell}^{(0)} = E_{n\ell}^{(1)}\Psi_{n\ell}^{(0)}$, כך שהמטריצה $\left\langle \Psi_{n\ell}^{(0)} \middle| \hat{H}' \middle| \Psi_{n\ell'}^{(0)} \right\rangle$ היא אלכסונית. אם בחרנו מראש פונקציות $\Psi_{n\alpha}^{(0)}$ שאינן מקיימות את התכונה הזאת, אפשר תמיד לכתוב קומבינציות לינאריות שלהן, $\Psi_{n\ell}^{(0)} = \sum_\alpha c_{\ell\alpha}\Psi_{n\alpha}^{(0)}$, ולבחור את המקדמים כך שהפונקציות $\Psi_{n\ell}^{(0)}$ תהיינה פונקציות עצמיות של המילטוניאן ההפרעה, כלומר שיתקיים $\hat{H}'\Psi_{n\ell}^{(0)} = E_{n\ell}^{(1)}\Psi_{n\ell}^{(0)}$, או $\sum_\alpha c_{\ell\alpha}\hat{H}'\Psi_{n\alpha}^{(0)} = E_{n\ell}^{(1)}\sum_\alpha c_{\ell\alpha}\Psi_{n\alpha}^{(0)}$. כפל משמאל על ידי $\left[\Psi_{n\alpha'}^{(0)}\right]^*$ ואינטגרציה נותנים

$$\sum_\alpha \left\langle \Psi_{n\alpha'}^{(0)} \middle| \hat{H}' \middle| \Psi_{n\alpha}^{(0)} \right\rangle c_{\ell\alpha} = E_{n\ell}^{(1)} c_{n\alpha'} \,. \qquad \text{(נ4.4)}$$

לכן וקטור המקדמים $\{c_{\ell\alpha}\}$ צריך להיות וקטור עצמי של המטריצה $\left\langle \Psi_{n\alpha'}^{(0)} \middle| \hat{H}' \middle| \Psi_{n\alpha}^{(0)} \right\rangle$, והערך העצמי שמתאים לו שווה לתיקון מסדר ראשון לאנרגיה, $E_{n\alpha}^{(1)}$. במקרים רבים הערכים העצמיים הללו אינם שווים זה לזה, ולכן הניוון של ההמילטוניאן המלא קטן מהניוון של ההמילטוניאן המקורי.

הכללה לאופרטורים אחרים: לכל גודל פיסיקלי A מתאים אופרטור הרמיטי $\hat{A}$, עם פונקציות עצמיות Ψ_α ועם ערכים עצמיים ממשיים α, $\hat{A}\Psi_\alpha = \alpha\Psi_\alpha$. גם אוסף הפונקציות $\{\Psi_\alpha\}$ יכול לשמש בסיס אורתונורמלי למרחב הילברט של כל מצבי המערכת. למשל, **אופרטור התנע** של חלקיק יחיד הוא $\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla$. בתיבה עם נפח V ועם תנאי שפה מחזוריים, הפונקציות העצמיות של התנע הן $\Psi_\mathbf{k} = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}/\sqrt{V}$ והערכים העצמיים הם $\hbar\mathbf{k}$ (עם ערכים בדידים שנקבעים על ידי תנאי השפה). כפי שכבר צויין, המצב $\Psi_\mathbf{k}$ הוא גם מצב עצמי של ההמילטוניאן של חלקיק חופשי, $\hat{H} = \hat{\mathbf{p}}^2/(2m)$, עם הערך העצמי $E(\mathbf{k}) = (\hbar\mathbf{k})^2/(2m)$. הערך העצמי הזה של האנרגיה מנוון, למשל כי $E(\mathbf{k}) = E(-\mathbf{k})$, ומבחינים בין המצבים המנוונים בעזרת הערכים העצמיים של התנע (שאינם מנוונים). בדוגמה אחרת, לחלקיק יחיד בפוטנציאל מרכזי, כמו למשל באטום המימן, המצבים העצמיים של ההמילטוניאן עם אנרגיה עצמית E_n מאופיינים גם על ידי המספרים הקוונטיים ℓ ו-m, שמייצגים את הערכים העצמיים של $\hat{\mathbf{L}}^2$ ושל $\hat{\mathbf{L}}_z$, כאשר $\hat{\mathbf{L}} = \hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}}$ הוא **אופרטור התנע הזוויתי**. (שימו לב: ה״כובעים״ מעל וֶקטורים מציינים אופרטורים, ולא וקטורי יחידה).

אופרטורים חילופיים: בדוגמאות שהוזכרו זה עתה מצאנו פונקציות בסיס למרחב הילברט שהן בעת ובעונה אחת פונקציות עצמיות של יותר מאופרטור אחד: לחלקיק חופשי בתיבה אלו הם ההמילטוניאן והתנע, ולחלקיק בפוטנציאל מרכזי אלו ההמילטוניאן, ריבוע התנע הזוויתי ומרכיב התנע הזוויתי בכיוון אחד הצירים. הסיבה שאיפיון כזה של מצבי הבסיס הוא אפשרי נובעת ממשפט כללי, שקובע כי **ניתן למצוא בסיס למרחב הילברט שמכיל מצבים שהם (בעת ובעונה אחת) מצבים עצמיים של אופרטורים אחדים אם ורק אם כל האופרטורים הללו חילופיים זה עם זה**. שני אופרטורים $\hat{A}$ ו-$\hat{B}$ חילופיים זה עם זה כאשר מתקיים $\hat{A}\hat{B}f = \hat{B}\hat{A}f$ לכל פונקציה f במרחב.

הוכחה: אם כל מצבי הבסיס $\Psi_{\alpha\beta}$ הם מצבים עצמיים של שני האופרטורים, עם הערכים העצמיים α ו-β, $\hat{A}\Psi_{\alpha\beta} = \alpha\Psi_{\alpha\beta}$, $\hat{B}\Psi_{\alpha\beta} = \beta\Psi_{\alpha\beta}$, אזי מתקיים $\hat{A}\hat{B}\Psi_{\alpha\beta} = \alpha\beta\Psi_{\alpha\beta} = \hat{B}\hat{A}\Psi_{\alpha\beta}$, כלומר $\hat{A}\hat{B}\Psi_{\alpha\beta} = \hat{B}\hat{A}\Psi_{\alpha\beta}$. מאחר שהזהות הזאת מתקיימת לכל מצבי הבסיס, היא מתקיימת גם לכל פונקציה אחרת במרחב.

כדי להוכיח כי החילופיות היא גם תנאי מספיק נמצא תחילה את כל הפונקציות העצמיות של $\hat{A}$, $\hat{A}\Psi_\alpha = \alpha\Psi_\alpha$. נפעיל על המשוואה הזאת את האופרטור $\hat{B}$: $\hat{B}\hat{A}\Psi_\alpha = \alpha\hat{B}\Psi_\alpha$. שימוש בחילופיות מאפשר לרשום את אגף שמאל בצורה $\hat{B}\hat{A}\Psi_\alpha = \hat{A}\hat{B}\Psi_\alpha$, ולכן מתקבל $\hat{A}\left[\hat{B}\Psi_\alpha\right] = \alpha\left[\hat{B}\Psi_\alpha\right]$. מכאן שהפונקציה $\hat{B}\Psi_\alpha$ היא גם כן פונקציה עצמית של $\hat{A}$, עם אותו ערך עצמי α. אם המצבים העצמיים של $\hat{A}$ אינם מנוונים, זה אומר ש-$\hat{B}\Psi_\alpha$ חייבת להיות מתכונתית ל-Ψ_α, כלומר $\hat{B}\Psi_\alpha = \beta\Psi_\alpha$, כאשר β הוא מקדם הפרופורציה. לכן Ψ_α היא גם פונקציה עצמית של $\hat{B}$, עם הערך העצמי β. זה משלים את ההוכחה ל**מצבים עצמיים בלתי מנוונים של** $\hat{A}$.

נדגים עכשיו את ההוכחה גם למקרה המנוון. בדוגמה הפשוטה ביותר, הניוון של הערך העצמי α שווה ל-2, ולכן קיים תת-מרחב דו-ממדי של מרחב הילברט שמכיל את כל המצבים העצמיים של $\hat{A}$ עם הערך העצמי α. נראה עכשיו שתמיד אפשר לבחור בסיס אורתונורמלי לתת-המרחב הזה, כך ששתי פונקציות הבסיס תהיינה פונקציות עצמיות של $\hat{B}$. אם מתחילים עם בסיס אחר, עם פונקציות הבסיס, $\Psi_{\alpha 1}$ ו- $\Psi_{\alpha 2}$, אזי אפשר לרשום כל פונקציה עצמית אחרת עם אותו ערך עצמי α כקומבינציה לינארית של שתי פונקציות הבסיס הללו. בפרט, גם הפונקציות $\hat{B}\Psi_{\alpha 1}$ ו- $\hat{B}\Psi_{\alpha 2}$ הן פונקציות עצמיות של $\hat{A}$ עם הערך העצמי α, ולכן אפשר לכתוב $\hat{B}\Psi_{\alpha 1} = \beta_{11}\Psi_{\alpha 1} + \beta_{12}\Psi_{\alpha 2}$, $\hat{B}\Psi_{\alpha 2} = \beta_{21}\Psi_{\alpha 1} + \beta_{22}\Psi_{\alpha 2}$. נסתכל עכשיו על מצב כללי בתת-המרחב, $\chi = c_1\Psi_{\alpha 1} + c_2\Psi_{\alpha 2}$. הפעלת $\hat{B}$ על הפונקציה χ נותנת

$$\hat{B}\chi = c_1\hat{B}\Psi_{\alpha 1} + c_2\hat{B}\Psi_{\alpha 2} = c_1(\beta_{11}\Psi_{\alpha 1} + \beta_{12}\Psi_{\alpha 2}) + c_2(\beta_{21}\Psi_{\alpha 1} + \beta_{22}\Psi_{\alpha 2}) \quad .$$

אם דורשים ש-χ תהיה פונקציה עצמית של $\hat{B}$, עם הערך העצמי β, $\hat{B}\chi = \beta\chi = \beta(c_1\Psi_{\alpha 1} + c_2\Psi_{\beta 2})$, ואם כופלים את המשוואה סקלרית על ידי הפונקציות $\Psi_{\alpha 1}$ או $\Psi_{\alpha 2}$, מתקבלת המשוואה

$$\begin{pmatrix} \langle \Psi_{\alpha 1}|\hat{B}|\Psi_{\alpha 1}\rangle & \langle \Psi_{\alpha 1}|\hat{B}|\Psi_{\alpha 2}\rangle \\ \langle \Psi_{\alpha 2}|\hat{B}|\Psi_{\alpha 1}\rangle & \langle \Psi_{\alpha 2}|\hat{B}|\Psi_{\alpha 2}\rangle \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = \beta \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} .$$

משוואה זו דומה למשוואה (4.4נ). קיבלנו שתי משוואות לינאריות והומוגניות עם שני נעלמים, ולכן יש פתרון רק אם β הוא ערך עצמי של המטריצה שמופיעה באגף שמאל. למטריצה הזאת יש שני ערכים עצמיים β_1 ו- β_2 (שיכולים להיות שונים זה מזה), עם הפונקציות העצמיות χ_1 ו- χ_2. הפונקציות הללו הן בעת ובעונה אחת פונקציות עצמיות של שני האופרטורים, מה שמשלים את ההוכחה. ההכללה לניוון גבוה יותר של α רק מגדילה את המטריצה שצריך ללכסן, אבל מוליכה אל אותה תוצאה.

תשובות לשאלות בגוף הפרק

תשובה 4.2.1

א. בתוך הריבוע הראשון יש מטען $+1$ בראשית (במרכז הריבוע), 4 מטענים $+1$ ב-4 הפינות (במרחק $\sqrt{2}$ מהמרכז, כל אחד תורם $1/4$) ו-4 מטענים -1 באמצעי הצלעות (במרחק 1 מהמרכז, כל אחד תורם $1/2$). הסכום הכולל הוא $1 + 4(1/4) - 4(1/2) = 0$. נסתכל עכשיו על השטח שבין הריבוע ה-$(n-1)$ לבין הריבוע ה-n. השפה של הריבוע ה-n מכילה ארבעה מטענים $+1$ בפינות (במרחק $n\sqrt{2}$ מהמרכז, כל אחד תורם $1/4$ לצד הפנימי של הריבוע הזה), ארבעה מטענים $(-1)^n$ באמצעי הצלעות, על הצירים (במרחק n מהמרכז, כל אחד תורם $1/2$), וכן שמונה מטענים $(-1)^{n+m}$ בשמונה הנקודות $(\pm n, \pm m)$ שנמצאות על הצלעות במרחק $\sqrt{n^2 + m^2}$ מהמרכז ביתר הנקודות על הצלעות, $1 \le |m| \le n-1$ (כל אחד תורם $1/2$). לכן התרומה הכללית מהצד הפנימי של הריבוע הזה היא $Q_{in} = (1/4)4 + (1/2)(-1)^n + (1/2)8\sum_{m=1}^{n-1}(-1)^{n+m} = -1$. באופן דומה, החלק החיצוני של הריבוע ה-$(n-1)$ תורם $Q_{out} = Q_{in} + 2 = 1$ (התוספת של 2 באה בגלל המשקל השונה של ארבעת המטענים בפינות, שכל אחד מהם תורם בצד החיצוני $3/4$ במקום $1/4$ בצד הפנימי). כשמחברים את שתי התרומות, מקבלים שהסכום הכללי של המטענים בין הריבוע ה-$(n-1)$ לבין הריבוע ה-n הוא אפס. כשמסכמים על כל השטחים הללו, מקבלים כי סכום כל המטענים בתוך הריבוע ה-n הוא אפס.

ב. תרומת החלק הפנימי של הריבוע הראשון לקבוע מדלונג α היא $S_1 = (1/2)4 - (1/4)4/\sqrt{2} = 1.29289$. התרומה ל-$\alpha$ של הצד הפנימי של הריבוע ה-n ($n > 1$) היא $S_n = -[(1/4)4/\sqrt{2n^2} + (1/2)4(-1)^n/n + (1/2)8\sum_{m=1}^{n-1}(-1)^{n+m}/\sqrt{n^2+m^2}]$.

ג. התרומה נטו של המטענים בין שני הריבועים למקדם α היא $S_n + S_{n-1} + 2/\sqrt{2(n-1)^2}$ (האיבר האחרון בא בגלל הפינות של הריבוע הפנימי, שתרומת כל אחת מהן לצדו החיצוני היא $3/4$). לכן $\alpha = 1.29289 + 0.313981 + 0.003648 + 0.002988 + 0.000981 + \ldots = 1.61554$. חיבור שני האיברים הראשונים כבר נותן 1.61, וחיבור 6 איברים בסכום נותן 1.615. הערך 1.6155 מתקבל אחרי חיבור 12 איברים, והתוצאה 1.61554 מתקבלת אחרי חיבור 26 איברים. שרטוט של האיברים כפונקציה של n מראה כי האיברים דועכים כמו $1/n^4$.

תשובה 4.2.2

סריג CsCl מורכב משני תת-סריגים קוביים פשוטים. עבור יון חיובי בראשית, המטענים החיוביים נמצאים במרחקים $\sqrt{i^2 + j^2 + k^2}$ (יש 6 יונים במרחק 1, 12 במרחק $\sqrt{2}$, 8 במרחק $\sqrt{3}$, 6 במרחק 2 וכו'), והמטענים השליליים נמצאים במרחקים $\sqrt{(i+.5)^2 + (j+.5)^2 + (k+.5)^2}$ (יש 8 במרחק $\sqrt{3}/2$, 24 במרחק $\sqrt{11}/2$, 24 במרחק $\sqrt{19}/2$ וכן הלאה) מהראשית. המרחק בין היונים בעלי המטענים ההפוכים בתוך תא היחידה הוא $R_{01} = \sqrt{3}/2$ (כולם ביחידות של קבוע הסריג). לכן

$$\alpha_{CsCl} = -\frac{\sqrt{3}}{2}\left[\frac{6}{1}+\frac{12}{\sqrt{2}}+\frac{8}{\sqrt{3}}+\ldots-\frac{8}{\sqrt{3/2}}-\frac{24}{\sqrt{11/2}}-\ldots\right]$$
$$= 8+24\sqrt{3/11}+\ldots-3\sqrt{3}-6\sqrt{3/2}-4-\ldots \quad .$$

תשובה 4.2.3

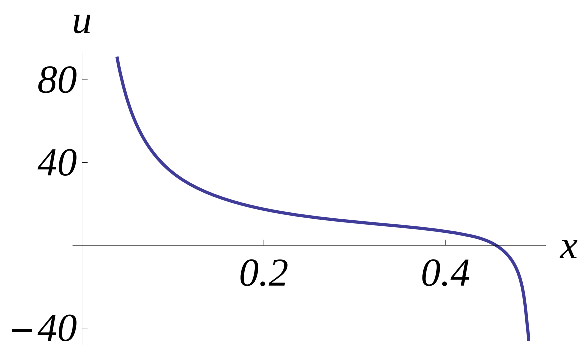
בדיקה של המרחקים השונים נותנת כי

$$\phi_A = (2e/a)\sum_{k=1}^{\infty}[2/k-1/(k-x)-1/(k-1+x)] = (2e/a)[2\gamma_E+\psi(x)+\psi(1-x)]$$

[הגורם של 2 לפני הסכום נובע משני כיווני הסכימה משני צִדי המטען], ובאופן דומה

$$\phi_B = (e/a)\sum_{k=1}^{\infty}\left[\frac{2}{k-x}-\frac{1}{k}-\frac{1}{k-2x}+\frac{2}{k-1+x}-\frac{2}{k-1+2x}-\frac{1}{k}\right]=$$
$$= (e/a)[-2\gamma_E-2\psi(1-x)-2\psi(x)+\psi(2x)+\psi(1-2x)]$$

בסך הכול האנרגיה הקולומבית לתא יחידה היא $U_c/N = (q_A\phi_A+2q_B\phi_B)/2 = e(\phi_A-\phi_B)$. התוצאה עבור אנרגיית הקשר, ביחידות של e^2/a, $u=-(U_c/N)/(e^2/a)$, ניתנת כפונקציה של x באיור להלן. האנרגיה הזאת מתבדרת ליד $x=0$, בגלל המשיכה בין היונים A ו-B. האנרגיה גם מחליפה סימן ליד $x=1/2$, כאשר שני היונים השליליים מתקרבים מאוד זה לזה. ברור שהגביש הזה יישאר קשור רק אם $u>0$, כלומר, אם $x<0.45$. בפועל, קבועי הסריג a ו-$R_{AB}=R_{BA}=ax,\ R_{BB}=a(1-2x)$ ייקבעו על ידי הדחייה בין היונים במרחקים קצרים.



תשובה 4.2.4

א. אם היון הגדול נמצא בראשית, עם הרדיוס $r_>$, אזי היון השכן (שמטענו הפוך ושרדיוסו $r_<$) נמצא בנקודה $a(1/4,1/4,1/4)$. אם הם משיקים זה לזה, אזי המרחק ביניהם שווה לרבע אלכסון הקובייה, $R_0 = r_< + r_> = a\sqrt{3}/4$. כל פאה של תא היחידה מכילה את היון הגדול יותר גם במרכזה (זהו סריג FCC), ולכן אלכסון הפאה חייב לקיים $a\sqrt{2} > 4r_>$. מכאן, $r_>/r_< < 2+\sqrt{6} \approx 4.45$.

ב. במבנה מלח הבישול, כאשר $2.414 < r_>/r_<$, שני היונים בעלי המטענים ההפוכים כבר אינם יכולים להשיק זה לזה. במקום זה היונים השליליים הגדולים משיקים זה לזה, ולכן המרחק בין היונים במבנה מלח הבישול עובר מ- $R_0 = r_< + r_>$ אל מחצית קבוע הסריג, $R_0 = a/2 = \sqrt{2}r_>$. כתוצאה, האנרגיה הקולומבית של המבנה הזה עוברת להיות $-N\alpha_{NaCl}q^2/(\sqrt{2}r_>)$. לחלופין, האנרגיה במבנה של צינק-בלנדה היא $-N\alpha_{ZB}q^2/(r_> + r_<)$. אנרגיה זו האחרונה "מנצחת" רק כאשר $r_>/r_< > 1/[(\alpha_{ZB}/\alpha_{NaCl})\sqrt{2} - 1] \approx 3.047$. בטווח $2.414 < r_>/r_< < 3.047$ ימשיך להתקיים המבנה של מלח בישול אלא אם כן יוכנסו שיקולים נוספים. ואכן לגביש של מגנזיום גופרתי (MgS) יש מבנה של מלח בישול, אף על פי שקיים עבורו $r_>/r_< \approx 2.83 > 2.414$.

תשובה 4.2.5

א. המרחק בין היונים שווה לרבע האלכסון, $R_0 = a\sqrt{3}/4 \approx 2.35\text{Å}$.

ב. באריזה צפופה אלכסון הפאה שווה ל-4 רדיוסי היון הגדול, ולכן $r_> = a\sqrt{2}/4 \approx 1.92\text{Å}$. סכום הרדיוסים שווה למרחק בין היונים השכנים, ולכן $r_< = R_0 - r_> \approx 0.43\text{Å}$. היחס בין הרדיוסים הוא לכן 4.47, קרוב אך מעט מעל לערך הגבולי $r_>/r_< = 2 + \sqrt{6} \approx 4.45\text{Å}$.

ג. במבנה הוורציט, כמו במבנה הצינק-בלנדה, יוני האבץ ממלאים את החלל במרכז הטטרהדרון שנוצר על ידי יוני הגופרית. הצלע של הטטרהדרון הזה היא קבוע הסריג a של סריג ה-HCP. לכן $a = R_0\sqrt{8/3} \approx 1.633R_0 \approx 3.84\text{Å}$. מאחר שהסריג מושלם, מתקיים גם $c = a\sqrt{8/3} = 8R_0/3 \approx 6.27\text{Å}$.

ד. תא היחידה הקובי מכיל ארבע יחידות בסיסיות, ולכן הנפח לכל יחידה הוא $a^3/4 \approx 40(\text{Å})^3$. תא היחידה במבנה ההקסגונלי מכיל שתי יחידות בסיסיות, ולכן הנפח ליחידה הוא $a^2c\sqrt{3}/4 \approx 40(\text{Å})^3$. מאחר ששני המבנים מהווים אריזות צפופות, אין להתפלא שקיבלנו תשובות זהות עבור הצפיפויות שלהם (ראו גם שאלה 2.6.1).

תשובה 4.2.6

המרחק בין היונים (עבור מלח בישול) ניתן על ידי הפתרון של המשוואה $\bar{R}^2e^{-\bar{R}/\rho} = \rho\alpha q^2/(z\lambda)$. אנרגיית הקשר לתא יחידה היא $u = \varepsilon q^2(1-\rho/\bar{R})/\bar{R}$, ומקדם הנפח הוא $B = \alpha q^2/(18\bar{R}^4)(\bar{R}/\rho - 2)$. כפי שצוין, אנרגיית הקשר הנמדדת קרובה ל- $u \approx \alpha q^2/\bar{R}$, ולכן קיים $\bar{R} >> \rho$.

תשובה 4.3.1

אינטגרל החפיפה ניתן על ידי

$$S = \langle \psi_A \mid \psi_B \rangle = \int d^3r_A e^{-r_A/a_B} e^{-r_B/a_B}/(\pi a_B^3) = \int d^3x e^{-x-y}/\pi .$$

נעבור לקואורדינטות כדוריות, כאשר ציר-z על ציר המולקולה, $d^3x = x^2 dx \sin\theta d\theta d\varphi$. האינטגרנד אינו תלוי בזווית φ של סיבוב סביב הציר, לכן האינטגרל עליה נותן 2π. ההצבה $y^2 = X^2 + x^2 - 2Xx\cos\theta$ נותנת $2ydy = 2Xx\sin\theta d\theta$, ולכן בסך הכול

$$S = (2/X)\int_0^\infty xdxe^{-x}\int_{|X-x|}^{X+x} ydye^{-y} = (2/X)\left[\int_0^X xdxe^{-x}\int_{X-x}^{X+x} ydye^{-y} + \int_X^\infty xdxe^{-x}\int_{x-X}^{x+X} ydye^{-y}\right],$$

כאשר גבולות האינטגרל על y מתקבלים מהצבת הגבולות $0 < \theta < \pi$. שימוש באינטגרלים $\int xdxe^{-2x} = -e^{-2x}(1+2x)/4$ ו- $\int x^2dxe^{-2x} = -e^{-2x}(1+2x+2x^2)/4$ נותן לבסוף את משוואה (4.3.5).

באופן דומה, $\left\langle\psi_A\middle|e^2/r_B\middle|\psi_A\right\rangle = e^2\int d^3r_A e^{-2r_A/a_B}/(\pi a_B^3 r_B) = [2e^2/(Xa_B)]\int_0^\infty xdxe^{-2x}\int_{|x-X|}^{x+X}dy$

ולכן $\left\langle\psi_A\middle|e^2/r_B\middle|\psi_A\right\rangle = [2e^2/(Xa_B)]\int_0^\infty xdxe^{-2x}[x+X-|X-x|] = \dfrac{e^2}{R}[1-(1+X)e^{-2X}]$, שנותן את משוואה (4.3.7). כמו כן

$$\left\langle\psi_A\middle|e^2/r_B\middle|\psi_A\right\rangle = e^2\int d^3r_A e^{-r_A/a_B}e^{-r_B/a_B}/(\pi a_B^3 r_B) = [2e^2/(Xa_B)]\int_0^\infty xdxe^{-x}\int_{|x-X|}^{x+X}dye^{-y}$$

ואלגברה דומה מובילה למשוואה (4.3.8).

תשובה 4.3.2

הממוצע הווריאציוני של האנרגיה הוא עכשיו

$$\langle E_\pm\rangle = (1+\beta_\pm^2 \pm 2\beta_\pm S)^{-1}\left[\left\langle\psi_A\middle|\hat{H}\middle|\psi_A\right\rangle + \beta_\pm^2\left\langle\psi_B\middle|\hat{H}\middle|\psi_B\right\rangle \pm 2\beta_\pm\left\langle\psi_A\middle|\hat{H}\middle|\psi_B\right\rangle\right].$$

הנגזרת לפי $\beta_\pm$ מתאפסת, כאשר מתקיים $a\beta_\pm^2 \pm b\beta_\pm + c = 0$, עם המקדמים $a = S\left\langle\psi_B\middle|\hat{H}\middle|\psi_B\right\rangle - \left\langle\psi_A\middle|\hat{H}\middle|\psi_B\right\rangle$, $b = \left\langle\psi_B\middle|\hat{H}\middle|\psi_B\right\rangle - \left\langle\psi_A\middle|\hat{H}\middle|\psi_A\right\rangle$, $c = \left\langle\psi_A\middle|\hat{H}\middle|\psi_B\right\rangle - S\left\langle\psi_A\middle|\hat{H}\middle|\psi_A\right\rangle$. קל לראות כי במקרה הסימטרי, $\left\langle\psi_B\middle|\hat{H}\middle|\psi_B\right\rangle = \left\langle\psi_A\middle|\hat{H}\middle|\psi_A\right\rangle$, מתקבל $\beta_+ = \beta_- = \pm 1$, מה שמשחזר את המצב הקושר והמצב האנטי-קושר שנדונו קודם לכן. עם זאת, במקרה הכללי יש לכל משוואה שני שורשים, ומתברר ש(עד כדי סימן) יש לבחור $\beta_\pm = [\mp b + \sqrt{b^2-4ac}]/(2a)$ (אחרת מתקבלים שורשים שמקיימים $\beta_+ = -\beta_-$). קל לבדוק כי השורשים הללו מקיימים את דרישת האורתונורמליות, $1 - \beta_+\beta_- + (\beta_+ - \beta_-)S = 0$.

תשובה 4.3.3

א. ממשוואה (4.3.13) מתקבל $\boldsymbol{\psi} = \sqrt{\dfrac{3}{4\pi}}R_{21}(r)\dfrac{\mathbf{r}}{r} = f(r)\hat{\mathbf{r}}$, כאשר $\hat{\mathbf{r}} \equiv \mathbf{r}/r$ הוא וקטור יחידה בכיוון הוֶקטור $\mathbf{r}$. לכן $\Psi_1 = A[\psi_{200}(r) + \beta f(r)\mathbf{n}_1\cdot\hat{\mathbf{r}}]$. האיבר השני מתכונתי לקוסינוס הזווית בין $\mathbf{r}$ לבין $\mathbf{n}_1$, ולכן (בהנחה ש- $\beta > 0$) הוא מקסימלי כאשר $\mathbf{r} \parallel \mathbf{n}_1$. שני האיברים חיוביים כאשר $r < 2a_B/z$, ולכן בתחום הזה סכומם מקסימלי בכיוון הוֶקטור $\hat{\mathbf{n}}_1$. כאשר

$r > 2a_B/z$, יש לשני האיברים סימנים הפוכים, ואז הריבוע של הסכום מקסימלי בכיוון הוֶקטור $-\hat{\mathbf{n}}_1$. בשני המקרים המקסימום הוא על הציר שדרכו עובר הוֶקטור $\hat{\mathbf{n}}_1$.

ב. המכפלה הסקלרית הקוונטית של שני המצבים ניתנת על ידי $\langle\Psi_1|\Psi_2\rangle = |A|^2\langle\psi_{200} + \beta\hat{\mathbf{n}}_1\cdot\boldsymbol{\psi}|\psi_{200} + \beta\hat{\mathbf{n}}_2\cdot\boldsymbol{\psi}\rangle = |A|^2\left(1 + |\beta|^2\sum_{ij}n_{1i}n_{2j}\langle\psi_i|\psi_j\rangle\right)$, כאשר $i, j = x, y, z$ הם אינדקסי המרכיבים הקרטזיים של הוֶקטורים וכאשר השתמשנו ב- $\langle\psi_{200}|\psi_i\rangle = 0$. שימוש ב- $\langle\psi_i|\psi_j\rangle = \delta_{ij}$ נותן לבסוף את התוצאה המבוקשת.

ג. כדי שהמצבים ההיברידיים יהיו אורתונורמליים, יש לדרוש כי $\langle\psi_i|\psi_j\rangle = \delta_{ij}$, ולכן עבור $i \neq j$ נקבל $|\beta|^2 = -1/\mathbf{n}_i\cdot\mathbf{n}_j = -1/\cos\alpha$. עבור $i = j$ נקבל $|A|^2 = 1/(1+|\beta|^2) = \cos\alpha/(\cos\alpha - 1)$.

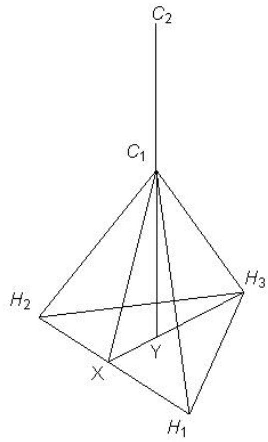
ד. מאחר שאין סיבה להבחין בין שלושת הקשרים, הסימטריה ביניהם מחייבת שהזוויות בין זוגות של וקטורי יחידה תהיינה כולן שוות זו לזו. זהו גם המצב שבו "ענניי" המטען השלילי רחוקים זה מזה במידה מרבית. מאחר שסכום שלוש הזוויות הללו הוא $360°$, כל אחת מהן שווה ל- $\alpha = 120°$. דוגמה לשלושה וקטורי יחידה שיוצרים זוויות כאלה היא $\hat{\mathbf{n}}_1 = \hat{\mathbf{x}},\ \hat{\mathbf{n}}_{2,3} = -\hat{\mathbf{x}}/2 \pm \sqrt{3}\hat{\mathbf{y}}/2$. הצבה בתשובה של חלק (ג) נותנת $|\beta|^2 = -1/\cos 120° = 2$ ו- $|A|^2 = \cos 120°/(\cos 120° - 1) = 1/3$, ומכאן משוואה (4.3.14).

ה. עבור היברידיזציה מטיפוס sp^3 קיימים ארבעה קשרים, ולכן יש לזהות ארבעה וקטורי יחידה, כך שנוצרת אותה זווית בין כל שניים מהם. דוגמה לארבעה וקטורים כאלה היא $\hat{\mathbf{n}}_{111} = (\hat{\mathbf{x}} + \hat{\mathbf{y}} + \hat{\mathbf{z}})/\sqrt{3}$, $\hat{\mathbf{n}}_{1\bar{1}\bar{1}} = (\hat{\mathbf{x}} - \hat{\mathbf{y}} - \hat{\mathbf{z}})/\sqrt{3}$, $\hat{\mathbf{n}}_{\bar{1}1\bar{1}} = (-\hat{\mathbf{x}} + \hat{\mathbf{y}} - \hat{\mathbf{z}})/\sqrt{3}$, $\hat{\mathbf{n}}_{\bar{1}\bar{1}1} = (-\hat{\mathbf{x}} - \hat{\mathbf{y}} + \hat{\mathbf{z}})/\sqrt{3}$. לכן הזווית בין כל שני וקטורי יחידה ניתנת על ידי $\cos\alpha = \hat{\mathbf{n}}_i\cdot\hat{\mathbf{n}}_j = -1/3$, ומכאן $|\beta|^2 = 3$, $|A|^2 = 1/4$. במשוואה (4.3.15) בחרנו מקדמים ממשיים, ולכן $A = 1/2$, $\beta = \sqrt{3}$.

ו. עכשיו יש להכליל ולרשום $\Psi_i = A_i[\psi_{200} + \beta_i\hat{\mathbf{n}}_i\cdot\boldsymbol{\psi}]$, עם וקטור יחידה $\hat{\mathbf{n}}_1$ בכיוון הקשר עם הפלואור ועם וקטורי יחידה $\hat{\mathbf{n}}_2$ ו- $\hat{\mathbf{n}}_3$ בכיווני הקשרים עם המימנים. מכאן $\langle\Psi_i|\Psi_j\rangle = A_i^*A_j(1 + \beta_i^*\beta_j\hat{\mathbf{n}}_i\cdot\hat{\mathbf{n}}_j)$. מאחר ששני הקשרים עם המימנים זהים זה לזה, הזוויות בינם לבין הקשר עם הפלואור שוות זו לזו, $\beta_1^*\beta_2 = \beta_1^*\beta_3 = -1/\cos\alpha$, וכן $\beta_2^*\beta_3 = -1/\cos\gamma$. מהמשוואה הראשונה נובע כי $\beta_2 = \beta_3$, ובחירה של מקדמים ממשיים נותנת $\beta_2 = \beta_3 = \sqrt{-1/\cos\gamma}$ ו- $\beta_1 = -\sqrt{-\cos\gamma/\cos^2\alpha} = -\sqrt{-\cos\gamma/\cos^2(\gamma/2)}$. המקדמים האחרים מתקבלים מ- $|A_i|^2 = 1/(1 + |\beta_i|^2)$.

ז. האיור להלן מראה את הפירמידה המשולשת שבבסיסה שלושת אטומי המימן (H_1, H_2, H_3), ובקודקודה אטום הפחמן C_1. גובהה של הפירמידה הזאת הוא הקו YC_1, שהוא המשכו של הקו שמחבר בין שני הפחמנים, C_1C_2. לכן הזווית בין YC_1 לבין C_1H_3 היא $180° - \alpha$. אם האורך של C_1H_3 שווה ל-d, אזי האורך של YH_3 הוא $d\sin\alpha$. אם המרחק בין שני מימנים הוא a, אזי גובה משולש הבסיס, XH_3 הוא $a\sqrt{3}/2$. הנקודה Y היא מפגש הגבהים של הבסיס שווה השוקיים של הפירמידה, ולכן היא נמצאת על שליש הגובה. מכאן $d\sin\alpha = a\sqrt{3}/3$, כלומר, $a = d\sqrt{3}\sin\alpha$. הזווית המבוקשת מחושבת עכשיו מהמשולש

XC_1H_1 : $\sin(\gamma/2) = a/(2d) = (\sqrt{3}/2)\sin\alpha$. הצבת הזווית הנתונה נותנת $\gamma \approx 107.7°$. באופן כללי המקדמים של הפונקציות ההיברידיות מקיימים עכשיו $\beta_1^*\beta_2 = \beta_1^*\beta_3 = \beta_1^*\beta_4 = -1/\cos\alpha$, כאשר האינדקס 1 מתאר את הקשר CC, ושלושת האינדקסים האחרים מתארים את הקשרים CH, וכן $\beta_2^*\beta_3 = \beta_2^*\beta_4 = \beta_3^*\beta_4 = -1/\cos\gamma$. לכן, $\beta_1 = \sqrt{-\cos\gamma/\cos^2\alpha}$, וכן $|\beta_2|^2 = |\beta_3|^2 = |\beta_4|^2 = -1/\cos\gamma$. במקרה המיוחד של אתן מקבלים $\beta_1 \approx 1.53$ ו-$\beta_2 \approx 1.81$.



תשובה 4.3.4

לאטום ה**חנקן** יש חמישה אלקטרונים בקליפה השנייה, ולכן שניים מהם צריכים לאכלס את אותו מצב מסלולי. שלושת האלקטרונים הנותרים "פנויים" לקשר קו-ולנטי (איור 4.3.10). במולקולת החנקן יש רק שני אטומים, ולכן שלושת אלקטרוני הקשר בכל אטום צריכים ליצור קשר משולש ביניהם, כמו במולקולת האצטילן שנדונה קודם לכן. קשר אחד יהיה קשר-σ, מהטיפוס sp, כמו באיור 4.3.5, ושני הקשרים הנוספים יהיו קשרי-π, עם שני מצבי ה-p הניצבים לקשר הזה (איור 4.3.9). שני האלקטרונים הנותרים בכל אטום חנקן יימצאו במצב ההיברידי שמרוכז על המשך הקו המחבר את שני הגרעינים משני הצדדים. לאטום ה**חמצן** יש שישה אלקטרונים בקליפה השנייה, ולכן ארבעה מהם מאכלסים שני מצבים מסלוליים שונים, ושני האחרים צריכים לקשר בין שני האטומים (איור 4.3.10). לכן מולקולת החמצן היא מישורית, עם היברידיזציה מהטיפוס sp^2 בכל אטום. בין שני החמצנים יש קשר-σ אחד וקשר-π אחד, כמו במולקולה אתין (איור 4.3.9), אבל כל אטום מימן שם מוחלף על ידי מצב חמצני שמאוכלס על ידי שני אלקטרונים.

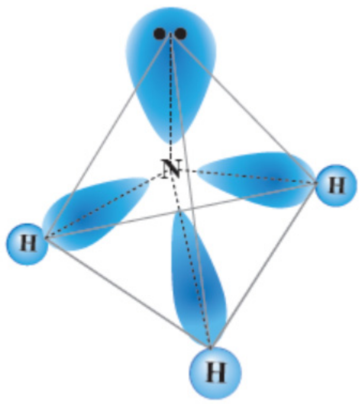
שישה מהאלקטרונים של אטום ה**פלואור** מאכלסים שלושה מצבים מסלוליים, שצריכים "להתרחק" זה מזה ככל האפשר, והאלקטרון השביעי מאכלס את המצב שמשתתף בקשר בין שני הפלואורים (איור 4.3.10). לכן דרושים ארבעה כיוונים שונים (שלושה עבור המצבים המאוכלסים פעמיים ואחד עבור הקשר). מכאן שההיברידיזציה על כל אטום פלואור חייבת להיות מהטיפוס

sp^3, והמבנה הגיאומטרי של המולקולה F_2 דומה למבנה של מולקולת המתן (איור 4.3.8), כשכל אחד משׁשׁת המימנים מוחלף על ידי מצב שמאוכלס על ידי שני אלקטרונים.

כל המולקולות הדו-אטומיות שנדונו עד כאן סימטריות לחילוף שני הגרעינים, ולכן אין להן מומנט דיפול חשמלי. לעומת זאת, שתי המולקולות הבאות הן מקוטבות.

גם במולקולה **FH** יש סביב הפלואור ארבעה כיוונים שונים, אחד עבור הקשר הקו-ולנטי ושלושה עבור שלושת המצבים ה"כפולים" (צד ימין של איור 4.3.10). כפי שאפשר לראות באיור 4.3.10, שלושת העננים של המצבים הכפולים "נגמרים" במשולש שווה צלעות, שמשמש בסיס לפירמידה משולשת עם שלוש שוקיים שוות ש"נגמרות" ביון המימן. מאחר שה"עננים" הללו מכוונים לצד ימין באיור, כלומר, בכיוון הפוך לזה של הקשר עם המימן (שמכוון לצד שמאל), יהיה עודף גדול של מטענים שליליים בצד הימני, ולכן יש למולקולה הזאת מומנט דיפול חשמלי בכיוון שמקביל לציר המולקולה (שמחבר בין שני הגרעינים).

במולקולת **האמוניה**, $\mathbf{NH_3}$, דרושים שלושה כיוונים שונים עבור הקשרים עם המימנים, ודרוש כיוון נוסף עבור המצב המאוכלס פעמיים של החנקן. לכן גם כאן ההיברידיזציה הנכונה היא מהטיפוס sp^3, כמו במולקולת האתן (איור 4.3.8). ההבדל הוא שאחד מהמימנים שם מוחלף על ידי מצב שמאוכלס על ידי שני אלקטרונים, ולכן גם הזוויות בין הקשרים אינן שוות לזווית שבין כל אחד מהם לבין הכיוון של המצב הכפול הזה. גם כאן יש מומנט דיפול חשמלי בכיוון ציר המולקולה. האיור להלן מתאר את ענני הסתברות האלקטרונים של המולקולה הזאת.



תשובה 4.3.5

א. קל לראות כי ענני ההסתברות של שתי הפונקציות $(\psi_z + \psi_{z2})/\sqrt{2}$ מצביעים בשני הכיוונים של ציר-z.

ב. משוואה (4.3.13) כוללת שלוש פונקציות גל ש"מצביעות" בכיווני הקודקודים של משולש שווה-צלעות, כנדרש באיור 4.3.12(א).

ג. משיקולי סימטריה נבחר $|\beta_x| = |\beta_y|$. משאלה 4.3.3 למדנו כי ענני ההסתברות של הפונקציות $\psi_{200} \pm \psi_x \pm \psi_y$ "מצביעים" בכיווני האלכסונים של הריבוע במישור, $[\pm1,\pm1]/\sqrt{2}$. עם זאת, ארבע הפונקציות הללו אינן ניצבות זו לזו במובן הקוונטי. כדי לקבל ארבע פונקציות ניצבות צריך להתחיל מבסיס של ארבע פונקציות, ולכן מוסיפים את הפונקציה ψ_{xy}, שנותנת הסתברות מרבית שווה בכיווני כל האלכסונים הללו. דרישת הניצבות הקוונטית, יחד עם הדרישה למקסימה בכיווני האלכסונים, מתקיימות עבור ארבע הקומבינציות

$$\Psi_{111} = (\psi_{200} + \psi_x + \psi_y + \psi_{xy})/2 ,$$
$$\Psi_{1\bar{1}\bar{1}} = (\psi_{200} + \psi_x - \psi_y - \psi_{xy})/2 ,$$
$$\Psi_{\bar{1}\bar{1}1} = (\psi_{200} - \psi_x - \psi_y + \psi_{xy})/2 ,$$
$$\Psi_{\bar{1}1\bar{1}} = (\psi_{200} - \psi_x + \psi_y - \psi_{xy})/2 .$$

ארבע הפונקציות הללו ניצבות גם לשתי הפונקציות שנמצאו בחלק (א), כך ששש הפונקציות יחד יכולות לשמש בסיס לקשרים מטיפוס sp^3d^2.

תשובה 4.4.1

קל לבדוק כי $\langle U(\mathbf{R})\rangle = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln\int d\Omega_1 d\Omega_2 e^{-\beta U}$. נניח כי $\mathbf{R}$ מצביע בכיוון ציר-z, ולכן $U(\mathbf{R}) = (\mathbf{p}_1\cdot\mathbf{p}_2 - 3p_{1z}p_{2z})/R^3$. בפיתוח טיילור, $e^{-\beta U} \approx 1 - \beta U + \beta^2U^2/2 + \dots$. בממוצע קל לראות כי $\int d\Omega_i p_{in} = 0$ לכל מרכיב קרטזי n (הערכים החיוביים מקזזים את הערכים השליליים בממוצע), וכי $\int d\Omega_i p_{in}p_{im} = \mathbf{p}_i^2\delta_{nm}/3$ (קיים $p_{ix}^2 + p_{iy}^2 + p_{iz}^2 = \mathbf{p}_i^2$, והממוצעים של כל המרכיבים שווים זה לזה). לכן $\int U = 0$, $\int U^2 = \int[(\mathbf{p}_1\cdot\mathbf{p}_2)^2 - 6(\mathbf{p}_1\cdot\mathbf{p}_2)p_{1z}p_{2z} + 9p_{1z}^2p_{2z}^2]/R^6 = 4p_1^2p_2^2/(3R^6)$ (האינטגרלים הם על הזוויות המרחביות). הצבה בנגזרת הלוגריתמית נותנת לבסוף את התוצאה המבוקשת, $\langle U(\mathbf{R})\rangle \approx -4\beta p_1^2p_2^2/(3R^6)$.

תשובה 4.4.2

א. החישוב המלא של משוואה (4.4.3) נותן

$$\langle E\rangle = \langle\Psi|\hat{H} + \hat{H}'|\Psi\rangle = |A|^2\langle\Psi_0 + c\Psi_1|\hat{H} + \hat{H}'|\Psi_0 + c\Psi_1\rangle$$
$$= |A|^2\left[\langle\Psi_0|\hat{H} + \hat{H}'|\Psi_0\rangle + c^*\langle\Psi_1|\hat{H} + \hat{H}'|\Psi_0\rangle + c\langle\Psi_0|\hat{H} + \hat{H}'|\Psi_0\rangle + |c|^2\langle\Psi_1|\hat{H} + \hat{H}'|\Psi_1\rangle\right]$$

מטעמי סימטריה מתקיים $\langle\Psi_0|\hat{H}'|\Psi_0\rangle = \langle\Psi_1|\hat{H}'|\Psi_1\rangle = 0$ וכן $\langle\Psi_0|\hat{H}|\Psi_1\rangle = \langle\Psi_1|\hat{H}|\Psi_0\rangle = 0$, כי האינטגרנדים בכל הביטויים הללו הם אנטי-סימטריים לשיקוף. כמו כן $\langle\Psi_0|\hat{H}|\Psi_0\rangle = 2E_1$ וכן $\langle\Psi_1|\hat{H}|\Psi_1\rangle = 2E_2$, כי אלה מצבים עצמיים של $\hat{H}$. פיתוח טיילור של המקדם, $|A|^2 \approx 1 - |c|^2$, ופתיחת הסוגריים תוך הזנחת איברים מסדר 3 או 4 ב-c, נותנים את משוואה (4.4.3).

ב. משוואה (4.4.2) נותנת $\hat{H}' = (e^2/R^3)(x_A x_B + y_A y_B - 2z_A z_B)$. לכן $\left\langle \Psi_0 \left| \hat{H}' \right| \Psi_1 \right\rangle = (e^2/R^3)\left(\left\langle \psi_{100} \left| x \right| \psi_{210} \right\rangle^2 + \left\langle \psi_{100} \left| y \right| \psi_{210} \right\rangle^2 - 2\left\langle \psi_{100} \left| z \right| \psi_{210} \right\rangle^2 \right)$ – האינטגרלים נפרדים למכפלות של אינטגרלים בתוך כל אטום בנפרד. עבור הפונקציה שבחרנו מתקיים $\left\langle \psi_{100} \left| x \right| \psi_{210} \right\rangle = \left\langle \psi_{100} \left| y \right| \psi_{210} \right\rangle = 0$ (פונקציות הגל אינן תלויות בזווית φ, ולכן האינטגרלים על $\sin\varphi$ ועל $\cos\varphi$ מתאפסים). נותר לחשב את האיבר האחרון,

$$\left\langle \psi_{100} \left| z \right| \psi_{210} \right\rangle = \int_0^\infty r^2 dr \int_0^\pi \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \left[\frac{e^{-r/a_B}}{a_B^{3/2}\sqrt{\pi}} \right] r\cos\theta \left[\frac{e^{-r/(2a_B)}}{a_B^{3/2} 4\sqrt{2\pi}} \frac{r}{a_B} \cos\theta \right]$$

$$= \frac{a_B}{3\sqrt{2}} \int_0^\infty u^4 du e^{-3u/2} = \frac{256}{243\sqrt{2}} a_B \equiv \xi a_B$$

כאשר השתמשנו ב- $\int_0^{2\pi} d\varphi = 2\pi$, $\int_0^\pi \sin\theta d\theta \cos^2\theta = 2/3$ וכן $\int_0^\infty u^4 du e^{-3u/2} = 256/81$, אחרי החלפת משתנים, $u = r/a_B$. מכאן, האיבר השני במשוואה (4.4.4) הוא

$$\frac{4e^4 \left| \left\langle \psi_{100}(\mathbf{r}) \left| z \right| \psi_{210}(\mathbf{r}) \right\rangle \right|^4}{R^6 2(E_2 - E_1)} \equiv \frac{2e^4 \xi^4 a_B^4}{R^6 R_y (1 - 1/4)} = \frac{16 e^2 a_B^5}{3R^6} = \zeta \frac{e^2}{a_B} \left(\frac{a_B}{R} \right)^6,$$

עם $\zeta = 16\xi^4/3 = 0.115$.

ג. במקרה הכללי ביותר נרשום

$$\Psi = A\left[\Psi_0 + \sum_{n,n'>1} \sum_{\ell m} \sum_{\ell' m'} c_{n\ell m, n'\ell' m'} \psi_{n\ell m}(\mathbf{r}_A) \psi_{n'\ell' m'}(\mathbf{r}_B) \right],$$

ונקבע את כל המקדמים בשיטת הווריאציה. התוצאה היא

$$\langle E \rangle = 2E_1 - \frac{e^2}{a_B} \left(\frac{a_B}{R} \right) \zeta,$$

$$\zeta = \frac{e^2}{a_B^5} \sum_{nlm, n'l'm'} \frac{\left| \left\langle \psi_{100}(\mathbf{r}_A) \psi_{100}(\mathbf{r}_B) \left| 3z_A z_B - \mathbf{r}_A \cdot \mathbf{r}_B \right| \psi_{nlm}(\mathbf{r}_A) \psi_{n'l'm'}(\mathbf{r}_B) \right\rangle \right|^2}{E_n + E_{n'} - 2E_1}$$

מאחר שכל האיברים בסכום חיוביים, ברור שהתוצאה הזאת גדולה באופן משמעותי מהתוצאה שהתקבלה לעיל. אם מזניחים את $E_n + E_{n'}$ במכנה, ניתן להעריך את הסכום, ואז מתקבל בקירוב $\zeta \approx 6$.

תשובה 4.4.3

הפיתוח מבוסס על $(1+x)^{-1/2} = 1 - x/2 + 3x^2/8 - 5x^3/16 + 35x^4/128 + \ldots$. מפתחים את כל אחד מהאיברים במשוואה (4.4.1), למשל, $|\mathbf{R}+\mathbf{r}|^{-1} = R^{-1}(1 + 2z/R + (r/R)^2)^{-1/2}$, ואוספים איברים. האיבר הבא בפיתוח במשוואה (4.4.2) הוא

$$\frac{3e^2}{2R^4}\left\{[2\mathbf{r}_A \cdot \mathbf{r}_B - 5z_A z_B](z_A - z_B) + r_A^2 z_B - r_B^2 z_A\right\} + O\left(\frac{(r_{A,B})^4}{R^5}\right).$$

כל אחד מהמחוברים כאן מכיל מכפלה של מומנט דיפול על אחד האטומים עם מומנט קוודרופול על האטום השני. האיברים האלה אנטי-סימטריים לשיקוף, ולכן הממוצעים הקוונטיים שלהם מתאפסים במצב היסוד הסימטרי, וצריך להשתמש בפונקציית וריאציה שכוללת מצבים מעוררים. כמו בחישוב שהוביל אל משוואה (4.4.4), התיקון יהיה ריבועי במקדם של איברי התיקון, ולכן תתקבל תרומה למשוואה (4.4.4) מסדר גודל של $(a_B/R)^8$. כמו תמיד בחישוב וריאציוני, גם התרומה הזאת לאנרגיית מצב היסוד היא שלילית. מאחר שזהו תיקון קטן לאיבר המוביל, שהוא מסדר גודל $(a_B/R)^6$, מקובל להזניח את התיקון הזה. יצוין עוד כי איברים גבוהים יותר בפיתוח למולטיפולים ייתנו תיקונים מסדרי גודל $(a_B/R)^{10}$, $(a_B/R)^{12}$ וכן הלאה.

תשובה 4.4.4

עבור סריג ה-FCC, $a = \bar{R}\sqrt{2}$, ולכן $v = a^3/4 = \bar{R}^3/\sqrt{2}$. הצבה במשוואות (4.2.9) ו-(4.2.10) נותנת לכן $B = 4(\varepsilon/\sigma^3)A_{12}(A_6/A_{12})^{5/2} = 75\varepsilon/\sigma^3$.

תשובה 4.4.5

א. באופן כללי, הפוטנציאל שנוצר בנקודה $\mathbf{R}'$ במרחב בגלל אוסף מטענים q_i שנמצאים בנקודות $\mathbf{r}_i$ במרחב ניתן לפיתוח בצורה

$$\begin{aligned}\sum_i \frac{q_i}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}'|} &= \frac{1}{R'}\sum_i \frac{q_i}{\sqrt{1 + (r_i/R')^2 - 2\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{R}'/R'^2}} \\ &= \frac{1}{R'}\sum_i q_i\left[1 + \frac{\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{R}'}{R'^2} + \frac{3(\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{R}')^2 - r_i^2 R'^2}{2R'^4} + \ldots\right] \\ &= \frac{Q}{R'} + \frac{\mathbf{P}\cdot\mathbf{R}'}{R'^3} + \frac{\sum_{\alpha\beta} Q_{\alpha\beta}(3R'_\alpha R'_\beta - \delta_{\alpha\beta}R'^2)}{6R'^5} + \ldots\end{aligned}$$

כאשר בשלב הראשון פיתחנו בחזקות של קואורדינטות המטענים, ובשלב השני הגדרנו את המטען הכללי של אוסף המטענים, $Q = \sum_i q_i$, את וקטור מומנט הדיפול שלו, $\mathbf{P} = \sum_i q_i \mathbf{r}_i$ ואת המרכיבים של טנזור מומנט הקוודרופול שלו, $Q_{\alpha\beta} = \sum_i q_i(3r_{i\alpha}r_{i\beta} - \delta_{\alpha\beta}r_i^2)$ (ראו סעיף 10.2 בקורס "חשמל ומגנטיות"). בשלב הבא נבצע מיצוע קוונטי על קואורדינטות האלקטרונים במולקולה, עם משקלות שנובעים מריבועי פונקציות הגל שלהם.

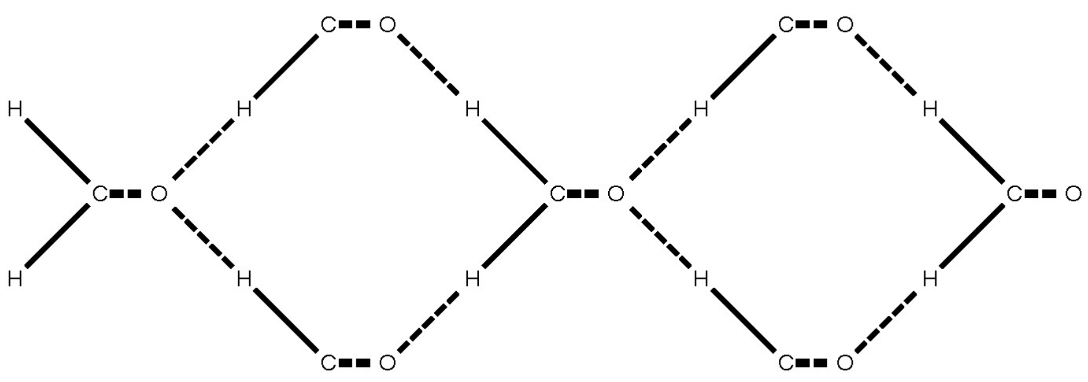
בגלל הסימטריה הגלילית של המשקלות הללו (שאותה מניחים בשאלה), המיצוע הזה ייתן $\langle x_i \rangle = \langle y_i \rangle = 0$, וכן $\langle x_i y_i \rangle = \langle x_i z_i \rangle = \langle y_i z_i \rangle = 0$. כמו כן מתקיים $\langle x_i^2 \rangle = \langle y_i^2 \rangle = \langle r_i^2 - z_i^2 \rangle /2$. לכן למומנט הדיפול החשמלי יש (לכל היותר) רק מרכיב בכיוון ציר המולקולה, ואילו מומנט הקוודרופול הממוצע מקיים את הקשרים שנכללו בשאלה.

ב. במולקולת המימן יש גם סימטריה להיפוך הסימן של וקטור מיקום האלקטרון (ראו איור 4.3.1 והדיון שאחריו), ולכן יש סיכוי שווה למצוא כל אלקטרון ליד כל אחד מהגרעינים, ומומנט הדיפול החשמלי הממוצע מתאפס.

תשובה 4.5.1

א. מאחר שלחמצן יש שני אלקטרונים שפנויים לקשר, מן הראוי ששניהם ישתתפו בקשר כפול עם הפחמן, שבנוי מקשר-σ ומקשר-π. לכן גם לחמצן וגם לפחמן נותרים עוד שני מצבים היברידיים לכל אחד, שיהיו רחוקים מהקשר וזה מזה עבור היברידיזציה מישורית מטיפוס sp^2, כמו באיור 4.3.6 או במשוואה (4.3.14). בחמצן שני המצבים המישוריים הנותרים יאוכלסו על ידי שני אלקטרונים כל אחד, ואילו בפחמן הם ישמשו לקשרים קו-ולנטיים עם שני המימנים. התוצאה דומה למולקולה המישורית אתין, איור 4.3.9, אלא שעכשיו אחד הפחמנים מוחלף על ידי חמצן, ושני המימנים לידו מוחלפים ב"עננים" שמכילים שני אלקטרונים כל אחד.

ב. התשובה באיור להלן. הקווים המלאים מייצגים קשרים קו-ולנטיים, הקווים הכפולים מייצגים קשרים כפולים ואילו הקווים המקווקווים מייצגים קשרי מימן. קל לראות שהפחמנים בונים סריג מלבני ממורכז. זה איננו המבנה היחיד. למשל, אפשר לבנות סריג מישורי שבו בטורים שכנים המולקולות ניצבות זו לזו (ולא מקבילות כמו באיור שלהלן).



תשובה 4.7.1

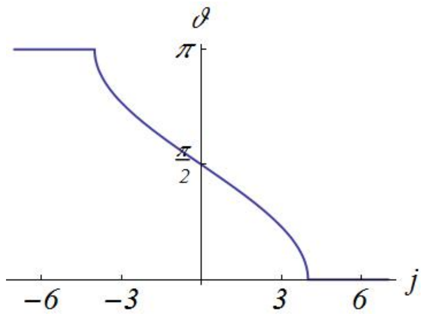
בקואורדינטות כדוריות נסמן את שלושת הספינים על ידי $\mathbf{S}_i = (\sin\theta_i \cos\phi_i, \sin\theta_i \sin\phi_i, \cos\theta_i)$. בלי לגרוע מהכלליות נבחר $\mathbf{S}_1 = (0,0,1)$. האנרגיה של המשולש ניתנת לכן על ידי $E = |J|[\cos\theta_2 + \cos\theta_3 + \sin\theta_2 \sin\theta_3 \cos(\phi_2 - \phi_3) + \cos\theta_2 \cos\theta_3]$. מאחר שמתקיים

$0 \le \theta_i \le \pi$, קיים $\sin\theta_2 \sin\theta_3 > 0$, ולכן המינימום יתקבל כאשר $\cos(\phi_2 - \phi_3) = -1$, כלומר, $\phi_2 = \pi + \phi_3$. לכן מרכיבי הספינים הללו שניצבים לציר-z אנטי-מקבילים זה לזה. מכאן, $E = |J|[\cos\theta_2 + \cos\theta_3 + \cos(\theta_2 + \theta_3)]$. גזירה לפי θ_2 ו-θ_3 נותנת $\sin\theta_2 = -\sin(\theta_2 + \theta_3) = \sin\theta_3$. למשוואה $\sin\theta_2 = \sin\theta_3$ יש שני פתרונות, $\theta_2 = \theta_3,\ \pi - \theta_3$. הפתרון $\theta_2 = \pi - \theta_3$ נותן $E = -|J|$. לעומת זאת, הפתרון $\theta_2 = \theta_3$ נותן $E = |J|[2\cos\theta_2 + \cos(2\theta_2)]$, וגזירה נותנת $-2\sin\theta_2 - 2\sin(2\theta_2) = 0$. מכאן, $\sin\theta_2 + 2\sin\theta_2\cos\theta_2 = 0$, עם הפתרונות $\theta_2 = \theta_3 = 0, \pi$ או $\cos\theta_2 = -1/2$, כלומר, $\theta_2 = \theta_3 = 2\pi/3$. הפתרונות הראשונים נותנים $E = 3|J|$ (מצב פרומגנטי) או $E = -|J|$ (מצב מתוסכל עם שני ספינים מקבילים זה לזה והשלישי אנטי-מקביל להם). הפתרון האחרון נותן $E = -3|J|/2$, וזאת האנרגיה הנמוכה ביותר שאפשר לקבל. קל לבדוק כי עבור פתרון זה מתקיים $\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 = \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_3 = -1/2$, והזוויות המתאימות הן אכן $\theta_2 = \theta_3 = 2\pi/3$. באופן דומה, $\mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{S}_3 = \cos(\theta_2 + \theta_3) = -1/2$, ולכן הזווית בין שני הספינים הללו גם היא שווה ל-$120°$.

תשובה 4.7.2

נתחיל במקרים הפשוטים. אם $J_2 = 0$, נקבל את התוצאות ה"רגילות": סידור פרומגנטי שבו כל הספינים מקבילים כאשר $J_1 > 0$ וסידור אנטי-פרומגנטי פשוט, שבו ספינים שכנים אנטי-מקבילים זה לזה כאשר $J_1 < 0$. אם נוסיף עכשיו $J_2 > 0$, נראה כי שני הסידורים הנזכרים לעיל ייתנו אותו "רווח" אנרגטי, כי בשניהם השכנים השניים מקבילים זה לזה. בשני המקרים נקבל אנרגיה כללית $E = -N(|J_1| + J_2)$. המקרה היחיד שדורש טיפול נוסף הוא כאשר $J_2 < 0$. קל לראות שזהו מקרה בעייתי, כי במקרה הזה האינטראקציה בין השכנים השניים (ש"דורשת" שהם יהיו אנטי-מקבילים) מתחרה באינטראקציה שבין השכנים הקרובים (ש"דורשת" שהם יהיו מקבילים), ובכל מקרה אי-אפשר ששני סוגי הקשרים ייתנו את האנרגיה המרבית של כל אחד מהם. למצב כזה קראנו "תסכול" בסעיף 2.10. כדי לטפל במצב הזה נניח כי הזווית בין כל שני ספינים שכנים היא ϑ. במילים אחרות, נניח כי וקטור הספין נמצא במישור XY, וניתן על ידי $\mathbf{S}_n = (\cos[n\vartheta], \sin[n\vartheta])$. האנרגיה הכללית היא לכן $E = -N[J_1\cos\vartheta + J_2\cos(2\vartheta)]$, כאשר N הוא מספר הספינים במערכת. גזירה לפי ϑ נותנת $J_1\sin\vartheta + 2J_2\sin(2\vartheta) = \sin\vartheta[J_1 + 4J_2\cos\vartheta] = 0$. לכן $\sin\vartheta = 0$ או $\cos\vartheta = -J_1/(4J_2)$. הפתרון השני קיים רק אם $|J_1/(4J_2)| < 1$, ואז הוא נותן $E_2 = NJ_2[1 + (J_1/J_2)^2/8]$. הפתרון הראשון נותן $E_0 = -N[J_1 + J_2]$ בסידור הפרומגנטי, כאשר $\vartheta = 0$, או $E_\pi = -N[J_2 - J_1]$ בסידור האנטי-פרומגנטי, כאשר $\vartheta = \pi$. קל לבדוק כי בתחום שבו הוא קיים, הפתרון השני $[\cos\vartheta = -J_1/(4J_2)]$ נותן אנרגיה נמוכה יותר מהאנרגיה בשני הפתרונות האחרים: $E_2 = -N|J_2|[1 + (J_1/J_2)^2/8] < -N|J_2|(|J_1/J_2| - 1)$, כאשר $|J_1/J_2| < 4$. שוויון מתקבל בנקודות $|J_1/J_2| = 4$, ואילו כאשר $|J_1/J_2| > 4$, הפתרון השני איננו קיים, ולכן נשארים רק עם המצב הפרומגנטי (עבור $J_1 > 0$) או עם המצב האנטי-פרומגנטי (עבור $J_1 < 0$). במצב היסוד התלות של הזווית ϑ ביחס $j = J_1/|J_2|$ במצב האופטימלי מתוארת באיור להלן. במצב הביניים,

שמתואר על ידי הפתרון השני, הספינים לאורך הסריג מסתובבים סביב ציר-z, שניצב למישור XY של הספינים. אם מישור XY ניצב לסריג החד-ממדי, אזי קצותיהם של הספינים יוצרים מעין בורג שמתקדם לאורך הסריג. ברוב הנקודות היחס ϑ/π איננו רציונלי, ולכן זהו סידור **אינקומנסורבילי**: תא היחידה המגנטי הוא אינסופי (ראו גם סעיף 2.9). עבור $j < -4$ הסידור הוא אנטי-פרומגנטי, ולכן תא היחידה כולל שני ספינים שכנים, ואילו עבור $j > 4$ הסידור הוא פרומגנטי, ולכן תא היחידה המגנטי זהה לתא היחידה האטומי. בנקודות $j = \pm 4$ מתרחשים מעברי פאזה רציפים, שבהם הזווית ϑ מתחילה (או מפסיקה) להשתנות כפונקציה של j.



כאשר מדובר במודל איזינג, משוואה (4.7.8), אי-אפשר לקבל את הפתרון האינקומנסורבילי. שוב, המקרה הבעייתי מתעורר רק כאשר $J_2 < 0$. נתחיל עם $J_1 > 0$. השכנים הקרובים "רוצים" להיות מקבילים זה לזה, ואילו השכנים השניים "רוצים" להיות אנטי-מקבילים זה לזה. אם J_1 מספיק גדול, הספינים יסתדרו בסידור פרומגנטי, והאנרגיה הכללית היא $-NJ_1$. אם J_2 מספיק גדול, השכנים השניים יסתדרו לסירוגין בכיוונים הפוכים, ונקבל את הסידור $+ + - - + + - - + + - - + +$, שבו כל זוג שכנים שניים אנטי-מקביל זה לזה (שימו לב, הספין הראשון בשורה יכול להיות "למעלה" או "למטה", ונקבל אותה אנרגיה). עכשיו האנרגיה הכללית היא $-N|J_2|$ (שימו לב, מחצית הזוגות של שכנים קרובים נותנים J_1, והמחצית השנייה נותנים $-J_1$). במצב הזה תא היחידה שווה לארבע פעמים התא המקורי. המעבר בין שני הפתרונות הללו יקרה, כאשר $J_1 = |J_2|$. לחלופין, אם $J_1 < 0$, אזי עבור $|J_2| < |J_1|$ נקבל את המצב האנטי-פרומגנטי הפשוט, $- + - + - + - + - +$, אבל עבור $|J_2| > |J_1|$ נקבל שוב את המצב $- - + + - - + + - - + +$. לכן עבור $J_2 < 0$ המצב האנטי-פרומגנטי הפשוט ימשיך להתקיים בכל התחום $j < -1$, המצב הפרומגנטי יתקיים בכל התחום $1 < j$, וביניהם יופיע המצב החדש $+ + - - + + - - +$.

תשובה 4.1נ

א. הערך הממוצע הוא $\langle E\rangle = (\hbar^2\alpha + m^2\omega^2/\alpha)/(4m)$, ולכן המינימום מתקבל עבור $\alpha = \alpha_0 = m\omega/\hbar$. הערך המינימלי של ממוצע האנרגיה הוא $\hbar\omega/2$, והוא שווה לתוצאה המדויקת.

ב. הערך הממוצע של המילטוניאן ה״הפרעה״ הוא $\frac{15\lambda}{8\alpha^3} = \langle H'\rangle = 2\lambda(\alpha/\pi)^{1/2}\int_0^\infty dxx^6e^{-ax^2}$. לכן

$$\langle E\rangle = (\hbar^2/4m)[\alpha + \alpha_0^2/\alpha] + 15\lambda/(8\alpha^8) = (\hbar\omega/4)(u + 1/u + \beta/u^3),$$

כאשר $\beta = 15\hbar\lambda/(2m^3\omega^4)$ וכן $u = \alpha/\alpha_0$. נקודות הקיצון מתקבלות מהמשוואה $1 - 1/u^2 - 3\beta/u^4 = 0$, שפתרונותיה הם $u^2 = [1 \pm \sqrt{1+12\beta}]/2$. הסימן השלילי נותן u מדומה, ולכן הפתרון היחיד הוא $u = \sqrt{[1+\sqrt{1+12\beta}]/2}$. הצבה בביטוי ל-$\langle E\rangle$ נותנת את הקירוב הווריאציוני לאנרגיית מצב היסוד. פיתוח בטור חזקות ב-β נותן $u = 1 + 3\beta/2 + \ldots$, ולכן $\langle E\rangle = (\hbar\omega/4)(2 + \beta + \ldots) = (\hbar\omega/2) + 15\lambda/(8\alpha_0^3) + \ldots$. בסדר המוביל הזה התיקון לאנרגיה הוא פשוט הערך הממוצע של ה״הפרעה״ שמחושב עם פונקציית הגל של מצב היסוד שהתקבל ללא ה״הפרעה״.

שאלות לחזרה ולהערכה עצמית

שאלה 4.1

עבור מלח בישול נמדדו הערכים הבאים עבור אנרגיית הקשר, המרחק בין שכנים קרובים ומקדם הנפח: $\bar{R} = a/2 = 2.82\text{Å}$, $u = 7.9eV$, $B = 2.4 \times 10^{10} N/m^2$.

א. השתמשו בנתונים הללו כדי לזהות את הפרמטרים m ו-C במשוואה (4.2.7) ובדקו אם הגדלים שנמדדו קונסיסטנטיים זה עם זה.

ב. איזה לחץ צריך להפעיל כדי לדחוס גביש של מלח בישול, כך שנפחו יקטן באחוז אחד?

שאלה 4.2

א. בהנחה שהיונים של A, B ו-O במבנה הפרובסקיטי באיור 2.5.7 הם כדורים עם רדיוסים r_A, r_B, r_O, וקבוע הסריג הוא a, קבלו חמישה אי-שוויונות שהרדיוסים האלה חייבים לקיים.

ב. בהנחה שהכדורים של A ושל O משיקים זה לזה, וגם הכדורים של B ושל O משיקים זה לזה (מדוע זה רצוי?), קבלו את תחום הערכים המותרים של היחסים $x_A = r_A / r_O, \quad x_B = r_B / r_O$.

ג. מה קורה, אם הרדיוסים אינם נמצאים בתחום שקיבלתם? האם עדיין ייתכן מבנה פרובסקיטי?

ד. עבור בריום טיטנאט ידוע כי $a \approx 4\text{Å}$, וכן $r_A \approx r_O \approx 1.4\text{Å}$. אילו מהתנאים בחלק (א) הופכים בקירוב לשוויונות? מה ניתן להסיק על רדיוס יון הטיטניום?

ה. הסבירו איך צריך לחשב את האנרגיה הקולומבית עבור הגביש הזה.

שאלה 4.3

בהנחה שמרחק הסריג של סריג אלקלי הלידי נקבע על ידי רדיוסי היונים, ואנרגיית הקשר מתוארת על ידי משוואה (4.2.8), עם הפוטנציאל הדוחה U_{P2} ממשוואה (4.2.7) ועם ρ קבוע, קבעו את הערכים של λ. איך משתנה הפוטנציאל הדוחה עם רדיוסי היונים?

שאלה 4.4

גופרית מופיעה בטבע בהרבה צורות (אלוטרופים). הרבה מהצורות הן סריגים (אורתורומבי, רומבוהדרלי, מונוקליני ועוד) עם בסיס שמכיל את המולקולה S_8 או את המולקולה S_{12}, שמוצגות באיור המצורף.

א. מהו אופי הקשר בין שני אטומים שכנים במולקולות הללו? מהי (בערך) הזווית בין שני קשרים סמוכים במולקולה?

ב. האם יש למולקולות אלקטרונים שחופשיים לנוע סביבן, כמו בבנזן?

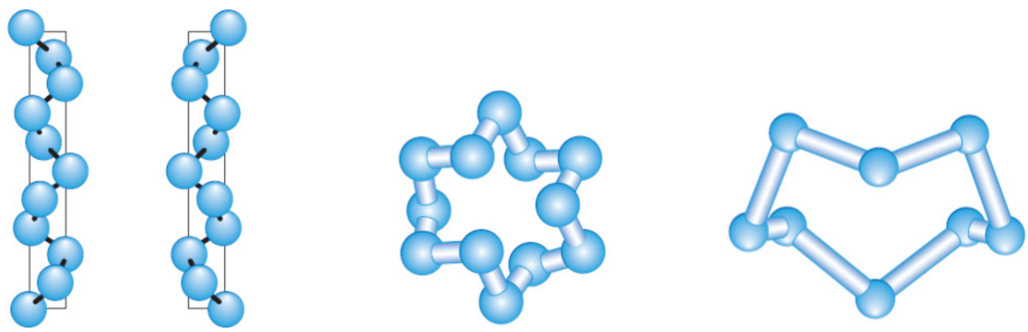
ג. לעתים נדירות גופרית מופיעה גם בצורה המולקולרית S_2. מהו המבנה של המולקולה הזאת?

ד. קיימות שש צורות אפשריות של המולקולה S_4. באחת מהצורות האטומים בונים ריבוע במישור. מהו המבנה האלקטרוני של המולקולה הזאת?

ה. האיור השמאלי להלן מציג שתי גרסאות למבנה של המולקולה הפולימרית S_∞, שיוצרת חלזונית (הליקס) במרחב. מהו אופי הקשר לאורך המולקולה? האם היא מוליכה חשמל? מהו קבוע הסריג החד-ממדי שהיא יוצרת?

ו. מהו אופי הקשר בין המולקולות בגבישים שבנויים מהמולקולות שנדונו בחלקים הקודמים של השאלה?

ז. במקרים נדירים אפשר לגדל סריג שבנוי מאטומי גופרית. אילו קשרים ייתכנו בין האטומים בסריג? הציעו כמה מבנים סריגיים שמבוססים על הקשרים הללו.



S_∞ S_{12} S_8

שאלה 4.5

א. רשמו ביטוי כללי עבור אנרגיית הקשר של ון דר ואלס בסריג המלבני, והראו כי היא תלויה רק ביחס בין שני קבועי הסריג, $x = b/a$. עבור איזה ערך של x האנרגיה הזאת מרבית? האם אפשר להכליל את התשובה למשפחת הסריגים האורתורומביים הפשוטים במרחב? מה אפשר ללמוד מכך על הסימטריה של גבישים מולקולריים פשוטים?

ב. מה תהיה התשובה עבור סריג מישורי נוטה, עם קבועי סריג שווים, אבל עם זווית כללית ביניהם?

שאלה 4.6

האנרגיה הפוטנציאלית הכללית של סריג BCC מולקולרי דמיוני מתוארת על ידי פונקציית הפוטנציאל של מורס

$$U_{tot}(R) = NU_0[e^{-2(R-\sigma)/r_0} - 2e^{-(R-\sigma)/r_0}],$$

כאשר R הוא המרחק בין מולקולות שכנות. מצאו את המרחק בין שכנים קרובים על הסריג בשיווי משקל, $\bar{R}$, וחשבו את אנרגיית הקשר ואת מקדם הנפח.

שאלה 4.7

המבנה של מולקולת האמוניה, NH_3, נדון בשאלה 4.3.5. בהסתמך על המבנה הזה, מהו אופי הקשר בין המולקולות הללו? הציעו מבנה גבישי של המוצק שבנוי מהמולקולות הללו.

שאלה 4.8

המולקולה של אצטילן, C_2H_2, היא קווית, עם קשר משולש בין הפחמנים (ראו דיון לפני איור 4.3.9). האם יכול להיווצר קשר מימני בין המימן במולקולה אחת לבין מצבי ה-π הניצבים למולקולה שכנה? בהנחה שיש קשרים כאלה, תארו את הגביש התלת-ממדי שיכול להיווצר. דונו בקשרי המימן שנוצרים הן בעזרת מודל קולומבי קלאסי והן בעזרת מודל של היברידיזציה קוונטית.

שאלה 4.9

כמו בשאלה 2.10.2, המומנטים המגנטיים של ספינים על הסריג הריבועי נרשמים בצורה $\boldsymbol{\mu}(\mathbf{R}) = \boldsymbol{\mu}_0 \cos(\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R})$. ההמילטוניאן המגנטי כולל אנרגיות חילוף J_1 עבור השכנים הקרובים (nn) ו- J_2 עבור השכנים השניים (nnn). רשמו את האנרגיה המגנטית כפונקציה של $\mathbf{Q}$ ומצאו את הסידור המגנטי במצב היסוד כפונקציה של אנרגיות החילוף.

תשובות לשאלות לחזרה ולהערכה עצמית

תשובה 4.1

א. שינוי היחידות נותן $B = 0.15eV/(\text{Å})^3$. לכן $m = 1 + 18\bar{R}^4 B/(\alpha e^2) \approx 7.78$ (השתמשנו כאן בקשרים $1Rydberg = e^2/(2a_B) \approx 13.6eV$, $a_B \approx 0.53\text{Å}$ ו- $\alpha_{NaCl} = 1.747565$). מכאן $u = (1-1/m)\alpha e^2/\bar{R} = 18\bar{R}^3/m \approx 7.8eV$, בהתאמה סבירה עם אנרגיית הקשר שנמדדה. כמו כן $zC = \bar{R}^{m-1}\alpha e^2/m \approx 3650eV/(\text{Å})^m$ עם $z = 6$.

ב. ממשוואה (4.2.9) ומהדיון שלפניה, הלחץ ניתן על ידי $p = -\int_{v_0}^{v} dvB(v)/v$, כאשר הנפח הסגולי משתנה מ- v_0 ל- $v = xv_0$. ממשוואה (4.2.10א), $B = (m-1)\alpha e^2/(18\bar{R}^4) = B_0(v_0/v)^{4/3}$. לכן

$$p = -B_0 \int_1^{v/v_0} d(v/v_0)(v_0/v)^{7/3} = 3B_0(x^{-4/3} - 1)/4 .$$

הצבת $x = 0.99$ ומקדם הנפח הנתון נותנים לבסוף $p = 2.4 \times 10^8 N/m^2$.

תשובה 4.2

א. המרחק בין שני מרכזים של היון O הוא $a/\sqrt{2}$, ולכן חייב להתקיים $2r_O < a/\sqrt{2}$. באופן דומה, $2r_A < a$, $2(r_A + r_O) < a\sqrt{2}$, $2(r_B + r_O) < a$, $2(r_B + r_A) < a\sqrt{3}$.

ב. האנרגיה הקולומבית גדולה יותר, ככל שהיונים החיוביים קרבים לשכניהם הקרובים השליליים. לכן האנרגיה הזאת מרבית כשהיונים החיוביים משיקים ליוני החמצן, ולכן שני אי-שוויונות הופכים לשוויונות: $2(r_A + r_O) = a\sqrt{2}$, $2(r_B + r_O) = a$. הצבה של שני הביטויים עבור a בכל אחד מאי-השוויונות הנותרים נותנת עכשיו שישה אי-שוויונות. אי-השוויון $2r_O < a/\sqrt{2}$ נותן $x_A > 1,\ x_B > \sqrt{2} - 1$. באופן דומה, $2r_A < a$ נותן $x_A < \sqrt{2} + 1$, $x_A < x_B + 1$, והתנאי השלישי נותן $x_A < (\sqrt{3} - 1)x_B + \sqrt{3}$, $x_B < (\sqrt{6}/2 - 1)x_A + \sqrt{6}/2$. לכן x_A מוגבל לטווח $1 < x_A < \sqrt{2} + 1$, ואילו x_B חייב להיות בטווח $\max\{\sqrt{2} - 1, x_A - 1\} < x_B < (\sqrt{6}/2 - 1)x_A + \sqrt{6}/2$.

ג. במקרה זה צריך לוותר על אחד מתנאי ההשקה ולנסות למצוא מבנה שיקרב את היונים בעלי הסימנים ההפוכים ככל האפשר. חמשת התנאים של חלק (א) עדיין מותירים מרחב גדול של אפשרויות.

ד. המספרים הנתונים מראים כי בקירוב יוני הבריום משיקים ליוני החמצן, ויוני החמצן משיקים זה לזה. שלושת התנאים הנותרים מחייבים שיתקיים $r_{Ti} < a/2 - r_O \approx 0.6\text{Å}$. מאיור 4.2.3 אכן נראה כי יון הטיטניום קטן יחסית ליוני הבריום והחמצן.

ה. ממשוואה (4.2.6), האנרגיה הקולומבית ניתנת על ידי $U_C = \frac{N}{2}\sum_{i \in cell} q_i \phi_i$, כאשר $\phi_i = \sum_{j \neq i}(q_i/R_{ij})$ הוא הפוטנציאל החשמלי שמופעל על כל יון i על ידי כל היונים האחרים בגביש. לכן עלינו לחשב שלושה פוטנציאלים, עבור היונים A, B ו-O, ולקבל $U_C = (N/2)(q_A\phi_A + q_B\phi_B + 3q_O\phi_O)$. בדוגמה של בריום טיטנאט, נדרשים הפוטנציאלים עבור בריום (שעבורו $q_A = +2$), עבור טיטניום (שעבורו $q_B = +4$) ועבור חמצן (עם $q_O = -2$).

נסמן ב- $R = a/2$ את המרחק בין יון הטיטניום ליון החמצן (זהו המרחק הקרוב ביותר בין שני יונים בעלי מטענים הפוכים) ונמדוד מרחקים ביחידות של R. כל יון בריום מוקף על ידי 12 יוני חמצן במרחק $\sqrt{2}/2$, 24 יוני חמצן במרחק $\sqrt{3/2}$, 24 יוני חמצן במרחק $\sqrt{10}/2$ וכן הלאה. כמו כן הוא מוקף על ידי שישה יוני בריום במרחק 1, 12 יוני בריום במרחק $\sqrt{2}$, שמונה יוני בריום במרחק $\sqrt{3}$ וכן הלאה, וכן על ידי שמונה יוני טיטניום במרחק $\sqrt{3}/2$, 24 יוני טיטניום במרחק $\sqrt{11}/2$ וכן הלאה. למשל, הפוטנציאל החשמלי על כל יון בריום הוא

$$\phi_{Ba} = \sum_j \left(\frac{q_j}{R_{0j}}\right) = -2\left(\frac{12}{(\sqrt{2}/2)} + \frac{24}{\sqrt{3/2}} + \frac{24}{(\sqrt{10}/2)} + \dots\right) + 2\left(\frac{6}{1} + \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} + \dots\right)$$
$$+4\left(\frac{8}{(\sqrt{3}/2)} + \frac{24}{(\sqrt{11}/2)} + \dots\right)$$

תשובה 4.3

מהפתרון לשאלה 4.2.6, אנרגיית הקשר המקסימלית מתקבלת כאשר $z\lambda = (\alpha q^2/\rho)e^{R_0/\rho}(\rho/R_0)^2$. לפונקציה e^x/x^2 יש מינימום בנקודה $x = 2$. בדרך כלל נצפה שיתקיים $R_0/\rho > 2$, ובתחום הזה המקדם $z\lambda$ של הפוטנציאל הדוחה גדל אקספוננציאלית עם $\bar{R}$. כפי שצוין, בדרך כלל מתקיים $R_0 = r_> + r_<$, ולכן $z\lambda$ גדל אקספוננציאלית עם סכום הרדיוסים.

תשובה 4.4

א. קונפיגורציית היסוד של אטום הגופרית דומה לקונפיגורציה של אטום החמצן, $3s^2 3p^4$. כמו בחמצן, מצב היברידי אפשרי הוא $3s^1 3p^5$, שמכיל ארבעה מצבים מהסוג שהוצג במשוואה (4.3.15) ובאיור 4.3.7. במצב הזה שניים מבין המצבים הללו מאוכלסים על ידי שני אלקטרונים כל אחד, ושני הנותרים מכילים אלקטרון בודד ויכולים ליצור קשרים קו-ולנטיים, כמו באיור 4.3.10 וכמו בקשרי החמצן עם המימנים במים – איור 4.3.11. במקרה הסימטרי, איור 4.3.7, הזווית בין שני קשרים שכנים היא $109.5°$. במים הנוכחות של המטענים השליליים הנוספים על המצבים שמאוכלסים על ידי שני אלקטרונים מקטינה את הזווית ל- $104.5°$. מאחר שהגופרית דומה לחמצן, גם לאטום שלה יש ארבעה מצבים מהסוג (4.3.15), כששניים מהם מכילים שני אלקטרונים כל אחד, ושני האחרים יוצרים קשרים קו-ולנטיים, למשל, עם אטומי הגופרית השכנים במולקולות הנדונות בשאלה. עבור הקשרים בין אטומי הגופרית במולקולות הללו נצפה לכן לזווית מסדר גודל דומה, בסביבות $105°$. למעשה הזווית הזאת (לפי הספרות) היא $106°$. כדי לסגור את המעגל במולקולה S_8 חייבים "לעלות" ו"לרדת" לסירוגין, ולכן מתקבל המבנה ה"זיגזגי" שנראה באיור, עם ארבעה אטומי גופרית בכל מישור. לכאורה, יכולנו לקבל אותו מבנה במולקולה S_{12}. עם זאת, הדחייה הקולומבית בין המטענים במצבים המאוכלסים בשני אלקטרונים, שנמצאים תמיד בצד ה"נגדי" לקשרים

הקו-ולנטיים, גורמת למולקולה הזאת להעדיף מבנה מורכב יותר, שבו יש שישה אטומי גופרית במישור האמצעי ושלושה אטומים כאלה במישורים שמעל ומתחת למישור הזה.

ב. מאחר ששש האלקטרונים של כל אטום גופרית נמצאים במצבים שממוקמים ליד כל אטום, אם במצבים שמאוכלסים על ידי שני אלקטרונים ואם בקשרים הקו-ולנטיים, לא נותרו אלקטרונים חופשיים שיכולים לנוע סביב הטבעת.

ג. מאחר שבמולקולה S_2 יש רק שני אטומי גופרית, המצב דומה למולקולה O_2. לכל גופרית (או חמצן) יש שישה אלקטרונים בקליפה החיצונית, ובסך הכול יש ארבעה מצבים מסלוליים (מצב s אחד ושלושה מצבי p). שניים מהמצבים המסלוליים חייבים להכיל שני אלקטרונים כל אחד, ונותרים שני מצבים שיכולים לאכלס אלקטרון אחד ולהשתתף בקשר קו-ולנטי. בדוגמה הקודמת, כמו גם במולקולת המים, היו לכל אטום שני קשרים קו-ולנטיים בכיוונים שונים זה מזה, ולכן היה עדיף להשתמש במצבים (4.3.15). במולקולה הדו-אטומית הקווית שני הקשרים חייבים להיות באותו כיוון, ולכן הקשר הוא כפול. במצב הזה עדיף להשתמש בבסיס (4.3.14), שמוצג באיור 4.3.6. שניים מהמצבים המישוריים יאוכלסו על ידי שני אלקטרונים כל אחד וייצרו זווית שקרובה ל-$120°$ זה עם זה, והמצב השלישי ייצור קשר-σ עם האטום השני. הקשר הנוסף בין האטומים יהיה קשר-π בין המצבים הניצבים למישור. התוצאה דומה למולקולת האתין, איור 4.3.9, אלא שעכשיו כל מימן מוחלף על ידי מצב של הגופרית שמאוכלס על ידי שני אלקטרונים.

ד. כפי שהוסבר בחלק (ד) של שאלה 4.3.4, אפשר לבחור זוויות כלליות בין ארבעת המצבים ההיברידיים שניתנים בצורה $\Psi_i = A_i[\psi_{200} + \beta_i \hat{\mathbf{n}}_i \cdot \psi]$. אם אטומי הגופרית אכן מסודרים בריבוע, אזי אחת הזוויות (למשל, בין המצבים 1 ו-2) היא $90°$, ולכן $\beta_1 = \beta_2 = \infty$, וכן $|A_1|^2 = |A_2|^2 = 1/(1+|\beta_1|^2)$). לכן הם חייבים להיות מהצורה ψ_x או ψ_y. מהמכפלה הסקלרית של כל אחת מהפונקציות האחרות עם שתי הראשונות נובע גם כי $\hat{\mathbf{n}}_3$ ו-$\hat{\mathbf{n}}_4$ חייבים להיות ניצבים ל-$\hat{\mathbf{n}}_1$ ול-$\hat{\mathbf{n}}_2$, ולכן מתקבל כי $\Psi_{3,4} = [\psi_{200} \pm \psi_z]/\sqrt{2}$. שני המצבים הראשונים משמשים לקשרים הקו-ולנטיים, ולכן שני הקשרים האחרונים, ש"מצביעים" בכיוון החיובי ובכיוון השלילי של ציר-z, מכילים כל אחד שני אלקטרונים. ברור שאנרגיית הקשר של הגיאומטריה הזאת איננה גבוהה כמו במקרים הקודמים, בגלל הקרבה הגדולה יותר של ענני האלקטרונים זה לזה. לחלופין, ייתכן גם לעורר אלקטרונים של הגופרית לקונפיגורציה sp^3d^2, ואז מתקבלים קשרים עם זוויות ישרות, כפי שתוארו באיור 4.3.12. במצב הזה יישארו גם אלקטרונים בלתי מזווגים, שיוכלו לנוע סביב הריבוע.

ה. במולקולה הפולימרית כל אטום גופרית יכול לשמור על הקונפיגורציה sp^3, כפי שתוארה בחלק (א). לכן הזווית בין כל שני קשרים שכנים היא בערך $106°$. בהינתן שני קשרים עוקבים כאלה, הקשר השלישי צריך ליצור זווית זהה עם קודמו, אבל האטום שבקצהו יכול להסתובב במישור שניצב לקשר הזה. מיקומו הסופי נקבע על ידי הדחייה בין ענני האלקטרונים שבשני המצבים שאינם משתתפים בקשר לבין האלקטרונים האחרים. מתברר שהדחייה הזאת מינימלית עבור שני המבנים שבאיור, ששונים זה מזה בכיוון ה"בורגיות" של המבנה. לפי

מדידות וחישובים שונים, הקשר השלישי יוצר זווית של כ- $85.3°$ עם המישור שנקבע על ידי שני קודמיו, וכך נוצר מבנה הבורג שמאפיין את ההליקס. לפי הנראה באיור, תא היחידה כולל 10 אטומים. כמו בחלק (א), כל האלקטרונים ממוקמים ליד אטומי גופרית מסוימים, ולכן אין הולכה חשמלית לאורך המולקולה.

ו. מאחר שכל המולקולות ניטרליות חשמלית, ואפשר לראות שאין להן מומנט דיפול חשמלי, האינטראקציות ביניהן הן רק מהסוג של ון דר ואלס.

ז. כדי שייווצר סריג, צריך שכל אטום יוכל להיקשר לפחות ל-3 אטומים אחרים (כמו בגרפן). לקשר תלת-ממדי רצוי אף להיקשר ליותר אטומים שכנים. מאחר שהקונפיגורציות $3s^2 3p^4$ או $3s^1 3p^5$ מאפשרות לכל היותר שני קשרים לכל אטום, ברור שמבנה סריגי דורש עירור למצבי היברידיזציה גבוהים יותר, למשל, $3s^1 3p^4 d^1$ או $3s^1 3p^3 d^2$. הקונפיגורציה האחרונה מאפשרת שישה קשרים ניצבים זה לזה, ראו איור 4.3.12. אם ממקמים אטומי גופרית בקצה כל קשר כזה, מתקבל סריג טטרגונלי פשוט. הקונפיגורציה הראשונה דורשת שאחד מחמשת המצבים [שלושה במישור, ממשוואה (4.3.14), ושניים ניצבים למישור, למשל $\psi_{z^2} \pm \psi_z$ – ראו הפתרון לשאלה 4.3.5] יכיל שני אלקטרונים, ולכן נותרים רק ארבעה מצבים שיכולים ליצור קשרים. אם האכלוס הכפול ממלא את המצבים הניצבים למישור, נקבל סריג משושה כמו של גרפן.

תשובה 4.5

א. אנרגיית הקשר ניתנת על ידי הכללה של משוואה (4.4.5), $U_{tot} = 2N\varepsilon[F_{12}(x)(\sigma/a)^{12} - F_6(x)(\sigma/a)^6]$, כאשר $F_n(x) = \sum_{n_1 n_2}(n_1^2 + n_2^2 x^2)^{-n/2}$. מינימיזציה של U_{tot} ביחס ל-a נותנת $u = -U_{tot}(\min)/N = \varepsilon F_6^2/(2F_{12})$, והתוצאה אכן תלויה רק ביחס x. החלפה בין שני כיווני הסריג (והחלפה בין האינדקסים האילמים של הסכימה) נותנת $U_{tot} = 2N\varepsilon[F_{12}(1/x)(\sigma/b)^{12} - F_6(1/x)(\sigma/b)^6]$, ולכן $u(x) = u(1/x)$. גזירה לפי x נותנת $u'(x) = -u'(1/x)/x^2$, ולכן $u'(1) = 0$. לפונקציה יש נקודת קיצון ב-$x = 1$. בדיקה נומרית מראה שזהו אכן מקסימום: אם מסכמים על $|n_1|,|n_2| \le 3$, מקבלים

$$F_6(x) = \frac{47449}{23328} + \frac{47449}{23328x^6} + \frac{4}{(1+x^2)^3} + \frac{4}{(4+x^2)^3} + \frac{4}{(9+x^2)^3} + \frac{4}{(1+4x^2)^3} + \frac{4}{(4+4x^2)^3} + \frac{4}{(9+4x^2)^3} + \frac{4}{(1+9x^2)^3} + \frac{4}{(4+9x^2)^3} + \frac{4}{(9+9x^2)^3} + \ldots,$$

$$F_{12}(x) = \frac{2177317873}{1088391168} + \frac{2177317873}{1088391168x^{12}} + \frac{4}{(1+x^2)^6} + \frac{4}{(4+x^2)^6} + \frac{4}{(9+x^2)^6} + \frac{4}{(1+4x^2)^6} + \frac{4}{(4+4x^2)^6} + \frac{4}{(9+4x^2)^6} + \frac{4}{(1+9x^2)^6} + \frac{4}{(4+9x^2)^6} + \frac{4}{(9+9x^2)^6} + \ldots$$

ותוספת איברים לא משנה כמעט את התוצאה. האיור הימני להלן מראה את התלות של u ב-x (ביחידות של $\varepsilon/2$). מהאיור ברור כי אנרגיית הקשר מרבית עבור המקרה הריבועי, $x = 1$.

ישנה דרך מקורבת להבין זאת: הסכומים הנזכרים לעיל נשלטים בעיקר על ידי האיבר הראשון שלהם. לאטום בראשית הצירים יש 2 שכנים קרובים במרחק a ושני שכנים קרובים במרחק b, ולכן $F_n \propto 2(1/a^n + 1/b^n)$. בקירוב הזה מתקיים $u = \varepsilon F_6^2/F_{12} = \varepsilon(1+y)^2/(1+y^2)$, כאשר $y = 1/x^6$. קל לגזור את הפונקציה הזאת ולגלות שהיא מרבית עבור $y = 1$.

עבור הסריג האורתורומבי נסמן $y = b/a,\ \ z = c/a$ ונקבל

$$u = -U_{tot}(\min)/N = \varepsilon F_6(y,z)^2/[2F_{12}(y,z)],$$

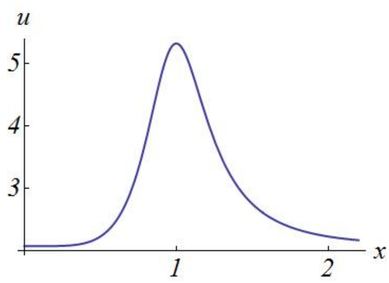
כאשר $F_n(y,z) = \sum_{n_1n_2n_3}(n_1^2 + n_2^2y^2 + n_3^2z^2)^{-n/2}$. לכן, $u(y,z) = u(1/y,z/y) = u(y/z,1/z)$, ומכאן

$$u'_y(y,z) = -[u'_y(1/y,z/y) + zu'_z(1/y,z/y)]/y^2,$$
$$u'_z(y,z) = -[yu'_y(y/z,1/z) + u'_z(y/z,1/z)]/z^2$$

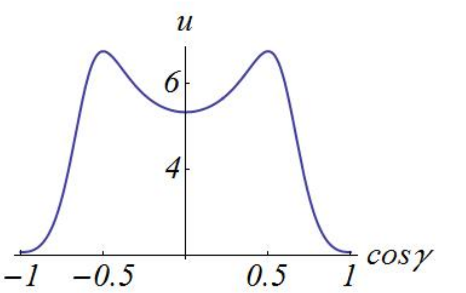
ולכן $u'_y(1,1) = -[u'_y(1,1) + u'_z(1,1)]$, $u'_z(1,1) = -[u'_y(1,1) + u'_z(1,1)]$, כלומר, $u'_y(1,1) = u'_z(1,1) = 0$. שוב, בדיקה מראה שזהו מקסימום. גם כאן מספר השכנים הקרובים באותו המרחק הוא מקסימלי לסריג הקובי (בהשוואה לסריג האורתורומבי), וזה נותן אנרגיית קשר מרבית עבור הסריג היותר סימטרי הזה.

ב. עבור הסריג הנוטה, וקטורי הסריג הם $\mathbf{a}_1 = a\hat{\mathbf{x}},\ \mathbf{a}_2 = a\cos\gamma\hat{\mathbf{x}} + a\sin\gamma\hat{\mathbf{y}}$, ולכן $F_n(\gamma) = \sum_{n_1n_2}(n_1^2 + n_2^2 + 2n_1n_2\cos\gamma)^{-n/2}$. האיור השמאלי להלן אכן מראה כי אנרגיית הקשר מרבית עבור $\cos\gamma = 1/2$, כלומר, עבור הסריג המשולש. הסריג המשולש הוא אכן הסריג הצפוף ביותר במישור. גם בשלושה ממדים נמצא כי רוב החומרים עם אינטראקציית ון דר ואלס מסתדרים בסריג ה-FCC או בסריג ה-HCP, שהם המבנים הצפופים ביותר שם.

קל לראות זאת, אם שומרים רק את השכנים הקרובים לראשית. לאטום בראשית יש ארבעה שכנים במרחק a ושני שכנים במרחק $2a\sin(\gamma/2)$. בקירוב הפשוט ביותר, $F_n = 4/a^n + 2/[2a\sin(\gamma/2)]^n$, ולכן $u \propto (4+2y)^2/(4+2y^2)$, כאשר $y = 1/[2\sin(\gamma/2)]^6$. גזירה נותנת אנרגיית קשר מרבית כאשר $y = 1$, כלומר, כאשר $\gamma = 60°$.



אנרגיית הקשר של הסריג המלבני



אנרגיית הקשר של הסריג הנוטה

תשובה 4.6

גזירה נותנת $(\partial/\partial R)U_{tot}(R) = -2NU_0[e^{-2(R-\sigma)/r_0} - e^{-(R-\sigma)/r_0}]/r_0 = 0$, ולכן $\bar{R} = \sigma$. בנקודת שיווי המשקל אנרגיית הקשר היא $u = -U_{tot}(\bar{R})/N = U_0$. עבור סריג BCC מתקיים $\bar{R} = a\sqrt{3}/2$, ולכן $v = c\bar{R}^3 = 8\bar{R}^3/(3\sqrt{3})$. הצבה במשוואות (4.2.9) ו-(4.2.10) נותנת עתה $B = -v(\partial^2 u/\partial v^2)\big|_{R=\sigma} = U_0/(4\sqrt{3}\sigma r_0)$.

תשובה 4.7

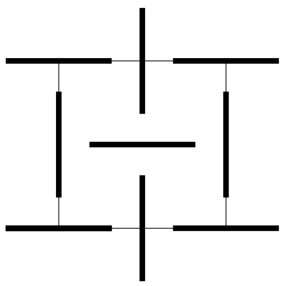
כל יון חנקן מוקף על ידי שלושה קשרים קו-ולנטיים עם המימנים ועל ידי "ענן" אחד של מצב שמאוכלס על ידי שני אלקטרונים. ארבעת המצבים מתוארים על ידי היברידיזציה מטיפוס sp^3. בהמשך של כל קו שמחבר את החנקן עם מימן אפשר ליצור קשר מימני עם המצב שמאוכלס פעמיים ליד יון חנקן שכן. באופן דומה, בהמשך הקו שמכיל את המצב שמאוכלס פעמיים אפשר ליצור קשר מימן עם יון מימן של מולקולה שכנה. בסך הכול כל יון חנקן יוצר ארבעה קשרי מימן עם ארבעה יוני חנקן שכנים, כשהזוויות בין הקשרים קרובות לזוויות שבין הקשרים בסריג היהלום. בדומה לפתרון של שאלה 4.5.1, אפשר להעריך כי יש רק תצורה אחת שאפשר "לגדל" כשמתחילים ממולקולה אחת. תצורות טטרהדרליות כאלה קיימות הן בסריג היהלום והן בסריג הוורציט. למעשה, לגביש האמוניה שנחקר ניסיונית יש סימטריה קובית, ולכן הוא דומה לסריג היהלום.

תשובה 4.8

נסתכל תחילה על מולקולה בודדת, $H-C\equiv C-H$. הקשר המשולש כולל קשר-σ על הקו שמחבר את שני הפחמנים, למשל, בכיוון ציר-x, ושני קשרי-π שניצבים למולקולה, האחד בכיוון ציר-y והאחר בכיוון ציר-z. נתמקד במישור XZ. במישור הזה קיים "ענן" הסתברות של האלקטרונים ליד ציר-z, בניצב לאמצע המולקולה (ראו איור 4.3.9). הענן הזה של מטען שלילי יכול למשוך את יון המימן החיובי מהקצה של מולקולה אחרת, ולכן המולקולה הזאת תימצא על המשך האנך האמצעי למולקולה במישור XZ. האיור להלן מתאר את המישור הזה. כל קו עבה מתאר מולקולה, וכפי שרואים, מולקולה אחת נמצאת על האנך האמצעי, כך שהמימן שלה קרוב ל"ענן" של אלקטרוני ה-π באותו כיוון. ענן דומה נמצא גם בצד השני של המולקולה, ולכן גם שם תתמקם מולקולה אחרת. התוצאה היא הגביש המישורי שמתואר באיור. הקווים הדקים מתארים את תא היחידה הריבועי, שמכיל ארבע מולקולות (בפינה השמאלית התחתונה, באמצעי שתי הצלעות שקרובות אליה ובמרכז הריבוע). למעשה, התא הפרימיטיבי הוא ריבוע שמסובב ב-$45°$, עם בסיס שמכיל שתי מולקולות שכנות, האחת "אופקית" והאחרת "אנכית". עכשיו אפשר להמשיך את הגביש בכיוון ציר-y. לכל אחת מהמולקולות במישור יש קשר-π נוסף, שניצב למישור באמצע המולקולה. אם ממקמים על האנך האמצעי לכל מולקולה מולקולה נוספת, מקבלים מישור שלם של מולקולות בכיוון ציר-y. מעל למישור הזה אפשר לחזור ולמקם את

המישור המקורי וחוזר חלילה. לבסוף מתקבל סריג קובי פשוט, עם בסיס שכולל שמונה מולקולות בתא היחידה (ארבע במישור התחתון וארבע במישור שמעליו).

עד כאן מיקמנו את המולקולות כך שנוצר "רווח" בגלל המשיכה הקולומבית בין יון המימן לבין "ענני" המטען השליליים. קוונטית, כל קשר-π במישור בנוי משתי פונקציות מהטיפוס ψ_z, אחת מכל פחמן. במולקולה שנמצאת על כל צד של ציר-z יש שני מצבים קוונטיים, שאחראים לקשר מהטיפוס sp בין המימן לפחמן. לכן בכיוון הציר הזה יש בסך הכול שש פונקציות גל, שתיים בכל מולקולה. אפשר ליצור מהן שישה מצבים היברידיים. כל מולקולה יכולה גם לתרום שני אלקטרונים: שניים מכל קשר sp על המולקולות הניצבות, ושניים מקשר ה-π. ששת האלקטרונים הללו יכולים עכשיו לאכלס את שלושת המצבים ההיברידיים החדשים בעלי האנרגיות הנמוכות ביותר, וכך ליצור קשר קו-ולנטי בין כל שלוש המולקולות. בסופו של דבר הקשר הסופי יהיה שילוב של הקשר היוני שבו האלקטרונים נשארים בתוך כל מולקולה ושל הקשר הקו-ולנטי שבו הם משותפים לכל המולקולות.



תשובה 4.9

השכנים הקרובים נמצאים בנקודות $\mathbf{R} = \pm a\hat{\mathbf{x}},\ \pm a\hat{\mathbf{y}}$. השכנים השניים נמצאים בנקודות $\mathbf{R} = \pm a(\hat{\mathbf{x}} + \hat{\mathbf{y}}),\ \pm a(\hat{\mathbf{x}} - \hat{\mathbf{y}})$. לכן האנרגיה המגנטית היא

$$E = -N\{J_1[\cos(Q_x a) + \cos(Q_y a)] + J_2[\cos(Q_x a + Q_y a) + \cos(Q_x a - Q_y a)]\}$$
$$= -N\{J_1[\cos(Q_x a) + \cos(Q_y a)] + 2J_2 \cos(Q_x a)\cos(Q_y a)\} ,$$

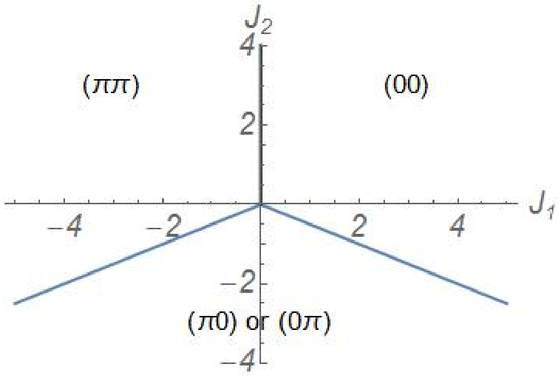
כאשר N הוא מספר הקשרים בסריג (כפול ממספר נקודות הסריג). גזירה ביחס למרכיבי וקטור הגל נותנת $\sin(Q_x a)[J_1 + 2J_2 \cos(Q_y a)] = 0$, וכן $\sin(Q_y a)[J_1 + 2J_2 \cos(Q_x a)] = 0$. למשוואות אלה יש חמישה פתרונות:

א. פרומגנט, $Q_x a = Q_y a = 0$ עם אנרגיה $E(00) = -2N(J_1 + J_2)$.
ב. אנטי-פרומגנט בכיוון ציר-x, $Q_x a = \pi,\ Q_y a = 0$, עם אנרגיה $E(\pi 0) = 2NJ_2$.
ג. אנטי-פרומגנט בכיוון ציר-y, $Q_y a = \pi,\ Q_x a = 0$, עם אותה אנרגיה $E(0\pi) = 2NJ_2$.
ד. אנטי-פרומגנט בכיוון האלכסון (11), $Q_x a = Q_y a = \pi$, עם אנרגיה $E(\pi\pi) = 2N(J_1 - J_2)$.

ה. אנטי-פרומגנט אינקומנסורבילי בכיוון האלכסון,

$$\cos(Q_x a) = \cos(Q_y a) = \cos\vartheta = -J_1/(2J_2),$$

שיכול להתקיים רק כאשר $|J_1|/|(2J_2)| < 1$, עם אנרגיה $E(\vartheta\vartheta) = NJ_1^2/(2J_2)$. אם $J_1>0$, אזי אפשר לשרטט גרף של $E/(2NJ_1)$ כפונקציה של J_2/J_1 ולגלות כי מצב היסוד הוא פרומגנטי עבור $J_2 > -J_1/2$ או אנטי-פרומגנטי בכיוון אחד הצירים עבור $J_2 < -J_1/2$. שרטוטים דומים של $E/(2N|J_1|)$ כפונקציה של $J_2/|J_1|$ עבור $J_1<0$ מראים כי מצב היסוד הוא אנטי-פרומגנטי "פשוט", בכיוון האלכסון, עבור $J_2 > -|J_1|/2$ או אנטי-פרומגנטי בכיוון אחד הצירים עבור $J_2 < -|J_1|/2$. האיור להלן מתאר את האזורים במרחב הפרמטרים, כשבכל אזור מסומן הוֶקטור $(Q_x a,\ Q_y a)$ שמתאר את הסידור המגנטי שלו.



פרק 5

תנודות הסריג

הפרק הזה עוסק בתנודות של האטומים (או הגרעינים) בסריג. בקירוב ההרמוני מקרבים את הפוטנציאלים על ידי פרבולות ליד נקודות המינימום שלהם. אופני התנודה העצמיים של הסריג מאופיינים על ידי התמרות פורייה של התנודות של גרעינים בודדים. אופני התנודה, והתדירויות הקשורות אליהם, מחושבים כאן הן מתוך משוואות התנועה הקלאסיות של ניוטון, שנותנות גלים שדומים לגלי קול שנעים בחומר, והן מתוך הקוונטיזציה של אופני התנודה השונים, שמתוארת על ידי תנועה של פונונים (שהם החלקיקים הדואליים לגלים הללו). תנודות הסריג קיימות הן בטמפרטורה אפס ("תנודות האפס") והן בטמפרטורה סופית. בפרק זה מחושבת תרומתן לחום הסגולי של החומר ונדונה השפעתן על יציבות הסריג. בחלקים האחרונים של הפרק נדונים אפקטים אי-הרמוניים, כמו התפשטות תרמית ומוליכות חום. כמו כן נדונה המדידה של התדירויות העצמיות של תנודות הסריג על ידי פיזור אי-אלסטי של נויטרונים או של אור. לבסוף מתוארים גלי ספין, שאנלוגיים לתנודות הסריג עבור חומרים מגנטיים.

רשימת מושגים

אופן תנודה ממוקם .... localized vibrational mode
איברים אי-הרמוניים .... an-harmonic terms
גבול הרצף .... continuum limit
גלי ספין .... spin waves
גלים אורכיים .... longitudinal waves
גלים רוחביים .... transverse waves
גרפן .... graphene
דיסלוקציה .... dislocation
הענף האופטי .... optical branch
הענף האקוסטי .... acoustic branch
התנגשויות בין פונונים .... phonon collisions
התפשטות תרמית .... thermal expansion

זיהומים .... impurities
חבילת גלים .... wave packet
חום סגולי .... specific heat
חוק דולון-פטי .... Dulong-Petit law
חוק הוק .... Hooke's law
חוק פורייה .... Fourier law
טמפרטורת דביי .... Debye temperature
טנזור המאמץ .... stress tensor
טנזור המעוות .... strain tensor
יחס נפיצה .... dispersion relation
מאמץ .... stress
מגנונים .... magnons
מהירות הקול .... sound velocity
מהירות חבורה .... group velocity
מהירות פאזה .... phase velocity
מודול ינג .... Young's modulus
מוליכות החום .... heat conductivity
מעוות .... strain
מקדם דביי-וואלר .... Debye-Waller factor
מקדם הדחיסות .... compressibility
משוואות התנועה הקלאסיות .... classical equations of motion
משפט בלוך .... Bloch's theorem
משפט מרמין-ואגנר .... Mermin-Wagner theorem
סטייה כיפופית .... flexural displacement, bending, buckling
סינגולריות ון הוב .... van Hove singularity
פאזה טופולוגית .... topological phase
פונון .... phonon
פיזור אי-אלסטי .... inelastic scattering
פיזור אלסטי .... elastic scattering
פיזור אנטי-סטוקס .... anti-Stokes scattering
פיזור ברילואן .... Brillouin scattering
פיזור סטוקס .... Stokes scattering
פיזור פונונים .... phonon scattering
פיזור רמן .... Raman scattering
פתרון ממוקם .... localized solution

פתרונות אקוסטיים	acoustic solutions
צפיפות המצבים	density of states
קבוע גריניייזן	Grüneisen parameter
קירוב איינשטיין	Einstein approximation
קירוב דביי	Debye approximation
קירוב הרמוני	harmonic approximation
קריטריון לינדמן	Lindeman criterion
תדירות דביי	Debye frequency
תהליך היפוך	Umklapp process
תנאי בורן-פון קרמן	Born-von Karmann condition
תנודת האפס	zero point motion
תנע סריגי	lattice momentum

5.1: משוואות תנועה קלאסיות בממד אחד

מבוא: בפרק 4 השתמשנו ב**קירוב בורן-אופנהיימר**, שבו הגרעינים סטטיים, לחישוב האנרגיות הקוונטיות של האלקטרונים באטומים או במולקולות. לחלופין חישבנו את האנרגיה הקולומבית של יונים שנמצאים בדיוק בנקודות הגביש המחזורי. בפועל הגרעינים (או מרכזי הכובד של האטומים, המולקולות או היונים שמהם בנוי הגביש) מתנודדים סביב נקודות הגביש המחזורי, והאחרונות רק מתארות את **המיקום הממוצע** שלהם. להלן נשתמש במונח "אטומים", כשנתייחס למרכזי הכובד הללו. פרק זה מוקדש לתנודות הגביש. התנודות הללו תורמות חלקים חשובים מהחום הסגולי, מההתפשטות התרמית, מהולכת החום, מהולכת גלי הקול ומהתלות בטמפרטורה של תכונות שונות של הגביש (כגון המוליכות החשמלית, שתידון בפרק הבא). ראינו כבר כי תנודות הסריג "אחראיות" גם לדעיכה של עוצמות הפיזור של קרינה מהגביש עם עליית הטמפרטורה (מקדם דביי-וואלר) ולהתכה של הגביש (קריטריון לינדמן, ראו סעיף 3.10).

תנודות אורכיות בממד אחד: כדי להדגים את התופעות שיידונו בפרק זה, נתחיל מהמקרה הפשוט ביותר: סריג חד-ממדי של אטומים זהים, עם קבוע סריג a. במצב שיווי-משקל, האטומים נמצאים על סריג מחזורי, בנקודות $\mathbf{R}_n^0 = na\hat{\mathbf{x}}$, כאשר n הוא שלם כלשהו (החלק העליון באיור 5.1.1). נניח עכשיו תנודות אורכיות קטנות של האטומים ליד מיקומיהם בשיווי-משקל, כך שהמיקום ה"רגעי" של האטום ה-n הוא $\mathbf{R}_n = \mathbf{R}_n^0 + \mathbf{u}_n = (na + u_n)\hat{\mathbf{x}}$ (החלק התחתון באיור 5.1.1). **התנודות האורכיות** מתארות תזוזה של האטומים בכיוון מקביל לסריג המקורי. בהמשך נטפל גם בתנודות רוחביות, שניצבות לסריג המקורי. לשם פשטות, נניח עוד שפועלים כוחות רק בין אטומים שכנים קרובים, ושהכוח בין שני אטומים שכנים תלוי רק במרחק ביניהם, עם האנרגיה הפוטנציאלית $U(R_{n,n+1})$, כאשר $R_{n,n+1} = R_{n+1} - R_n = a + u_{n+1} - u_n$ (הסימון הוֶקטורי מיותר במקרה החד-ממדי הנוכחי). האנרגיה הפוטנציאלית הכללית היא

$U_{tot} = \sum_n U(R_{n,n+1})$, כאשר הסכום הוא על N האטומים בסריג. כדי להימנע מקשיים בקצות הסריג, נטפל עכשיו בסריג אינסופי, כך שהסכום הוא על כל הערכים השלמים של n. תנאי השפה בקצוות של סריג סופי יטופלו בהמשך.

בפרק 4 מצאנו כי מצב שיווי-המשקל מתואר על ידי המינימום של האנרגיה הפוטנציאלית הכללית. בדוגמה שלפנינו, המינימום הזה מתקבל, כאשר כל אחד מהמחוברים בסכום הוא מינימלי, וזה קורה, כאשר האטומים נמצאים בשיווי-משקל בנקודות הסריג המחזורי כנזכר לעיל, כלומר $R_{n,n+1} = R_{n+1} - R_n = a$, או כאשר $u_n = 0$. בנקודת המינימום הנגזרת של הפוטנציאל מתאפסת, $U'(R)\big|_{R=a} = 0$. קריטריון לינדמן קובע כי הסטייה משיווי-משקל חייבת להיות קטנה מהמרחק הממוצע בין שכנים, כי אחרת הגביש יותך אל המצב הנוזלי. לכן, מקובל להניח שהסטיות u_n קטנות לעומת קבוע הסריג, $|u_n| << a$, ולפתח את האנרגיה הפוטנציאלית בטור חזקות ב-u_n-ים: $U_{tot} = \sum_n [U(a) + U'(a)(u_{n+1} - u_n) + U''(a)(u_{n+1} - u_n)^2/2 + ...]$ (הנקודות בסוף מציינות חזקות גבוהות יותר של ה-u_n-ים). עבור סריג אינסופי, הסכום של האיברים הלינאריים מתאפס, כי u_n מופיע עם סימנים הפוכים באיבר ה-$(n-1)$ ובאיבר ה-n (אנחנו מתעלמים מהקצוות של הסריג; כפי שנראה בהמשך, בסריג שאיננו אינסופי יש לבחור תנאי שפה שמאפסים את האיברים הללו.) האיברים הלינאריים מתאפסים גם כי במקרה הנוכחי (שכנים קרובים בלבד) המינימום של האנרגיה מתקבל כאשר $U'(a) = 0$. ההתאפסות של האיברים הלינאריים מבטאת גם את העובדה ש-$-\partial U_{tot}/\partial u_n$ הוא הכוח שפועל על האטום ה-n, והכוח הזה מתאפס במצב שיווי-המשקל. אם נשמור רק את האיברים מסדר שני, נקבל

$$U_{tot} = U_0 + \frac{D_L}{2}\sum_n (u_n - u_{n+1})^2, \qquad (5.1.1)$$

כאשר $D_L = d^2U(x)/dx^2\,|_{x=a}$ (L מציין את **התנודות האורכיות, longitudinal**). אם מוסיפים את האנרגיה הקינטית, מקבלים את ההמילטוניאן (של האנרגיה הכוללת)

$$H = \sum_n \frac{p_n^2}{2M} + U_{tot}, \qquad (5.1.2)$$

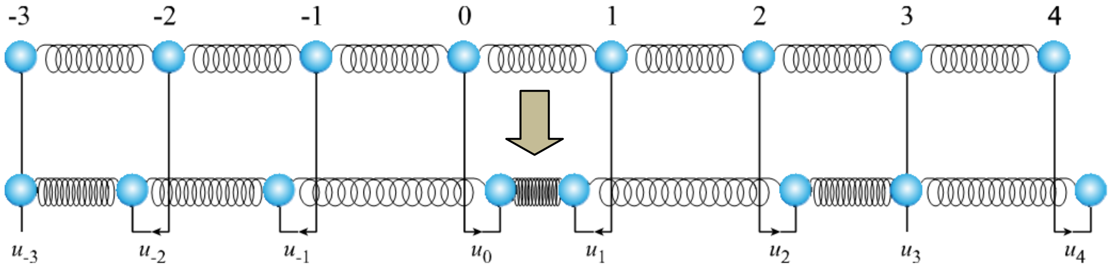
כאשר p_n הוא התנע של האטום ה-n ו-M היא המסה של כל אטום בגביש.

משוואות התנועה הקלאסיות: החוק השני של ניוטון נותן

$$M\ddot{u}_n = -\partial U_{tot} / \partial u_n = -D_L(u_n - u_{n-1}) - D_L(u_n - u_{n+1}), \qquad (5.1.3)$$

כאשר נקודה מעל לביטוי מייצגת גזירה לפי הזמן. אגף ימין מכיל את הכוחות שמופעלים על האטום ה-n על ידי שכניו מימין ומשמאל. כוחות אלו זהים לכוחות שיתקבלו, אם נניח כי כל זוג אטומים שכנים מחובר על ידי קפיץ, שנמצא בשיווי-משקל כאשר אורכו שווה בדיוק לקבוע הסריג a: כל אחד מהכוחות הנ"ל שווה לקבוע הקפיץ D_L מוכפל בהתארכות (או בהתכווצות) הקפיץ לעומת מצב שיווי-המשקל שלו, כמו ב**חוק הוק (Hooke's law)**. חוק הוק מתאר גם את

התנודה של **אוסצילטור הרמוני**, ולכן הקירוב הנוכחי נקרא **הקירוב ההרמוני**. האיברים הגבוהים יותר בפיתוח של האנרגיה נקראים **איברים אי-הרמוניים**, והם יידונו בהמשך הפרק. איור 5.1.1 מתאר את מצב שיווי-המשקל וכן את המצב הרגעי של הסריג המתנודד.



איור 5.1.1: תנודות אורכיות של סריג חד-ממדי חד-אטומי. למעלה: מצב שיווי-המשקל, אורך כל קפיץ (שמתואר באיור על ידי קו סלילי) שווה לקבוע הסריג a. למטה: תמונה רגעית של הסריג המתנודד, האטום ה-n נמצא בנקודה $x_n = na + u_n$. התזוזות ממצב שיווי-המשקל מתוארות על ידי החִצים.

יחס הנפיצה: בהמשך נכיר שיטות כלליות לפתרון משוואות תנועה כמו אלה שבמשוואה (5.1.3). בינתיים, אפשר לבנות כל פתרון כסכום של תרומות "מונוכרומטיות", שמתנודדות בזמן עם תדירויות זוויתיות מוגדרות, ω. נתמקד עכשיו באחד מהפתרונות המונוכרומטיים הללו, ונרשום אותו בצורה $u_n(t) = A_n e^{-i\omega t}$, כאשר המקדם המרוכב A_n תלוי רק במקום (כלומר ב-n) ולא בזמן. אף שמטעמי נוחיות נעבוד מעתה עם גדלים מרוכבים $u_n(t)$, בסוף החשבון נוכל להשתמש רק בחלק הממשי (או רק בחלק המדומה) של התוצאה. הן החלק הממשי והן החלק המדומה פותרים אותן משוואות תנועה, והבחירה ביניהם (או בקומבינציה לינארית כלשהי שלהם) תיעשה בהתאם לתנאי ההתחלה ותנאי השפה. עם ההצבה דלעיל, משוואת התנועה (5.1.3) הופכת להיות

$$M\omega^2 A_n = D_L(2A_n - A_{n-1} - A_{n+1}) \,. \tag{5.1.4}$$

עבור סריג אינסופי, אפשר להזיז את כל נקודות הסריג ימינה ביחידה אחת, ולקבל את המשוואה $M\omega^2 A_{n+1} = D_L(2A_{n+1} - A_n - A_{n+2})$. אם נסמן $B_n = A_{n+1}$, אזי הפונקציה החדשה B_n פותרת בדיוק את אותה משוואה כמו A_n, כלומר, משוואה (5.1.4): $M\omega^2 B_n = D_L(2B_n - B_{n-1} - B_{n+1})$. אם נניח שלמשוואה הלינארית וההומוגנית הזאת יש רק פתרון אחד, עד כדי קבוע כפלי, נגיע למסקנה שחייב להתקיים $B_n = CA_n$, כאשר C הוא קבוע מרוכב שייקבע בהמשך. מכאן, הפתרון חייב לקיים $A_{n+1} = CA_n$. אם נחזור על התהליך הרבה פעמים, ונקבע את ראשית הצירים ב-$n = 0$, נקבל $A_n = C^n A_0$. אם ערכו המוחלט של C גדול (או קטן) מאחד, אזי הגודל $|A_n| = |C|^n |A_0|$ יקבל ערכים גדולים מאוד עבור n-ים חיוביים (או שליליים) גדולים. הפתרונות המתבדרים הללו אינם קבילים, כי הם לא מקיימים את ההנחה של סטיות קטנות משיווי-משקל. לכן, C חייב להיות מספר מרוכב עם הערך המוחלט 1, כלומר, $C = e^{ika}$, כש-k הוא מספר ממשי, שמשמעותו תוסבר מיד. מכאן, $A_n = e^{ikan} A_0$. הטיעון שהוצג זה עתה אופייני **למערכות**

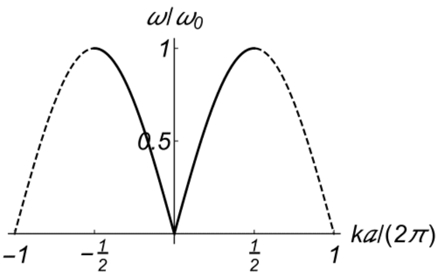
מחזוריות, והתוצאה היא מקרה פרטי של **משפט בלוך** שיוסבר בפרק 6. הצבה במשוואה (5.1.4) נותנת עכשיו שתדירות התנודה ω חייבת לקיים את הקשר

$$M\omega^2 = D_L(2 - e^{-ika} - e^{ika}) = 2D_L[1-\cos(ka)] = 4D_L\sin^2\left(\frac{ka}{2}\right), \tag{5.1.5}$$

כלומר,

$$\omega(k) = 2\sqrt{\frac{D_L}{M}}\left|\sin\left(\frac{ka}{2}\right)\right| = \omega_0\left|\sin\left(\frac{ka}{2}\right)\right|, \tag{5.1.6}$$

כאשר $\omega_0 \equiv 2\sqrt{D_L / M}$. הפתרון הכולל שקיבלנו הוא מהצורה $u_n = A_n e^{-i\omega(k)t} = A_0 e^{i[kna-\omega(k)t]}$. הפונקציה הזאת מוכרת לנו מתורת הגלים (ראו גם יחידה 4 בקורס ״פרקים בפיסיקה מודרנית״): זהו **גל**, עם **מספר גל** k ועם **אורך גל** $\lambda = 2\pi/|k|$, שעבור $k > 0$ מתקדם בכיוון החיובי של ציר-x עם **מהירות פאזה** $v_{ph} = \omega/k$ [למשל, המקסימה של החלק הממשי של u_n נמצאים בנקודות שבהן $kna - \omega t = 0$, ולכן הם נעים ימינה לפי הנוסחה $na = (\omega/k)t = v_{ph}t$. אורך הגל הוא המרחק בין שני מקסימה סמוכים.] באופן דומה, גם הפונקציה $u_n = A_0e^{i[kna-\omega(k)t]}$, עם $k < 0$, שמתארת גל שנע בכיוון ההפוך, פותרת אותה המשוואה (5.1.4), עם אותה תדירות. הפונקציה $\omega(k)$, שנותנת את **יחס הנפיצה** (**dispersion relation**) בין התדירות למספר הגל, מתוארת באיור 5.1.2, והסימטריה שלה להחלפת הסימן של מספר הגל משקפת את קיומם של שני הפתרונות לכל תדירות.



איור 5.1.2: יחס הנפיצה עבור שרשרת חד-ממדית חד-אטומית. הקו העבה מדגיש את יחס הנפיצה בתוך אזור ברילואן הראשון (ראו בהמשך). התדירות נמדדת ביחידות של $\omega_0 = 2\sqrt{D_L/M}$, ומספר הגל נמדד ביחידות של וקטור הבסיס של הסריג ההופכי, $G_0 = 2\pi/a$.

מחזוריות ואזורי ברילואן: תכונה חשובה של הפתרון שהתקבל היא **מחזוריות** גם במרחב הסריג ההופכי: משוואה (5.1.6) מקיימת את הקשר

$$\omega(k) = \omega(k + 2\pi h/a) = \omega(k+G), \tag{5.1.7}$$

כאשר $G = h(2\pi/a)$ הוא **וקטור סריג הופכי** כלשהו של הסריג הנדון (h שלם כלשהו). כזכור מסעיף 3.5, וקטור סריג הופכי מעביר אותנו מאזור ברילואן אחד לאזור ברילואן אחר. משוואה (5.1.7) מבטאת את העובדה שהתדירות היא פונקציה מחזורית של מספר הגל, עם מחזור $2\pi/a$

(כפי שאכן רואים באיור 5.1.2). פן נוסף של אותה מחזוריות מתייחס לפונקציות הגל u_n: הפתרון עם מספר הגל k מקיים גם הוא קשר מחזורי בין אזורי ברילואן שונים, $u_n(k) = A_0 e^{i(kna-\omega t)} = A_0 e^{i(kna+2\pi hn-\omega t)} = u_n(k+2\pi h/a) = u_n(k+G)$. לכן, מספיק למצוא את הפתרונות עבור מספרי גל בתוך **אזור ברילואן הראשון** של הסריג ההופכי, $-\pi/a < k < \pi/a$. כל הפתרונות שמתאימים למספרי גל אחרים, זהים לפתרונות הללו ואינם מוסיפים שום מידע חדש. כפי שנראה בהמשך, התוצאה הזאת היא כללית: בכל המקרים **מספיק לחשב את יחסי הנפיצה ואת פונקציות הגל רק באזור ברילואן הראשון**. זאת הסיבה העיקרית לדגש שהושם על אזורי ברילואן בסעיף 3.5.

גבול הרצף: לקשר (5.1.6) יש כמה תכונות נוספות שראוי לציין. כאשר אורך הגל גדול יחסית לקבוע הסריג, $a << \lambda$ או $ka << 1$, אפשר לפתח את אגף ימין במשוואה (5.1.6) בטור טיילור ב- ka, ולקבל **יחס נפיצה לינארי**, $\omega \approx c\,|\,k\,|$, כאשר $c = \omega_0 a/2 = a\sqrt{D_L/M}$ היא **מהירות הגל האורכי**, שתזוהה להלן כ**מהירות הקול** בחומר הנדון (מהירות הקול שווה למהירות הפאזה של הגל בגבול של גלים ארוכים). אם מניחים שקבוע הסריג a קטן מאד, כך שקיים בקירוב רצף של חומר על ציר-x, עם צפיפות מסה אורכית $\rho = M/a$, אזי אפשר להתייחס אל מיקום האטומים כאל משתנה רציף, $na \to x$, ולהשתמש בקירוב $2u_n - u_{n-1} - u_{n+1} \approx -u''(x)a^2$ (התגים מסמנים גזירה לפי x). בהנחות הללו משוואה (5.1.3) הופכת להיות משוואת הגלים ברצף,

$$\rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = Y \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}, \qquad (5.1.8)$$

כאשר $Y = D_L a$ הוא **מקדם הדחיסות** (**מודול יאנג, Young modulus**) של החומר, ביחידות שמתאימות לממד אחד. זאת בדיוק המשוואה המוכרת עבור **גלי קול אורכיים** בחומר רציף, עם מהירות הקול $c = a\sqrt{D_L/M} = \sqrt{Y/\rho}$ (ראו בנספח, וכן בפרק 4 ביחידה 4 בקורס "פרקים בפיסיקה מודרנית"). לכן, בגבול של מספרי גל קטנים הפתרונות הגליים של משוואות התנועה הם גלי הקול הרגילים בחומר רציף. בגלל ההתאמה לגלי קול עבור גלים ארוכים מקובל לקרוא לפתרונות שמצאנו כאן "**פתרונות אקוסטיים**". מאחר שגלים אקוסטיים מאופיינים על ידי אי-השוויון $ka << 1$, מתקבל כי $A_{n+1}/A_n = e^{ika} \approx 1$, כך שהתזוזות של שכנים קרובים קרובות מאוד זו לזו. זה מצדיק גם את המעבר אל משתנה רציף, $na \to x$. דיון כללי יותר בגבול הרצף מוצג בנספח לפרק זה.

תדירויות "אסורות": בניגוד לגלי קול רגילים ברצף, שבהם יחס הנפיצה נשאר לינארי לכל התדירויות ויש פתרונות גליים ל**כל** תדירות, המשוואה (5.1.6) נותנת פתרונות עם מספר גל ממשי k רק עבור תדירויות שקטנות מהערך $\omega_0 = 2\sqrt{D_L/M} = 2c/a$. עבור מוצקים אופייניים, מהירות הקול היא מסדר גודל של $10^5\,\mathrm{cm/sec}$, קבוע הסריג הוא מסדר גודל של $1\text{Å} = 10^{-8}\,\mathrm{cm}$, ולכן $\omega_0 \approx 2\times 10^{13}\,\mathrm{sec}^{-1}$, כמו התדירות של גלי אור בתחום האינפרא-אדום. אם מנסים ליצור בגביש תנודה בתדירות גבוהה יותר, אזי למשוואה (5.1.6) יהיו רק פתרונות מרוכבים, עם "מספר הגל" המרוכב $k = \pi/a + i\kappa$, כאשר $\omega/\omega_0 = \cosh(\kappa a/2)$ (בדקו!). הצבה בפונקציית הגל נותנת

$|u_n| = |A_0| e^{-\kappa na}$, וזהו פתרון שמתבדר לאינסוף עבור n-ים חיוביים או שליליים גדולים (תלוי בסימן של κ). פתרון כזה איננו קביל במערכת האינסופית, כי הוא חורג מהקירוב ההרמוני (שהניח תנודות קטנות). כמו כן, ערכים גדולים של התזוזה גורמים להתפרקות הסריג (קריטריון לינדמן). במערכת חצי-אינסופית, "נדנוד" של האטום על השפה עם תדירות בתחום הזה "ייצור" פתרון שדועך כשמתקדמים לתוך הסריג (הפתרון המתבדר "נפסל" פיסיקלית). במילים אחרות, תנודות בתדירויות הללו אינן יכולות להתפשט למרחקים גדולים בתוך הסריג. התדירות המקסימלית שנותנת פתרון גלי, ω_0, מתקבלת כאשר $ka = \pi$, כלומר, כאשר וקטור הגל k נמצא בקצה של אזור ברילואן הראשון, או כאשר $\lambda = 2\pi/k = 2a$. זהו הגל הקצר ביותר שאפשר להעביר במערכת (מסיבה פיסיקלית ברורה: גלים קצרים יותר היו מתארים תנודות של חומר במרווח שבין אטומים שכנים, אבל בסריג הנדון אין שם אטומים, ולכן אין משמעות לתנודות כאלה.) עבור אורך הגל הזה מתקבל $u_n(k = \pi/a) = A_0(-1)^n e^{-i\omega t}$, וזהו **גל עומד** שבו אטומים שכנים מתנדנדים בכיוונים הפוכים זה לזה (וזאת בניגוד לגבול האקוסטי של גלים ארוכים, שבו שכנים קרובים נעים באותו הכיוון).

חבילות גלים: העובדה שמתקבל גל עומד בקצה של אזור ברילואן מתקבלת גם מהסתכלות על **מהירות החבורה** של הגלים. כפי שהוזכר, הפתרונות מהטיפוס $u_n = A_0 e^{i(kna-\omega t)}$ מהווים **גלים נעים מונוכרומטיים** (בעלי תדירות בודדת). מאחר שכל הפתרונות הללו, גם עם תדירויות שונות, פותרים את משוואות התנועה המקוריות, (5.1.3), הפתרון הכללי יכול להיות קומבינציה לינארית כללית שלהם,

$$u_n(t) = \sum_k A(k) e^{i[kna-\omega(k)t]}, \tag{5.1.9}$$

כאשר $\omega(k)$ נתון במשוואה (5.1.6), והמקדמים $\{A(k)\}$ מתקבלים מתנאי ההתחלה ומתנאי השפה של הבעיה. (בהמשך נראה כי במערכת בעלת אורך סופי מותרים רק ערכים בדידים של k, ואז המשוואה הזאת מתארת **טור פורייה** של התנודה. במערכת אינסופית מתקבל רצף של k-ים, ואז הסכום הופך לאינטגרל, וזוהי **התמרת פורייה**. ראו נספח לפרק 3.) הפתרון הכללי (5.1.9) נקרא גם "**חבילת גלים**" (**wave packet**). המקום שבו עוצמת התנודה של החבילה הזאת מקסימלית מתקבל מערכים של k שנמצאים ליד הערך $k = k_0$, שבו האמפליטודה $A(k)$ מקסימלית. מאחר שהאמפליטודה הזאת מוכפלת בגורם הפאזה, $e^{i[kna-\omega(k)t]}$, התוצאה גדולה יותר כאשר גורם הפאזה הזה משתנה לאט ליד $k = k_0$ (לערכים אחרים של מספר הגל גורם הפאזה מחליף סימן עבור שינויים קטנים ב-k, ולכן התרומה לסכום הרבה יותר קטנה). ההשתנות האִטית ביותר של הפאזה הזאת, ולכן השיא של הסכום (5.1.9), מתקבלים כאשר $(\partial/\partial k)[kna - \omega(k)t]\,|_{k=k_0} = 0$, כלומר, כאשר $na = v_g t$, עם **מהירות החבורה**

$$v_g = [\partial\omega/\partial k]\,|_{k=k_0}. \tag{5.1.10}$$

מהירות החבורה מתארת את התקדמות השיא של פונקציית הגל בזמן. ממשוואה (5.1.6), בתוך אזור ברילואן הראשון ($-\pi/a < k_0 < \pi/a$) מתקיים $v_g = \pm c\,\cos(k_0 a/2)$, עם מהירות הקול

$c = \omega_0 a/2 = a\sqrt{D_L/M}$ ועם סימן ששווה לסימן של k_0. לכן, מהירות החבורה מקסימלית (בערכה המוחלט) ושווה למהירות הקול באמצע אזור ברילואן (בגבול האקוסטי), ודועכת לאפס בקצה האזור. מהירות חבורה ששווה לאפס נותנת גלים עומדים, כפי שאכן מצאנו.

שאלה 5.1.1

א. מהו יחס הנפיצה עבור תנודות אורכיות של סריג חד-ממדי חד-אטומי עם "קבועי קפיץ" $D_{L,m}$ בין שכנים שנמצאים במרחק ma זה מזה? מהי מהירות החבורה? מהו התנאי לכך שיתקבל יחס נפיצה לינארי עבור מספרי גל קטנים? מהי מהירות הקול במקרה זה?

ב. מהם יחסי הנפיצה עבור תנודות אורכיות של סריג חד-ממדי חד-אטומי עם האינטראקציה של לנארד-ג'ונס, משוואה (4.4.5)? מהי ההתנהגות של היחסים האלה עבור גלים ארוכים?

ג. ציירו את יחס הנפיצה כאשר $D_{L,2} = D_{L,1}/2$, ו-$D_{L,m} = 0$ עבור $m > 2$. כמה פתרונות גליים שונים יש עבור כל ערך של התדירות?

תנודות רוחביות: נניח עכשיו שהאטומים יכולים לנוע גם בניצב לסריג המקורי, כלומר, בכיווני ציר-y וציר-z. המיקום של הגרעין מספר n הוא עכשיו וקטור תלת-ממדי, $\mathbf{R}_n = na\hat{\mathbf{x}} + \mathbf{u}_n$. נניח עוד **שהכוחות בין זוגות אטומים הם מרכזיים**, כלומר, שהאנרגיה הפוטנציאלית של האינטראקציה בין אטומים שנמצאים במרחק $\mathbf{R}_{n,n+m} = ma\,\hat{\mathbf{x}} + \mathbf{u}_{n+m} - \mathbf{u}_n$ זה מזה תלויה רק באורך הוֶקטור הזה. מסיבות שיתבררו בהמשך אנחנו כוללים עכשיו גם שכנים פחות קרובים. פיתוח טיילור של אורך הוֶקטור $R_{n,n+m} \equiv |\mathbf{R}_{n,n+m}|$ נותן $R_{n,n+m} = ma + \delta u_x + (\delta u_\perp)^2/(2ma) + \ldots$, כאשר $\delta\mathbf{u} = \mathbf{u}_{n+m} - \mathbf{u}_n$, ריבוע התנודה הרוחבית הוא $(\delta u_\perp)^2 = (\delta u_y)^2 + (\delta u_z)^2$, והנקודות מייצגות חזקות גבוהות מ-2 של הסטיות משיווי-משקל (בדקו!). הצבה בפיתוח טיילור (עד לסדר שני בסטיות) של הפוטנציאל המתאים נותנת

$$U(R_{n,n+m}) = U(ma) + U'(ma)[\delta u_x + (\delta u_\perp)^2/(2ma)] + U''(ma)(\delta u_x)^2/2 + \ldots \quad (5.1.11)$$

תרומת האיבר הלינארי ב-$\delta u_x = u_{n+m,x} - u_{n,x}$ מתאפסת כמו קודם בגלל התאפסות הכוח השקול על כל אטום במצב שיווי-משקל. משוואת התנועה עבור התנודות האורכיות זהה לזו שהתקבלה בפתרון לשאלה 5.1.1. נתמקד לכן במשוואות התנועה עבור התנודות הרוחביות, למשל $M\ddot{u}_{n,y} = -\partial U_{tot}/\partial u_{n,y}$. בקירוב ההרמוני, מתקבלת המשוואה $M\ddot{u}_{n,y} = -\sum_m D_{T,m}(2u_{n,y} - u_{n-m,y} - u_{n+m,y})$, עם $D_{T,m} = U'(ma)/(ma)$.

במקרה הפרטי שבו הכוחות פועלים רק בין שכנים קרובים, ראינו כי $U'(a) = 0$, ולכן מתקבל $M\ddot{u}_{n,y} = 0$. בקירוב הזה, כל תזוזה רוחבית תישאר קבועה או תגדל עם הזמן עד שתצא מהתחום של תנודות קטנות, ולכן אי-אפשר להמשיך ולהשתמש בקירוב הזה. דרך אחת להתגבר על הקושי הזה היא לכלול איברים אי-הרמוניים, שייתנו משוואות לא-לינאריות בתנודות. הטיפול במשוואות כאלה חורג מתחומי קורס זה (אבל ראו גם סעיפים 5.5 ו-5.8). דרך שנייה להתגבר על

הקושי היא להוסיף שכנים רחוקים יותר. אם "מנחשים" עדיין פתרון גלי מהצורה $u_{n,y} = B_0 e^{i[kna - \omega_T t]}$, מתקבל יחס הנפיצה

$$M\omega_T^2 = 4\sum_m D_{T,m}\sin^2(mka/2) = 4\sum_m U'(ma)\sin^2(mka/2)/(ma) \,.$$

בגבול של גלים ארוכים זה נותן $M\omega_T^2 = \sum_m U'(ma)(ma)\left[k^2 - (ma)^2 k^4/12 + \ldots\right]$. מאחר שהאנרגיה בשיווי-משקל לכל נקודת סריג, $u = 2\sum_{m=1}^{\infty} U(ma)$, חייבת להיות מינימלית עבור קבוע הסריג, הנגזרת שלה חייבת להתאפס, $\sum_{m>0} mU'(ma) = 0$. לכן, האיבר הראשון בפיתוח של $M\omega_T^2$ מתאפס, ולא מתקבלת התנהגות אקוסטית (שבה התדירות מתכונתית למספר הגל)! האיבר המוביל בגלים ארוכים נותן תלות ריבועית של התדירות במספר הגל, $\omega_T \propto k^2$, וזאת בהנחה שמתקיים $\sum_m U'(ma)m^3 < 0$. למשל, כאשר יש רק שני איברים בסכום, מתקבל $U'(2a) = -U'(a)/2$, ולכן הסכום הזה שווה ל- $U'(a) + 8U'(2a) = -3U'(a)$. בדרך כלל הסכום הזה אכן שלילי. אם הסכום חיובי, אזי ω_T הוא מספר מדומה, הגביש איננו יציב, וצריך להוסיף איברים אי-הרמוניים כדי לייצבו. במקרה הזה מופיע בדרך כלל מינימום חדש לאנרגיה, עם מבנה גבישי חדש.

תנודות רוחביות כיפופיות: דרך אחרת לייצב את התנודות הרוחביות היא להוסיף **כוחות שאינם מרכזיים**. דוגמה לכוחות כאלה היא **כוחות שתלויים בזוויות בין קשרים שכנים**. למשל, נסתכל על הקשר הקו-ולנטי. בסעיף 4.3 תיארנו כמה היברידיזציות של פונקציות הגל על אחד האטומים בסריג, למשל, מהטיפוס *sp*, או מהטיפוס sp^2, והתמקדנו בקשר הקו-ולנטי שנוצר מהיברידיזציה של כל אחד מהמצבים הללו עם מצבים של אטומים שכנים. לדוגמה, בשרשרת קווית כמו $\ldots Be - Be - Be - Be - Be \ldots$ יש לכל אטום בריליום שני אלקטרונים, שנמצאים בקירוב במצבים ההיברידיים האטומיים מהטיפוס *sp*, $\Psi_{\pm\hat{\mathbf{x}}} = [\psi_{200} \pm \psi_x]/\sqrt{2}$, וכל אחד מהם יוצר קשר קו-ולנטי עם אלקטרון באטום השכן. כל הקשרים הללו נמצאים על ציר המולקולה, והזווית בין קשרים קרובים היא בת 180°. האנרגיה של הקשר תלויה במרחק בין שני האטומים השכנים, והמינימום שלה נותן את מרחק הסריג החד-ממדי הזה. ללא תנודות רוחביות, אפשר לפתח את האנרגיה הפוטנציאלית כמו במשוואה (5.1.1), ולקבל גלים אורכיים כמו שקיבלנו בהתחלת הסעיף הנוכחי. לעומת זאת, תזוזה רוחבית של אטום תשנה את הזווית בין הקשרים שבין האטום הזה לבין שני שכניו הקרובים מ- π ל- γ, והמצבים ההיברידיים יהפכו להיות מהצורה $\Psi_i = A[\psi_{200} + \beta\hat{\mathbf{n}}_i \cdot \boldsymbol{\psi}]$ (ראו שאלה 4.3.3), כאשר $\hat{\mathbf{n}}_{1,2}$ הם וקטורי יחידה בכיוונים החדשים של שני הקשרים. בפתרון לשאלה 4.3.3(ו) קיבלנו את התלות של המקדמים A ו- β בזווית γ. מאחר ש- γ היא הזווית בין שני קשרים, האינטראקציה האפקטיבית שמדובר בה תלויה בקואורדינטות של **שלושה אטומים**, והיא מכלילה את הפוטנציאל בין זוגות שתואר במשוואה 5.1.1. האיברים הנדונים מתייחסים ל**סטייה כיפופית** **(flexural, bending, buckling)** של הסריג. ככל שהזווית הזאת קטנה, ענני ההסתברות של שני האלקטרונים באטום מתקרבים זה לזה, ולכן האנרגיה

הקולומבית של הדחייה ביניהם גדלה. עבור סטיות קטנות בכיוון הרוחבי אפשר לפתח את האנרגיה בטור במשתנה הקטן $(1+\cos\gamma)$, ושאלה 5.1.2 מראה כי גם כאן מתקבל יחס נפיצה שמתכונתי ל- k^2 עבור גלים ארוכים.

התנודות הרוחביות מסובכות במיוחד בסריג חד-ממדי, כאשר אין אטומים אחרים שמקיפים את הגביש החד-ממדי ומפעילים עליו כוחות רוחביים שעוצרים את ה"בריחה" של האטומים בכיוון הרוחבי. קשיים דומים מתעוררים לגבי תנודות רוחביות (בניצב למישור) של גביש דו-ממדי (למשל, גרפן). גם שם אפשר לייצב את הסריג על ידי אינטראקציות נוספות, כגון אלה שתוארו לעיל (ראו גם סעיף 5.5). גם צימוד למצע שעליו מונח הגביש הדו-ממדי יכול לייצב את התנודות הרוחביות. הקשיים הללו אינם מתעוררים בשלושה ממדים, כאשר כל אטום מוקף על ידי אטומים אחרים בכל הכיוונים. בהמשך הפרק נתעלם בדרך כלל מהקשיים הללו, ונניח קבועי קפיץ סופיים גם עבור תנודות רוחביות.

שאלה 5.1.2

רשמו ביטוי עבור התלות בתזוזות האטומים של $(1+\cos\gamma_n)$, כאשר γ_n היא הזווית בין שני קשרים עוקבים בסריג חד ממדי, בין האטומים שמספריהם $n-1,n,n+1$, ומצאו את האיברים המובילים בפיתוח של התוצאה לתנודות (אורכיות ורוחביות) קטנות. מהי משוואת התנועה עבור התנודות הרוחביות במקרה זה? מהו יחס הנפיצה?

גביש עם בסיס: עד כאן טיפלנו בתא יחידה שהכיל אטום בודד. נעבור עכשיו לדוגמה עם **שני אטומים (או יונים) בתא היחידה**, שיכולה לתאר, למשל, סריג חד-ממדי של מלח בישול, איור 4.2.1 [או איור 2.1.1(ב)]. לשני האטומים יש מסות שונות, M ו- m, אבל כל ה"קפיצים" האורכיים זהים, עם קבוע D. התזוזות האורכיות של שני סוגי האטומים בתא היחידה ה- n, u_n ו- v_n, מוגדרות באיור 5.1.3. משוואות התנועה עבור תנודות אורכיות של כל אחד מסוגי האטומים הן

$$M\ddot{u}_n = -D(u_n - v_{n-1}) - D(u_n - v_n)\,,$$
$$m\ddot{v}_n = -D(v_n - u_n) - D(v_n - u_{n+1})\,. \tag{5.1.12}$$

גם המשוואות הללו נשארות ללא שינוי, כאשר מבצעים את ההזזה $n \to n+1$, ולכן אפשר לצפות לפתרונות גליים מהצורה $u_n = Ae^{i(kna-\omega t)}$, $v_n = Be^{i(kna-\omega t)}$, כאשר a הוא קבוע הסריג, ששווה למרחק בין שני אטומים זהים שכנים. הצבה ב-(5.1.12) מראה שאלו אכן פתרונות של משוואות התנועה, בתנאי שהמקדמים מקיימים את שתי המשוואות

$$M\omega^2 A = D[2A - (e^{-ika}+1)B]\,,$$
$$m\omega^2 B = D[2B - (1+e^{ika})A]\,. \tag{5.1.13}$$

אלו הן שתי משוואות לינאריות והומוגניות עם שני הנעלמים A ו- B, ולכן יש פתרון רק אם דטרמיננטת המקדמים מתאפסת,

$$.(M\omega^2 - 2D)(m\omega^2 - 2D) - 4D^2\cos^2\left(\frac{ka}{2}\right) = 0 \qquad (5.1.14)$$

זוהי משוואה ריבועית, עם הפתרונות

$$,\omega_\pm(k)^2 = \frac{D}{\mu} \pm D\sqrt{\left(\frac{1}{\mu}\right)^2 - \frac{4\sin^2(ka/2)}{Mm}} \qquad (5.1.15)$$

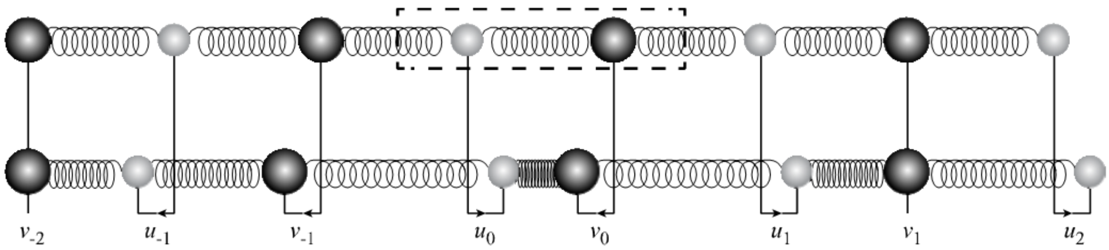
כאשר $\mu = mM/(m+M)$ היא **המסה המצומצמת** של שני האטומים בתא היחידה. איור 5.1.4 מראה את שני הפתרונות. שוב, התוצאות מקיימות את משוואת המחזוריות (5.1.7), ולכן מספיק להסתכל על הפתרונות באזור ברילואן הראשון, $-\pi/a < k < \pi/a$. בניגוד למקרה הקודם, לכל מספר גל יש עכשיו **שתי תדירויות**. בגבול של מספר גל קטן, התדירות הנמוכה יותר היא בקירוב

$$.\omega_-^2 \approx \frac{Da^2}{2(M+m)}k^2 = c^2k^2 \qquad (5.1.16)$$

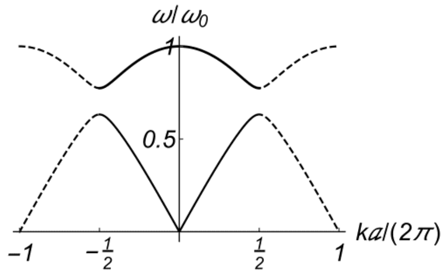
זאת היא בדיוק התדירות האקוסטית של גל קול שמתקבל עבור רצף עם צפיפות מסה $\rho = (M+m)/a$ [ראו דיון לפני משוואה (5.1.8)]. התדירות הגבוהה יותר שווה בקירוב לביטוי

$$.\omega_+^2 \approx \frac{2D}{\mu} - \frac{Da^2}{2(M+m)}k^2 \qquad (5.1.17)$$

בגבול של k קטן זאת תדירות גבוהה, מסדר גודל של התדירות של אור אינפרא-אדום. בגלל סדרי הגודל של התדירויות הללו, מקובל לכנות את הענף התחתון של יחס הנפיצה בשם "**הענף האקוסטי**", ואת הענף העליון בשם "**הענף האופטי**". למרות השם, יש לזכור שאין מדובר כאן בגלים אלקטרומגנטיים!



איור 5.1.3: תנודות של סריג חד-ממדי דו-אטומי. למעלה: מצב שיווי-המשקל. המסגרת המקווקוות מתארת את תא היחידה ה-0. התא ה-n מכיל שני אטומים (או יונים); העיגול הבהיר מתאר אטום בעל מסה M, והעיגול הכהה מתאר אטום עם מסה m. במצב שיווי-משקל המרחק בין אטומים שכנים (שונים) בתוך תא היחידה הוא b, וקבוע הסריג של הגביש (אורך התא המקווקו) הוא $a = 2b$. למטה: תמונה רגעית של הסריג המתנודד; האטומים בתא ה-n נמצאים בנקודות $na + u_n$ ו-$na + b + v_n$.



איור 5.1.4: יחס הנפיצה של תנודות אורכיות בסריג חד-ממדי דו-אטומי, עם $M = 3m/2$. הקו הרציף מציג את התוצאות באזור ברילואן הראשון של הגביש, שמכיל שני אטומים בתא היחידה. התדירות נמדדת ביחידות של התדירות האופטית המקסימלית, $\omega_0 = \sqrt{2D/\mu}$.

כשמספר הגל גדל לכיוון הגבול של אזור ברילואן, התדירות האקוסטית עולה, והתדירות האופטית יורדת. כאשר מגיעים לגבול הזה, $k = \pi/a$, שתי התדירויות הן $[\omega_+(\pi/a)]^2 = 2D/m,\ [\omega_-(\pi/a)]^2 = 2D/M$ (הנחנו כי $M > m$). לכן, קיים **פער תדירויות** בין שני הענפים: כאשר $2D/M < \omega^2 < 2D/m$, אין לבעיה פתרונות גליים. כמו שראינו כבר במקרה החד-אטומי עבור תדירויות מעל למקסימום של יחס הנפיצה, כל הפתרונות בתחום הזה דועכים (או גדלים) אקספוננציאלית עם המרחק. אותו דבר קורה גם מעל לענף האופטי, כאשר $\omega^2 > \omega_0^2 = 2D/\mu$.

מעניין להסתכל גם על הפתרונות עצמם. עבור כל אחת מהתדירויות $\omega = \omega_\pm$, משוואות (5.1.13) נותנות רק את היחס בין שני הנעלמים (נמקו!),

$$\frac{B}{A} = \frac{2 - M\omega^2/D}{1 + e^{-ika}} = \frac{1 + e^{ika}}{2 - m\omega^2/D}. \qquad (5.1.18)$$

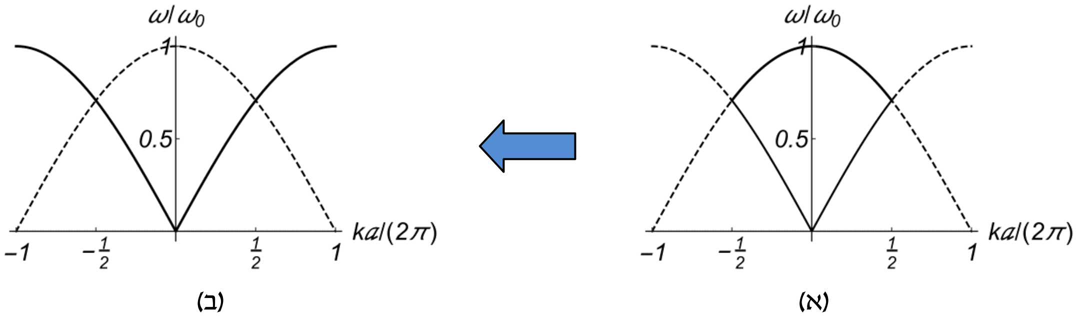
בגבול $k \approx 0$, מתקבל $A \approx B$ עבור הענף האקוסטי ו-$B \approx -(M/m)A$ עבור הענף האופטי (בדקו!). במקרה הראשון, שני האטומים נעים יחד, באותו הכיוון ועם אמפליטודת תזוזה דומה. זה מה שהיה אפשר לצפות עבור גלים ארוכים מאוד, שבהם פונקציית הגל משתנה מעט במרחקים קצרים. תוצאה דומה התקבלה עבור גלי הקול במקרה החד-אטומי. זו גם הסיבה שמהירות הקול במשוואה (5.1.16) מכילה את המסה הכוללת של שני האטומים, $(M + m)$: שני האטומים מתנודדים יחד, כיחידה אחת. לעומת זאת, במקרה השני הסימנים של שתי התנודות הפוכים. שני האטומים בתוך תא היחידה מתנודדים זה לעומת זה, כשהמרחק ביניהם מתנודד באופן מחזורי וכשמרכז המסה שלהם איננו זז [תזוזת מרכז המסה מתכונתית ל-$(MA + mB)$.] זו הסיבה לכך שהתדירות האופטית במשוואה (5.1.17) מכילה את המסה המצומצמת של שני האטומים, $\mu = Mm/(M + m)$. המסה הזאת מופיעה תמיד, כשמחשבים את התנועה היחסית של שני חלקיקים במערכת ייחוס שבה מרכז המסה נמצא במנוחה [ראו למשל סעיף 1.3 ביחידה 6 בקורס "מכניקה"]. התמונה שונה עבור מספרי גל בקצה של אזור ברילואן, $k = \pi/a$. בנקודה הזאת, קיבלנו כי $[\omega_+(\pi/a)]^2 = 2D/m,\ [\omega_-(\pi/a)]^2 = 2D/M$, ולכן משוואה (5.1.18) נותנת $A = 0$ על הענף האופטי ו-$B = 0$ על הענף האקוסטי (יש להיזהר בגבול, כי הן המונה והן המכנה

מתאפסים שם). כמו קודם, האטום הנותר מתנודד עם אמפליטודה $(-1)^n$, וזהו שוב גל עומד, שבו אחד האטומים איננו זז בכלל, ואילו האטום השני מתנודד סביב נקודת שיווי-המשקל שלו.

הגבול של אטומים זהים: נבדוק עכשיו מה קורה לביטויים הנזכרים לעיל בגבול שבו שתי המסות שוות זו לזו. במקרה הזה, משוואה (5.1.15) נותנת שתי תדירויות לכל מספר גל,

$$\omega_{\pm}^2 = 2D[1 \pm \cos(ka/2)]/M, \qquad (5.1.19)$$

כמו שמתואר באיור 5.1.5(א). מאחר שהמסות שוות, אפשר לצפות שהפתרון הזה זהה לפתרון שקיבלנו בהתחלת הסעיף, עבור שרשרת חד-אטומית, עם קבוע סריג $b = a/2$ ועם אזור ברילואן כפול, $-2\pi/a = -\pi/b < k < \pi/b = 2\pi/a$, כמו שהוצג באיור 5.1.2 ומשוחזר על ידי הקו העבה באיור 5.1.5(ב). ממשוואה (5.1.5), הפתרון הקודם הזה הוא $\omega^2 = 2D[1-\cos(kb)]/M = 2D[1-\cos(ka/2)]/M$. קל לראות כי הביטוי הזה מתלכד עם הענף האקוסטי של הפתרון ה"חדש" עבור $|k| < \pi/a$, ועם הענף האופטי של הפתרון ה"חדש" עבור $\pi/a < |k| < 2\pi/a$. בגלל המחזוריות של הפתרונות החדשים, אפשר להזיז את מספרי הגל על ידי וקטור הסריג ההופכי, $k \to k - 2\pi/a$, ולעבור מאיור 5.1.5(א) אל איור 5.1.5(ב), או להיפך. בגבול של מסות שוות, שני התיאורים זהים: אפשר לתאר את הפתרון על ידי הקו העבה באיור 5.1.5(ב), עם אזור ברילואן הרחב שמתאים לאטום אחד בכל תא יחידה, או על ידי שני הקווים העבים באיור 5.1.5(א), עם אזור ברילואן הצר יותר שמתאים לסריג עם בסיס שמכיל שני אטומים. כפי שראינו בפרקים הקודמים, לעתים קרובות נוח יותר לתאר גביש על ידי תא יחידה גדול יותר, שמכיל כמה אטומים, ולא על ידי תא היחידה הפרימיטיבי. כפי שראינו זה עתה, התוצאה היא אזור ברילואן קטן יותר, אבל עם כמה ענפים של תדירויות. **באופן כללי, מספר התדירויות האורכיות לכל וקטור גל שווה למספר האטומים בתא היחידה.** אם כוללים גם את התנודות הרוחביות, אזי מספר התדירויות הכולל שווה למספר האטומים בתא היחידה כפול הממד (כלומר, כפול 3 בשלושה ממדים). בשלושה ממדים, שלוש מתוך התדירויות הללו הן אקוסטיות (כלומר, שואפות לאפס בגבול של גלים ארוכים), ויתר התדירויות הן אופטיות (שואפות לערך גדול יחסית של התדירות בגבול הזה).



איור 5.1.5: יחסי הנפיצה עבור שתי מסות שוות בתא היחידה. (א) הקווים העבים מציגים את הענף האופטי ואת הענף האקוסטי בתוך אזור ברילואן של הגביש עם תא היחידה הכפול, $-\pi/a < k < \pi/a$. (ב) הקווים העבים מציגים את יחס הנפיצה עבור הגביש החד-אטומי, שאזור ברילואן שלו הוא $-2\pi/a = -\pi/b < k < \pi/b = 2\pi/a$, גדול פי שניים מהאזור של התא הכפול.

שאלה 5.1.3

הראו כי משוואה (5.1.14) היא משוואת ערכים עצמיים של מטריצה מסדר 2×2, וכי משוואה (5.1.18) מתארת את הוֶקטורים העצמיים המתאימים. מהי המטריצה?

שאלה 5.1.4

הגביש הדו-אטומי שתואר באיור 5.1.3 יכול לתאר גביש יוני, שבו ליונים עם מסה m יש מטען $+e$ ולאלה עם המסה M יש מטען $-e$. מפעילים על הגביש הזה גל אלקטרומגנטי, שהשדה החשמלי שלו מתנדנד בכיוון האורכי בתדירות זוויתית ω. מספר הגל של הגל הזה הוא $k = \omega/c_{light}$, כאשר c_{light} היא מהירות האור. לכן, השדה החשמלי בנקודה $x = na$ הוא $\mathrm{E}(n,t) = \mathrm{E}_0 e^{i(kna - \omega t)}$. מהו מומנט הדיפול המושרה בגביש? מהי התלות של המקדם הדיאלקטרי של החומר בתדירות?

שאלה 5.1.5

איך ישתנו יחסי הנפיצה עבור התנודות האורכיות בסריג החד-ממדי הדו-אטומי באיור 5.1.3, אם פועלים גם כוחות בין אטומים בעלי מסות זהות בתאי יחידה שכנים (הניחו שכל ה"קפיצים" הנוספים הללו הם בעלי אותו קבוע קפיץ, D_2)? מה קורה בגבול $D \to 0$?

שאלה 5.1.6

כזכור, גביש הפוליין מכיל שני סוגי קשרים, $\ldots C - C \equiv C - C \equiv C \ldots$ [איור 1.2.2(ב)]. קבועי הקפיץ של שני סוגי הקשר שונים זה מזה. מהן משוואות התנועה לתנודות אורכיות של הגביש הזה? מהם יחסי הנפיצה?

5.2: משוואות תנועה קלאסיות בממד כללי

הקירוב ההרמוני: נתחיל מהכללה של הקירוב ההרמוני לממדים גבוהים מ-1. כמו קודם, נניח כי האנרגיה הפוטנציאלית היא סכום על אנרגיות של זוגות אטומים, $U_{tot} = \frac{1}{2}\sum_{i \neq j} U(\mathbf{R}_{ij})$, כאשר $\mathbf{R}_{ij} = \mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j$ הוא הוֶקטור שמקשר בין שני האטומים. הסכום הזה הוא סכום כפול, על i ועל j, ולכן הוא מכיל כל זוג פעמיים. כדי לספור כל זוג רק פעם אחת חילקנו את התוצאה ב-2. באופן איכותי, הפוטנציאל $U(\mathbf{R})$ דוחה במרחקים קצרים ומושך במרחקים בינוניים וארוכים, כפי שהוצג באיור 1.1.1. כמו בסעיף הקודם, נניח תזוזות קטנות ממצב שיווי-המשקל, ונסמן את המיקומים ה"רגעיים" של האטומים על ידי $\mathbf{R}_i = \mathbf{R}_i^0 + \mathbf{u}_i$, כאשר $\mathbf{u}_i$ מתאר את הסטייה של האטום ה-i מנקודת הסריג $\mathbf{R}_i^0$ שבה הוא נמצא במצב שיווי-המשקל (שהיא נקודת המינימום של הפוטנציאל). בקירוב ההרמוני, נפתח את האנרגיה הפוטנציאלית בטור חזקות ב-$\mathbf{u}_i$-ים. מאחר שזהו פיתוח סביב מינימום, כל הנגזרות הראשונות של הפוטנציאל לפי כל ה-$\mathbf{u}_i$-ים מתאפסות, ומתקבל

$$
\begin{aligned}
U_{tot} &= \frac{1}{2}\sum_{i\neq j} U(\mathbf{R}_{ij}^0 + \mathbf{u}_i - \mathbf{u}_j) \\
&= U_0 + \frac{1}{4}\sum_{i\neq j}\sum_{\mu\nu}(u_{i\mu} - u_{j\mu})D_{\mu\nu}(\mathbf{R}_{ij}^0)(u_{i\nu} - u_{j\nu}) + \dots \\
&= U_0 + \frac{1}{2}\sum_{i,j}\sum_{\mu\nu} u_{i\mu}K_{\mu\nu}(\mathbf{R}_{ij}^0)u_{j\nu} + \dots \qquad (5.2.1)
\end{aligned}
$$

כאשר μ,ν מציינים את המרכיבים הקרטזיים של הוֶקטורים [שמקבלים את הערכים 1,2 (או x,y) בשני ממדים או 1,2,3 (או x,y,z) בשלושה ממדים], $\mathbf{R}_{ij}^0 = \mathbf{R}_i^0 - \mathbf{R}_j^0$, וכאשר מגדירים

$$
K_{\mu\nu}(\mathbf{R}_{ij}^0) = \delta_{ij}\sum_{j'\neq i} D_{\mu\nu}(\mathbf{R}_{ij'}^0) - D_{\mu\nu}(\mathbf{R}_{ij}^0) \;,\; D_{\mu\nu}(\mathbf{R}_{ij}^0) = \partial^2 U/(\partial R_{ij,\mu}\partial R_{ij,\nu})\,|_{\mathbf{R}_{ij}=\mathbf{R}_{ij}^0} \qquad (5.2.2)
$$

δ_{ij} היא הדלתא של קרונקר (ששווה ל-1 כאשר $i = j$ ול-0 אחרת). האיבר הקבוע U_0 שווה לאנרגיית מצב שיווי-המשקל (שסומנה בפרק 4 על ידי $U_0 = -Nu$, כאשר u היא אנרגיית הקשר של הגביש לכל תא יחידה, ויש N תאי יחידה). גם כאן אנחנו מתעלמים מתנאי השפה, שיידונו בסעיף הבא. שלוש הנקודות בסוף משוואה (5.2.1) מציינות **איברים אי-הרמוניים**, מסדרים גבוהים יותר ב-u-ים. כמו בסעיף הקודם, אם מתעלמים מהאיברים הללו, מתקבל **הקירוב ההרמוני**. בשלב הראשון נתמקד בקירוב ההרמוני, ונמצא את התלות בזמן של הסטיות הקטנות $\mathbf{u}_i$ (בקירוב הקלאסי). במקרה הפרטי שבו הפוטנציאל תלוי רק במרחק בין שני האטומים (כלומר, פוטנציאל מרכזי), הקירוב ההרמוני זהה לביטוי שהיה מתקבל, אילו חיברנו כל זוג אטומים בגביש על ידי קפיץ שמקיים את **חוק הוק**.

המקדמים ההרמוניים $D_{\mu\nu}(\mathbf{R}_{ij}^0)$ נקבעים על ידי הפוטנציאלים, ראו משוואה (5.2.2). בדרך כלל יש קשרים בין המקדמים הללו, ולכן צריך לחשב רק מספר קטן שלהם. למשל, ראינו בפרק 2 כי סריגי ברווה אינם משתנים תחת שיקוף, $\mathbf{R}_i^0 \Leftrightarrow -\mathbf{R}_i^0$. לכן, האיברים בסכומים במשוואה (5.2.1) יופיעו בזוגות עם אותם מקדמים הרמוניים עבור $\mathbf{R}_{ij}^0$ ו-$-\mathbf{R}_{ij}^0$. נסתכל על הקשרים בין שכנים קרובים (nn = nearest neighbors) בסריג קובי פשוט, עם וקטורי הסריג בכיווני הצירים הקרטזיים, $a\hat{\mathbf{x}}$, $a\hat{\mathbf{y}}$ ו-$a\hat{\mathbf{z}}$. הסריג איננו משתנה כשמבצעים שיקוף דרך המישורים (100), (010) או (001), שניצבים לכל אחד מוֶקטורי הסריג. הסריג איננו משתנה גם כשמסובבים אותו ב-$90°$ סביב כל ציר. לכן, קיים $D_{xx}(\pm a\hat{\mathbf{x}}) = D_{yy}(\pm a\hat{\mathbf{y}}) = D_{zz}(\pm a\hat{\mathbf{z}}) = D_L(nn)$, כאשר הסימון L מתאר תנודות אורכיות, שמקבילות לכיוון הקשר הנדון, וכן $D_{yy}(\pm a\hat{\mathbf{x}}) = D_{zz}(\pm a\hat{\mathbf{x}}) = D_{xx}(\pm a\hat{\mathbf{y}}) = D_{zz}(\pm a\hat{\mathbf{y}}) = D_{xx}(\pm a\hat{\mathbf{z}}) = D_{yy}(\pm a\hat{\mathbf{z}}) \equiv D_T(nn)$, כאשר הסימון T מתאר תנודות רוחביות, בניצב לקשר (בשלב הזה אנחנו מתעלמים מהסיבוכים שעלולים להתעורר בקשר עם התנודות הרוחביות, ומאפשרים קבועי קפיץ כלליים גם בכיוונים הרוחביים. כפי שראינו בדוגמה החד-ממדית, קבועים כאלה יכולים להתאפס, או להתקבל מאינטראקציות מסובכות.) עבור השכנים הקרובים בסריג הקובי הפשוט, כל האיברים הלא-אלכסוניים במטריצות $D_{\mu\nu}(nn)$ מתאפסים. לכן, מטריצת המקדמים מכילה רק שני מקדמים בלתי-תלויים, $D_L(nn)$

ו- $D_T(nn)$. גם עבור השכנים השניים בסריג הזה (nnn = next nearest neighbor), למשל $\pm a\hat{\mathbf{x}} \pm a\hat{\mathbf{y}}$, מתקיימות סימטריות דומות, ובמקרה הזה מתקבלים רק שלושה מקדמים שונים, אחד עבור תנודות מקבילות לקשר הזה ושניים עבור תנודות שניצבות אליו (בדקו!).

פוטנציאלים מרכזיים: כדי למצוא את הערכים המסוימים של המקדמים $D_{\mu\nu}$, או $K_{\mu\nu}$, צריך לחשב את אנרגיות הקשר במפורש. בפרק 4 ראינו כי הפוטנציאלים בין זוגות יונים (או אטומים או מולקולות) הם בדרך כלל מרכזיים, כלומר, תלויים רק באורך הוֶקטור המחבר בין שתי היחידות הללו (זה איננו המקרה עבור קשרים קו-ולנטיים). נחשב עכשיו את המקדמים ההרמוניים $D_{\mu\nu}$ עבור פוטנציאלים מרכזיים, ונכליל את הטיפול שהוביל למשוואה (5.1.11). עם הסימון $\mathbf{u}_{ij} = \mathbf{u}_i - \mathbf{u}_j$, מתקבל

$$R_{ij} = |\mathbf{R}_{ij}^0 + \mathbf{u}_{ij}| = \sqrt{(\mathbf{R}_{ij}^0)^2 + \mathbf{u}_{ij}{}^2 + 2\mathbf{R}_{ij}^0 \cdot \mathbf{u}_{ij}} \approx R_{ij}^0 + \frac{\mathbf{u}_{ij}{}^2}{2R_{ij}^0} + \frac{\mathbf{R}_{ij}^0 \cdot \mathbf{u}_{ij}}{R_{ij}^0} - \frac{(\mathbf{R}_{ij}^0 \cdot \mathbf{u}_{ij})^2}{2(R_{ij}^0)^3} + \dots$$

($R_{ij}^0 = |\mathbf{R}_{ij}^0|$). כמו כן,

$$U(R_{ij}) \approx U(R_{ij}^0) + U'(R_{ij}^0)(R_{ij} - R_{ij}^0) + U''(R_{ij}^0)(R_{ij} - R_{ij}^0)^2/2 + \dots.$$

שילוב של שני הפיתוחים נותן, עד לסדר שני בתזוזות,

$$U(R_{ij}) \approx U(R_{ij}^0) + U'(R_{ij}^0)[\hat{\mathbf{R}}_{ij}^0 \cdot \mathbf{u}_{ij} + \mathbf{u}_{ij}{}^2/(2R_{ij}^0) - (\hat{\mathbf{R}}_{ij}^0 \cdot \mathbf{u}_{ij})^2/(2R_{ij}^0)] + U''(R_{ij}^0)(\hat{\mathbf{R}}_{ij}^0 \cdot \mathbf{u}_{ij})^2/2,$$

כאשר $\hat{\mathbf{R}}_{ij}^0 = \mathbf{R}_{ij}^0/R_{ij}^0$ הוא וקטור יחידה בכיוון הוֶקטור $\mathbf{R}_{ij}^0$.

האנרגיה הפוטנציאלית הכללית היא $U_{tot} = \frac{1}{2}\sum_{i\neq j} U(\mathbf{R}_{ij}^0 + \mathbf{u}_{ij})$, כשהסכום הוא על כל נקודות הסריג. ברוב המקרים שנטפל בהם הסכום הזה מתכנס, כי הפוטנציאל דועך מהר עם המרחק. הצבת הפיתוח של $U(R_{ij})$ בסכום הזה נותנת בין השאר את האיבר הלינארי $\frac{1}{2}\sum_{i\neq j} U'(R_{ij}^0)(\hat{\mathbf{R}}_{ij}^0 \cdot \mathbf{u}_{ij})$. כל המקדמים באיבר הזה צריכים להתאפס, ולכן התנאי לשיווי-משקל הוא $\sum_{i\neq j} U'(R_{ij}^0)\hat{\mathbf{R}}_{ij}^0 = 0$. בסריג ברווה ראינו כי קיימת סימטריה לשיקוף, $\mathbf{R}_{ij}^0 \Leftrightarrow -\mathbf{R}_{ij}^0$. לכן, התנאי הזה מתקיים תמיד עבור פוטנציאלים מרכזיים. מהאיבר הבא בפיתוח מתקבל

$$D_{\mu\nu}(\mathbf{R}_{ij}^0) = U'(R_{ij}^0)\delta_{\mu\nu}/R_{ij}^0 + [U''(R_{ij}^0) - U'(R_{ij}^0)/R_{ij}^0]\hat{R}_{ij\mu}^0\hat{R}_{ij\nu}^0. \qquad (5.2.3)$$

שאלה 5.2.1

א. הראו כי בממד אחד, משוואה (5.2.3) משחזרת את משוואה (5.1.11). מהם קבועי הקפיץ האורכי והרוחבי במקרה הזה?

ב. מהם המקדמים $D_{\mu\nu}(ma)$ עבור פוטנציאל לנארד-ג'ונס, משוואה (4.4.5)?

משוואות התנועה ויחסי הנפיצה: נעבור אל משוואות התנועה הקלאסיות, ונתחיל שוב מגביש חד-אטומי. ממשוואה (5.2.1), משוואת התנועה הכללית היא

$$M\ddot{u}_{i\mu} = -\sum_j \sum_\nu K_{\mu\nu}(\mathbf{R}_{ij}^0) u_{j\nu} \, . \tag{5.2.4}$$

מהביטוי עבור "קבועי הקפיץ", משוואה (5.2.2), אפשר לראות כי מתקיים $\sum_j K_{\mu\nu}(R_{ij}^0) = 0$, ולכן כל הכוחות מתאפסים, כאשר מזיזים את כל הגביש על ידי הזזה קבועה, $\mathbf{u}_i \equiv \mathbf{u}_0$ (בדקו!). הכוחות מופיעים רק כשיש תנועה יחסית של האטומים זה לעומת זה. אפשר עכשיו להכליל את הטיעון של בלוך: אם נזיז את כל האטומים על ידי וקטור סריג, למשל, $\mathbf{R}_i^0 \to \mathbf{R}_{i'}^0 = \mathbf{R}_i^0 + \mathbf{a}_1$, אזי ההפרש $\mathbf{R}_{ij}^0 = \mathbf{R}_i^0 - \mathbf{R}_j^0$ לא ישתנה, ולכן נקבל בדיוק אותן משוואות עבור המשתנים החדשים $\mathbf{u}_{i'\mu}$. פרט למקרים חריגים, למשוואה לינארית כזאת יש פתרון יחיד, עד כדי קבוע כפלי, והמשתנים החדשים צריכים לקיים $u_{i'\mu} = Cu_{i\mu}$. עבור ההזזה הנ"ל, אפשר כעת להראות שהקבוע C חייב להיות מהצורה $C = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_1}$ (ראו שאלה 5.2.2). כשחוזרים על הטיעון עבור כל אחד מְוקטורי הסריג, ובוחרים את ראשית הצירים, מתקבל לבסוף הביטוי $\mathbf{u}_i = \mathbf{A}e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_i^0 - \omega t)}$, שמתאר גל מישורי במרחב (שאלה 5.2.2). הצבה במשוואות התנועה (5.2.4) מראה כי זהו פתרון רק אם (בשלושה ממדים) מתקיימות המשוואות

$$M\omega^2 A_\mu = \sum_\nu \left[\sum_j K_{\mu\nu}(\mathbf{R}_{ij}^0) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_{ij}^0} \right] A_\nu = \sum_\nu \tilde{K}_{\mu\nu}(\mathbf{k}) A_\nu \, , \tag{5.2.5}$$

כאשר

$$\tilde{K}_{\mu\nu}(\mathbf{k}) = \sum_j K_{\mu\nu}(\mathbf{R}_{ij}^0) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_{ij}^0} = \sum_j D_{\mu\nu}(\mathbf{R}_{ij}^0)(1 - e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_{ij}^0}) \tag{5.2.6}$$

היא התמרת פורייה של $K_{\mu\nu}(\mathbf{R}_{ij}^0)$ ממשוואה (5.2.2) (בדקו!). בשלושה ממדים, משוואה (5.2.5) מייצגת שלוש משוואות לינאריות בשלושת המרכיבים של הוֶקטור $\mathbf{A}$. לכן, לכל וקטור גל $\mathbf{k}$ תהיינה שלוש תדירויות מותרות, שתתקבלנה מהמשוואה שמאפסת את דטרמיננטת המקדמים (שהיא פולינום ממעלה 3 במשתנה ω^2). דרך אחרת לנסח אותה תוצאה היא לזהות כי הוֶקטורים $\mathbf{A}$ שפותרים את המשוואות הללו חייבים להיות וקטורים עצמיים של המטריצה $\tilde{K}_{\mu\nu}(\mathbf{k})$, עם הערכים העצמיים $M\omega^2$ (ראו גם שאלה 5.1.3). קל לבדוק כי המשוואה (5.1.5) היא מקרה פרטי של משוואה (5.2.6), עבור המקרה החד-ממדי שבו $\mathbf{A}$ הוא וקטור חד-ממדי, כלומר מספר.

שאלה 5.2.2

הוכיחו כי המקדם C במשוואה $u_{i'\mu} = Cu_{i\mu}$ חייב להיות מהצורה $C = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_1}$, ולכן פונקציית הגל הכללית היא מהצורה $\mathbf{u}_i = \mathbf{A}e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_i^0 - \omega t)}$.

ההכללה לתא יחידה גדול יותר תדרוש אמפליטודות שונות $\mathbf{A}^{(s)}$ עבור כל אטום בתוך תא היחידה [כמו בדוגמה של משוואה (5.1.14), שהכילה שתי אמפליטודות כאלה.] אם יש n_B אטומים בתא

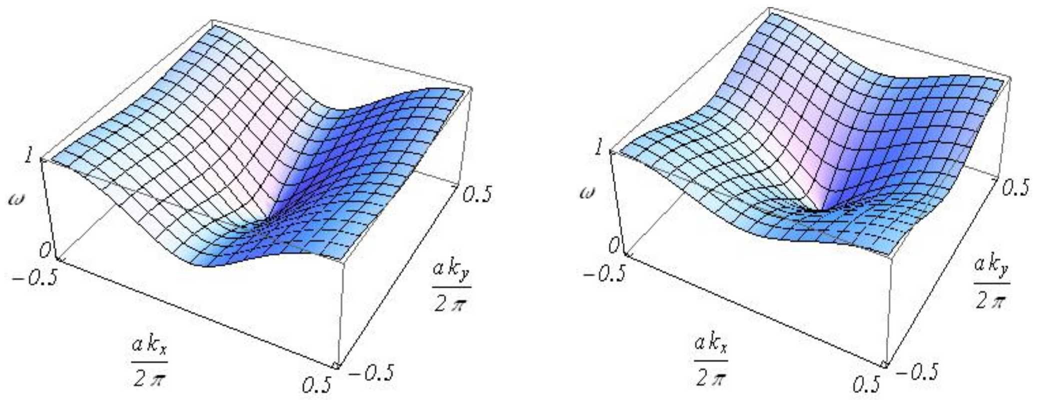
היחידה, אזי ב- d ממדים נקבל $n_B d$ משוואות עבור המרכיבים של הוֶקטורים הללו, ולכן נקבל בסך הכול $n_B d$ תדירויות שונות עבור כל וקטור גל $\mathbf{k}$. מתוך הענפים השונים של יחסי הנפיצה, d מהענפים יהיו אקוסטיים (כלומר, יתחילו מתדירות אפס בגבול של וקטור גל אפס), ויתר $(n_B - 1)d$ הענפים יהיו אופטיים.

סריג ריבועי: המקרה הפשוט ביותר, שממחיש את הטיפול בממדים גבוהים, הוא סריג ריבועי דו-ממדי (במישור XY) חד-אטומי עם אינטראקציות רק בין שכנים קרובים. "קבועי קפיץ" שמתקבלים מהאינטראקציות הללו מקבלים את הערכים D_L עבור תנודה בכיוון הקשר בין השכנים, D_{T1} עבור תנודה במישור בכיוון שניצב לקשר הזה, ו- D_{T2} עבור תנודה בכיוון ניצב למישור. כאמור, קבועי הקפיץ הרוחביים עלולים להתאפס, אלא אם כן מוסיפים לחישוב אינטראקציות עם שכנים נוספים או אינטראקציות לא מרכזיות. לכל אטום בסריג יש ארבעה שכנים קרובים, במרחקים $\pm a\hat{\mathbf{x}}$ ו- $\pm a\hat{\mathbf{y}}$. שימוש בסימטריות שצויינו לעיל, $D_{xx}(\pm a\hat{\mathbf{x}}) = D_{yy}(\pm a\hat{\mathbf{y}}) = D_L$, $D_{yy}(\pm a\hat{\mathbf{x}}) = D_{xx}(\pm a\hat{\mathbf{y}}) = D_{T1}$ ו- $D_{xx}(\pm a\hat{\mathbf{z}}) = D_{yy}(\pm a\hat{\mathbf{z}}) \equiv D_{T2}$, במשוואה (5.2.2), נותן $K_{xx}(R_{ii}^0 = 0) = K_{yy}(0) = 2(D_L + D_{T1})$, $K_{zz}(0) = 4D_{T2}$, וכן $K_{\mu\nu} = 0$ עבור $\mu \neq \nu$. הצבה במשוואות (5.2.6) נותנת מטריצה אלכסונית,

$$\begin{aligned}
\tilde{K}_{xx}(\mathbf{k}) &= 2D_L[1-\cos(k_x a)] + 2D_{T1}[1-\cos(k_y a)] \\
&= 4D_L \sin^2(k_x a/2) + 4D_{T1}\sin^2(k_y a/2) \\
\tilde{K}_{yy}(\mathbf{k}) &= 2D_L[1-\cos(k_y a)] + 2D_{T1}[1-\cos(k_x a)] \\
&= 4D_L \sin^2(k_y a/2) + 4D_{T1}\sin^2(k_x a/2) \\
\tilde{K}_{zz}(\mathbf{k}) &= 2D_{T2}[1-\cos(k_x a) + 1 - \cos(k_y a)] \\
&= 4D_{T2}[\sin^2(k_x a/2) + \sin^2(k_y a/2)] \,.
\end{aligned} \tag{5.2.7}$$

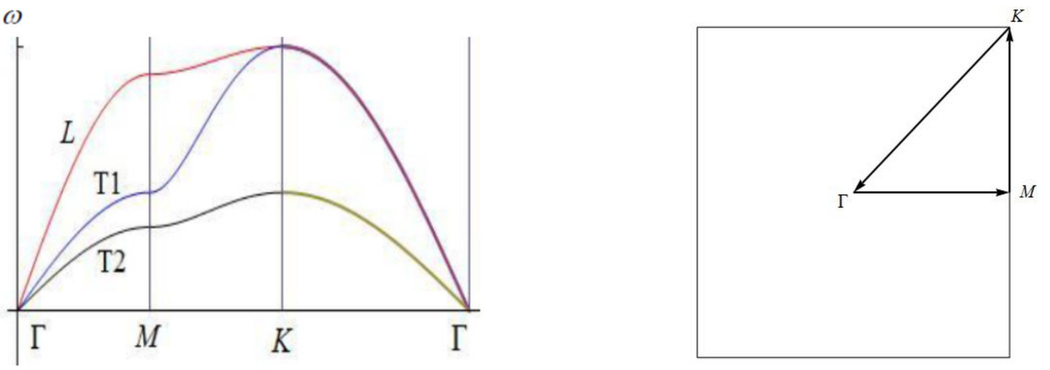
כל מרכיב של התנודה A_μ מתנודד לכן עם תדירות שמתקבלת מהשוויון $M\omega_\mu^2 = \tilde{K}_{\mu\mu}(\mathbf{k})$. איור 5.2.1 מציג את יחסי הנפיצה כפונקציות של מרכיבי וקטור הגל, עבור תנודות רוחביות בכיוון ניצב למישור הסריג ($\mu = z$) ועבור תנודות בכיוון אחד הצירים במישור ($\mu = x$). התוצאות מוצגות באזור ברילואן הראשון של הסריג הריבועי, כי הן מחזוריות כשעוברים מאזור לאזור (בדקו!). בהמשך נדון על הדרכים למדוד את יחס הנפיצה. במקום לדווח על התוצאות באיור תלת-ממדי מסובך, כמו אלה שמוצגים באיור 5.2.1, מקובל להציג את התוצאות רק לאורך מסלולים מיוחדים בתוך אזור ברילואן. איור 5.2.2(ב) מציג את התוצאות עבור שלושת אופני התנודה לאורך המסלול $\Gamma \to M \to K \to \Gamma$, כפי שהוא מוגדר באיור 5.2.2(א).

ההכללה של התוצאות לסריג הקובי הפשוט היא ישירה, אבל ברור שבמקרה התלת-ממדי דרוש איור ארבע-ממדי כדי לתאר את יחסי הנפיצה כפונקציה של שלושת מרכיבי וקטור הגל. לכן, במקרה התלת-ממדי נהוג להכליל את איור 5.2.2 ולשרטט את יחס הנפיצה כפונקציה של וקטור הגל בכיוונים נבחרים באזור ברילואן הראשון [דוגמה ניסיונית מוצגת באיור 5.4.6(א) ונדונה גם בשאלת החזרה 5.6].



(א) (ב)

איור 5.2.1: יחסי הנפיצה עבור תנודות של הסריג הריבועי עם אינטראקציות בין שכנים קרובים. מספרי הגל ביחידות של $2\pi/a$. (א) יחס הנפיצה עבור תנודות ניצבות למישור הסריג; התדירות ביחידות של $2\sqrt{2D_{T2}/M}$. (ב) יחס הנפיצה עבור תנודות בכיוון ציר-x, כאשר $D_{T1} = D_L/4$; התדירויות נמדדות ביחידות של $2\sqrt{(D_L + D_{T1})/M}$ (שימו לב: התנודות אמנם בכיוון ציר-x, אבל לְוקטור הגל יכול להיות גם רכיב בכיוון ציר-y).



(א) (ב)

איור 5.2.2: (א) אזור ברילואן הראשון של הסריג הריבועי (במישור התנע הסריגי). (ב) יחסי הנפיצה (עבור שלושת אופני התנודה, עם אותם קבועי קפיץ כמו באיור 5.2.1) לאורך המסלולים ממרכז אזור ברילואן, $\Gamma \equiv (0,0)$, אל אמצע הפאה, $M \equiv (\pi/a,0)$, משם אל פינת האזור, $K \equiv (\pi/a,\pi/a)$, ומשם בחזרה אל מרכז האזור. קבועי הקפיץ מקיימים $D_{T1} = D_L/4$, $D_{T2} = D_L/8$. תוצאות זהות מתקבלות עבור כל אמצעי הפאות וכל הפינות.

כאשר תנודה מתוארת על ידי פונקציית הגל $\mathbf{u}_i = \mathbf{A}e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_i^0 - \omega t)}$, אטומים שנמצאים על מישור שניצב לוֶקטור הגל $\mathbf{k}$ נעים "יחד", מבלי לזוז זה ביחס לזה בתוך המישור. לכן, גל כזה מתאר תנועה של מישורים כאלה זה ביחס לזה, בדיוק כמו בדוגמאות החד-ממדיות שתוארו בסעיף הקודם. בפרט, כאשר הוֶקטור $\mathbf{k}$ נמצא על אחד מהקווים המיוחדים באיור 5.2.2(א) (למשל, $\Gamma \to M$), אזי הגל המתאים מתאר תנודה של מישורים שניצבים לוֶקטור הסריג ההופכי שמתאים לקו הזה [למשל $\mathbf{G} = (2\pi/a)\hat{\mathbf{x}}$].

בממד אחד קיבלנו הפרדה בין אופני התנודה האורכי והרוחביים, ויכולנו לזהות בנפרד תדירויות ומהירויות קול של כל אחד מאופני התנודה הללו. במקרה הנוכחי, זה ממשיך להיות נכון עבור גלים שנעים בכיוון אחד הצירים, למשל, כאשר $\mathbf{k}=(k_x,0)$. במקרה הזה לגל האורכי, עם האמפליטודה A_x, יש תדירות שמתקבלת מהשוויון $M\omega^2=\tilde{K}_{xx}(\mathbf{k})$ (שמתוארת על ידי המסלול $\Gamma\to M$), ולגל הרוחבי במישור, עם האמפליטודה A_y, יש תדירות שמתקבלת מתוך השוויון $M\omega^2=\tilde{K}_{yy}(\mathbf{k})$. התוצאות דומות למקרה החד-ממדי, עם גל אורכי ושני גלים רוחביים, ועם שלושה ענפים אקוסטיים של יחס הנפיצה. הדמיון הזה איננו מקרי: עבור גל כזה, כל האטומים שנמצאים על "מישור" סריגי (במקרה הדו-ממדי זהו קו) שניצב לכיוון התנועה (כלומר, לציר-x) נעים ביחד, עם אותה תזוזה, ולכן הבעיה הופכת להיות חד-ממדית. גם עבור גל בכיוון (11), כלומר, עבור וקטור-גל $\mathbf{k}=(k,k)/\sqrt{2}$ (המסלול $\Gamma\to K$ באיור 5.2.2), אפשר לזהות גל אורכי וגל רוחבי במישור. במקרה הזה, $\tilde{K}_{xx}=\tilde{K}_{yy}=4(D_L+D_{T1})\sin^2(ka\sqrt{2}/4)$, ולכן המשוואות עבור A_x ועבור A_y זהות, כך שאפשר לזהות גל אורכי עם אמפליטודה $(A_x+A_y)/\sqrt{2}$ וגל רוחבי מישורי עם אמפליטודה $(A_x-A_y)/\sqrt{2}$, שניהם עם אותה התדירות. עם זאת, הזיהוי של שלושת יחסי הנפיצה עם גל אורכי ושני גלים רוחביים קיים בדרך כלל רק בכיוונים סימטריים מיוחדים של וקטור הגל. בכיווני תנועה אחרים עדיין יש שלושה ענפים של יחסי נפיצה (עבור סריגים חד-אטומיים), אבל אין קשר בין כל ענף לבין גל אורכי (בכיוון וקטור הגל) או רוחבי (בניצב אליו). מעניין לציין כי הניוון בין שני הגלים הרוחביים איננו קיים עבור המסלולים האחרים באיור 5.2.2, $\Gamma\to M\to K$; שם יש שלוש תדירויות שונות עבור תנודות בכל אחד מכיווני הסריג.

כפי שאפשר לראות, יחס הנפיצה הוא לינארי בגודל של וקטור הגל ליד מרכז אזור ברילואן, כמצופה עבור **גלי קול**. עבור התנודות הניצבות למישור, **מהירות הקול** איננה תלויה בכיוון, $\omega\approx c\,|\,\mathbf{k}\,|$ עם $c=a\sqrt{D_{T2}/M}$. לעומת זאת, מהירות הקול של תנודות בתוך המישור תלויה בכיוון וקטור הגל. עבור גל שמתנודד בכיוון ציר-x, שמתואר באיור 5.2.1(ב), מתקבל $\omega\approx a\sqrt{(D_L/M)[k_x^2+(D_{T1}/D_L)k_y^2]}$, ואי-אפשר לזהותו עם גל אורכי או גל רוחבי. דיון כללי בגלי קול בגבול הרצף נכלל בנספח לפרק זה.

עד כאן לא פירטנו מהם קבועי ה"קפיץ" D_L, D_{T1} ו-D_{T2}. נישאר בסריג הריבועי, ונחזור עכשיו למקרה של פוטנציאל מרכזי בין שכנים קרובים. מאחר שהשכנים הקרובים נמצאים על צירי הקואורדינטות, הוֶקטורים המחברים בין שכנים כאלה מקבילים לצירים, ולכן משוואה (5.2.3) נותנת

$$D_{T1}=D_{xx}(\pm a\hat{\mathbf{y}})=D_{yy}(\pm a\hat{\mathbf{x}})=D_{T2}=D_{zz}(\pm a\hat{\mathbf{x}})=U'(a)/a\,,$$

$$D_L=D_{xx}(\pm a\hat{\mathbf{x}})=D_{yy}(\pm a\hat{\mathbf{y}})=U''(a)\,. \qquad (5.2.8)$$

האנרגיה של מצב שיווי-המשקל היא $U_{tot}=2NU(a)$, ולכן במצב הזה מתקיים $U'(a)=0$, כלומר, $D_{T1}=D_{T2}=0$: התדירות של התנודות הרוחביות מתאפסת עבור פוטנציאל מרכזי בין שכנים קרובים בלבד. כמו במקרה החד-ממדי שנדון לעיל, גם כאן מקובל להניח כי הכוחות אינם פועלים בין שכנים קרובים בלבד, ו\או אינם מרכזיים, ולהתאים את קבועי ה"קפיץ" D_{T1} ו-D_{T2}

לניסיון. כפי שאפשר לראות בשאלה 5.2.3 וכפי שראינו כבר עבור סריג חד-ממדי, גם תוספת של אינטראקציות עם שכנים רחוקים יותר מאפשרת לקבל תנודות רוחביות עם מהירויות קול שאינן מתאפסות.

שאלה 5.2.3

א. איך ישתנו הפתרונות עבור התנודות של הסריג הריבועי הפשוט, אם מוסיפים גם אינטראקציות של פוטנציאל מרכזי בין שכנים שניים, במרחקים $\mathbf{R}_{ij}^0 = a(\pm\hat{\mathbf{x}} \pm \hat{\mathbf{y}})$?

ב. מהם הקבועים האלסטיים שמתקבלים בגבול הרצף? השתמשו בהגדרות של הקבועים האלסטיים מהנספח.

לפני סיום, נראה עוד שתי דוגמאות.

תנודות של סריג משולש: לשם פשטות, נכלול רק אינטראקציות בין כל אטום לבין ששת השכנים הקרובים שלו (nn=nearest neighbor), שנמצאים בנקודות $\mathbf{R}_{nn}^0 = \pm\mathbf{a}_1,\ \pm\mathbf{a}_2,\ \pm(\mathbf{a}_2 - \mathbf{a}_1)$, כאשר $\mathbf{a}_1 = a\hat{\mathbf{x}},\ \mathbf{a}_2 = (\hat{\mathbf{x}} + \sqrt{3}\hat{\mathbf{y}})a/2$ [איור 3.4.2]. כמו כן, נניח קבועי קפיץ מהצורה $D_{\mu\nu}(\mathbf{R}_{nn}^0) = D_T\delta_{\mu\nu} + (D_L - D_T)\hat{\mathrm{R}}_{nn,\mu}^0\hat{\mathrm{R}}_{nn,\nu}^0$, מבלי להיכנס לחישוב מפורש של המקדמים D_L ו- D_T. הצורה המיוחדת הזאת קובעת כי קבוע הקפיץ עבור תנודות אורכיות הוא D_L, ואילו קבוע הקפיץ עבור תנודות רוחביות הוא D_T (למשל, כאשר $\mathbf{R}_{nn}^0 = \mathbf{a}_1 = a\hat{\mathbf{x}}$ מתקבל $D_{xx} = D_L$ ו- $D_{yy} = D_{zz} = D_T$. התוצאות לשכנים האחרים מתקבלות על ידי סיבובים ב-$60°$.) נתחיל מהתנודות הניצבות למישור, שמתוארות על ידי קבוע הקפיץ $D_{zz}(\mathbf{R}_{nn}^0) = D_T$ (שווה לכל השכנים). משוואות התנועה של התנודות הללו מנותקות מאלה של התנודות שבתוך המישור, ויחס הנפיצה שלהן הוא

$$\begin{aligned} M\omega^2 = \tilde{K}_{zz}(\mathbf{k}) &= \sum_{nn} D_T(1 - e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_{nn}^0}) = 2D_T[3 - \cos(\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_1) - \cos(\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_2) - \cos(\mathbf{k}\cdot(\mathbf{a}_2 - \mathbf{a}_1))] \\ &= 4D_T[\sin^2(\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_1/2) + \sin^2(\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_2/2) + \sin^2(\mathbf{k}\cdot(\mathbf{a}_2 - \mathbf{a}_1)/2)] \end{aligned} \tag{5.2.9}$$

קל לראות כי התדירות מקיימת את המחזוריות בסריג ההופכי,

$$\omega(\mathbf{k}) = \omega(\mathbf{k} + h\mathbf{b}_1 + \ell\mathbf{b}_2)\ , \tag{5.2.10}$$

לכל ℓ, h שלמים. וקטורי הסריג ההופכי הוגדרו באיור 3.4.2. קל גם לראות כי יחס הנפיצה מקיים את הסימטריה של הסריג ההופכי המשולש: סיבוב של $\mathbf{k}$ ב-$60°$ משאיר את ω ללא שינוי, כי הוא רק מחליף בין שלושת הוֶקטורים $\mathbf{a}_1,\ \mathbf{a}_2,\ (\mathbf{a}_2 - \mathbf{a}_1)$ במשוואה (5.2.9). איור 5.2.3(א) מראה את התדירות כפונקציה של מרכיבי הוֶקטור $\mathbf{k}$, ואפשר לראות הן את המחזוריות והן את הסימטריה לסיבובים.

התנודות בתוך המישור מתוארות על ידי שתי משוואות מצומדות:

$$M\omega^2 A_x = \tilde{K}_{xx}A_x + \tilde{K}_{xy}A_y \,, \qquad M\omega^2 A_y = \tilde{K}_{xy}A_x + \tilde{K}_{yy}A_y \,, \tag{5.2.11}$$

כאשר

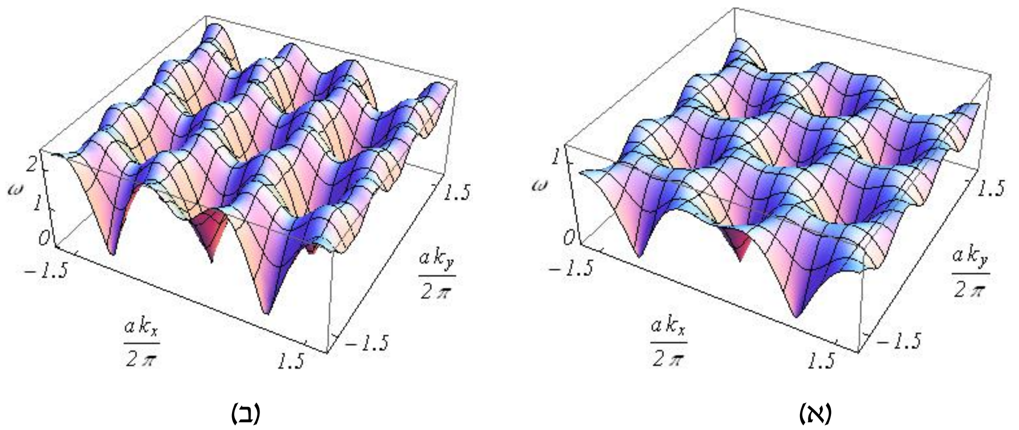
$$\tilde{K}_{xx}(\mathbf{k}) = 4D_L \sin^2(\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_1/2) + (D_L + 3D_T)[\sin^2(\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_2/2) + \sin^2\left(\mathbf{k}\cdot(\mathbf{a}_2 - \mathbf{a}_1)/2\right)] \,,$$

$$\tilde{K}_{yy}(\mathbf{k}) = 4D_T \sin^2(\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_1/2) + (3D_L + D_T)[\sin^2(\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_2/2) + \sin^2\left(\mathbf{k}\cdot(\mathbf{a}_2 - \mathbf{a}_1)/2\right)] \,,$$

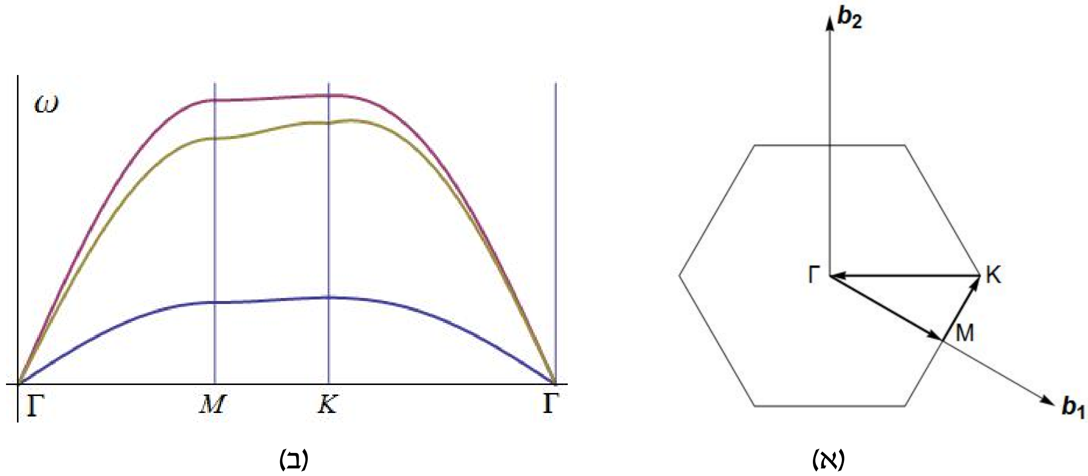
$$\tilde{K}_{xy}(k) = \sqrt{3}(D_L - D_T)\sin(k_x a/2)\sin\left(\sqrt{3}k_y a/2\right) \tag{5.2.12}$$

(בדקו!). לכן, התדירויות המותרות חייבות לקיים את המשוואה הריבועית $(M\omega^2 - \tilde{K}_{xx})(M\omega^2 - \tilde{K}_{yy}) = (\tilde{K}_{xy})^2$. איכותית, הפתרונות דומים לאלה שהתקבלו עבור התנודות הניצבות למישור. אחד הפתרונות של המשוואה הריבועית מוצג באיור 5.2.3(ב), וגם הוא מקיים את המחזוריות ואת הסימטריה של הסריג המשולש. כמקובל, איור 5.2.4(ב) מראה את שלושת יחסי הנפיצה על מסלול באזור ברילואן הראשון, שמוגדר באיור 5.2.4(א).

עבור פוטנציאל מרכזי יתקיים $D_L = U''(a)$, $D_T = U'(a)/a$, דרישת שיווי-המשקל תיתן $D_T = 0$, ולכן התדירות לתנודות הניצבות למישור מתאפסת. הוספת אינטראקציות עם שכנים נוספים נותנת תדירויות סופיות עבור התנודות הניצבות, אבל התדירות איננה לינארית במספר הגל, ולכן מהירות הקול עבור התנודות האלה עדיין מתאפסת.



איור 5.2.3: יחס הנפיצה של תנודות בסריג משולש עם אינטראקציות בין שכנים קרובים ועם $D_L = 4D_T$. (א) תנודות ניצבות למישור, (ב) תנודות של אחד מאופני התנודה בתוך המישור. התדירויות ביחידות של $2\sqrt{3D_T/M}$.



איור 5.2.4: (א) המסלול $\Gamma \to M \to K \to \Gamma$ באזור ברילואן הראשון של הסריג המשולש ($\mathbf{b}_1$ ו- $\mathbf{b}_2$ הם וקטורי הסריג ההופכי, איור 3.4.2). (ב) התוצאות של איור 5.2.3 (עבור שלושת אופני התנודה) לאורך המסלול הזה.

תנודות של גרפן: כדוגמה שנייה, נחשב את יחסי הנפיצה עבור תנודות הסריג של **גרפן**. כפי שהראינו באיור 2.3.2(א), או באיור 2.3.3(ב), גרפן מתואר על ידי סריג משולש עם שני אטומים בתא היחידה. לכן, נצפה בסך הכול לשישה יחסי נפיצה ($n_B = 2$ ושלושה מרכיבי התנודות). נסמן את תאי היחידה השונים על ידי האינדקסים (n,m), שמוגדרים על ידי הוֶקטורים $\mathbf{R}^0_{n,m} = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2$ [וקטורי הסריג הם הצלעות של תא היחידה שמופיע באיור 2.3.2(א)]. לשם פשטות, נטפל כאן רק בתזוזות הניצבות למישור הסריג. נסמן את התזוזה הניצבת למישור של האטום שנמצא בראשית של התא (כלומר, בנקודה $\mathbf{R}^0_{n,m}$) על ידי $u_{n,m}$ ואת התזוזה של האטום השני בתא, שנמצא במקום $\mathbf{R}^0_{n,m} + 2(\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2)/3$, על ידי $v_{n,m}$, ראו איור 5.2.5. אם מתחשבים רק באינטראקציות בין שכנים קרובים (על הסריג המשושה), אזי כל נקודה על תת-סריג אחד קשורה ב"קפיץ" עם שלוש נקודות שכנות על התת-סריג האחר. עבור התנודות הניצבות למישור, כל קבועי הקפיץ שווים זה לזה, ונסמנם על ידי D (בשיווי-משקל אורך הקפיץ הזה מתאים למרחק בין השכנים הקרובים בסריג המשושה, שהוא $a/\sqrt{3}$). לכן, משוואות התנועה הן

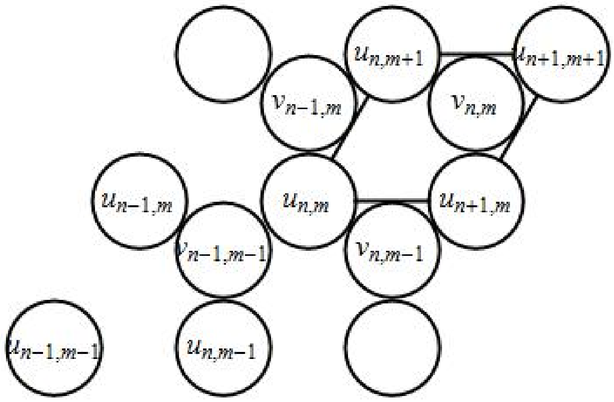
$$M\ddot{u}_{n,m} = -3Du_{n,m} + D(v_{n-1,m} + v_{n,m-1} + v_{n-1,m-1}),$$
$$M\ddot{v}_{n,m} = -3Dv_{n,m} + D(u_{n+1,m} + u_{n,m+1} + u_{n+1,m+1}). \qquad (5.2.13)$$

הצבת הביטויים הגליים $u_{n,m} = Ae^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}^0_{n,m} - \omega t)}$, $v_{n,m} = Be^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}^0_{n,m} - \omega t)}$ נותנת

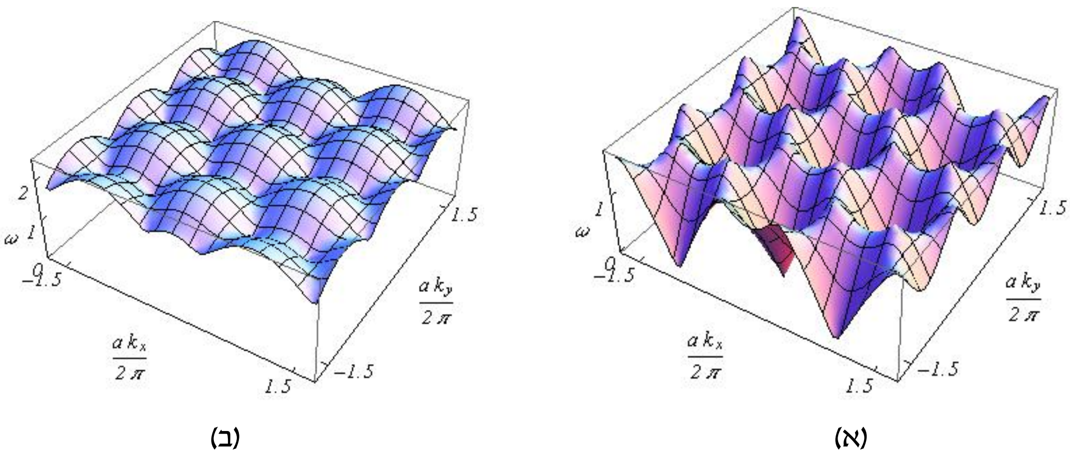
$$M\omega^2 A = 3DA - D(e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_1} + e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_2} + e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{a}_1+\mathbf{a}_2)})B,$$
$$M\omega^2 B = 3DB - D(e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_1} + e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_2} + e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{a}_1+\mathbf{a}_2)})A, \qquad (5.2.14)$$

ויחסי הנפיצה הם הפתרונות של המשוואה הריבועית $(M\omega^2 - 3D)^2 = D^2\left|e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_1} + e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_2} + e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{a}_1+\mathbf{a}_2)}\right|^2$ (בדקו!). פתרונות אלה מוצגים באיור 5.2.6. הערכים של התדירויות לאורך המסלול באזור ברילואן שהוגדר באיור 5.2.4 מוצגים באיור 5.2.7.

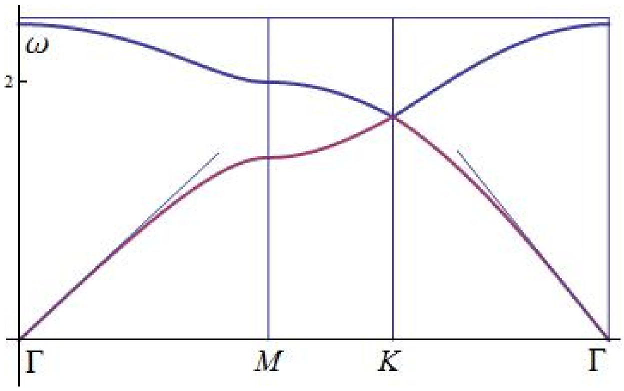
שימו לב במיוחד לניוון של שני אופני התנודה בנקודה K של אזור ברילואן. ניוון זה, והתלות הלינארית של התדירות במספר הגל ליד הנקודה הזאת (ראו שאלה 5.2.4), אופייניים לגרפן, ועוד נחזור אליהם בהמשך. ליד הנקודה Γ אפשר לפתח את יחס הנפיצה בקירוב האקוסטי. התוצאה היא $M\omega^2 \approx D(|\mathbf{k}|a)^2/4$, ולכן מהירות הקול זהה בכל הכיוונים, $c = \omega/|\mathbf{k}| = a\sqrt{D/M}/2$. איור 5.2.7 מראה את הקירוב הזה על ידי קווים דקים. אופני התנודה בתוך המישור נותנים ארבע משוואות מצומדות (שני אטומים בתא יחידה, ושני כיווני תנודה לכל אחד מהם), ולכן התדירויות של אופני התנודה האלה מתקבלות מפתרון משוואה ממעלה רביעית.



איור 5.2.5: סימוני תזוזות האטומים בסריג המשושה. האינדקסים (n,m) מייצגים את תא היחידה המעוין המסומן בקווים ישרים. כל תא מכיל שני אטומים, עם התזוזות $u_{n,m}$ ו- $v_{n,m}$.



איור 5.2.6: יחסי הנפיצה של התנודות הניצבות למישור של שני אופני התנודה העצמיים בסריג הגרפן, עם אינטראקציות בין שכנים קרובים בלבד. (א) הענף האקוסטי. (ב) הענף האופטי. התדירויות ביחידות של $\sqrt{D/M}$.



איור 5.2.7: התדירויות של שני אופני התנודה הניצבים למישור של גרפן, לאורך המסלול שמוגדר באיור 5.2.4. הקווים הדקים מראים את הקירוב האקוסטי.

שאלה 5.2.4

א. הוכיחו כי שני הפתרונות עבור התדירויות העצמיות של תנודות הסריג בגרפן מנוונים בנקודה K של אזור ברילואן.

ב. הראו כי ליד הנקודה הזאת התדירויות העצמיות לינאריות במרחק מהנקודה, $\omega(\mathbf{k}_K+\mathbf{q}) \approx \sqrt{(3D/M)}[1 \pm (\sqrt{3}/6)a\,|\,\mathbf{q}\,|]$.

שאלה 5.2.5

א. איך ישתנו יחסי הנפיצה עבור תנודות ניצבות למישור עבור גרפן, אם מוסיפים גם אינטראקציות עם שכנים שניים, עם קבועי קפיץ D_2?

ב. הוכיחו כי יחסי הנפיצה של התנודות הללו מקיימים את המחזוריות, משוואה (5.2.10), ואת הסימטריה תחת סיבובים של וקטור הגל $\mathbf{k}$ ב-$60°$.

ג. קבלו ביטויים מפורשים עבור מהירויות הקול ליד מרכז אזור ברילואן.

ד. מהי התדירות של הענף האופטי במרכז האזור? מהו היחס בין אמפליטודות התנודות של שני האטומים בתא שם?

ה. מהן התדירויות של שני הענפים בנקודות M ו-K? מהם היחסים בין אמפליטודות התנודות שם?

שאלה 5.2.6

לבורון חנקני, BN, יש אותו מבנה משושה כמו לגרפן, כשיוני הבורון והחנקן מאכלסים את שני האתרים בתוך תא היחידה של הסריג המשולש. מהן משוואות התנועה עבור תנודות ניצבות למישור של הגביש הזה, עבור אינטראקציות בין שכנים קרובים בלבד? מהם יחסי הנפיצה? מהו ההבדל העיקרי בינם לבין אלה של גרפן?

5.3: אופני תנודה עצמיים לסריג סופי

תנאי שפה מחזוריים בממד אחד: עד כאן הנחנו סריג אינסופי, ולכן יכולנו להזיז את הקואורדינטות בטיעון של בלוך ולקבל את הפתרונות הגליים המונוכרומטיים, $u_n = A_0 e^{i(kna-\omega t)}$, ואת חבילות הגלים כמו במשוואה (5.1.9). כדי שהטיעון של בלוך יהיה נכון גם במערכות סופיות, יש לבחור תנאי שפה שעבורם עדיין יהיה אפשר להזיז את הקואורדינטות מבלי לשנות את המשוואות. זו הסיבה לכך שנהוג להשתמש ב**תנאי השפה המחזוריים של בורן ופון קרמן** (**Born and von Karmann**). בממד אחד, מניחים כי הסריג מכיל N תאי יחידה, וכי קיימת מחזוריות בקצוות,

$$u_{n+N} = u_n, \qquad (5.3.1)$$

עבור כל פונקציה u_n שמוגדרת על נקודות הסריג. ברור שההנחה הזאת מצדיקה את הטיעון של בלוך, ומובילה אל הפתרונות הגליים גם בדגם הסופי. ראוי לציין כי תנאי השפה האלה מתאימים לאטומים שמונחים על מעגל, ומתנודדים בכיוון משיק למעגל (ראו שאלה 5.3.2).

הצבה של הפתרון הגלי $u_n = A_0 e^{i(kna-\omega t)}$ במשוואה (5.3.1) נותנת את התנאי $e^{ikNa} = 1$, כלומר, מגבילה את מספרי הגל ל- N הערכים הבדידים $k = k_\ell = 2\pi\ell/(Na)$, עם $\ell = 0,1,2,\ldots,N-1$. ערכים שלמים אחרים של ℓ, שמתקבלים על ידי הזזה של אחד הערכים הללו על ידי $\ell \to \ell + N$, ייתנו בדיוק את אותן פונקציות גל. הטווח הנ״ל של מספרי גל מכסה את התחום $0 \le k_\ell < 2\pi/a$ במרווחים קבועים וקטנים, $\Delta k = 2\pi/(Na) = 2\pi/L$, כאשר $L = Na$ הוא אורך הדגם. האורך של התחום הזה, $2\pi/a$, שווה בדיוק לאורך של אזור ברילואן. כפי שכבר צוין, פונקציות הגל מקיימות את הסימטריה להזזה במרחב התנע, $e^{i(k+G)na} = e^{ikna}$, כאשר $G = h(2\pi/a)$ הוא וקטור כלשהו בסריג ההופכי. לכן, אפשר גם להשתמש בטווח $-\pi/a \le k_\ell < \pi/a$, כלומר, בְּוקטורי גל באזור ברילואן הראשון. עבור N זוגי, $\ell = -N/2,-N/2+1,-N/2+2,\ldots,N/2-1$. ל- N אי-זוגי הטווח דומה, אבל מתחיל מ- $-(N-1)/2$. לשם פשטות, נעבוד עם N זוגי (ההבדל בתוצאות בין N זוגי ל- N אי-זוגי זניח עבור N גדול). בהמשך, כל סכום על ℓ ״רץ״ על הטווח הזה גם אם הוא לא מצוין במפורש.

אופני תנודה עצמיים: לפי משפט פורייה (נספח לפרק 3), אוסף הפונקציות $\{e^{ik_\ell na},\ \ell = -N/2,\ldots,N/2-1\}$ הוא בסיס לטור פורייה של פונקציות שמוגדרות על נקודות הסריג. לכן, אפשר להגדיר את התמרת פורייה של הפונקציות u_n,

$$\tilde{u}(k_\ell) = N^{-1/2}\sum_{n=1}^{N} u_n e^{-ik_\ell na} = N^{-1/2}\sum_{n=1}^{N} u_n e^{-2\pi i\ell n/N}, \qquad (5.3.2)$$

ואת ההתמרה ההפוכה (שנותנת את הפונקציות המקוריות),

$$u_n = N^{-1/2}\sum_{\ell=-N/2}^{N/2-1} \tilde{u}(k_\ell) e^{ik_\ell na} = N^{-1/2}\sum_{\ell=-N/2}^{N/2-1} \tilde{u}(k_\ell) e^{2\pi i\ell n/N}. \qquad (5.3.3)$$

משוואה (5.3.3) דומה למשוואה (5.1.9), אבל עכשיו גם u_n וגם $\tilde{u}(k_\ell)$ עדיין תלויים בזמן. הצבה של משוואה (5.3.3) במשוואת התנועה (5.1.3) נותנת את משוואת התנועה עבור הפונקציות $\tilde{u}(k_\ell)$,

$$M\ddot{\tilde{u}}(k_\ell) = -D(2 - e^{-ik_\ell a} - e^{ik_\ell a})\tilde{u}(k_\ell) = -M\omega(k_\ell)^2\tilde{u}(k_\ell) \tag{5.3.4}$$

(בדקו!). זאת משוואת תנועה נפרדת עבור כל אחד מ- N המשתנים החדשים $\{\tilde{u}(k_\ell)\}$. המשוואה הזאת היא בדיוק משוואת התנועה של אוסצילטור הרמוני, עם התדירות $\omega(k_\ell)$ שמצאנו במשוואה (5.1.6). הטרנספורמציה (5.3.2) מעבירה אותנו מהפונקציות $\{u_n\}$ אל **אופני התנודה העצמיים** של המערכת, $\{\tilde{u}(k_\ell)\}$.

דרך אחרת לזהות את אופני התנודה העצמיים של המערכת היא להציב את משוואה (5.3.3), ואת הטרנספורמציה המקבילה עבור התנע,

$$p_n = N^{-1/2}\sum_\ell \tilde{p}(k_\ell)e^{ik_\ell na} = N^{-1/2}\sum_\ell \tilde{p}(k_\ell)e^{2\pi i\ell n/N}, \tag{5.3.5}$$

בהמילטוניאן (5.1.2) (הסכום על ℓ מכסה תמיד N ערכים בתוך אזור ברילואן הראשון). הסכום על ריבועי התנעים באנרגיה הקינטית מקיים את השוויון

$$\sum_{n=1}^{N} p_n{}^2 = N^{-1}\sum_{n=1}^{N}\sum_\ell\sum_{\ell'}\tilde{p}(k_\ell)\tilde{p}(k_{\ell'})e^{i(k_\ell+k_{\ell'})na} = \sum_\ell |\ \tilde{p}(k_\ell)\ |^2, \tag{5.3.6}$$

כאשר השתמשנו בזהות $\sum_{n=1}^{N} e^{i(k_\ell+k_{\ell'})na} = N\delta_{k_\ell,-k_{\ell'}}$ (מסכמים על הטור הגיאומטרי, ומשתמשים בעובדה ש-$e^{i(k_\ell+k_{\ell'})Na} = 1$; בדקו! למעשה, הסכום באגף שמאל שווה ל- N בכל פעם שמתקיים $k_\ell + k_{\ell'} = G$, לכל וקטור סריג הופכי, ולכן יש לכתוב $\sum_{n=1}^{N} e^{-i(k_\ell+k_{\ell'})na} = N\sum_G \delta_{k_\ell,G-k_{\ell'}}$. בהקשר הנוכחי הגבלנו את עצמנו לאזור ברילואן הראשון, ולכן הספיקה הזהות שכתובה לעיל). כמו כן, השתמשנו בקשר $\tilde{p}(k) = [\tilde{p}(-k)]^*$ [שנובע ישירות ממשוואה (5.3.5) ומהממשיות של p_n]. באופן דומה, $u_{n+1} - u_n = N^{-1/2}\sum_\ell \tilde{u}(k_\ell)(e^{ik_\ell a} - 1)e^{ik_\ell na}$, ולכן

$$\begin{aligned}\sum_{n=1}^{N}(u_{n+1} - u_n)^2 &= N^{-1}\sum_{n=1}^{N}\sum_\ell\sum_{\ell'}\tilde{u}(k_\ell)\tilde{u}(k_{\ell'})(e^{ik_\ell a} - 1)(e^{ik_{\ell'} a} - 1)e^{i(k_\ell+k_{\ell'})na} \\ &= \sum_\ell |\ \tilde{u}(k_\ell)\ |^2\ 4\sin^2(k_\ell a/2)\end{aligned} \tag{5.3.7}$$

בסופו של דבר, מתקבל

$$H = \sum_{\ell=-N/2}^{N/2-1}\left[\frac{1}{2M}\ |\ \tilde{p}(k_\ell)\ |^2 + \frac{M\omega(k_\ell)^2}{2}\ |\ \tilde{u}(k_\ell)\ |^2\right]. \tag{5.3.8}$$

ההמילטוניאן הזה הוא סכום של N המילטוניאנים בלתי תלויים, שכל אחד מהם מתאר אוסצילטור הרמוני, עם הקואורדינאטה $\tilde{u}(k_\ell)$, התנע הצמוד לה $\tilde{p}(k_\ell)$ והתדירות $\omega(k_\ell)$. ואכן,

בגבול הקלאסי כל אחד מההמילטוניאנים הללו נותן את משוואות התנועה (5.3.4). למעשה, N המשתנים $\{\tilde{u}(k_\ell)\}$ שמופיעים במשוואה (5.3.8) הם מרוכבים. עם זאת, אם רושמים $\tilde{u}(k) = \tilde{x}(k) + i\tilde{y}(k)$, כאשר $\tilde{x}(k)$ ו-$\tilde{y}(k)$ ממשיים, אזי הקשר $\tilde{u}(-k) = [\tilde{u}(k)]^*$ גורר את הקשרים $\tilde{x}(-k) = \tilde{x}(k)$ ו-$\tilde{y}(-k) = -\tilde{y}(k)$. לכן, אפשר להחליף כל אחד מ-N המשתנים $\tilde{u}(k)$ על ידי $N/2$ זוגות משתנים בלתי תלויים $\tilde{x}(k)$ ו-$\tilde{y}(k)$, שאותם סופרים רק עבור הערכים החיוביים של k. (צריך להיזהר בספירה של המשתנים עבור הגבולות של ערכי k, אבל התוצאה נשארת בעינה: בסך הכול יש N אוסצילטורים הרמוניים בלתי-תלויים, שמייצגים את אופני התנודה העצמיים של המערכת).

שאלה 5.3.1

חשבו את אופני התנודה העצמיים עבור תנודות אורכיות של סריג חד-אטומי חד-ממדי שמכיל N אטומים עם אינטראקציה בין שכנים קרובים ועם תנאי שפה של חיבור קשיח לקצוות, $u_{N+1} = u_0 = 0$. מהו המספר הכללי של אופני תנודה כאלה באזור ברילואן הראשון?

שאלה 5.3.2

א. הראו כי תנאי השפה המחזוריים בממד אחד, משוואה (5.3.1), מתארים את התנודות של N אטומים שנמצאים על טבעת מעגלית, כמו אטומי הפחמן במולקולה של בנזן (איור 4.1.2), כשהאטומים נעים רק בכיוון משיק למעגל.

ב. בהנחה של כוחות מרכזיים בין שכנים קרובים, מצאו את משוואות התנועה של הזוויות ϑ_n שמתארות את הסטיות הזוויתיות של האטומים ממצב שיווי-המשקל שלהם בקירוב ההרמוני. הראו כי אופני התנודה העצמיים של הזוויות הללו מתקבלים מליכסון של מטריצה מסדר $N \times N$, ומצאו את הערכים העצמיים ואת הוֶקטורים העצמיים של המטריצה הזאת.

ממדים גבוהים: ההכללה ליותר ממדים היא ישירה. נסתכל על סריג חד-אטומי שמכיל N_m תאי יחידה בכיוון וקטור הסריג $\mathbf{a}_m$. תנאי השפה של בורן ופון קרמן מקבל עכשיו את הצורה,

$$\mathbf{u}(\mathbf{R}_i^0 + N_m\mathbf{a}_m) = \mathbf{u}(\mathbf{R}_i^0), \tag{5.3.9}$$

ולכן $e^{i\mathbf{k}\cdot N_m\mathbf{a}_m} = 1$. בהכללה של המקרה החד-ממדי (שהתאים לטבעת במישור), תנאי השפה האלה הופכים את הגביש הדו-ממדי למעין טורוס תלת-ממדי. ממשוואה (3.4.1), הוֶקטור $N_m\mathbf{k}$ חייב להיות אחד מוֶקטורי הסריג ההופכי, ולכן בשלושה ממדים הוא קומבינציה של הוֶקטורים $\{\mathbf{b}_\ell,\ \ell = 1,2,3\}$ עם מקדמים שלמים. ממשוואה (3.4.4), רק הוֶקטור $\mathbf{b}_m$ תורם למכפלה הסקלרית עם $\mathbf{a}_m$, ולכן נבחר $\mathbf{k}_{\ell_m} = \ell_m\mathbf{b}_m/N_m$. מאחר שהזזה של הוֶקטור הזה על ידי וקטור סריג הופכי איננה משנה את פונקציית הגל $e^{i\mathbf{k}_{\ell_m}\cdot N_m\mathbf{a}_m} = 1$, אפשר לבחור את הערכים הבלתי-תלויים של מספרי הגל באזור ברילואן הראשון, כלומר, $-N_m/2 \le \ell_m < N_m/2 - 1$. התוצאה הסופית נותנת את פונקציות הבסיס $\{e^{i\mathbf{k}_{\ell_1,\ell_2,\ell_3}\cdot\mathbf{R}_i^0}\}$, עם וקטורי הגל הבדידים

$$\mathbf{k}_{\ell_1,\ell_2,\ell_3} = (\ell_1/N_1)\mathbf{b}_1 + (\ell_2/N_2)\mathbf{b}_2 + (\ell_3/N_3)\mathbf{b}_3 \quad (5.3.10)$$

קל לראות כי הערכים של וקטורי הגל הללו ממלאים את אזור ברילואן הראשון, בצפיפות קבועה של $N_1N_2N_3$ נקודות. הצפיפות הזאת הולכת וגדלה, כשהסריג הולך וגדל. התמרת פורייה של $\mathbf{u}(\mathbf{R}_i^0)$ בעזרת הבסיס הזה,

$$\mathbf{u}(\mathbf{R}_i^0) = (N_1N_2N_3)^{-1/2}\sum_{\ell_1,\ell_2,\ell_3}\tilde{\mathbf{u}}(\mathbf{k}_{\ell_1,\ell_2,\ell_3})e^{i\mathbf{k}_{\ell_1,\ell_2,\ell_3}\cdot\mathbf{R}_i^0}, \quad (5.3.11)$$

והצבה בהמילטוניאן

$$H = \sum_{i\mu}\frac{{p_{i\mu}}^2}{2M} + \frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\sum_{\mu\nu}u_{i\mu}K_{\mu\nu}(\mathbf{R}_{ij}^0)u_{j\nu} + \ldots \quad (5.3.12)$$

(כאשר $p_{i\mu}$ הוא התנע הצמוד לתזוזה $u_{i\mu}$), נותנת סכום על $N_1N_2N_3$ המילטוניאנים,

$$H = \sum_{\mathbf{k}}\left\{\frac{1}{2M}\sum_{\mu}|\ \tilde{p}_\mu(\mathbf{k})\ |^2 + \frac{1}{2}\sum_{\mu\nu}\tilde{u}_\mu(\mathbf{k})\tilde{K}_{\mu\nu}(\mathbf{k})\tilde{u}_\nu(-\mathbf{k})\right\}, \quad (5.3.13)$$

כאשר השמטנו את האינדקסים של $\mathbf{k}$ לשם קיצור הכתיבה. בגבול הקלאסי מתקבלות שלוש משוואות התנועה המצומדות שהופיעו במשוואה (5.2.5). ליכסון של המטריצה (מסדר 3×3) $\tilde{K}_{\mu\nu}$ נותן לבסוף שלושה אופני תנודה עצמיים לכל וקטור גל. במקרים סימטריים אופני התנודה הללו כוללים גל אורכי ושני גלים רוחביים. ההכללה לתא יחידה שכולל n_B אטומים ב- d ממדים גם היא ישירה: לכל וקטור גל (בדיד) באזור ברילואן הראשון נקבל n_Bd אוסצילטורים הרמוניים, עם אותן תדירויות שחושבו בסעיפים הקודמים.

אף-על-פי שקיבלנו את ההמילטוניאנים (5.3.8) ו-(5.3.13) באופן קלאסי, אפשר לבצע את הטרנספורמציות בין המשתנים על הסריג (למשל, u_n ו- p_n) לבין המשתנים במרחב התנע [$\tilde{u}(k)$ ו- $\tilde{p}(k)$ או $\tilde{x}(k)$ ו- $\tilde{y}(k)$, עם וקטורי הגל המתאימים להם] גם עבור האופרטורים הקוונטיים שמייצגים את המשתנים הללו. לכן, אפשר לקבל את הפתרון הקוונטי של בעיית תנודות הסריג על ידי טיפול קוונטי בהמילטוניאנים (5.3.8) או (5.3.13), כשמחליפים את המקום והתנע על ידי אופרטורים קוונטיים מתאימים.

5.4: צפיפות המצבים והחום הסגולי של הפונונים

רמות האנרגיה, האנרגיה הממוצעת והחום הסגולי: רבות מהתכונות התרמיות של גבישים, למשל החום הסגולי שלהם, נובעות מהתרמודינמיקה של תנודות הסריג. דוגמה לחישוב תרמודינמי של אוסצילטור הרמוני בודד הוצגה כבר בסעיף 3.10. בסעיף הנוכחי נכליל את הדיון ההוא למערכת שמכילה הרבה אופני תנודה עצמיים. כפי שקיבלנו בסעיף הקודם, אפשר לכתוב

את ההמילטוניאן הכללי של תנודות הסריג בקירוב ההרמוני כסכום של המילטוניאנים של אוסצילטורים הרמוניים חד-ממדיים,

$$H = \sum_{\alpha}\left(\frac{1}{2M_{\alpha}}p_{\alpha}{}^{2} + \frac{1}{2}M_{\alpha}\omega_{\alpha}{}^{2}u_{\alpha}{}^{2}\right), \tag{5.4.1}$$

כאשר u_{α} ו- p_{α} הם התזוזה והתנע של אופן התנודה ה- α [משתנים אלה מחליפים את $\tilde{u}_{\mu}(\mathbf{k})$ ואת $\tilde{p}_{\mu}(\mathbf{k})$ מהסעיף הקודם], והאינדקס α מחליף את μ (שמקבל d ערכים), את $\mathbf{k}$ (שמקבל $N_1N_2...N_d$ ערכים, עבור כל וקטורי הגל באזור ברילואן הראשון) ואת אינדקס האטום בתוך תא היחידה (שמקבל n_B ערכים). כפי שהוסבר בסעיף הקודם, כל אחד מהמשתנים הללו (שמייצגים את אופני התנודה העצמיים) הוא קומבינציה לינארית של משתני התנודה של האטומים הבודדים, ראו למשל משוואות (5.3.2) ו-(5.3.5), שנותנות את משוואה (5.3.8). כל מחובר במשוואה (5.4.1) מתאר אוסצילטור הרמוני, עם מסה M_{α}, עם הקואורדינטה המרחבית u_{α} ועם התנע p_{α}. בחישוב קלאסי, כל מחובר כזה מתאר תנודה מחזורית עם התדירות ω_{α}. בחישוב הקוונטי, רמות האנרגיה של כל אוסצילטור הן $\hbar\omega_{\alpha}(n_{\alpha}+1/2)$, כאשר $n_{\alpha}=0,1,2,...,\infty$ הם מספרים שלמים שמייצגים את המצבים העצמיים. בנוסף לאנרגיית מצב היסוד ששווה ל- $\hbar\omega_{\alpha}/2$, האנרגיה של כל אחד מאופני התנודה מכילה מספר שלם n_{α} של יחידות בסיסיות (או קוונטים) של אנרגיה, שכל אחת מהן שווה ל- $\hbar\omega_{\alpha}$. כמו במקרה של פוטונים באלקטרודינמיקה קוונטית (למשל, במקרה של קרינת גוף שחור), וכמו שמתקיים עבור חלקיקים קוונטיים לפי הדואליות חלקיק-גל של דה-ברולי, אפשר להתייחס אל כל יחידה כזאת כאל "חלקיק", שנושא את האנרגיה הבסיסית הזאת. ה"חלקיקים" הללו נקראים **פונונים** (**phonons**, פונון = קול ביוונית). בשפה הקוונטית, התנועה הגלית הקלאסית, שמתוארת על ידי אופן התנודה שתדירותו ω_{α}, הופכת לתנועה של פונונים, שכל אחד מהם נושא אנרגיה $\hbar\omega_{\alpha}$ ותנע $\hbar k_{\alpha}$, שקשור אל התדירות על ידי יחס הנפיצה המתאים. הצבה של הערכים העצמיים הללו במשוואה (5.4.1) נותנת את רמות האנרגיה של כל המערכת,

$$E(\{n_{\alpha}\}) = \sum_{\alpha}\hbar\omega_{\alpha}(n_{\alpha}+1/2). \tag{5.4.2}$$

החישוב הבא מבוסס על תרמודינמיקה ומכניקה סטטיסטית. התוצאה העיקרית שלו היא משוואה (5.4.6), שאפשר לקבלה ישירות ממשוואה (5.4.8). קוראים שלא למדו מכניקה סטטיסטית, יכולים לדלג למשוואות הללו ולהמשיך משם. הממוצע התרמי של כל גודל פיסיקלי מתקבל על ידי מיצוע עם המשקל הבולצמני $e^{-\beta E}/Z$, כאשר $\beta = 1/(k_BT)$, והדרישה שסכום הסיכויים האלה שווה ל-1 נותנת את הביטוי למכנה, שנקרא "פונקציית החלוקה", $Z=\sum_{E}e^{-\beta E}$, כאשר הסכום הוא על כל המצבים הקוונטיים של המערכת כולה (ראו גם סעיף 5.5 ביחידה 1 בקורס "פרקים בפיסיקה מודרנית"). במקרה הנוכחי,

$$Z = \sum_{E}e^{-\beta E} = \sum_{\{n_1,n_2,n_3,...\}}e^{-\beta\sum_{\alpha}\hbar\omega_{\alpha}(n_{\alpha}+1/2)} = \prod_{\alpha}\left[\sum_{n_{\alpha}}e^{-\beta\hbar\omega_{\alpha}(n_{\alpha}+1/2)}\right] \equiv \prod_{\alpha}Z_{\alpha}. \tag{5.4.3}$$

בביטוי השני החלפנו את הסכום על כל המצבים בסכומים על כל המספרים הקוונטיים $\{n_\alpha\}$. מאחר שהסכומים בלתי-תלויים, אפשר לבצע כל סכום בנפרד, ולכן פונקציית החלוקה היא מכפלה של פונקציות החלוקה של כל אוסצילטור בנפרד, Z_α. הסכום שנותן את Z_α הוא טור גיאומטרי אינסופי,

$$Z_\alpha = \sum_{n_\alpha} e^{-\beta\hbar\omega_\alpha(n_\alpha+1/2)} = \frac{e^{-\beta\hbar\omega_\alpha/2}}{1-e^{-\beta\hbar\omega_\alpha}} = \frac{1}{2\sinh(\beta\hbar\omega_\alpha/2)}. \quad (5.4.4)$$

האנרגיה החופשית F מוגדרת על ידי

$$F = -k_B T\ln Z = -k_B T\sum_\alpha \ln Z_\alpha = \sum_\alpha \hbar\omega_\alpha/2 + k_B T\sum_\alpha \ln[1-e^{-\beta\hbar\omega_\alpha}]. \quad (5.4.5)$$

מיצוע בעזרת המשקלות הבולצמניים נותן את האנרגיה הממוצעת של המערכת,

$$\langle E\rangle = \frac{\sum_E E e^{-\beta E}}{\sum_E e^{-\beta E}} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial\beta} = -\sum_\alpha \frac{\partial \ln Z_\alpha}{\partial\beta} = \sum_\alpha\left(\frac{1}{2}\hbar\omega_\alpha + \frac{\hbar\omega_\alpha}{e^{\beta\hbar\omega_\alpha}-1}\right) = \sum_\alpha \langle E_\alpha\rangle. \quad (5.4.6)$$

הביטוי האחרון הוא סכום על הממוצעים של האנרגיות של כל אוסצילטור בנפרד,

$$\langle E_\alpha\rangle = \hbar\omega_\alpha\left\langle\frac{1}{2}+n_\alpha\right\rangle = \hbar\omega_\alpha\left(\frac{1}{2}+\frac{1}{e^{\beta\hbar\omega_\alpha}-1}\right). \quad (5.4.7)$$

אגף ימין ב-(5.4.7) מורכב משני איברים: הראשון, $\hbar\omega_\alpha/2$, שווה לאנרגיה של רמת היסוד של האוסצילטור. האיבר הזה, שנקרא "**אנרגיית תנודת האפס**" של האוסצילטור, איננו משפיע על התכונות התרמודינמיות, כי הוא מספר קבוע שאיננו תלוי בטמפרטורה, והאנרגיה נקבעת ממילא רק עד כדי קבוע אדיטיבי. עם זאת, יש להוסיף את האיבר הזה לאנרגיה הכללית של המערכת, והוא עלול לקזז את אנרגיית הקשר ה"קלאסית" שלה, ובכך להרוס את המבנה הגבישי. כפי שכבר צוין בפרק 4, גם במצב היסוד של האוסצילטור קיימת אי-ודאות סופית לגבי מיקומו, וזאת עלולה לגרום לפירוק הגביש, כאשר היא גדולה מקבוע הסריג. זו הסיבה שהליום נשאר נוזלי גם בטמפרטורות נמוכות מאוד. האיבר השני, $\hbar\omega_\alpha/(e^{\beta\hbar\omega_\alpha}-1)$, נובע מהמיצוע על המספר הקוונטי n_α של הפונונים, עבור האוסצילטור שתדירותו היא ω_α:

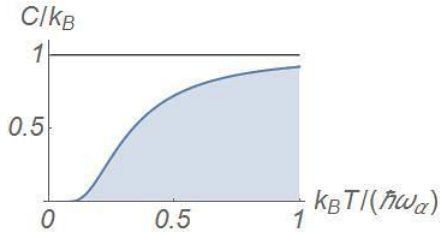
$$\langle n_\alpha\rangle = \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega_\alpha}-1}. \quad (5.4.8)$$

קל לראות כי המספר הזה דועך לאפס, כאשר הטמפרטורה יורדת לאפס ($\beta\to\infty$). בגבול הזה אין פונונים, והמערכת נמצאת במצב היסוד שלה. המספר הממוצע של פונונים גדל, כשמעלים את הטמפרטורה. משוואה (5.4.8) מתארת גם את מספר הפוטונים בקרינת גוף שחור (פרק 6, יחידה 1, "פרקים בפיסיקה מודרנית"), ומהווה מקרה פרטי של הנוסחה למספר הבוזונים (שמקיימים את **הסטטיסטיקה של בוז-איינשטיין**) ברמת אנרגיה נתונה.

החום הסגולי (בנפח קבוע) של המערכת מתקבל מגזירת האנרגיה (5.4.6) לפי הטמפרטורה,

$$C_V = \left(\frac{\partial\langle E\rangle}{\partial T}\right)_V = \sum_\alpha k_B \left(\beta\hbar\omega_\alpha\right)^2 \frac{e^{\beta\hbar\omega_\alpha}}{(e^{\beta\hbar\omega_\alpha}-1)^2} . \tag{5.4.9}$$

איור 5.4.1 מתאר את התלות בטמפרטורה של החום הסגולי שנובע מאופן תנודה בודד. החום הסגולי קטן אקספוננציאלית בטמפרטורות נמוכות, ושואף לקבוע של בולצמן, k_B, בטמפרטורות גבוהות (בדקו!). התוצאה האחרונה מתאימה ל**חוק החלוקה השווה** שקיים בטמפרטורות גבוהות (שהוא הגבול הקלאסי): לכל איבר ריבועי בהמילטוניאן (למשל, האנרגיה הפוטנציאלית, ריבוע המקום, או האנרגיה הקינטית, ריבוע התנע של חלקיק) יש אנרגיה ממוצעת ששווה ל- $k_BT/2$. לכן, האנרגיה הממוצעת הכוללת של כל אוסצילטור חד-ממדי היא k_BT, ותרומתה לחום הסגולי היא k_B. זה נובע גם מהמשוואות דלעיל: כאשר $k_BT >> \hbar\omega_\alpha$, משוואה (5.4.8) נותנת $\langle n_\alpha\rangle \approx k_BT/(\hbar\omega_\alpha)$, ומשוואה (5.4.7) נותנת $\langle E_\alpha\rangle \approx k_BT$. הצבה של התוצאה הזאת ($k_B$) במשוואה (5.4.9) תכפול אותה במספר האיברים בסכום, כלומר, במספר אופני התנודה של הגביש. אם N הוא מספר אבוגדרו, אזי במול אחד של החומר החד-אטומי בשלושה ממדים יש $3N$ אופני תנודה, ואז מתקבל חום סגולי למול ששווה ל- $C_V = 3Nk_B = 3R$, כאשר R הוא קבוע הגזים. התוצאה הזאת, שנקראת **"חוק דולון-פטי"** (**Dulong and Petit**), אכן מתקבלת ניסיונית בטמפרטורות גבוהות עבור מוצקים רבים. כדאי לשים לב שהפונקציה באיור 5.4.1 תלויה רק במשתנה ה"מכויל" $k_BT/(\hbar\omega_\alpha)$. הגרף באיור 5.4.1 הוא "**אוניברסלי**": כאשר מכיילים את הטמפרטורה על ידי תדירות התנודה (שתיהן ביחידות אנרגיה) ואת החום הסגולי על ידי קבוע בולצמן, החום הסגולי של כל אופן תנודה מתואר בדיוק על ידי אותו האיור.



איור 5.4.1: החום הסגולי של אופן תנודה בודד, עם תדירות ω_α, ביחידות של k_B, כפונקציה של הטמפרטורה (ביחידות של $\hbar\omega_\alpha/k_B$).

שאלה 5.4.1

במכניקה סטטיסטית קלאסית, פונקציית החלוקה מתקבלת כאינטגרל על כל מרחב הפאזות. לאוסצילטור הרמוני בממד אחד מתקבל $Z = \prod_\alpha \frac{1}{h}\int dp_\alpha \int du_\alpha e^{-\beta H}$, כאשר H הוצג במשוואה (5.4.1) וקבוע פלאנק h הוכנס כדי שפונקציית החלוקה תהיה חסרת ממד. חשבו מכאן את האנרגיה החופשית, האנרגיה והחום הסגולי, והראו כי מתקבל חוק דולון-פטי.

שאלה 5.4.2
השטח בין הקו האופקי לבין הקו של החום הסגולי באיור 5.4.1 מייצג את הפרש האנרגיה בין החישוב הקלאסי לחישוב הקוונטי. מהו ערכו של ההפרש הזה?

צפיפות המצבים: כפי שהוסבר בסעיף הקודם, האינדקס α בסכום במשוואה (5.4.1) ולכן גם במשוואה (5.4.9) מייצג את $N_1N_2...N_d$ וקטורי הגל $\mathbf{k}$ באזור ברילואן הראשון, ולכל אחד מהם יש n_Bd אופני תנודה שמייצגים את d מרכיבי וקטור התנודה ואת n_B האטומים בתא היחידה. התדירות של כל אחד מ- n_Bd אופני התנודה הללו קשורה אל וקטור הגל באמצעות יחס הנפיצה המתאים, שנסמנו על ידי $\omega_m(\mathbf{k})$, כאשר $m = 1,2,...,n_Bd$. מאחר שוֶקטורי הגל מכסים את אזור ברילואן בצפיפות גדולה, נוח בהרבה מקרים להפוך את הסכום על וקטורי הגל $\mathbf{k}$ לאינטגרל. מאחר שהתלות ב- $\mathbf{k}$ של התרומה המתאימה לחום הסגולי היא רק דרך התלות של התדירות, $\omega_m(\mathbf{k})$, מחליפים משתנים, והסכום על $\mathbf{k}$ הופך לאינטגרל על ω.

ממד אחד: נדגים זאת תחילה עבור המקרה הפשוט ביותר, של תנודות אורכיות בשרשרת חד-ממדית של N אטומים (אטום אחד בכל תא יחידה), שאורכה $L = Na$, עם קבוע סריג a ועם אינטראקציות בין שכנים בלבד. במקרה הזה, $d = n_B = 1$, והסכום הוא רק על וקטורי הגל. באזור ברילואן הראשון וקטורי הגל הם $k = k_\ell = 2\pi\ell/(Na)$, עם $\ell = -N/2,-N/2+1,-N/2+2,...,N/2-1$ [ראו דיון אחרי משוואה (5.3.1)]. הסכום על וקטורי הגל הללו של פונקציה כללית $f[\omega(k)]$ הוא

$$\sum_k f[\omega(k)] = \sum_{\ell=-N/2}^{N/2-1} f[\omega(k_\ell)] = \int_{-N/2}^{N/2} d\ell f[\omega(k_\ell)] = \int_{-\pi/a}^{\pi/a} dk\frac{d\ell}{dk}f[\omega(k)] = \frac{L}{2\pi}\int_{-\pi/a}^{\pi/a} dkf[\omega(k)],$$

כאשר הפכנו את הסכום הבדיד על ℓ לאינטגרל, עם "צעד אינטגרציה" $\Delta\ell = 1$, והחלפנו את משתנה האינטגרציה ל- k, תוך שימוש בקשר $dk/d\ell = 2\pi/L$. בשלב הבא משתמשים ביחס הנפיצה, משוואה (5.1.6). לכל תדירות יש שני אופני תנודה, עם $\pm|k|$. לכן, הופכים את האינטגרל על k לאינטגרל על ω ומכפילים ב-2:

$$\sum_k f[\omega(k)] = \frac{L}{2\pi}\int_{-\pi/a}^{\pi/a} dkf[\omega(k)] = \frac{L}{\pi}\int_0^{\omega_0} d\omega\frac{dk}{d\omega}f[\omega] \equiv \int_0^{\omega_0} d\omega g(\omega)f(\omega), \tag{5.4.10}$$

כאשר **צפיפות המצבים** $g(\omega) = (L/\pi)(dk/d\omega)$ מוגדרת כך ש-$g(\omega)d\omega$ שווה למספר אופני התנודה שיש להם תדירויות בטווח שבין ω לבין $\omega + d\omega$. ממשוואות (5.1.6) ו-(5.1.10), $d\omega/dk = v_g = c\cos(ka/2) = c\sqrt{1-(\omega/\omega_0)^2}$ היא מהירות החבורה (עם מהירות הקול $c = \omega_0 a/2$), ולכן במקרה הנדון צפיפות המצבים היא

$$g(\omega) = (L/\pi)/v_g(\omega) = L/[\pi c\sqrt{1-(\omega/\omega_0)^2}]. \tag{5.4.11}$$

מאיור 5.1.2 אפשר לראות שמהירות החבורה קטנה, ולכן צפיפות המצבים [שמוצגת באיור 5.4.2(א)] גדלה, ככל ש-ω מתקרב אל ω_0. בפרט, צפיפות המצבים מתבדרת ליד הקצה העליון של אזור ברילואן, $\omega = \omega_0$, שבו מהירות החבורה מתאפסת. התבדרויות מהסוג הזה נקראות על שמו של **ון הוב** (**van Hove**).

החום הסגולי בממד אחד: החום הסגולי של הסריג עבור הדוגמה הנ״ל הוא

$$C_V = k_B \int_0^{\omega_0} d\omega g(\omega)\left(\beta\hbar\omega\right)^2 \frac{e^{\beta\hbar\omega}}{(e^{\beta\hbar\omega}-1)^2} = L\frac{k_B{}^2 T}{\hbar\pi c}\int_0^X dx \frac{x^2}{\sqrt{1-(x/X)^2}}\frac{e^x}{(e^x-1)^2}, \tag{5.4.12}$$

כאשר החלפנו משתנים באינטגרציה, והגדרנו $X = \beta\hbar\omega_0$. כפי שאפשר לצפות, החום הסגולי (שהוא גודל אקסטנסיבי) מתכונתי לאורך הסריג, L. בטמפרטורות מספיק גבוהות ביחס ל-$\hbar\omega_0/k_B$ מתקיים $\beta\hbar\omega < \beta\hbar\omega_0 << 1$, ולכן $(\beta\hbar\omega)^2 e^{\beta\hbar\omega}/(e^{\beta\hbar\omega}-1)^2 \approx 1$. בגבול הזה נוח לחשב את האינטגרל על ω בעזרת הביטוי האמצעי ב-(5.4.12). התוצאה, $\int_0^{\omega_0} d\omega g(\omega) = N$, שווה למספר הכולל של אופני התנודה בטווח $0 < \omega < \omega_0$ [השוויון נובע הן מההגדרה של צפיפות המצבים, שסופרת את מספר המצבים ליחידת תדירות, והן מאינטגרציה מפורשת, ראו שאלה 5.4.3(א)]. בגבול הזה מתקבל אפוא $C_V \approx k_B N$, וזהו מקרה פרטי של חוק דולון-פטי. לעומת זאת, בטמפרטורות נמוכות מתקיים $X >> 1$. כאשר מציבים באינטגרל באגף ימין $X = \infty$, האינטגרל הזה מתכנס, וגודלו ידוע:

$$\int_0^\infty dx x^2 \frac{e^x}{(e^x-1)^2} = 2\zeta(2) = \frac{\pi^2}{3}, \tag{5.4.13}$$

כאשר $\zeta(2) = \sum_{m=1}^\infty m^{-2} = \pi^2/6$ הוא מקרה פרטי של פונקציית הזתא של רימן, $\zeta(s) = \sum_{m=1}^\infty m^{-s}$, ראו שאלה 5.4.3(ב). בדיקה מראה כי התיקונים לתוצאה הזאת עבור X גדול הם קטנים (מסדר גודל של $X^2 e^{-X}$, ראו גם שאלה 5.4.5 להלן), ולכן בטמפרטורות נמוכות ההתנהגות המובילה של החום הסגולי של אופני התנודה הנדונים (שהם פוננים אקוסטיים) בממד אחד היא לינארית בטמפרטורה. ואכן, הקירוב הזה מתאר היטב את החום הסגולי בטמפרטורות נמוכות, ראו באיור 5.4.2(ב) (הקו הדק שם). ההתנהגות הזאת שונה מאוד מההתנהגות שהוצגה באיור 5.4.1: הסכום על התדירויות הקטנות מקזז את ההתנהגות האקספוננציאלית של כל אופן תנודה בנפרד ונותן חום סגולי הרבה יותר גבוה לעומת התרומה של תדירות בודדת, שעולה הרבה יותר לאט עם הטמפרטורה.

קירוב דביי: עבור טמפרטורות בינוניות, אי-אפשר לחשב את האינטגרל באגף ימין של משוואה (5.4.12) באופן אנליטי. עם זאת, חישוב נומרי של האינטגרל (עבור ממד אחד) אכן נותן התנהגות לינארית של החום הסגולי בטמפרטורות נמוכות ו״התיישרות״ לקראת ערך קבוע בטמפרטורות גבוהות [ראו את איור 5.4.2(ב)]. כדי לפשט את החישובים, וכדי לקבל ביטויים שאינם תלויים

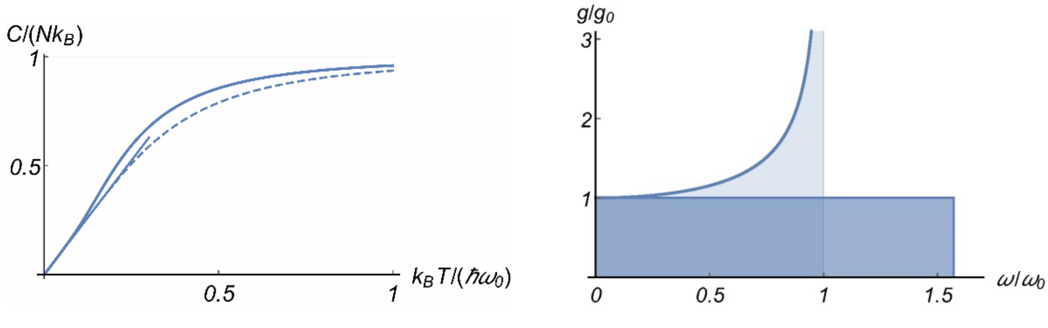
בפרטים של צפיפות המצבים, הציע **דביי** (**Debye**)[1] את הקירוב הבא, שקרוי על שמו: במקום צפיפות המצבים המדויקת, שמופיעה במשוואה (5.4.11) ומוצגת על ידי הקו העבה באיור 5.4.2(א), נשתמש בצפיפות מצבים קבועה, ששווה לערך של צפיפות המצבים המקורית בגבול האקוסטי של תדירויות נמוכות, כלומר, $g(\omega) = g_0 = L/(\pi c)$. הצפיפות הזאת מתוארת על ידי הקו האופקי הדק באיור 5.4.2(א). כפי שאפשר לראות מהאיור, שני הקווים קרובים זה לזה באזור האקוסטי (תדירויות נמוכות). מאחר שצפיפות המצבים המקורבת קטנה מצפיפות המצבים המדויקת (במיוחד בתדירויות שמתקרבות אל ω_0), היא נותנת פחות מצבים בהשוואה לצפיפות המצבים המלאה. כדי לתקן זאת, הציע דביי להשתמש בצפיפות החדשה עד גבול עליון חדש, גדול יותר, שנקרא **התדירות של דביי**, ומסומן על ידי $\omega_D = k_B\Theta_D/\hbar$ (Θ_D היא **הטמפרטורה של דביי**, שמבטאת אותה תדירות ביחידות של טמפרטורה). התדירות הזאת נבחרת כך שהשטחים הכוללים מתחת לשני הקווים באיור 5.4.2(א) שווים זה לזה, ונותנים את המספר הכולל של אופני תנודה. ביחידות של הציור, השטח מתחת לצפיפות המצבים המדויקת הוא $\int_0^1 dx/\sqrt{1-x^2} = \pi/2$, ואילו השטח החדש [כהה יותר באיור 5.4.2(א)] הוא $\int_0^{x_D} dx = x_D$, ולכן בוחרים $\omega_D/\omega_0 = x_D = \pi/2$. מהמשוואה $\int_0^{\omega_D} d\omega g(\omega) = N$ מקבלים $N = L\omega_D/(\pi c)$, כלומר, $g_0 = N/\omega_D$, ומכאן

$$C_V{}^{Debye} = \frac{k_B N}{X}\int_0^X dx\ x^2 \frac{e^x}{(e^x-1)^2}, \qquad X = \beta\hbar\omega_D. \qquad (5.4.12\text{א})$$

איור 5.4.2(ב) משווה בין התוצאה המדויקת עבור החום הסגולי [משוואה (5.4.12)] לבין הקירוב של דביי [משוואה (5.4.12א)]. שתי התוצאות קרובות זו לזו בשני הקצוות: בטמפרטורות נמוכות החום הסגולי נשלט על ידי התדירויות הנמוכות, שם צפיפות המצבים בקירוב קבועה. בטמפרטורות גבוהות החום הסגולי מתכונתי למספר הכולל של אופני תנודה, והקירוב של דביי בנוי כך שהמספר הזה מדויק. בטמפרטורות הבינוניות קיים הבדל קטן בין קירוב דביי לבין החישוב המדויק.

ערכים אופייניים של טמפרטורת דביי הם מסדר גודל של כמה מאות מעלות. כמו בדיון על איור 5.4.1, קיימת גם כאן **אוניברסליות**: לחומרים שונים יכולים להיות ערכים שונים של התדירות ω_0, ולכן של טמפרטורת דביי. עם זאת, המקדם לפני האינטגרל באגף ימין של משוואה (5.4.12א) שווה ל-$C_0 = k_BN/(\beta\hbar\omega_D) = k_BNT/\Theta_D$, והאינטגרל עצמו תלוי רק ב-$X = \beta\hbar\omega_D \propto \Theta_D/T$, ולכן החום הסגולי תלוי רק בטמפרטורה ורק דרך היחס $T/\Theta_D \propto k_BT/(\hbar\omega_0)$. כאשר מכיילים את הטמפרטורה ואת החום הסגולי עבור אופני התנודה האקוסטיים של חומרים חד-ממדיים שונים, כפי שנעשה באיור 5.4.2(ב), מצופה שכל התוצאות הניסיוניות המכוילות "תיפולנה" על אותו קו.

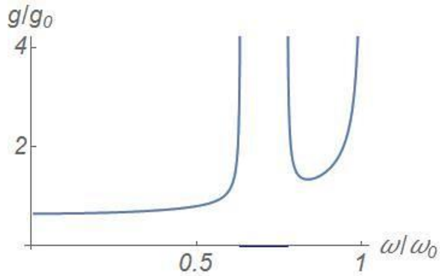
1 דביי קיבל פרס נובל בכימיה בשנת 1936.



(ב) (א)

איור 5.4.2: (א) הקו העבה העליון: צפיפות המצבים המדויקת של סריג חד-אטומי חד-ממדי עם אינטראקציות בין שכנים קרובים בלבד, ביחידות של $g_0 = L/(\pi c)$, כפונקציה של ω/ω_0. השטח היותר כהה מתחת לקו האופקי $g = g_0$, שמגיע עד ל- $\omega_D/\omega_0 = \pi/2$, שווה לשטח הבהיר שמתחת לצפיפות המצבים המדויקת. (ב) החום הסגולי של אותה מערכת, ביחידות של Nk_B, כפונקציה של $k_BT/(\hbar\omega_0)$. הקו המלא העבה: חישוב מדויק של האינטגרל. הקו המקווקו: קירוב דביי. הקו הישר הדק: קירוב האינטגרל באגף ימין של משוואה (5.4.12) על ידי $\pi^2/3$.

תרומת הענף האופטי: כאשר יש שני אטומים ($n_B = 2$) בתא היחידה, נוסף הענף האופטי. גזירה של שני יחסי הנפיצה במשוואה (5.1.15) (איור 5.1.4) ושימוש בקשר $g(\omega) = (L/\pi)/(d\omega/dk)$ לכל אחד מהם נותנים את צפיפות המצבים שמוצגת באיור 5.4.3. כפי שאפשר לצפות מאיור 5.1.4, צפיפות המצבים של הענף האקוסטי דומה לזו של המקרה החד-אטומי [איור 5.4.2(א)]. עם זאת, צפיפות המצבים כאן "שטוחה" יותר, ולכן אפשר לצפות שהקירוב של דביי יהיה אפילו יותר טוב למקרה הזה. לגבי הענף האופטי, מאחר שמהירות החבורה מתאפסת בשני הקצוות שלו, ההתבדרות של ון הוב מופיעה בשניהם. הענף האופטי כולל רק תדירויות גבוהות יחסית, בטווח $\omega_+(\pi/a) < \omega < \omega_+(0)$. לכן, תרומתו לחום הסגולי היא $C_V(optical) = k_B\int_{\omega_+(\pi/a)}^{\omega_+(0)} d\omega g(\omega)\left(\beta\hbar\omega\right)^2 \frac{e^{\beta\hbar\omega}}{(e^{\beta\hbar\omega}-1)^2}$. בטמפרטורות נמוכות התרומה הזאת חסומה על ידי גודל שמתכונתי ל- $e^{-x_{\min}}$, כאשר $x_{\min} = \beta\hbar\omega_+(\pi/a) >> 1$, ולכן היא קטנה מאוד [ראו שאלה 5.4.3(ג)], בדומה לאיור 5.4.1. בטמפרטורות גבוהות האינטגרל שואף ל- N (מספר אופני התנודה האופטיים), ולכן התרומה של אופני התנודה האופטיים לחום הסגולי היא שוב k_BN, כמצופה מחוק דולון-פטי.



איור 5.4.3: צפיפות המצבים של גביש דו-אטומי חד-ממדי [ביחידות של $g_0 = 2L/(\omega_0 a)$], כפונקציה של ω/ω_0. יחס המסות של שני האטומים הוא 3/2, זהה לזה באיור 5.1.4.

קירוב איינשטיין: בגלל הדעיכה האקספוננציאלית בטמפרטורות נמוכות, ובגלל השאיפה לערך קבוע בטמפרטורות גבוהות, וכן בגלל הקושי לבצע את האינטגרלים על צפיפות מצבים מסובכת כמו זאת שמוצגת עבור הענף האופטי באיור 5.4.3, מקובל לחשב את תרומת הענף האופטי בעזרת **הקירוב של איינשטיין**. בקירוב הזה, בוחרים תדירות אופטית אופיינית (למשל, התדירות הממוצעת בענף האופטי), מחשבים את החום הסגולי שנובע מאופן התנודה הממוצע הזה [מחובר בודד במשוואה (5.4.9)], ואז כופלים את התוצאה על ידי מספר אופני התנודה בענף הזה (N בדוגמה החד-ממדית עם שני אטומים בתא היחידה). התוצאה נראית כמו באיור 5.4.1, אבל מוכפלת במספר אופני התנודה בענף הזה, N. הקירוב הזה טוב במיוחד, כאשר טווח התדירויות של הענף האופטי הוא צר, וזה אכן קורה לעתים קרובות. אם מחברים את תרומות שני הענפים, מקבלים כי החום הסגולי בטמפרטורות שנמוכות בהרבה מהתדירות האקוסטית המקסימלית (או לחילופין מטמפרטורת דביי) גדל לינארית עם הטמפרטורה. בטמפרטורות גבוהות יותר החום הסגולי האקוסטי מגיע לקבוע Nk_B, לפי חוק דולון-פטי. התרומה של הענף האופטי זניחה עבור טמפרטורות שקטנות מהתדירות האופטית המינימלית (ביחידות של טמפרטורה), אבל גדלה מהר אל הערך Nk_B בטמפרטורות גבוהות יותר. לכן, בדרך כלל נראה שני שלבים של גידול עם עליית הטמפרטורה, ובסופו של דבר נגיע אל הערך האסימפטוטי $2Nk_B$.

שאלה 5.4.3

א. הוכיחו בחישוב ישיר של האינטגרל כי צפיפות המצבים ממשוואה (5.4.11) מקיימת את השוויון $\int_0^{\omega_0} d\omega g(\omega) = N$.

ב. הוכיחו את משוואה (5.4.13). [רמז: להוכחת השלב הראשון, פתחו את הביטוי באינטגרנד בטור חזקות אינסופי ב-e^{-x} ובצעו אינטגרציה בחלקים בכל איבר בסכום. להוכחת השלב השני השוו פיתוח טיילור של הפונקציה $f(x) = \sin x/x$ עם הזהות המתמטית $f(x) = \Pi_m(1 - x/x_m)$, כאשר המכפלה היא על כל האפסים של הפונקציה על הציר הממשי.]

ג. הוכיחו כי בטמפרטורות נמוכות תרומת הענף האופטי לחום הסגולי מקיימת את אי-השוויון $C_V(optical) < k_B N x_{\min}{}^2 e^{-x_{\min}}$, כאשר $x_{\min} = \beta\hbar\omega_+(\pi/a) >> 1$, ולכן היא דועכת אקספוננציאלית כאשר β גדל.

ממדים גבוהים: נעבור עכשיו לממדים גבוהים יותר. כזכור, לכל וקטור גל יש $n_B d$ אופני תנודה, עם תדירויות שמסומנות על ידי האינדקס $m = 1,2,\ldots,n_B d$. עבור כל ערך של m, נהפוך תחילה את הסכום על וקטורי הגל $\mathbf{k}$ לאינטגרל:

$$\sum_\alpha f(\omega_\alpha) = \sum_{m=1}^{n_B d}\sum_{\mathbf{k}} f[\omega_m(\mathbf{k})] = \sum_m \int n(\mathbf{k}) d^d k \; f[\omega_m(\mathbf{k})], \qquad (5.4.14)$$

כאשר הסכום הוא על פונקציה כללית $f(\omega)$ של התדירות, כמו למשל במשוואה (5.4.10). בשלב האחרון הפכנו את הסכום הבדיד על $\mathbf{k}$ לאינטגרל על אזור ברילואן הראשון, כאשר

$n(\mathbf{k})d^dk$ הוא מספר וקטורי הגל הבדידים שנמצאים באלמנט הנפח d^dk. במקרה הכללי, ראינו כי וקטורי הגל הבדידים הם $\mathbf{k}_{\ell_1,\ell_2,\ell_3} = (\ell_1/N_1)\mathbf{b}_1 + (\ell_2/N_2)\mathbf{b}_2 + (\ell_3/N_3)\mathbf{b}_3$, כאשר $-N_m/2 \le \ell_m < N_m/2 - 1$. נפח אזור ברילואן הראשון, ששווה לנפח תא היחידה בסריג ההופכי, הוא $V_{rec} = (2\pi)^d/V$, כאשר V הוא נפח תא היחידה בסריג המקורי (ראו שאלה 3.4.3). אזור ברילואן מכיל $N = N_1N_2...N_d$ וקטורי גל בדידים, שמפולגים בתוכו בצפיפות קבועה. לכן, **צפיפות הנקודות במרחב התנע** (מספר הנקודות ביחידת נפח באזור ברילואן) היא

$$n(\mathbf{k}) = \frac{N}{V_{rec}} = \frac{NV}{(2\pi)^d}, \tag{5.4.15}$$

כאשר NV הוא הנפח הכללי של הגביש (מספר תאי היחידה כפול נפח תא יחיד).

בשלב הבא נוח לשנות את משתני האינטגרציה, ולעבור מאינטגרל על $\mathbf{k}$ לאינטגרל על ω:

$$\sum_m \int n(\mathbf{k})d^dkf[\omega_m(\mathbf{k})] = \sum_m \frac{NV}{(2\pi)^d}\int d^dkf[\omega_m(\mathbf{k})] = \sum_m \int d\omega g_m(\omega)f(\omega), \tag{5.4.16}$$

כאשר

$$g_m(\omega) = \frac{NV}{(2\pi)^d}\int d^dk\delta[\omega - \omega_m(\mathbf{k})] \tag{5.4.17}$$

מוגדרת **כצפיפות המצבים** של אופן התנודה הנדון [הצבה של משוואה (5.4.17) באינטגרל באגף ימין של משוואה (5.4.16) נותנת בדיוק את האיברים שמופיעים באגף האמצעי שם]. כפי שנראה בהמשך, בנוסף לתרומתם לחום הסגולי פונונים משתתפים בהרבה תהליכים פיסיקליים חשובים, כמו הולכת חום, פיזור של אלקטרונים (ולכן הקטנה של המוליכות החשמלית) ועוד. החישובים של כל התופעות הללו כוללים סיכום על אופני התנודה הפונוניים, ולכן הם כוללים את צפיפות המצבים של הפונונים, משוואה (5.4.17).

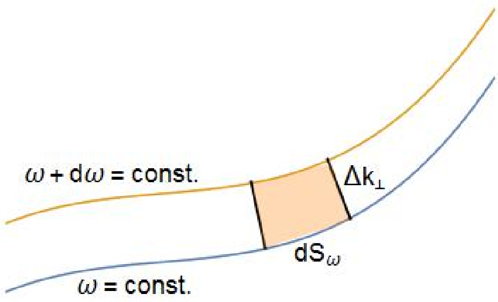
במשוואה (5.4.17), הגודל $g_m(\omega)d\omega$ שווה למספר אופני התנודה (מה"טיפוס" m) שנמצאים ברווח שבין שני משטחים שווי-תדירות באזור ברילואן, בתדירויות ω ו-$(\omega + d\omega)$, ראו איור 5.4.4. מאחר שצפיפות וקטורי הגל באזור ברילואן קבועה, מספיק לחשב את הנפח שבין שני המשטחים, ולכפול אותו בצפיפות הזאת. אם נסתכל על נקודה $\mathbf{k}$ שנמצאת על המשטח ה"תחתון", אזי הוֶקטור $\nabla_{\mathbf{k}}\omega(\mathbf{k})$ ניצב למשטח הזה ומצביע בכיוון הגידול של ω. המרחק בנקודה הזאת בין המשטחים במרחב ה-$\mathbf{k}$-ים, $\Delta k_\perp$, מקיים לכן את המשוואה $d\omega = |\nabla_{\mathbf{k}}\omega(\mathbf{k})|\Delta k_\perp$. אם נגדיר אלמנט שטח על המשטח על ידי dS_ω, אזי הנפח בינו לבין השטח שמעליו על המשטח השכן הוא $dS_\omega \Delta k_\perp = d\omega dS_\omega / |\nabla_{\mathbf{k}}\omega(\mathbf{k})|$, ולכן

$$g_m(\omega) = \frac{NV}{(2\pi)^d}\oint_S \frac{dS_\omega}{|\nabla_{\mathbf{k}}\omega_m|}, \tag{5.4.18}$$

כאשר האינטגרל הוא על כל המשטח (שהוא משטח סגור שמקיף את ראשית הצירים) שעליו התדירות קבועה ושווה ל- ω. נציין כי התוצאה הזאת היא הכללה של משוואה (5.4.11): מהירות החבורה בממד כללי היא $\mathbf{v}_g = \nabla_{\mathbf{k}}\omega|_{\mathbf{k}=\mathbf{k}_0}$. במקרה הפרטי של ממד אחד המקדם במשוואה (5.4.18) הוא $Na/(2\pi) = L/(2\pi)$, וה״שטח״ S ש״מקיף״ את אזור ברילואן הראשון מכיל רק 2 נקודות. משוואה (5.4.18) מתקבלת גם ישירות ממשוואה (5.4.17): הזהות $\delta[f(x)] = \delta[f'(x_0)(x-x_0)] = \delta(x-x_0)/f'(x_0)$, שמתקיימת כאשר $f(x_0) = 0$ [שאלה 3.2נ(ד)], מאפשרת לכתוב

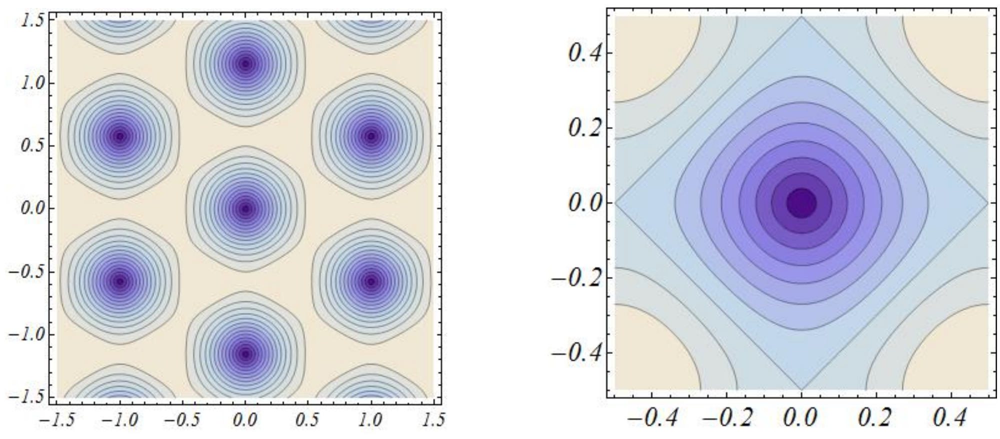
$$\int d^d k\delta[\omega - \omega_m(\mathbf{k})] = \oint_S dS_\omega \int dk_\perp \delta[k_\perp - k_\perp(\omega_m)]/(d\omega/dk_\perp) = \oint_S dS_\omega / |\nabla_{\mathbf{k}}\omega_m|, \quad (5.4.19)$$

כאשר $k_\perp$ הוא מרכיב התנע שניצב למשטח.



איור 5.4.4: שני קווים שווי-תדירות קרובים בשני ממדים. השטח הכהה שווה ל- $dS_\omega \Delta k_\perp$ שמוזכר בטקסט.

כפי שראינו בדוגמאות של סעיף 5.2, יחסי הנפיצה בממדים גבוהים הם מסובכים, ולכן גם צפיפות המצבים שלהם מסובכת. למשל, איור 5.4.5 מציג את הקווים שווי-התדירות (שמתאימים ל״שטח״ S) עבור התנודות הניצבות למישור של סריג ריבועי ושל סריג משולש עם אינטראקציות בין שכנים קרובים, לפי איורים 5.2.1 ו-5.2.3. ליד המרכז של אזור ברילואן, בתחום האקוסטי, הקווים האלה הם מעגלים, המרחקים ביניהם זהים בכל כיוון, והחישוב של צפיפות המצבים פשוט (ראו להלן). עם זאת, כשמתרחקים מהמרכז, הקווים מורכבים יותר, בהתאם לסימטריה של הסריג, והמרחקים ביניהם תלויים בכיוון וקטור הגל. יתרה מזאת, עבור התנודות בתוך המישור של הסריג הריבועי הקווים שווי-התדירות אינם מעגליים אפילו בתחום האקוסטי: הקשר $\omega \approx a\sqrt{(D_L/M)[k_x^2 + (D_{T1}/D_L)k_y^2]}$ שמצאנו בסעיף 5.2 נותן קווים שווי-תדירות שהם אליפסות במקום מעגלים! עם זאת, בהינתן ביטוי מפורש ליחס הנפיצה אפשר לחשב את צפיפות המצבים בעזרת משוואה (5.4.19). אף-על-פי שמהירות החבורה עדיין מתאפסת בנקודות מיוחדות באזור ברילואן, האינטגרציה על המשטחים שווי-התדירות ממתנת את ההתבדרויות של צפיפות המצבים, וההתבדרויות של ון הוב חלשות יותר בממדים גבוהים יותר. כפי שאפשר לראות בפתרון לשאלה 5.4.4, בשני ממדים ההתבדרות היא לוגריתמית, ולא חזקה כמו במקרה החד ממדי, משוואה (5.4.11). בשלושה ממדים כבר אין התבדרויות של צפיפות המצבים, אבל יש התבדרות של הנגזרת שלה, ראו איור 5.4.6.



(ב) (א)

איור 5.4.5: קווים שווי-תדירות (במישור $k_x - k_y$) עבור יחס הנפיצה של תנודות ניצבות למישור עם שכנים קרובים. (א) הסריג הריבועי, מאיור 5.2.1(א). (ב) הסריג המשולש, מאיור 5.2.3(א). אזור כהה יותר מייצג צפיפות מצבים נמוכה יותר.

שאלה 5.4.4

א. חשבו את מהירות החבורה עבור התנודות הניצבות למישור של הסריג הריבועי החד-אטומי עם אינטראקציות בין שכנים קרובים, עם יחס הנפיצה $M\omega^2 = \tilde{K}_{zz}(\mathbf{k})$ שהוצג במשוואה (5.2.7) ובאיור 5.2.1(א). באילו נקודות באזור ברילואן הראשון המהירות הזאת מתאפסת?

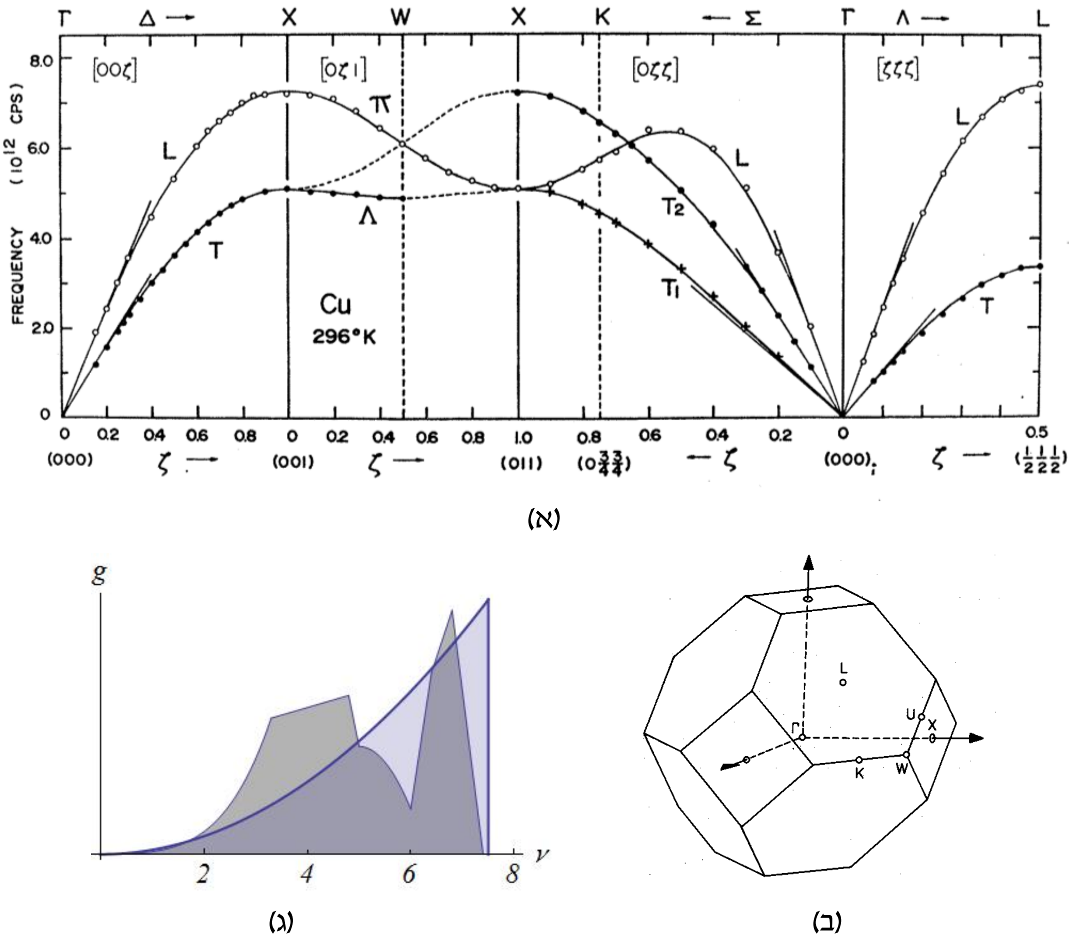
ב. איך נראה יחס הנפיצה ליד הפינות של אזור ברילואן? מהי צפיפות המצבים ליד כל פינה כזאת?

ג. כפי שרואים באיור 5.4.5(א), הקווים הישרים שמחברים בין הנקודות מטיפוס M [כלומר, $(\pi/a,0) \to (0,\pi/a) \to (-\pi/a,0) \to (0,-\pi/a) \to (\pi/a,0)$] מהווים "משטח" שווה-תדירות עבור הבעיה הנדונה. הוכיחו זאת, והראו כי צפיפות המצבים אינסופית בתדירות שמתאימה לקו הזה. הראו גם כי צפיפות המצבים מתבדרת לוגריתמית לידו.

ד. תארו באופן סכמטי את התלות של צפיפות המצבים בתדירות עבור המקרה הנדון.

דוגמה תלת-ממדית: הסיבוכיות של יחסי הנפיצה בשלושה ממדים מודגמת באיור 5.4.6(א), שמתאר אותם עבור סריג הנחושת (שיש לו מבנה FCC). האיור מראה תוצאות ניסיוניות עבור התלות של התדירות בוֶקטור הגל בכיוונים מוגדרים באזור ברילואן הראשון [בין נקודות שמוגדרות באיור 5.4.6(ב)], שהתקבלו בעזרת **פיזור אי-אלסטי של נויטרונים** (שיוסבר בהמשך). אחד המחברים של המאמר המצוטט הוא **ברטרם ברוקהאוס** (**Bertram Brockhouse**), שהמציא את שיטת המדידה הזאת, ועל כן חלק עם קליפורד שול (שכבר הוזכר לעיל) את פרס נובל בפיסיקה בשנת 1994. איור 5.4.6(ג) מציג מודל מחושב לצפיפות המצבים, שמבוסס על התאמה תאורטית למדידות הללו. בהתאמה כזאת "מנחשים" קבועי "קפיץ" עבור האינטראקציות השונות, ומשנים אותם עד שמתקבלת התאמה לניסיון (ראו גם שאלה לחזרה 5.6). האיור הזה אופייני איכותית להרבה חומרים, והוא מדגים את הסיבוכיות של צפיפות המצבים, במיוחד כשיש הרבה ענפים. עם זאת, בתדירויות נמוכות, כלומר, בענף האקוסטי, צפיפות המצבים

מתכונתית ל- ω^2, כפי שהיה מתקבל עבור יחס נפיצה לינארי פשוט, כמו במודל דביי. כפי שרואים מהאיור, גם צפיפות המצבים התלת-ממדית מכילה נקודות סינגולריות, שבהן יש קפיצה בנגזרת $dg/d\omega$. הנקודות הללו מופיעות בכל פעם שמשטח שווה-תדירות חוצה את השפה של אזור ברילואן הראשון. גם ההתנהגות הזאת קשורה לסינגולרויות של ון-הוב: מהירות החבורה מתאפסת בנקודות בודדות ליד המשטח המתאים באזור ברילואן, אבל האינטגרציה הדו-ממדית על המשטח הזה [משוואה (5.4.18)] "ממתנת" את ההתבדרות. איור 5.4.6(ג) מראה גם את קירוב דביי למערכת הנדונה, שיידון בקטע הבא.



איור 5.4.6: (א) יחסי הנפיצה שנמדדו עבור כיוונים שונים באזור ברילואן של נחושת. התדירות היא $\nu = \omega/(2\pi)$. (ב) אזור ברילואן הראשון עבור סריג FCC. הקואורדינטות של הנקודות המיוחדות (Γ, X, W, K, L) מצויינות מתחת לציר האופקי בחלק (א), כשוֶקטורי הגל נמדדים ביחידות של $2\pi/a$. למשל, וקטור הגל בגרף השמאלי ביותר מתייחס לוֶקטורי גל ששווים ל- $(2\pi/a)(00\zeta)$, כאשר $0 < \zeta < 1$, ואילו זה שבקטע השני מתייחס ל- $(2\pi/a)(0\zeta1)$. (ג) צפיפות המצבים שמתקבלת מהנחות מסוימות על קבועי ה"קפיצים" (הקו הדק), והקירוב של דביי עבור אותה מערכת (הקו העבה). חלק (א) נלקח מהמאמר
E. C. Svensson, B. N. Brockhouse, and J. M. Rowe, "Crystal Dynamics of Copper", *Phys. Rev.* **155**, 619 (1967).

חלק (ג) משחזר תוצאות שמצוטטות באותו מאמר.

קירובי דביי ואיינשטיין בממד כללי: בגלל הסיבוכים שהוזכרו, גם בממדים גבוהים מקובל להשתמש בקירובים של דביי ושל איינשטיין. הקירוב של איינשטיין זהה בכל ממד: כל ענף אופטי תורם לחום הסגולי פונקציה שדומה לאיור 5.4.1, שצורתה נקבעת על ידי התדירות האופיינית לאותו ענף. לעומת זאת, הקירוב של דביי דורש דיון חדש. כמו בממד אחד, קירוב דביי מחליף את צפיפות המצבים המסובכת של החומר על ידי צפיפות מצבים פשוטה, שלוכדת את ההתנהגות האקוסטית בתדירויות נמוכות, וממשיך את התלות הפשוטה הזאת עד לתדירות דביי, כך שמספר אופני התנודה הכללי נשמר. מסתבר שהקירוב ה"גס" הזה נותן תוצאות טובות למדי עבור החום הסגולי. בצורתו הפשוטה, קירוב דביי מניח יחס נפיצה לינארי שאיננו תלוי בכיוון הגל, $\omega_m = c_m |\mathbf{k}|$. לכן, המשטחים שווי-התדירות הם כדורים (בשלושה ממדים) או מעגלים (בשני ממדים, כמו ליד הראשית באיור 5.4.5) במרחב התנע, וצפיפות המצבים עבור אופן תנודה אקוסטי בודד במשוואה (5.4.18) היא

$$, g_m(\omega) = \frac{NV}{(2\pi c_m)^d} S_d \omega^{d-1} \tag{5.4.20}$$

כאשר S_d הוא השטח של כדור (או ההיקף של מעגל) שרדיוסו שווה ל-1 ב-d ממדים [$S_1 = 2$, $S_2 = 2\pi$, $S_3 = 4\pi$] ו-V הוא נפח הגביש ה-d-ממדי. האינטגרלים על התדירות הם עכשיו עד לתדירות של דביי, שמוגדרת על ידי הדרישה שיתקבל מספר אופני התנודה הנכון,

$$, N = \int_0^{\omega_{Dm}} d\omega g_m(\omega) = \frac{NVS_d}{d}\left(\frac{\omega_{Dm}}{2\pi c_m}\right)^d \tag{5.4.21}$$

ולכן $\omega_{Dm} = 2\pi c_m (VS_d/d)^{-1/d}$, וכן $g_m(\omega) = Nd\omega^{d-1}/\omega_{Dm}{}^d$. הצבה של המשוואות (5.4.20) ו-(5.4.21) במשוואות (5.4.9) ו-(5.4.14) נותנת את החום הסגולי בקירוב דביי עבור כל אחד מהענפים האקוסטיים,

$$. C_V(m) = k_B dN(\beta\hbar\omega_{Dm})^{-d} \int_0^{\beta\hbar\omega_{Dm}} dx x^{d+1} e^x/(e^x-1)^2 \tag{5.4.22}$$

בטמפרטורות נמוכות, $k_B T << \hbar\omega_{Dm}$, אפשר לחשב בקירוב את האינטגרל, כאשר הגבול העליון שלו שואף לאינסוף [כמו במשוואה (5.4.13)], והוא מתכנס לערך סופי ידוע: $\int_0^\infty dx x^{d+1} e^x/(e^x-1)^2 \equiv I_d = (d+1)!\zeta(d+1)$, כאשר $I_1 = 2\zeta(2) = \pi^2/3 \approx 3.29$, $I_2 = 6\zeta(3) \approx 7.212$ ו-$I_3 = 24\zeta(4) = 4\pi^4/15 \approx 25.98$ [$\zeta(s) = \sum_{n=1}^\infty n^{-s}$ היא פונקציית הזתא של רימן, והתוצאות האלה מתקבלת באופן דומה לזה שהוצג עבור המקרה החד-ממדי בשאלה 5.4.3(ב)]. כפי שנראה בשאלה 5.4.5, התיקונים לקירוב הזה קטנים אקספוננציאלית. לכן, בטמפרטורות נמוכות החום הסגולי של כל ענף אקוסטי מתכונתי ל-$(k_B T/\hbar\omega_{Dm})^d$. מאחר שצפיפות המצבים משתנה לאט מאוד בתדירויות הקטנות, התוצאה הזאת נכונה גם עבור הפתרון המלא של הבעיה (ללא קירוב דביי). שוב, בטמפרטורות נמוכות החום הסגולי מהתנודות האקוסטיות גדול בהרבה מזה של התנודות האופטיות, שדועך אקספוננציאלית שם.

בטמפרטורות גבוהות, $k_BT >> \hbar\omega_{Dm}$, האינטגרל מסכם על כל המצבים, ומקבלים את חוק דולון-פטי, $C_V(m) \to k_BN$, עבור כל אופן תנודה m (ויש n_Bd כאלה). גם בשלושה ממדים, טמפרטורת דביי $\Theta_{Dm} = \hbar\omega_{Dm}/k_B$ היא בדרך כלל מסדר גודל של כמה מאות מעלות קלוין.

שלושה ממדים: משוואה (5.4.21) נותנת תדירות דביי שונה עבור כל ענף אקוסטי. צפיפות המצבים של כל ענף אקוסטי היא פרבולית (בשלושה ממדים) עד תדירות דביי המתאימה, ואז יורדת לאפס. החום הסגולי הוא סכום של שלושה אינטגרלים שונים, עם גבולות עליונים שונים. לפעמים נוח יותר לחזור אל משוואה (5.4.20), ולרשום את צפיפות המצבים הכוללת של שלושת אופני התנודה (אחד אורכי ושניים רוחביים) בגבול של תדירויות קטנות,

$$g(\omega) = \sum_{m=1}^{3} g_m(\omega) = \frac{NV}{(2\pi)^3}\left(\frac{1}{c_L{}^3} + \frac{2}{c_T{}^3}\right) S_3\omega^2 \equiv \frac{3NV}{2\pi^2\bar{c}^3}\omega^2 , \quad (5.4.23)$$

כאשר מהירות הקול הממוצעת $\bar{c}$ מוגדרת על ידי השוויון $\frac{3}{\bar{c}^3} = \frac{1}{c_L{}^3} + \frac{2}{c_T{}^3}$. בשלב הבא מגדירים תדירות דביי יחידה, כך שהמספר הכללי של אופני התנודה שווה ל- $3N$,

$$3N = \int_0^{\omega_D} d\omega g(\omega) = \frac{NV}{2\pi^2}\left(\frac{\omega_D}{\bar{c}}\right)^3 , \quad (5.4.24)$$

כלומר, $\omega_D = (6\pi^2/V)^{1/3}\bar{c}$ ו- $g(\omega) = 9N\omega^2/\omega_D{}^3$. הביטוי הזה נוח יותר לשימוש בחישובים, והוא נותן את ההתנהגות הנכונה של החום הסגולי בגבולות של טמפרטורות נמוכות וטמפרטורות גבוהות.

שאלה 5.4.5

הפונקציה של דביי ב- d ממדים [שמופיעה במשוואה (5.4.22)] מוגדרת על ידי

$$D_d(X) = \frac{d}{X^d}\int_0^X dx \frac{x^{d+1}e^x}{(e^x-1)^2} .$$

א. עבור $X << 1$ (טמפרטורה גבוהה), הוכיחו כי $D_d(X) = 1 - dX^2/[12(d+2)] + \ldots$. זהו התיקון המוביל לחוק דולון-פטי.

ב. עבור $X >> 1$ (טמפרטורה נמוכה), הוכיחו כי $D_d(X) = \frac{d}{X^d} I_d - dXe^{-X} + O(e^{-X})$. זהו התיקון לחוק T^d בטמפרטורות נמוכות. I_d הוגדר אחרי משוואה (5.4.22).

שאלה 5.4.6

כאשר המטריצה $K_{\mu\nu}$ אלכסונית, יחסי הנפיצה הם $M\omega_\mu{}^2 = \tilde{K}_{\mu\mu}(\mathbf{k})$, ואגף ימין קשור להתמרת פורייה של $K_{\mu\mu}(\mathbf{R})$ [משוואה (5.2.6)]. אם האינטראקציות ארוכות טווח, כך שמתקיים $K_{\mu\mu}(\mathbf{R}) = D_1/R^{\eta+d}$, כאשר $0 < \eta$, אזי בתנאים מתאימים האיבר המוביל בהתמרת פורייה הוא מהצורה $\tilde{K}_{\mu\mu} \propto |k|^\eta$. קירוב דביי המוכלל מניח כי יחס הנפיצה

$\omega^2 \propto |k|^\eta$ קיים לכל התדירויות, ומגדיר תדירות דביי מוכללת שמשמרת את המספר הכללי של אופני התנודה. מהי צפיפות המצבים עבור המודל הזה? מהי תדירות דביי? איך מתנהג החום הסגולי בטמפרטורות נמוכות? ובטמפרטורות גבוהות?

שאלה 5.4.7
השתמשו בקירוב של דביי כדי לקבל ביטוי לחום הסגולי האקוסטי של מערכת בצורת תיבה שממדיה הם $L_x \times L_y \times L$. כאשר ה"עובי" L קטן מאוד לעומת הממדים האחרים של התיבה, $L_x = L_y >> L$, מצופה התנהגות דו-ממדית. השתמשו בסימטריה טטרגונלית, כשהכיוון ה"דק" ניצב למישור המערכת. הראו כי בטמפרטורות נמוכות החום הסגולי משנה את תלותו בטמפרטורה מההתנהגות הדו-ממדית להתנהגות תלת-ממדית, והסבירו איך המעבר הזה (שנקרא באנגלית **crossover**) תלוי ב- L.

5.5: היציבות של גבישים והגורם של דביי-וואלר

משפט מרמין-ואגנר: בסעיף 3.10 ניסחנו את **הקריטריון של לינדמן** להתכה של מוצקים. בדיון ההוא הנחנו כי כל אטום בסריג מתנודד בלי קשר לאטומים אחרים, וקיבלנו הערכות מקורבות לטמפרטורת ההתכה, שמבוססות על הערכות מקורבות של ממוצע הריבוע של תנודת האטום. אחרי הדיון בסעיפים הקודמים של הפרק הנוכחי אנחנו יכולים עכשיו לשפר את הדיון ההוא. כפי שרואים ממשוואה (5.3.11), התנודה של כל אטום, $\mathbf{u}(\mathbf{R}_i^0)$, איננה בלתי תלויה בתנודות של האטומים האחרים. למעשה, היא סכום של התנודות העצמיות של הגביש. עקרונית משתתפים בסכום הזה כל dn_BN אופני התנודה, כאשר d הוא הממד, n_B הוא מספר האטומים בתא היחידה ו- $N = N_1N_2...N_d$ הוא מספר תאי היחידה בגביש. נחשב עכשיו את ממוצע הריבוע של התנודה הזאת, $\left\langle u_m(\mathbf{R}_i^0)^2 \right\rangle$, כאשר שוב $m = 1,2,...,n_Bd$ סופר את אופני התנודה השונים. בגלל הסימטריה תחת הזזות של הסריג, סטיות התקן הממוצעות של כל האטומים מאותו הסוג זהות זו לזו. לכן, אפשר למצע על כל תאי היחידה,

$$\left\langle u_m(\mathbf{R}_i^0)^2 \right\rangle = \frac{1}{N}\sum_i \left\langle u_m(\mathbf{R}_i^0)^2 \right\rangle = \frac{1}{N}\sum_{\mathbf{k}} \left\langle \tilde{u}_m(\mathbf{k})\tilde{u}_m(-\mathbf{k}) \right\rangle, \qquad (5.5.1)$$

כאשר הצבנו את הפיתוח באופני התנודה העצמיים ממשוואה (5.3.11), והמשכנו בחשבון בדיוק כמו בחישוב של משוואה (5.3.13) (בדקו!). הסכום על $\mathbf{k}$ מכיל את הערכים הבדידים שלו, כפי שהוגדרו במשוואה (5.3.10).

הגודל שמופיע באגף ימין של (5.5.1) הוא ממוצע הריבוע של התנודה של האוסצילטור ההרמוני שתדירותו שווה ל- $\omega_m(\mathbf{k})$. כפי שראינו בסעיף 3.10, יש לחשב תחילה את הממוצע הקוונטי, ואז להמשיך ולמצע עם המשקלות הבולצמניים של המכניקה הסטטיסטית. התוצאה, שחושבה שם [משוואה (3.10.5)], היא

$$\left\langle \tilde{u}_m(\mathbf{k})\tilde{u}_m(-\mathbf{k})\right\rangle = \frac{\hbar}{2M\omega_m(\mathbf{k})}\coth\left(\frac{\beta\hbar\omega_m(\mathbf{k})}{2}\right), \qquad (5.5.2)$$

כאשר הסוגריים המשולשים מבטאים ממוצע כפול, גם על ההסתברות הקוונטית וגם על המצבים התרמיים. הצבה במשוואה (5.5.1) ומעבר לאינטגרל על התדירויות נותנים לבסוף

$$\left\langle u_m(\mathbf{R}_i^0)^2\right\rangle = \frac{1}{N}\sum_{\vec{k}}\left\langle \tilde{u}_m(\mathbf{k})\tilde{u}_m(-\mathbf{k})\right\rangle = \frac{\hbar}{2MN}\int\frac{d\omega}{\omega}g_m(\omega)\coth\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right). \qquad (5.5.3)$$

בענפים האופטיים, האינטגרל באגף ימין הוא על טווח סופי של תדירויות, ולכן הוא מתכנס. זה נכון במיוחד, אם משתמשים בקירוב של איינשטיין, ומתחשבים בתדירות ממוצעת בודדת. בקירוב הזה, כל התוצאות של סעיף 3.10 ממשיכות להיות תקפות. לעומת זאת, בענפים האקוסטיים יכולה להתעורר בעיה: כפי שראינו [משוואה (5.4.20)], בתדירויות נמוכות מתקיים $g_m(\omega) \propto \omega^{d-1}$. נבחין עכשיו בין טמפרטורה סופית לבין טמפרטורה אפס. בגבול של טמפרטורה אפס, משוואה (5.5.3) נותנת $\left\langle \tilde{u}_m(\mathbf{k})\tilde{u}_m(-\mathbf{k})\right\rangle = \frac{\hbar}{2M\omega_m}$, ולכן $\left\langle u_m(\mathbf{R}_i^0)^2\right\rangle = \frac{\hbar}{2MN}\int\frac{d\omega}{\omega}g_m(\omega) \sim \int d\omega\omega^{d-2}$. מאחר שהביטוי הזה מתכונתי הפוך למסה של האטומים בסריג, הסריגים שבנויים מאטומים קלים יותר יהיו פחות יציבים. אינטגרל זה מתכנס בממדים שגדולים מ-1, אבל מתבדר בגבול התחתון עבור ממד אחד. ברור שההתבדרות הזאת שוברת את הקריטריון של לינדמן: התנודה הממוצעת של כל אטום גדולה בהרבה מקבוע הסריג, והגביש איננו יכול להישאר יציב. לכן, בממד אחד התנודות ההרמוניות של הגביש הורסות את המבנה הגבישי אפילו בטמפרטורה אפס.

נעבור עכשיו לטמפרטורה סופית. בתדירויות נמוכות, $\omega << k_BT/\hbar$, מתקיים $\left\langle \tilde{u}_m(\mathbf{k})\tilde{u}_m(-\mathbf{k})\right\rangle \approx \frac{k_BT}{M{\omega_m}^2}$, ולכן האינטגרנד במשוואה (5.5.3) מתכונתי ל-ω^{d-3}. האינטגרל מתבדר בגבול התחתון עבור $d \le 2$. קריטריון לינדמן גורר לכן התפרקות של הגביש הדו-ממדי בכל טמפרטורה סופית. התוצאה הזאת זוהתה בשנות השלושים של המאה ה-20 על ידי **לנדאו** ועל ידי **פיירלס** (Landau, Peierls), ונוסחה בשנות השישים של אותה מאה ב**משפט של מרמין וואגנר** (Mermin & Wagner): **בקירוב ההרמוני, אין גבישים מוצקים יציבים בטמפרטורות סופיות בממד אחד או בשני ממדים. בטמפרטורה אפס אין גבישים מוצקים בממד אחד**.

האם זה אומר שבזבזנו את זמננו לריק, כשלמדנו את כל התכונות של סריגים חד- ודו-ממדיים? בניגוד למשפט של מרמין וואגנר, התצפיות הניסיוניות מראות שלכאורה קיימים בטבע גבישים חד-ממדיים ודו-ממדיים, וצריך להסביר מדוע המשפט הזה איננו חל עליהם. המשך הסעיף הנוכחי יסקור כמה הסברים אפשריים.

אפקטים אי-הרמוניים: כפי שכבר צוין, משפט מרמין-ואגנר חל רק על התנודות ההרמוניות, ולכן הוא איננו חל כאשר קיימים גם איברים אי-הרמוניים. איברים אלה יידונו בפרק הבא. עם

זאת, אפשר לציין כבר עכשיו כי אם האנרגיה הפוטנציאלית של אופן תנודה מסוים היא מהצורה $U(u) = M\omega^2u^2/2 + Bu^4/4$, עם $B > 0$, אזי גם כאשר התדירות ההרמונית שואפת לאפס, עדיין האיבר מסדר 4 יעצור את התבדרות התנודות: באופן קלאסי, בגבול $\omega \to 0$ האנרגיה של החלקיק היא $E = p^2/(2M) + Bu^4/4$; החלקיק מתנודד בין הנקודות $u = \pm\sqrt[4]{4E/B}$, וריבוע התנודה הוא מסדר גודל של $u^2 \propto \sqrt{4E/B}$. אם משתמשים במיצוע הבולצמני הקלאסי, שנדון בשאלה 5.5.1, מקבלים $\left\langle u^2 \right\rangle = \dfrac{\int du u^2 e^{-\beta Bu^4/4}}{\int du e^{-\beta Bu^4/4}} = \sqrt{\dfrac{4k_BT}{B}}\dfrac{\int dx x^2 e^{-x^4}}{\int dx e^{-x^4}}$ (החלפנו את משתני האינטגרציה). האינטגרלים שמופיעים באגף ימין מתכנסים [עיון בספרות נותן שהיחס ביניהם שווה לקבוע $\Gamma(3/4)/\Gamma(5/4) \approx 1.35$], ולכן ממוצע ריבוע הסטייה נשאר סופי ומתכונתי ל- $\sqrt{T}$. החישוב הקוונטי מסובך יותר, כי אין פתרון אנליטי פשוט לאוסצילטור האי-הרמוני. בכל מקרה, התנודה חסומה, והאיברים האי-הרמוניים מייצבים את הגביש.

גידול על מצע ומטסטביליות: בהרבה מקרים, המערכות בעלות הממדים הנמוכים מחוברות למצע תלת-ממדי. זה קורה, למשל, עבור כל המערכות הספוחות שתוארו בסעיף 2.9 או בסעיף 3.12. גם אם הצימוד למצע הוא חלש, הוא מספיק כדי לייצב את המערכת. גם כשמייצרים במעבדה מערכת דו-ממדית, בדרך כלל מגדלים אותה תחילה על מצע, ורק אז "מקלפים" אותה ממנו. זה חל במיוחד על גרפן: קשה מאוד לגדל גבישים חופשיים של גרפן מאטומים בודדים של פחמן. כל ניסיון כזה נגמר בגבישונים סופיים קטנים, עם מבנה שאיננו מישורי – למשל, כדורי בקמינסטר-פולר או צינורות נאנו [איור 1.2.4]. הדרך היחידה שבה הצליחו גיים ונובוסלוב לקבל דגמים סופיים (ולא גדולים מדי) של גרפן היתה בשיטת ה"קילוף" מדגם תלת-ממדי של גרפיט (כיום יש כבר שיטות אחרות). האטומים בדגם הזה כבר נמצאים במבנה של הסריג המשושה שבו הם היו בגרפיט, והם נשארים במבנה הזה גם אחרי הקילוף, כי הוא מצב מטסטבילי של המערכת (כמו בזכוכית): צריך להתגבר על מחסומי פוטנציאל כדי לעבור למצב היציב יותר, וזה יכול להימשך זמן ארוך מאוד.

גודל סופי: כפי שהוזכר, הדגמים הקיימים של גרפן אינם גדולים מדי. הם מסדר גודל של 100 מיקרונים. הסבר אפשרי אחד ליציבות שלהם מבוסס על העובדה שהם סופיים, ואפילו די קטנים. עבור גביש סופי, האינטגרל באגף ימין של משוואה (5.5.3) איננו באמת אינטגרל רציף, אלא הוא קירוב לסכום על התדירויות שמתאימות לוֶקטורי הגל הבדידים שהופיעו בביטוי האמצעי של המשוואה. כזכור, בשני ממדים וקטורי הגל שמופיעים בסכום ההוא הם $\mathbf{k}_{\ell_1,\ell_2} = (\ell_1/N_1)\mathbf{b}_1 + (\ell_2/N_2)\mathbf{b}_2$. לכן, אורכו של וקטור הגל הקטן ביותר שמופיע בסכום הוא מסדר גודל של $|\mathbf{b}_i|/N_i$. בהנחה שמידות הסריג דומות בשני הכיוונים, $L_1 = N_1a_1$ ו- $L_2 = N_2a_2$, נקבל כי $k_{\min} = 2\pi/\max\{L_1, L_2\} = 2\pi/L_{\max}$. בתדירויות הקטנות שמתאימות למספר הגל הזה, יחס הנפיצה הוא אקוסטי, ולכן $\omega_{\min} = ck_{\min} = 2\pi c_m/L_{\max}$. אם רוצים עדיין להפוך את הסכום במשוואה (5.5.1) לאינטגרל, אזי הגבול התחתון שלו חייב להיות שווה (אולי עד

כדי קבוע כפלי) ל- $\omega_{\min}$. הצבה של קירוב דביי (5.4.20) במשוואה (5.5.3) עבור $d=2$, $g_m=NS\omega/(2\pi c_m{}^2)$, נותנת עכשיו

$$\left\langle u_m(\mathbf{R}_i^0)^2\right\rangle=\frac{\hbar}{2MN}\int_{\omega_{\min}}^{\omega_D}\frac{d\omega}{\omega}g_m(\omega)\coth\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right)=\frac{Sk_BT}{M2\pi c_m{}^2}\ln\left(\frac{\sinh[\beta\hbar\omega_D/2]}{\sinh[\beta\hbar\omega_{\min}/2]}\right), \quad (5.5.4)$$

(בדקו!), כאשר S הוא שטח תא היחידה הדו-ממדי. הביטוי הזה אכן מתבדר עבור גביש אינסופי, כאשר $L_{\max}\to\infty$. עם זאת, עבור גביש סופי ועבור $L_{\max}>>\beta\hbar\pi c_m$, הגורם הלוגריתמי באגף ימין נשלט על ידי $-\ln[\sinh(\beta\hbar\pi c_m/L_{\max})]\approx\ln[L_{\max}/(\beta\hbar\pi c_m)]$. מאחר שהפונקציה הלוגריתמית משתנה לאט עם הארגומנט שלה, ההתבדרות של ריבוע תנודת האטום עם גודל הסריג היא אִטית, ולכן ייתכן לקבל תנודות יחסית קטנות גם עבור דגמים גדולים למדי. יתרה מזאת, הארגומנט של הפונקציה הלוגריתמית תלוי ביחס $L_{\max}/\beta$, ולכן הוא קטן כשמורידים את הטמפרטורה. בטמפרטורות מספיק נמוכות, כאשר $k_BT<<\hbar\omega_{\min}=\pi\hbar c_m/L_{\max}$, הלוגריתם באגף ימין של משוואה (5.5.4) שווה בקירוב ל- $\beta\hbar(\omega_D-\omega_{\min})/2$, ולכן ריבוע התנודה שואף לגבול סופי שאיננו תלוי בטמפרטורה. אפשר אפוא לקבל גבישים יציבים די גדולים, גם עבור טווח של טמפרטורות מעל לאפס.

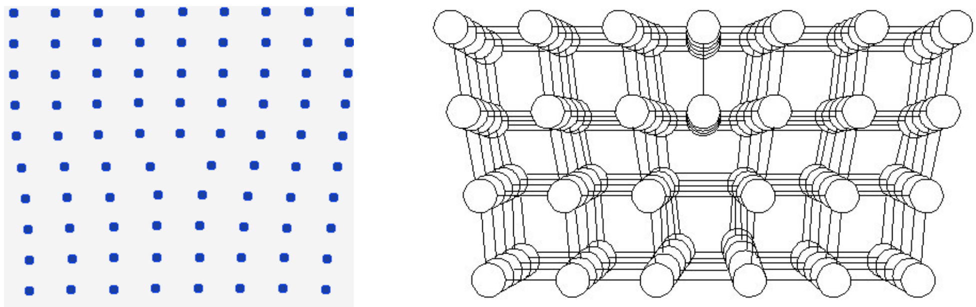
שאלה 5.5.1

מהי התלות המובילה באורך הדגם, L, של ממוצע ריבוע התנודה האטומית בסריג חד-ממדי עם קבוע סריג a? לפי קריטריון לינדמן, מתי הסריג הזה יציב?

כוחות ארוכי טווח: המכנה במשוואה (5.5.4) כלל את מהירות הקול של החומר. כפי שראינו בסעיף 5.1, מהירות הקול גדלה, כשמוסיפים אינטראקציות עם שכנים רחוקים. למשל, בשאלה 5.1.1 קיבלנו $c=a\sqrt{\sum_m m^2D_{L,m}/M}$, וברור שהסכום גדל עם תוספת אינטראקציות. ככל שנוספות אינטראקציות, ממוצע ריבוע התנודה קטן, ואפשר לייצב גבישים גדולים יותר. המצב משתפר עוד יותר, אם האינטראקציה אכן דועכת לאט עם המרחק, כמו בשאלה 5.4.6: דעיכת "קבוע הקפיץ" לפי $D(R)=D_1/|R|^{d+\eta}$ נותנת $\tilde{K}(k)\propto k^\eta$, ואז מתקבל $g(\omega)\propto\omega^{d/\eta-1}$. הצבה במשוואה (5.5.3) נותנת עבור טמפרטורה אפס $\left\langle u(\mathbf{R}_i^0)^2\right\rangle\sim\int_0^{\omega_D}d\omega\omega^{d/\eta-2}$, ואינטגרל זה מתכנס עבור $\eta<d$. לעומת זאת, בטמפרטורות סופיות ההתנהגות ליד הגבול התחתון של האינטגרל היא $\left\langle u(R_i^0)^2\right\rangle\sim\int_0^{\omega_D}d\omega\omega^{d/\eta-3}$, ואינטגרל זה מתכנס עבור $\eta<d/2$.

פאזות טופולוגיות: כאשר מחממים מוצק גבישי, נוצרים בתוכו פגמים גבישיים שהולכים ומתרבים עד שהם מגיעים לטמפרטורת ההיתוך, והגביש מתפרק והופך לנוזל. דיון מפורט וכמותי בפגמים כאלה חורג ממסגרת הספר הזה. נזכיר כאן רק סוג אחד של פגמים, שרלוונטי לשאלת היציבות של גבישים בשני ממדים. ה**דיסלוקציה**, שמוצגת לדוגמה באיור 5.5.1(א), היא פגם קווי שנוצר בשלושה ממדים, כאשר אחד ממישורי הסריג נגמר לאורך קו, והמישורים האחרים מצטופפים, כך שבמרחק גדול מהקו הזה חוזר המבנה המחזורי המסודר. בשני ממדים [איור

5.5.1(ב)] הדיסלוקציה היא נקודה במישור, שבה נגמר אחד מהקווים של הסריג. הדיסלוקציה היא **תופעה טופולוגית**: בסריג אינסופי אי-אפשר לבטל אותה, גם אם משנים את צורתו באופן רציף (אפשר לעוות ספל עם ידית לטבעת, אבל אי-אפשר לבטל את החור היחיד שקיים בשני המקרים. מספר החורים, כמו מספר הדיסלוקציות, הוא קבוע). בסריג סופי אפשר לבטלה רק אם מסיעים אותה עד לדופן הסריג, או כאשר שתי דיסלוקציות "הפוכות" נפגשות ומבטלות זו את זו. בשני ממדים העלות האנרגטית של העיוותים שנוצרים בגביש בגלל דיסלוקציה בודדת, גדלה לוגריתמית עם המרחק ממנה, ולכן ריכוז סופי של דיסלוקציות בודדות הורס את המצב המוצק. עם זאת, כששתי דיסלוקציות מתחברות זו לזו (בלי להתבטל), ההשפעה המשולבת שלהן במרחקים גדולים קטנה. בשנת 1972 גילו קוסטרליץ ותאולס (Kosterlitz and Thouless), במקביל לברזינסקי (Berezinskii), כי בשני ממדים המצב הגבישי המחזורי אכן איננו קיים, אבל מופיעה פאזה חדשה, שבה כל הדיסלוקציות מחוברות בזוגות. בפאזה הזאת, שנקראת **הקסטית**, שיאי בראג שתיארו את הסדר הגבישי המחזורי של מיקומי האטומים מתרחבים, כך שהסדר המחזורי נהרס, אבל נשמר הקשר בין כיווני הקשרים בחומר. למשל, הזוויות בין הקשרים ממשיכות לקבל את הערכים אפס או $60°$, כמו בסריג המשולש. הפאזה ההקסטית מופיעה גם בגבישים נוזליים, ראו איור 7.2.2. בטמפרטורת ההיתוך של הפאזה הזאת הזוגות של הדיסלוקציות מתפרקים, והחומר הופך לנוזל במעבר שנקרא על שם ברזינסקי, קוסטרליץ ותאולס. מעברים דומים מסבירים את קיומם של מוליכי-על ונוזלי-על בשני ממדים. התגלית הזאת, של **מעברי פאזה טופולוגיים**, פתחה תחום חדש של החומר המעובה והובילה לגילויים של פאזות טופולוגיות רבות, גם במערכות אלקטרוניות וגם בשלושה ממדים. בין היתר, ב-1982 היה תאולס בין הראשונים שהסבירו את אפקט הול הקוונטי כתופעה טופולוגית (ראו סעיף 6.11). ב-1982 גילה הלדיין (Haldane) פאזה טופולוגית בסריג ספינים חד-ממדי. על תגליותיהם אלה (שכונו "מצבים מוזרים או אקזוטיים של החומר") קיבלו תאולס, קוסטרליץ והלדיין את פרס נובל לפיסיקה ב-2016.



(א) (ב)

איור 5.5.1: דיסלוקציה בשלושה ממדים (א) ובשני ממדים (ב).

גורם דביי-וואלר: כפי שראינו בסעיף 3.10, תנודות הסריג גורמות לדעיכה של שיאי בראג שמאפיינים את הסדר המחזורי של הגביש. הטיפול בנושא בסעיף 3.10 היה איכותי בלבד, כי הוא

התייחס לאופן תנודה בודד, שמתאים לקירוב איינשטיין. בהתחשב בטיפול המפורט שהוצג בפרק הנוכחי, יש לתקן את משוואה (3.10.3): אגף ימין של המשוואה הזאת צריך להיות מוחלף בסכומים על אופני התנודה השונים שתורמים לתנודת כל אטום בגביש, כפי שהוצגו לעיל.

בממד כללי, בקירוב דביי משוואות (5.5.3) ו-(5.4.20) נותנות

$$\left\langle u_m(\mathbf{R}_i^0)^2 \right\rangle_D = \frac{\hbar d}{2M\omega_D{}^d} \int_{\omega_{\min}}^{\omega_D} d\omega\, \omega^{d-2} \coth\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right) \tag{5.5.5}$$

מכל ענף אקוסטי, ולזה יש להוסיף את התרומה של כל ענף אופטי, שבקירוב איינשטיין נותן

$$\left\langle u_m(\mathbf{R}_i^0)^2 \right\rangle_E = \frac{\hbar}{2M\omega_E} \coth\left(\frac{\beta\hbar\omega_E}{2}\right), \tag{5.5.6}$$

כאשר ω_E היא התדירות שמייצגת את הענף האופטי.

התרומה של אופני התנודה האקוסטיים לגורם דביי-וואלר, משוואה (5.5.5), יכולה להיות גדולה מאוד ואף להתבדר בממדים נמוכים!

שאלה 5.5.2

בהנחה שטמפרטורת ההיתוך גדולה מטמפרטורת דביי, השתמשו בקריטריון לינדמן כדי לבטא את טמפרטורת ההיתוך עבור סריג d-ממדי חד-אטומי באמצעות תדירות דביי שלו.

5.6: "זיהומים", אופני תנודה ממוקמים ופיזור גלי קול

"זיהום" בודד על סריג חד-ממדי: עד כאן עסקנו רק בגבישים מחזוריים מושלמים. למעשה, אין גבישים כאלה בטבע. תמיד ישנו ריכוז סופי (שיכול אמנם להיות קטן) של אטומים "זרים" או "**זיהומים**" (**impurities**). הנושא של גבישים לא-מסודרים, שמכילים ריכוז סופי של "זיהומים" במיקומים אקראיים, הוא נושא כבד שמקומו בקורסים מתקדמים יותר. כדי להמחיש את האפקט שלהם, נניח כאן ריכוז קטן מאוד, ונסתכל על אטום "זר" בודד, שמאכלס את אחת מנקודות הסריג. לשם פשטות, נסתכל על אטום "זר" שנמצא באתר האמצעי ($n=0$) של סריג חד-ממדי שמכיל $(2N+1)$ אטומים, שיסומנו על ידי $n=0,\pm1,\pm2,\pm3,\ldots,\pm N$, ונניח תנאי שפה "קשיחים", $u_{\pm(N+1)}=0$. אפשר לקבל פתרונות דומים גם עבור תנאי שפה אחרים (ראו שאלה 5.6.1) וגם עבור סריג אינסופי. נניח כי כל המסות שוות ל- M, פרט לזו שבנקודה $n=0$, ששווה ל- m. נניח גם כי כל קבועי ה"קפיצים" האורכיים בין מסות שכנות שווים ל-D, פרט לאלה שמחברים את האטום ה"זר" עם שכניו, ששווים ל- D_0. משוואות התנועה הן

$$m\ddot{u}_0 = -D_0(2u_0 - u_1 - u_{-1}),$$

$$M\ddot{u}_{\pm1} = -D_0(u_{\pm1} - u_0) - D(u_{\pm1} - u_{\pm2}),$$

$$M\ddot{u}_{\pm n} = -D(2u_{\pm n} - u_{\pm(n-1)} - u_{\pm(n+1)}) \,, \quad 1 < n < N-1 \,,$$

$$M\ddot{u}_{\pm N} = -D(2u_{\pm N} - u_{\pm(N-1)}) \,. \tag{5.6.1}$$

קל לבדוק כי המשוואות האלה סימטריות לשיקוף דרך הראשית, $n \Leftrightarrow -n$. לכן, הפתרונות חייבים להיות סימטריים או אנטי-סימטריים ביחס לשיקוף כזה. נגדיר עכשיו פונקציות סימטריות ואנטי-סימטריות, $u_n^{\pm} = u_n \pm u_{-n}$, עבור $1 \le n \le N$. כפי שאפשר היה לצפות, מתקבלות משוואות נפרדות עבור כל קבוצה של פונקציות:

$$m\ddot{u}_0 = -D_0(2u_0 - u_1^+) \,, \qquad M\ddot{u}_1^- = -D_0u_1^- - D(u_1^- - u_2^-) \,,$$

$$M\ddot{u}_1^+ = -D_0(u_1^+ - 2u_0) - D(u_1^+ - u_2^+) \,,$$

$$M\ddot{u}_n^{\pm} = -D(2u_n^{\pm} - u_{n-1}^{\pm} - u_{n+1}^{\pm}) \quad \text{עבור} \quad 2 \le n \le N-1 \,,$$

$$M\ddot{u}_N^{\pm} = -D(2u_N^{\pm} - u_{N-1}^{\pm}) \,. \tag{5.6.2}$$

בסך הכול מתקבלות N משוואות עבור $u_1^-,\ u_2^-,\ \ldots, u_N^-$, ו-$(N+1)$ משוואות עבור $u_0,\ u_1^+,\ u_2^+,\ \ldots, u_N^+$.

המשוואות עבור $2 \le n \le N-1$ (שורה שלישית במשוואה) הן משוואות התנועה ה"רגילות" עבור שרשרת הומוגנית, ולכן יש להן פתרונות מהצורה הכללית $u_n \propto C^{\pm n}e^{-i\omega t}$ (זה נובע ממשפט בלוך שהוזכר בסעיף 5.1). אם $C = e^{ika}$, כאשר ka ממשי, אזי אלה פתרונות גליים. אחרת, אלה פתרונות שגדלים או קטנים אקספוננציאלית. הפתרון המונוכרומטי הכללי עבור התנודות הללו הוא לכן מהצורה

$$u_n^{\pm} = (A^{\pm}C^n + B^{\pm}C^{-n})e^{-i\omega t} \,, \tag{5.6.3}$$

ובלבד שיתקיים יחס הנפיצה ה"רגיל",

$$M\omega^2 = D(2 - C - 1/C) \,. \tag{5.6.4}$$

פתרונות אנטי-סימטריים: נתמקד עכשיו בפתרונות האנטי-סימטריים. אלה חייבים לקיים עוד שתי משוואות, עבור $n = 1$ ועבור $n = N$. הצבת הביטויים הנ"ל נותנת

$$(M\omega^2 - D - D_0)(A^-C + B^-/C) + D(A^-C^2 + B^-/C^2) = 0 \,,$$

$$(M\omega^2 - 2D)(A^-C^N + B^-/C^N) + D(A^-C^{N-1} + B^-/C^{N-1}) = 0 \,. \tag{5.6.5}$$

אלה שתי משוואות בשני הנעלמים A^- ו-B^-. הצבת יחס הנפיצה (5.6.4) נותנת לבסוף

$$-\frac{B^-}{A^-} = C^{2N+2} = \frac{(D - D_0)C - D}{(D - D_0)/C - D} \,. \tag{5.6.6}$$

כאשר $D = D_0$, מתקבל $C^{2N+2} = 1$, ולכן $C = e^{ika}$, עם $k = k_\ell = \pi\ell/[(N+1)a]$, $\ell = 1,2,\ldots,N$. במקרה הזה, $B^- = -A^-$, ולכן $u_n^- = 2iA^-\sin(nka)$. אלה הפתרונות הגליים

שהיו מתקבלים, גם אם האטום הזר היה זהה ליתר האטומים (ראו, למשל, בשאלה 5.3.1), כי כל התנודות הסימטריות שוות לאפס, לרבות $u_0 = 0$, והאטומים המתנודדים אינם קשורים לאטום ה"זר". לכן, פתרונות אלה אינם תלויים במסה של האטום הזר.

כאשר $D \neq D_0$, עדיין אפשר לחפש פתרונות גליים. אם מציבים $C = e^{ika}$ במשוואה (5.6.6), ומניחים כי ka ממשי, המשוואה הופכת להיות מהצורה $e^{i2(N+1)ka} = e^{2i\chi}$, כאשר $\tan\chi = \dfrac{(D-D_0)\sin(ka)}{(D-D_0)\cos(ka)-D}$. לכן, $k = k_\ell + \chi(k)/[(N+1)a]$, וצריך לפתור את המשוואה הטרנסצנדנטית הזאת עבור כל ℓ, באופן גרפי או באופן נומרי. לכל ערך של ℓ מתקבל ערך ממשי מוזז של k_ℓ, ונשארים N פתרונות גליים עם תדירויות שנמצאות בתוך התחום האקוסטי שנמצא קודם.

פתרונות סימטריים: עבור הפתרונות הסימטריים, נציב תחילה $u_0 = -D_0u_1^+/(m\omega^2 - 2D_0)$ במשוואה עבור u_1^+, ונקבל כי המקדמים A^+ ו- B^+ צריכים לקיים את המשוואות

$$[M\omega^2 - D - D_0 - 2D_0{}^2/(m\omega^2 - 2D_0)](A^+C + B^+/C) + D(A^+C^2 + B^+/C^2) = 0,$$
$$[M\omega^2 - 2D](A^+C^N + B^+/C^N) + D(A^+C^{N-1} + B^+/C^{N-1}) = 0. \tag{5.6.7}$$

המשוואה השנייה זהה לזו שהייתה במקרה האנטי-סימטרי. בסך הכול מתקבל עכשיו

$$-\frac{B^+}{A^+} = C^{2N+2} = \frac{(D - D_0 - X)C - D}{(D - D_0 - X)/C - D}, \tag{5.6.8}$$

כאשר $X = \dfrac{2D_0{}^2}{m\omega^2 - 2D_0}$ וכאשר $M\omega^2 = D(2 - C - 1/C)$. כמו קודם, אפשר להציב $C = e^{ika}$ ולקבל N פתרונות גליים, כאשר $k = k_\ell + \chi_1(k)/[(N+1)a]$ עם $\tan\chi_1(k) = \dfrac{(D-D_0-X)\sin(ka)}{(D-D_0-X)\cos(ka)-D}$.

אופן תנודה ממוקם: מאחר שבסך הכול צריכים להיות $(2N+1)$ אופני תנודה, ומצאנו כבר $2N$ פתרונות גליים, חסר לנו עוד פתרון אחד. ננסה פתרון שעבורו $|C| < 1$ (בדקו כי מתקבל פתרון דומה, אם מניחים $|C| > 1$). עבור N מספיק גדול, האגף האמצעי במשוואה (5.6.8) קטן מאוד. אם מזניחים אותו, מתקבלת המשוואה $(D - D_0 - X)C - D = 0$. הצבת יחס הנפיצה (5.6.4) נותנת משוואה ממעלה 3 בנעלם C. קל לבדוק כי הערך הטריוויאלי $C = 1$ תמיד פותר את המשוואה, ולכן נשארת משוואה ריבועית, ובדרך כלל רק פתרון אחד שלה מתאים לדרישות. לשם פשטות, נציג את הפתרון עבור $D = D_0$. במקרה פרטי זה המשוואה הנ"ל היא משוואה ריבועית, $(1 - 2M/m)C^2 - 2(1 - M/m)C + 1 = 0$, עם הפתרון הטריוויאלי $C = 1$ ועם הפתרון הנוסף $C = m/(m - 2M)$. קל לבדוק כי הדרישה $|C| < 1$ שקולה לדרישה $m < M$, ואז מתקבל כי $-1 < C < 0$, ולכן $C^n = (-|C|)^n$; פונקציית הגל מחליפה סימנים בין אטומים שכנים. אם $M < m$, הפתרון הנ"ל נותן $|C| > 1$, וצריך לחזור להתחלה.

הצבה של התוצאה במשוואה (5.6.4) נותנת

$$. M\omega^2 = \frac{4DM^2}{m(2M - m)} \quad (5.6.9)$$

קל לבדוק כי קיים $\omega^2 > 4D/M = \omega_0{}^2$, כאשר ω_0 היא התדירות המקסימלית שקיבלנו עבור גלים אקוסטיים בממד אחד (בדקו!). כאשר $M = m$ מתקבל שוויון $\omega = \omega_0$, כצפוי. כפי שאכן ראינו בסעיף 5.1, תדירויות יותר גבוהות מ- ω_0 מייצגות פונקציות אקספוננציאליות, שאינן גלים. פתרונות כאלה לא היו קבילים במקרה ההומוגני (כי אז הם מתבדרים לאינסוף באחד הקצוות), אבל הם מופיעים, כאשר הסימטריה נשברת על ידי האטום הזר. נציין עוד כי עבור $2M < m$ התדירות הופכת להיות מדומה, ולכן הפתרונות דועכים בזמן.

אם נחזור עכשיו למשוואה (5.6.8), נקבל כי עבור N מספיק גדול מתקיים $|B^+/A^+| = |C|^{2(N+1)} << 1$, ומכאן $u_n^+ \approx A^+C^n = A^+(-e^{-\kappa a})^n$, כך שגודל התזוזות דועך עם המרחק מהאטום הזר, עם מקדם הדעיכה $\kappa = -\log|C|$, שגדל ככל שהמסות שונות יותר זו מזו. אופן התנודה הזה מוגבל אפוא לסביבה של האטום הזר, ונהוג לכנותו בשם "**אופן תנודה ממוקם**" (**localized**).

בסך הכול, קיבלנו $2N + 1$ אופני תנודה. ההבדל היחיד לעומת הפתרונות הקודמים הוא שעכשיו רק ל- $2N$ מאופני התנודה יש תדירויות בתחום האקוסטי, ואילו אופן תנודה בודד "נפרד" מהענף האקוסטי, עם **תדירות בדידה**. אם יש רק אטום זר בודד על כל הסריג, אזי התרומה של התנודות שלו לחום הסגולי קטנה פי $2N$ לעומת תרומת התנודות האחרות, ויהיה קשה מאוד לראותה בניסיון. בדרך כלל יהיה ריכוז סופי של אטומים זרים, שנסמן על ידי p. אם הריכוז קטן, אפשר להניח שהאטומים הזרים רחוקים זה מזה, ולכן הפתרונות הממוקמים ליד כל אחד מהם דומים זה לזה, ונותנים אותה תדירות. במקרה זה, תרומת הענף האקוסטי לחום הסגולי תוכפל על ידי הגורם $(1 - p)$, ותיתוסף תרומה של הזיהומים, מהטיפוס של מודל איינשטיין, עם התדירות שנמצאה לעיל ועם מקדם ששווה למספר האטומים הזרים, $2Np$. גילוי ניסיוני של תרומה כזאת לחום הסגולי הוא אחת הדרכים לגלות את קיומם של "זיהומים" בגביש.

שאלה 5.6.1

איך ישתנו הפתרונות של משוואות (5.6.1), אם מניחים תנאי שפה מחזוריים, כלומר, $u_{-N} = u_N$?

ההכללה של הדיון הזה למערכות מסובכות יותר, למשל, עם תאי יחידה גדולים יותר, נותנת תוצאות דומות. בממדים גבוהים יותר המשוואות מסתבכות, והפתרונות הממוקמים יכולים לדעוך עם המרחק מהראשית באופן שונה בכיוונים שונים. דיון מפורט בפתרונות הללו חורג ממסגרת ספר זה.

פיזור פונונים מזיהום: בנוסף להופעה של אופני תנודה ממוקמים, "זיהומים" עלולים גם לגרום **לפיזור של גלים** (או פיזור של פונונים) בתוך הגביש, ובכך להקטין את ההתקדמות של גלים כאלה דרך הגביש. נניח כי האטום הזר כבד, כך שהפיזור הוא אלסטי: אין החלפת אנרגיה בין הפונונים לאטום המפזר. כדי להדגים את התופעה החשובה הזאת, נתבונן עכשיו בגל שמגיע מצד שמאל של הגביש החד-ממדי (האינסופי) שנדון לעיל. הגל המקורי נע משמאל לימין, ולכן פונקציית הגל שלו היא מהצורה $u_n = Ae^{i(kna-\omega t)}$. אחרי שהגל הזה "פוגע" באטום הזר, נוצר גם גל מוחזר, שנע שמאלה עם אותו מספר גל ואותה תדירות, ועם אמפליטודה שנסמן על ידי Ar (היחס r הוא "**אמפליטודת ההחזרה**" של הגל): $u_n = Are^{i(-kna-\omega t)}$. לכן, נניח פתרון שצורתו משמאל לאטום הזר היא

$$u_n = A(e^{ikna} + re^{-ikna})e^{-i\omega t} \quad \text{עבור} \quad n \le 0\,. \tag{5.6.10}$$

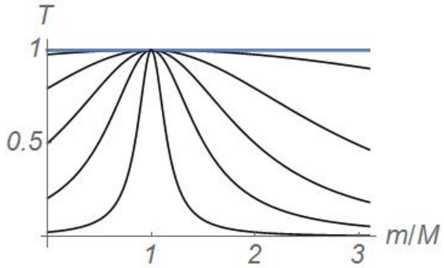
לעומת זאת, מימין לאטום הזר יש רק גל שנע ימינה, שמקורו בחלק של הגל המקורי שעבר דרך האטום הזה. לכן, נניח

$$u_n = A\tilde{t}e^{ikna}e^{-i\omega t} \quad \text{עבור} \quad n \ge 0\,, \tag{5.6.11}$$

כאשר היחס $\tilde{t}$ נקרא "**אמפליטודת ההעברה**". שתי הפונקציות הללו פותרות את משוואה (5.6.2) לכל $|n| > 0$, אם מתקיים יחס הנפיצה המקורי ממשוואה (5.1.6), $\omega(k) = \omega_0|\sin(ka/2)|$. עם זאת, משוואה (5.6.1) דורשת עכשיו שיתקיים $m\omega^2\tilde{t} = K[2\tilde{t} - \tilde{t}e^{ika} - (e^{-ika} + re^{ika})]$. אם משתמשים גם בקשר $u_0 = 1 + r = \tilde{t}$ (שחייב להתקיים כדי שהמשוואות עבור $n = \pm 1$ תתקיימנה), מתקבלת התוצאה

$$\tilde{t} = \frac{i\sin(ka)}{e^{ika} - 1 + 2(m/M)\sin^2(ka/2)}\,. \tag{5.6.12}$$

כאשר המסות שוות, אמפליטודת ההעברה שווה ל-1 (בדקו!), כי אז הסריג הומוגני, והגל עובר בשלמות. עם זאת, כאשר המסה של האטום הזר שונה מזו של יתר האטומים, אמפליטודת ההעברה היא מספר מרוכב, עם ערך מוחלט שקטן מאחד. אם נסמן $\tilde{t} = \sqrt{T}e^{i\alpha}$, אזי פונקציית הגל שעובר ימינה היא $u_n = A\sqrt{T}e^{i(kna+\alpha)}e^{-i\omega t}$. הפאזה של הגל הזה מוזזת ב-α, והאמפליטודה שלו קטנה על ידי הגורם $\sqrt{T}$. התלות של הגודל T, שנקרא "**מקדם ההעברה**", ביחס המסות מוצגת באיור 5.6.1, עבור ערכים אחדים של ka. לכל הקווים יש מקסימום ב-$T = 1$, כאשר המסות שוות. מקדם ההעברה קטן מהר יותר, ככל שמספר הגל עולה.



איור 5.6.1: מקדם ההעברה, T, כפונקציה של יחס המסות m/M. מקדם ההעברה קטן, כשמספר הגל המקורי עולה בהדרגה מ- $ka = 0.1\pi$ (הקו העליון) אל $ka = 0.9\pi$ (הקו התחתון), בצעדים של 0.2π.

הכללות: לפני סיום, עוד שתי הערות: ראשית, גם בממדים גבוהים יותר אפשר לחשב מה קורה לגל מישורי שפוגע ב״זיהום״ נקודתי. בממדים הללו הגל המישורי הפוגע, $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_i^0-i\omega t}$, יכול להתפזר לכיוון כלשהו במרחב, ותתקבל אמפליטודה שונה לגל היוצא בכיוונים שונים. הטיפול דומה לחישוב של פיזור חלקיקים במכניקה קוונטית, עם הסיבוך הנוסף של הסימטריה הסריגית. שנית, עד כאן טיפלנו באופני התנודה הממוקמים באופן קלאסי. אפשר לחזור על הטיעונים של סעיף 5.3, ולקבל לבסוף משוואה שדומה למשוואה (5.3.8) שבה מוחלפים חלק מאופני התנודה הגליים באופני תנודה ממוקמים. במשוואה הזאת אפשר לטפל באופן קוונטי, כמו שעשינו בסעיפים הקודמים. שלישית, האטומים ה״זרים״ מפזרים גם ״חלקיקים״ אחרים, ולא רק פוטונים. למשל, הפיזור של אלקטרונים על ידי זיהומים הוא המקור העיקרי להתנגדות החשמלית הסופית של מתכות בטמפרטורות נמוכות (ראו בפרק הבא).

5.7: התנע הסריגי ופיזור אי-אלסטי של פונונים

התנע הסריגי של פונונים: כפי שציינו בהקשר של משוואה (5.4.2), התיאור הגלי של אופני התנודה הסריגיים יכול גם להתנסח ב״שפה״ חלקיקית: אם האנרגיה של אופן תנודה בתדירות ω שווה בממוצע ל- $\hbar\omega(1/2+\langle n\rangle)$, אזי אומרים שהתנודה הזאת מכילה $\langle n\rangle$ פונונים, כל אחד עם אנרגיה $\hbar\omega$. באנלוגיה לדואליות בין חלקיקים לגלים של דה ברולי במכניקה הקוונטית, אפשר לשייך לכל פונון גם תנע, ששווה ל- $\hbar\mathbf{k}$. בסעיף הקודם טיפלנו בפיזור של גל מ״זיהום״, וראינו כי בממד אחד האנרגיה של הפונון המפוזר ב**פיזור אלסטי** נשארת שווה ל-$\hbar\omega$, אבל כאשר הגל מוחזר, התנע שלו יכול להפוך את כיוונו, ולהיות שווה ל- $-\hbar\mathbf{k}$. התנע ש״איבד״ הפונון המפוזר נבלע על ידי הסריג כולו. מאחר שהסריג גדול מאוד, התנע שנבלע על ידי הסריג הוא זניח, ואי-אפשר למדוד אותו. בממדים גבוהים יותר, הפונון יכול להתפזר לכיוונים שונים, והתנע שלו ישתנה בהתאם, אבל בקירוב ההרמוני האנרגיה תישמר גם במקרה הזה.

בניגוד לאלקטרונים או לפוטונים, שהתנע שלהם מוגדר על ידי דה ברולי באופן חד-ערכי, באמצעות הקשר $\mathbf{p}=\hbar\mathbf{k}$, התנע של הפונון איננו מוגדר באופן כזה. כפי שראינו במקומות רבים בפרק זה, מספיק לזהות את וקטור הגל של תנודת הסריג באזור ברילואן הראשון, כי תכונות הגל

אינן משתנות כאשר משנים את וקטור הגל על ידי וקטור סריג הופכי כלשהו, $\mathbf{k} \Rightarrow \mathbf{k} + \mathbf{G}$. לכן, פונונים שהתנעים שלהם שונים זה מזה בשיעור $\hbar\mathbf{G}$, מתארים בדיוק את אותה תופעה פיסיקלית. מהסיבה הזאת מקובל לקרוא לתנע של הפונון "**תנע סריגי**", ולמקם אותו באזור ברילואן הראשון. אם, כתוצאה של תהליך פיסיקלי כלשהו (דוגמאות יבואו בהמשך), התנע של הפונון קיבל ערך חדש מחוץ לאזור הזה, אפשר להשתמש בהזזה $\mathbf{k} \Rightarrow \mathbf{k} + \mathbf{G}$, ולהזיז את התנע שלו לאזור ברילואן הראשון מבלי לשנות שום דבר בתוצאה הפיסיקלית.

פיזור קרינה מהפונונים: דרך ישירה להבהרת המושג של התנע הסריגי מופיעה בדיון על **פיזור של קרינה מהחומר**. הדיון הבא מכליל את הדיון על פיזורים אלסטיים שנכלל בפרק 3. כדי לאפשר גם **פיזור אי-אלסטי**, שבו האנרגיה של החלקיקים המפוזרים יכולה להיות שונה מזו של החלקיקים הפוגעים, נרשום את פונקציית הגל הממשית של הגל הפוגע בצורה $\cos(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - \Omega t) = [e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\Omega t)} + e^{-i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\Omega t)}]/2$, כאשר $\Omega = \Omega(\mathbf{k})$ היא התדירות המתאימה (שמתקבלת מיחס הנפיצה שמתאים לקרינה הנדונה, ראו סעיף 3.1). לשם פשטות, נדגים את העניין עבור סריג שמכיל מפזרים נקודתיים. במקרה הזה, פונקציית הגל המפוזר מתקבלת מהכללה של משוואה (3.3.1),

$$A \propto \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}-i\Omega t} + cc = \sum_{\mathbf{R}^0} e^{i\mathbf{q}\cdot[\mathbf{R}^0+\mathbf{u}(\mathbf{R}^0,t)]}e^{-i\Omega t} + cc, \tag{5.7.1}$$

כאשר cc מייצג את הצמוד המרוכב, וכאשר $\mathbf{q} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$ שווה להפרש ה"תנע" בין החלקיקים הפוגעים (פוטונים, נויטרונים או אלקטרונים) לבין אלה המפוזרים (עד כדי הקבוע הכפלי $\hbar$).

שימור התנע והאנרגיה: באגף ימין של משוואה (5.7.1) ביטאנו את המיקום ה"אמיתי" של הגרעין, $\mathbf{R}$, כסכום על מיקומו בסריג בשיווי-משקל, $\mathbf{R}^0$, ועל התזוזה שלו משיווי-משקל, $\mathbf{u}(\mathbf{R}^0)$ (לשם פשטות, השמטנו את האינדקס i שהופיע בסעיפים הקודמים). בהנחה שהתזוזות הללו קטנות, נפתח את אגף ימין של המשוואה הזאת בטור ב-$\mathbf{u}$-ים,

$$A \propto \sum_{\mathbf{R}^0} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}^0} e^{-i\Omega t}[1 + i\mathbf{q}\cdot\mathbf{u}(\mathbf{R}^0) + \ldots] + cc. \tag{5.7.2}$$

כאשר מתעלמים מתנודות הסריג, הביטוי הזה משחזר את התוצאה של פרק 3, ונותן שיאי בראג בכל פעם שמתקיים $\mathbf{q} = \mathbf{G}$. במקרה זה התדירות של הגל היוצא שווה גם היא ל-Ω, והפיזור הוא אלסטי (משמר אנרגיה של החלקיק הפוגע). כפי שראינו במשוואה (5.3.11), אמפליטודת התנודה של כל אטום בגביש היא סכום של תרומות מאופני התנודה העצמיים של הגביש. במקרה הקלאסי, אפשר לרשום את האמפליטודה בצורה

$$\mathbf{u}(\mathbf{R}^0,t) = N^{-1/2}\sum_{\mathbf{K}} \tilde{\mathbf{u}}(\mathbf{K})e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}^0 - i\omega(\mathbf{K})t}, \tag{5.7.3}$$

כאשר הסכום מכיל רק את וקטורי הגל הבדידים שמותרים על ידי תנאי השפה, $\mathbf{K} = (\ell_1/N_1)\mathbf{b}_1 + (\ell_2/N_2)\mathbf{b}_2 + (\ell_3/N_3)\mathbf{b}_3$ [משוואה (5.3.10)], וכאשר הוספנו את התלות

המפורשת בזמן, עם התדירות שמתקבלת מיחס הנפיצה של הפונונים, $\omega = \omega(\mathbf{K})$. הצבה של משוואה (5.7.3) בכל אחד מהאיברים של משוואה (5.7.2) נותנת

$$\sum_{\mathbf{R}^0} e^{\pm i(\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}^0 - \Omega t)} [1 \pm iN^{-1/2} \sum_{\mathbf{K}} \mathbf{q}\cdot\tilde{\mathbf{u}}(\mathbf{K}) e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}^0 - i\omega(\mathbf{K})t} + \ldots] . \tag{5.7.4}$$

עבור אופן תנודה (פונון) מסוים, עם וקטור הגל (תנע סריגי) $\mathbf{K}$, האיבר השני בסוגריים המרובעים מכיל את הסכום $\sum_{\mathbf{R}^0} e^{i(\mathbf{K}\pm\mathbf{q})\cdot\mathbf{R}^0}$. כפי שראינו בדיון אחרי משוואה (3.3.5), הסכום הזה שווה ל- N, כאשר מתקיים $\mathbf{K} \pm \mathbf{q} = \mathbf{G}$, עבור וקטור סריג הופכי כלשהו, וערכיו קטנים מאוד, כאשר השוויון הזה אינו מתקיים. הצבת מספרי הגל המקוריים של הקרינה נותנת לכן אמפליטודת פיזור גדולה (באיבר השני), רק כאשר מתקיים

$$\hbar\mathbf{k}' - \hbar\mathbf{k} = \hbar\mathbf{q} = \pm\hbar(\mathbf{K} - \mathbf{G}) . \tag{5.7.5}$$

אגף שמאל נותן את שינוי התנע של החלקיקים המפוזרים, ואגף ימין נותן את התנע הסריגי של הפונון שמתאים לתנודות הסריג. מכאן, שהקרינה המפוזרת יכולה "לפלוט" או "לקלוט" פונון (בהתאם לסימן באגף ימין), ולצאת עם תנע חדש שמקיים את **חוק שימור התנע** (5.7.5). התלות בזמן של האיבר הנדון היא $e^{-i(\omega\pm\Omega)t}$, ולכן אפשר לזהות את התדירות של הגל היוצא על ידי $\Omega' = \Omega \pm \omega$, ומכאן

$$\hbar\Omega' - \hbar\Omega = \pm\hbar\omega(\mathbf{K}) . \tag{5.7.6}$$

הקשר הזה מבטא את **חוק שימור האנרגיה**. הסימן התחתון מייצג "יצירה" של פונון חדש במערכת, תוך כדי איבוד אנרגיה ותנע על ידי הקרינה, והסימן העליון מייצג "חיסול" של פונון ובליעת האנרגיה והתנע שלו על ידי הקרינה. כזכור, יחס הנפיצה של הפונונים מחזורי במרחב התנע, $\omega(\mathbf{K} - \mathbf{G}) = \omega(\mathbf{K})$, כך שאגפי ימין של המשוואות (5.7.5) ו-(5.7.6) מתארים את אותו אופן תנודה. הקשרים (5.7.5) ו-(5.7.6) מתקבלים גם מטיפול קוונטי מלא של המילטוניאן, שכולל איברים שמתייחסים לאינטראקציה בין הקרינה לבין תנודות הסריג.

שיאי בראג מפיזור אי-אלסטי: אם מציבים את המשוואות (5.7.5) ו-(5.7.6) במשוואה (5.7.4), מתקבל שכל שיא בראג שנובע מהפיזור האלסטי מלווה עכשיו בשיאים נוספים, שבהם התנע והאנרגיה של החלקיקים המפוזרים מקיימים את חוקי שימור התנע הסריגי והאנרגיה. שיאי בראג החדשים הללו מייצגים לכן תהליכים של **פיזור אי-אלסטי**. כדי לראות את שינויי האנרגיה בניסיון, צריך שהאנרגיות של החלקיקים המפוזרים תהיינה מאותו סדר גודל כמו האנרגיות של הפונונים. מאחר שקבועי הסריג הם מסדר גודל של Å, מספרי הגל הרלוונטיים הם מסדר גודל של Å^{-1}. מספרי גל כאלה נותנים אנרגיות של פוטונים מסדר גודל של אלפי אלקטרון וולטים, או אנרגיות של נויטרונים מסדר גודל של מאיות אלקטרון וולטים (סעיף 3.1). מאחר שהאנרגיות האופייניות של פונונים הן מסדר גודל דומה לזה של אנרגיות הנויטרונים, זוהי הקרינה המתאימה ביותר לחקר הפונונים על ידי פיזור אי-אלסטי. זו הסיבה לכך שברוקהאוס בחר

להשתמש בנויטרונים (ולא בפוטונים) כדי למדוד את ספקטרום התדירויות של תנודות הסריג, כפי שתיארנו בהקשר עם איור 5.4.6.

שאלה 5.7.1
נויטרונים עם מסה m_n ותנע $\hbar k$ פוגעים בסריג חד-אטומי חד-ממדי (בכיוון מקביל לסריג), שבנוי מאטומים בעלי מסה M וקבוע קפיץ D בין שכנים קרובים. מהם הערכים האפשריים של התנע והאנרגיה של הנויטרונים המפוזרים?

פיזור אי-אלסטי של אור: בניגוד לנויטרונים, האנרגיה האופיינית לפוטונים של אור נראה היא מסדר גודל של אלקטרון וולט אחד, ואורך הגל הוא מסדר גודל של אלפי אנגסטרומים. לכן, **פיזור אי-אלסטי של אור** מתנודות הסריג אפשרי רק עבור וקטורי גל קטנים מאוד (ביחס לְוקטורי הסריג ההופכי), כלומר, קרוב למרכז של אזור ברילואן. פיזור אי-אלסטי של אור מפונונים אקוסטיים נקרא **פיזור ברילואן**, ופיזור כזה מפונונים אופטיים נקרא **פיזור רמן (Raman)**.[2] משוואות (5.7.5) ו-(5.7.6) תקפות גם כאן. פליטה של פונון על ידי הפוטון נקראת **פיזור סטוקס (Stokes)**, ובליעה של פונון נקראת **פיזור אנטי-סטוקס**. מאחר שמתקיים $c|\mathbf{k}| = \Omega >> \omega(\mathbf{K})$, קיים כאן בקירוב $|\mathbf{k}| = |\mathbf{k}'|$, ולכן $|\mathbf{K}| \approx 2k\sin\theta$ (ראו איור 3.2.5). מדידת האנרגיה של הפוטון המפוזר מאפשרת לזהות רמות אנרגיה בתוך הגביש; למשל, תדירויות אופטיות של פונונים.

5.8: תופעות שנובעות מאיברים אי-הרמוניים

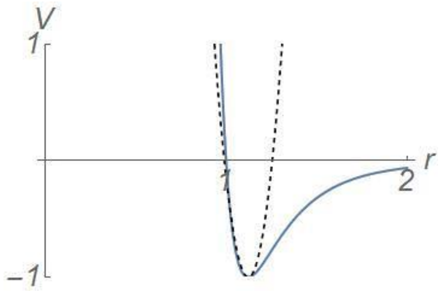
חשיבות האיברים האי-הרמוניים באנרגיה הפוטנציאלית: עד לשלב הנוכחי התמקדנו בקירוב ההרמוני, משוואות (5.1.1) או (5.2.1), שבו קירבנו את הפוטנציאל בין שני אטומים בגביש על ידי פונקציה ריבועית של שינוי המרחק ביניהם ליד המינימום שלו. איור 5.8.1 מראה את פוטנציאל לנארד-ג׳ונס, שנדון בפרקים הקודמים [ראו איור 1.1.1 ומשוואה (4.4.5)], ומשווה בינו לבין הפרבולה שעוברת דרך המינימום, כך שהנגזרת השנייה במינימום זהה עבור שני הקווים. ברור לגמרי שהפרבולה לוכדת את ההתנהגות קרוב מאוד למינימום, אבל מתרחקת מהקו המקורי, כשמתרחקים מהמינימום. בטמפרטורות נמוכות, הקירוב הזה היה טוב, כי נזקקנו רק לסטיות קטנות מהמינימום. בשפה הקוונטית, התכונות שחישבנו הושפעו רק מרמות האנרגיה הנמוכות של כל אופן תנודה, כלומר, ממספר קטן של פונונים. עם זאת, הפוטנציאל ההרמוני מחמיץ כמה תכונות חשובות של מוצקים. ראשית, הפוטנציאל האמיתי תלול יותר מהפרבולה משמאל למינימום ותלול פחות מהפרבולה מימין לו. כתוצאה מכך קשה יותר לדחוס את החומר מלמתוח אותו. הפוטנציאל ההרמוני סימטרי בשני הכיוונים, ולכן איננו משחזר את התכונה הזאת.

2 על עבודתו זאת קיבל רמן פרס נובל ב-1930.

שנית, בקירוב ההרמוני המרחקים הממוצעים בין האטומים נשארים קבועים בכל הטמפרטורות, ולכן לא מתקבלת התכונה של **התפשטות תרמית**. ממדידות ניסיוניות ידוע כי גבישים מתפשטים כשמחממים אותם. **מקדם ההתפשטות** הנפחי של חומר ב- d ממדים מוגדר על ידי

$$\alpha_V = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = d\alpha_L = \frac{d}{L}\left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_p, \quad (5.8.1)$$

כאשר α_L הוא מקדם ההתפשטות האורכי (הגורם d נובע מהביטוי עבור נפח הגביש, שהוא קובייה d-ממדית בעלת צלע L, $V \propto L^d$, ולכן $\partial V/V = d\partial L/L$). בהמשך נראה כי מקדם זה מתאפס בקירוב ההרמוני, ונדגים את חישובו, כשמוסיפים לפוטנציאל איברים אי-הרמוניים.



איור 5.8.1: השוואה בין פוטנציאל לנארד-ג׳ונס, משוואה (4.4.5), לבין הקירוב ההרמוני ליד המינימום שלו. המרחק ביחידות של σ, האנרגיה ביחידות של ε.

שלישית, ראינו כבר כי בקירוב ההרמוני גלי התנודות מתפשטים על פני כל הסריג. במילים אחרות, בהיעדר ״זיהומים״ הפונונים נעים מקצה אחד של הדגם לקצהו האחר בלי הפרעה. מאחר שכל פונון נושא אִתו אנרגיה, הפונונים משתתפים ב**הולכת חום** דרך מוצקים. בניסיון מגדירים את **מוליכות החום** של החומר κ על ידי **חוק פורייה (Fourier)**, שמקשר בין זרם החום לבין מפל הטמפרטורה שגורם לו,

$$\mathbf{j}_U = -\kappa \nabla T, \quad (5.8.2)$$

כאשר $\mathbf{j}_U$ הוא זרם החום (כמות האנרגיה התרמית שעוברת דרך יחידת שטח ביחידת זמן), ו- ∇T הוא גרדיאנט הטמפרטורה שגורם לקיומו של הזרם הזה (שימו לב לאנלוגיה עם חוק אוהם שמתאר את הזרם החשמלי במתכת, שמתכונתי לשדה חשמלי שהוא גרדיאנט הפוטנציאל החשמלי). אם כל הפונונים עוברים דרך החומר ללא הפרעה, פירוש הדבר שאין התנגדות להולכת החום, כלומר, שמוליכות החום היא אינסופית. ראינו כבר שחלק מהפונונים עשויים להתפזר על ידי ״זיהומים״. עם זאת, הסיבה העיקרית לקיומה של מוליכות חום סופית נובעת מ**התנגשויות בין פונונים**. בקירוב ההרמוני, ההמילטוניאן של תנודות הגביש נפרד לסכום על המילטוניאנים של כל אופן תנודה בנפרד, ולכן האנרגיה של כל אחד מאופני התנודה (הפונונים) הללו נשארת קבועה בזמן. איברים גבוהים יותר בפיתוח האי-הרמוני יוצרים אינטראקציות בין הפונונים. אינטראקציות אלה מאפשרות להם להתנגש זה בזה וכך לגרום להקטנת מוליכות החום. גורמים

נוספים שמקטינים את מוליכות החום הם, כאמור, התנגשויות של הפונונים בזיהומים או בפגמים אחרים בסריג, וכן התנגשויות עם דפנות הגביש הסופי. מיד נראה חישוב פשוט של מוליכות החום.

התפשטות תרמית: כדי להבין את ההתפשטות התרמית, נסתכל על הפוטנציאל האי-הרמוני הפשוט ביותר, $U(x) = Cx^2/2 - g_3x^3 + g_4x^4 + \ldots$. הסימן של האיבר מסדר 3 ($g_3 > 0$) נבחר כך שהתיקון המוביל לפרבולה הוא שלילי מימין למקסימום ($x > 0$) וחיובי משמאלו ($x < 0$), בהתאמה עם איור 5.8.1. בקירוב הקלאסי, הממוצע התרמי של מיקום החלקיק (ביחס לנקודת שיווי-המשקל) הוא

$$\langle x \rangle = \frac{\int dx x e^{-\beta U(x)}}{\int dx e^{-\beta U(x)}} \approx \frac{\int dx x e^{-\beta Cx^2/2}(1 + \beta g_3 x^3 - \beta g_4 x^4 + \ldots)}{\int dx e^{-\beta Cx^2/2}(1 + \beta g_3 x^3 - \beta g_4 x^4 + \ldots)} \approx \frac{3g_3}{C^2} k_B T + \ldots \quad (5.8.3)$$

באגפים הימניים של המשוואה פיתחנו את המונה ואת המכנה בטורי חזקות באיברים האי-הרמוניים, ובסופו של דבר שמרנו רק את האיבר המוביל (בדקו!). כפי שאפשר לראות, הממוצע של המיקום מתאפס בקירוב ההרמוני, וגדל לינארית עם הטמפרטורה, כשמוסיפים את התיקון האי-הרמוני הראשון.

שאלה 5.8.1

בטמפרטורה אפס אפשר לפתח את האנרגיה החופשית של הגביש סביב המינימום שלה, בצורה $F_0 = U_{tot}(V) \approx U_{tot}(\bar{V}) + \frac{B}{2\bar{V}}(V - \bar{V})^2$, כאשר $\bar{V}$ הוא נפח הגביש, שנותן מינימום לאנרגיה החופשית שלו, וכאשר $B = V\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)$ הוא מקדם הנפח [ראו דיון סביב משוואה (4.2.9)].

בטמפרטורה סופית יש להוסיף את האנרגיה החופשית של הפונונים.

א. הוכיחו כי האנרגיה החופשית הכוללת היא

$$F_0(T,V) = U_{tot}(\bar{V}) + \frac{B}{2\bar{V}}(V - \bar{V})^2 + k_B T \sum_\alpha \log[2\sinh(\beta\hbar\omega_\alpha/2)],$$

כאשר הסכום הוא על כל אופני התנודה.

ב. דרך אחת לכלול אפקטים אי-הרמוניים מניחה כי התדירויות ההרמוניות תלויות בנפח הגביש. בהנחה כי הלחץ על הגביש מתאפס, $p = -(\partial F_0/\partial V)_T = 0$, הראו כי שינוי נפח הגביש בגלל הפונונים הוא $V = \bar{V} + \frac{1}{B}\sum_\alpha \frac{\hbar\omega_\alpha}{2}\coth\left[\frac{\beta\hbar\omega_\alpha}{2}\right]\left(-\frac{\partial \log\omega_\alpha}{\partial \log V}\right)$.

ג. בקירוב מניחים כי $\partial \ln\omega_\alpha/\partial \ln V = -\gamma$ זהה לכל אופני התנודה. הגודל γ נקרא **קבוע גריינייזן (Grüneisen)**. הוכיחו כי במקרה הזה מתקיים $V = \bar{V} + \gamma U_{ph}/B$, כאשר $U_{ph} = \langle E \rangle_{ph}$ היא האנרגיה הממוצעת הכללית של הפונונים.

ד. במקרה הזה, הוכיחו כי $\alpha_V = \frac{\gamma}{BV} C_V$ [מוגדר במשוואה (5.8.1)], כאשר $C_V = (\partial\langle E \rangle_{ph}/\partial T)_V$ הוא החום הסגולי הפונוני.

מוליכות החום מושפעת בעיקר מההתנגשויות בין פונונים. אפשר להתייחס להתנגשויות הללו באותו אופן שהתייחסנו ל״התנגשות״ בין נויטרון לבין פונון, שהובילה למשוואה (5.7.5):

$$\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1 = \pm(\mathbf{k}_3 - \mathbf{G}), \tag{5.8.4}$$

כאשר $\mathbf{k}_1$ הוא התנע של פונון שמתפזר ויוצא עם תנע $\mathbf{k}_2$, אחרי ש״בלע״ או ש״פלט״ פונון אחר עם תנע $\mathbf{k}_3$. דרך אחרת לרשום את המשוואה הזאת היא: $\mathbf{k}_1 \pm \mathbf{k}_3 = \mathbf{k}_2 + \mathbf{G}$. אגף שמאל נותן את סכום התנעים הסריגיים של הפונונים ה״נכנסים״ להתנגשות, ואגף ימין מכיל את התנע של הפונון היוצא, עד כדי וקטור של הסריג ההופכי. אם שלושת התנעים קטנים, אזי $\mathbf{G} = 0$, והתנע של הפונון ה״יוצא״ יהיה שווה לסכום שני התנעים ה״נכנסים״, וכך התנע הכללי של הפונונים לא ישתנה. לעומת זאת, אם סכום שני התנעים הסריגיים ה״נכנסים״ יוצר וקטור שיוצא מאזור ברילואן הראשון, אזי גודלו של התנע הסריגי ה״יוצא״ שווה לסכומם פחות וקטור של סריג הופכי, ולכן הוא עשוי לנוע בכיוון הפוך לתנועה שלהם ולהפחית את זרם הפונונים המקורי. תהליך כזה, של התנגשות שיוצרת תנע הפוך, נקרא תהליך של "**Umklapp**" (״היפוך״ בגרמנית). דוגמה אחרת לתהליך היפוך כזה ראינו בסעיף הקודם, בפיזור מ״זיהום״.

התורה הקינטית: הטיפול הפשוט ביותר במוליכות החום נעשה במסגרת **התורה הקינטית של גז פונונים**. בתורה הזאת מתייחסים אל הפונונים כאל חלקיקים שנעים בחומר. כל פונון נע בתנועה קצובה במשך זמן אופייני τ, למרחק אופייני ששווה למהלך החופשי שלו, ℓ, עם מהירות $\boldsymbol{v}$, עד שהוא מתנגש עם משהו (זיהום, או דופן הכלי, או אלקטרון, או פונון אחר). נניח עכשיו שיש הפרש טמפרטורה בין דפנות נגדיות של הגביש, כך שהטמפרטורה יורדת בכיוון החיובי של ציר-x. נחשב עכשיו את זרם החום בכיוון ציר-x. נניח עוד כי בכל מקום x בגביש האנרגיה של פונון מתקבלת משיווי-משקל תרמודינמי בטמפרטורה המקומית, ששווה ל- $T(x)$: $E(x) = E_{eq}[T(x)]$. אם מספר הפונונים ליחידת נפח הוא n, אזי (בהיעדר זרם שקול של פונונים) מחציתם נעים ימינה ומחציתם נעים שמאלה, ולכן מספר הפונונים שעובר משמאל לימין דרך יחידת שטח שניצבת לציר-x בנקודה x ביחידת זמן הוא $nv_x/2$ (בהנחה ש- v_x חיובי). פונונים שפוגעים ביחידת השטח הזאת משמאל, הגיעו אליה ממרחק $v_x\tau$, ולכן יש להם אנרגיה $E_{eq}[T(x - v_x\tau)]$. באופן דומה, פונונים שעוברים שם מימין לשמאל נושאים אנרגיה $E_{eq}[T(x + v_x\tau)]$. בסך הכול, כמות האנרגיה שעוברת דרך השטח הזה ביחידת זמן היא

$$j_{U,x} = \frac{n}{2}v_x\{E_{eq}[T(x - v_x\tau)] - E_{eq}[T(x + v_x\tau)]\} \approx -\frac{n}{2}v_x\frac{\partial E_{eq}}{\partial T}\frac{\partial T}{\partial x}2v_x\tau, \tag{5.8.5}$$

כאשר פיתחנו גם את האנרגיה וגם את הטמפרטורה בטור לסדר הנמוך ביותר בהפרשי המשתנים שבתוכם. נציב עכשיו את החום הסגולי ליחידת נפח, $C_V = n(\partial E_{eq} / \partial T)$, ונקבל את משוואה (5.8.2), עם מוליכות החום

$$\kappa = C_V\left\langle v_x{}^2\right\rangle\tau = \frac{1}{3}\left\langle \mathbf{v}^2\right\rangle C_V\tau, \tag{5.8.6}$$

כאשר המיצוע $\langle ... \rangle$ הוא על כל כיווני המהירות של הפונונים (מאחר שאין עדיפות לכיוון ציר-x דווקא). בהנחה שהפונונים אקוסטיים, המהירות שלהם היא מהירות הקול, שאיננה תלויה בטמפרטורה. בטמפרטורות גבוהות (מעל טמפרטורת דביי), החום הסגולי קרוב לערכו מחוק דולון-פטי, ולכן גם הוא איננו תלוי בטמפרטורה. נותר להעריך את הזמן בין התנגשויות. מסתבר שהתהליכים החשובים ביותר לקביעת מוליכות החום הם תהליכי Umklapp שבהם מתנגשים שני פונונים. במקרה הזה, הסיכוי של פונון לפגוש פונון אחר מתכונתי לצפיפות הפונונים בגביש. ממשוואה (5.4.8), בטמפרטורות גבוהות מתקיים $\langle n_\alpha \rangle = 1/(e^{\beta\hbar\omega_\alpha} - 1) \approx k_B T/(\hbar\omega_\alpha)$, ולכן הסיכוי מתכונתי לטמפרטורה, ו"זמן החיים" בין התנגשויות מתכונתי הפוך לטמפרטורה, $\tau \propto 1/T$. בגבול הזה, $\kappa \propto 1/T$. בפועל, מדידות ניסיוניות נותנות חזקה מעט גדולה מ-1 במכנה, כנראה בגלל התרומה של התנגשויות בין יותר משני פונונים. מאידך, בטמפרטורות נמוכות, רוב הפונונים הם בעלי תנע קטן, ולכן התנגשויות ביניהם תשארנה את התנע של הפונון החדש בתוך אזור ברילואן, בלי השפעה על מוליכות החום. כדי לקבל תהליכי Umklapp, צריך שלשני הפונונים יהיה תנע שגדול מחצי וקטור הסריג ההופכי, והסיכוי למצוא כאלה בטמפרטורות נמוכות הוא אקספוננציאלית נמוך, $\langle n_\alpha \rangle \approx e^{-\beta\hbar\omega_\alpha}$, כאשר ω_α היא מסדר גודל של תדירות דביי. המהלך החופשי שנובע מכאן עשוי להיות גדול מאורך הגביש. לכן, מוליכות החום בטמפרטורות נמוכות נשלטת על ידי תהליכים אחרים, כגון התנגשויות עם דפנות הדגם או התנגשויות עם זיהומים. התלות בטמפרטורה של מוליכות החום תיקבע עכשיו על ידי זו של החום הסגולי, $C_V \propto T^3$ בשלושה ממדים. כשמאחדים את כל המידע הזה, מתקבל כי מוליכות החום הפונונית עולה בערך כמו T^3 בטמפרטורות נמוכות, מגיעה למקסימום ואז יורדת בקירוב כמו $1/T$.

5.9: מגנונים (Magnons)

עירורים מגנטיים: לפני סיום, נציין כי בנוסף לפונונים קיימים בגביש עירורים רבים אחרים, עם התנהגות דומה לזו של הפונונים. נסתפק כאן בעוד דוגמה אחת, של **עירורים מגנטיים**, שנקראים **מגנונים**. כזכור, ההתנהגות המגנטית של חומרים רבים מתוארת על ידי המודל הפשוט של הייזנברג, משוואה (4.7.2): $\hat{H}_M = -\sum_{<nm>} J_{nm}\mathbf{S}_n \cdot \mathbf{S}_m$, כאשר $\boldsymbol{\mu}_n = -g\mu_B\mathbf{S}_n$ הוא המומנט המגנטי שנמצא באתר n של הסריג ($\mathbf{S}_n$ הוא הספין של האטום שנמצא באתר הזה, ביחידות של $\hbar$), J_{nm} הוא מקדם החילוף (ביחידות של אנרגיה) והסכום הוא על זוגות אתרים $< nm >$. ברגע נתון, פועל על הספין במקום ה-n שדה מגנטי שקול, שנוצר על ידי המומנטים המגנטיים הרגעיים של שכניו: $\mathbf{B}_n = \sum_m J_{nm}\mathbf{S}_m$ (מאחר שה"ספינים" חסרי ממד, השדה המגנטי הוא ביחידות אנרגיה). לצורך המחשת הנושא נסתפק כאן ב**משוואות תנועה קלאסיות**. כזכור מהקורס בחשמל ומגנטיות, שדה מגנטי $\mathbf{B}$ שפועל על מומנט מגנטי קלאסי $\boldsymbol{\mu}$ מפעיל עליו מומנט סיבוב, כך שמשוואת התנועה שלו היא $\dot{\boldsymbol{\mu}} = \gamma\boldsymbol{\mu} \times \mathbf{B}$, כאשר $\gamma = ge/(2mc) = g\mu_B/\hbar$. במקרה שלנו (וביחידות שלנו),

$$\dot{\boldsymbol{\mu}}_n = \boldsymbol{\mu}_n \times \sum_m \bar{J}_{nm}\boldsymbol{\mu}_m \quad , \tag{5.9.1}$$

כאשר $\bar{J}_{nm} = \gamma J_{nm}/(g\mu_B)^2 = J_{nm}/(g\mu_B\hbar)$ (ראו שאלה 5.9.1). משוואה (5.9.1) היא משוואה לא-לינארית עבור המשתנים $\boldsymbol{\mu}_n$. בטמפרטורות נמוכות, המומנטים המגנטיים (הקלאסיים) מסודרים, ואפשר להסתכל על סטיות קטנות מהמצב המסודר הזה (באנלוגיה לתנודות הסריג, שבהן מסתכלים על סטיות קטנות של מיקום האטומים ממצב שיווי-המשקל). נדגים זאת על ידי שתי דוגמאות.

המקרה הפרומגנטי: נתחיל מסידור פרומגנטי, שבו כל המומנטים המגנטיים שווים ומקבילים זה לזה, למשל, בכיוון ציר-z. במצב היסוד, $\boldsymbol{\mu}_n = \mu\hat{\mathbf{z}}$. נניח עוד כי המרכיבים הרגעיים μ_{nx} ו-μ_{ny} קטנים, ונחשב את הסטיות ממצב היסוד עד לסדר לינארי במרכיבים הללו. מאחר שאורך המומנט המגנטי נשאר קבוע, קיים $\mu_{nz}^2 = \mu^2 - \mu_{nx}^2 - \mu_{ny}^2 \approx \mu^2$, ואפשר להניח כי מרכיבי-$z$ של המומנטים המגנטיים אינם משתנים (כי הסטיות שלהם מ-μ הן מסדר ריבועי במרכיבים האחרים). בקירובים הללו, משוואות התנועה (5.9.1) הן

$$d\mu_{nx}/dt = \sum_m \bar{J}_{nm}(\mu_{ny}\mu_{mz} - \mu_{nz}\mu_{my}) = \mu\sum_m \bar{J}_{nm}(\mu_{ny} - \mu_{my}) \, ,$$
$$d\mu_{ny}/dt = \sum_m \bar{J}_{nm}(\mu_{nz}\mu_{mx} - \mu_{nx}\mu_{mz}) = \mu\sum_m \bar{J}_{nm}(\mu_{mx} - \mu_{nx}) \, . \tag{5.9.2}$$

אלה שתי משוואות לינאריות עם שני נעלמים, שדומות למשוואות רבות שטופלו בחלקים קודמים של הפרק הנוכחי, למשל (5.1.12), (5.2.4), (5.2.13). הצבה של פתרון גלי, $\mu_{nx,y} = \mu_{x,y}e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_n^0 - \omega t)}$, נותנת

$$-i\omega\mu_x = \mu[\tilde{J}(0) - \tilde{J}(\mathbf{k})]\mu_y \, , \qquad -i\omega\mu_y = -\mu[\tilde{J}(0) - \tilde{J}(\mathbf{k})]\mu_x \, , \tag{5.9.3}$$

כאשר

$$\tilde{J}(\mathbf{k}) = \sum_m \bar{J}_{nm}e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_{nm}^0} \tag{5.9.4}$$

היא התמרת פורייה של מקדם החילוף, וכאשר $\mathbf{R}_{nm}^0 = \mathbf{R}_n^0 - \mathbf{R}_m^0$. למשל, עבור אינטראקציה בין שכנים קרובים בממד אחד מתקבל $\tilde{J}(k) = \bar{J}(e^{-ika} + e^{ika}) = 2\bar{J}\cos(ka)$. הצבה של המשוואה הימנית במשוואה השמאלית ב-(5.9.3) נותנת $\omega^2\mu_y = \mu^2[\tilde{J}(0) - \tilde{J}(\mathbf{k})]^2\mu_y$, ולכן זהו פתרון, אם מתקיים יחס הנפיצה $\omega^2 = \mu^2[\tilde{J}(0) - \tilde{J}(\mathbf{k})]^2$. הדמיון למקרה של תנודות הסריג, למשל משוואה (5.1.5), ברור. עם זאת, יחס הנפיצה שונה:

$$\omega = \mu[\tilde{J}(0) - \tilde{J}(\mathbf{k})] \, , \tag{5.9.5}$$

כאשר בחרנו את הערך החיובי של התדירות. למשל, בממד אחד עם אינטראקציה בין שכנים קרובים בלבד נקבל

$$\omega = \mu[\tilde{J}(0) - \tilde{J}(k)] = \mu\bar{J}[2 - 2\cos(ka)] = 4\mu\bar{J}\sin^2(ka/2) \, . \tag{5.9.6}$$

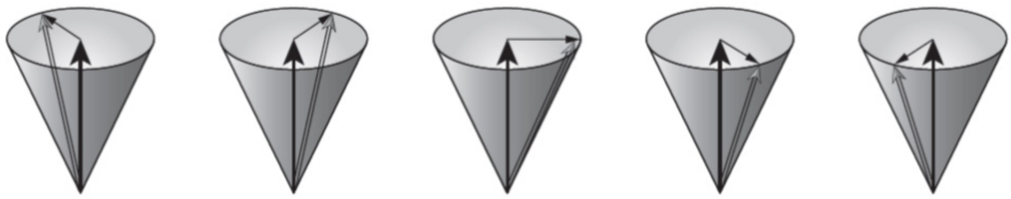
בתדירויות נמוכות, אפשר לפתח את אגף ימין בטור ב-k, ומתקבל יחס נפיצה ריבועי, $\omega \approx \mu \bar{J}(ka)^2$. שימו לב להבדל לעומת הקשר הלינארי בענף האקוסטי של תנודות הסריג.

שאלה 5.9.1

א. הראו כי הפתרונות של המשוואה $\dot{\boldsymbol{\mu}} = \gamma \boldsymbol{\mu} \times \mathbf{B}$ נותנים פרצסיה של הוֶקטור $\boldsymbol{\mu}$ סביב הוֶקטור $\mathbf{B}$, עם תדירות לרמור, $\omega_L = \gamma \mathrm{B}$.

ב. קבלו את משוואה (5.9.1) מתוך המשוואה של חלק (א).

גלי ספין: הגלים שמתקבלים מהחישוב הנ"ל נקראים "**גלי ספין**". אם מציבים את (5.9.5) במשוואות (5.9.3), מקבלים כי $\mu_y = -i\mu_x$. לכן, יש הפרש פאזה של $\pi/2$ בין התנודות של שני מרכיבי הספין: מרכיב המומנט המגנטי במישור XY מבצע תנועה סיבובית סביב ציר-z, כאשר מתקדמים בכיוון וקטור הגל $\mathbf{k}$. איור 5.9.1 מראה את המומנטים המגנטיים (חִצים בהירים) למקרה שהמומנט הפרומגנטי (חץ אנכי) ניצב לכיוון הסריג, ולכן גם לוֶקטור $\mathbf{k}$. אם המומנט המגנטי מקביל לכיוון הסריג, יתקבל סיבוב בורגי של הספינים סביב הכיוון הזה.



איור 5.9.1: גלי ספין בפרומגנט חד-ממדי, כאשר הגל נע בכיוון הסריג (הכיוון האופקי באיור), והמומנט הפרומגנטי (החץ האנכי) ניצב לכיוון הזה. המרכיב הניצב למומנט הפרומגנטי מסתובב סביבו, כשמתקדמים לאורך הסריג.

שאלה 5.9.2

דרך חלופית לפתרון משוואות התנועה עבור גלי הספין בפרומגנט היא לבנות משוואות עבור הפונקציות $\mu_{n\pm} = \mu_{nx} \pm i\mu_{ny}$, ולפתור אותן. הראו כי מתקבלים אותם פתרונות כמו שהתקבלו לעיל.

התמרות פורייה: בדרך חלופית לקבלת הפתרון הנ"ל עוברים תחילה אל התמרות פורייה של המומנטים המגנטיים,

$$\tilde{\boldsymbol{\mu}}(\mathbf{k}) = \sum_n e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_n^0} \boldsymbol{\mu}_n , \qquad (5.9.7)$$

ומציבים את משוואות התנועה (5.9.2). מתקבלות המשוואות

$$d\tilde{\mu}_x/dt = \mu[\tilde{J}(0) - \tilde{J}(\mathbf{k})]\tilde{\mu}_y ,$$
$$d\tilde{\mu}_y/dt = -\mu[\tilde{J}(0) - \tilde{J}(\mathbf{k})]\tilde{\mu}_x . \qquad (5.9.8)$$

גזירה של המשוואה הראשונה לפי הזמן, והצבת המשוואה השנייה, נותנות

$$d^2\tilde{\mu}_x/dt^2 = -\mu^2[\tilde{J}(0)-\tilde{J}(\mathbf{k})]^2\tilde{\mu}_x, \tag{5.9.9}$$

ומשוואה זהה עבור $\tilde{\mu}_y$. המשוואה הזאת זהה למשוואת התנועה של אוסצילטור הרמוני, עם התדירות $\omega = \mu[\tilde{J}(0)-\tilde{J}(\mathbf{k})]$ שמצאנו לעיל, ולכן משוחזרים הפתרונות הקודמים. המיפוי הזה לאוסצילטור הרמוני מאפשר גם לרשום המילטוניאן קוונטי עבור המשתנה $\tilde{\mu}_x$. רמות האנרגיה של כל "אוסצילטור" כזה הן מהצורה $\hbar\omega(n+1/2)$, והמכניקה הסטטיסטית שלהן זהה לזו שנדונה לעיל עבור פונונים. במקרה הנוכחי קוראים ל"חלקיקים" הקוונטיים שמייצגים את גלי הספין בשם "**מגנונים**". ההבדל היחיד בין הפונונים למגנונים הפרומגנטיים הוא ביחס הנפיצה. כדי להשלים את החשבון צריך עוד להוסיף את תנאי השפה, וגם אלה זהים לאלה של הפונונים. תנאי שפה מחזוריים נותנים מספרי גל בדידים כמו במשוואה (5.3.10), $\mathbf{k}_{\ell_1,\ell_2,\ell_3} = (\ell_1/N_1)\mathbf{b}_1 + (\ell_2/N_2)\mathbf{b}_2 + (\ell_3/N_3)\mathbf{b}_3$, כאשר $-N_m/2 \le \ell_m < N_m/2$. גם חישוב החום הסגולי המגנוני דומה, אבל יחס הנפיצה השונה נותן התנהגות שונה של החום הסגולי בטמפרטורות נמוכות, ראו בשאלה 5.9.3.

שאלה 5.9.3

בדומה לפונונים, גם לגבי מגנונים מקובל להשתמש במודל דביי מוכלל, שבו מניחים את יחס הנפיצה הריבועי עד לתדירות דביי המוכללת.

א. לפרומגנט קובי עם אינטראקציה בין שכנים קרובים, מצאו את יחס הנפיצה והראו כי בגבול של גלים ארוכים אפשר לכתוב אותו בצורה $\omega \approx \Delta\,|\,\mathbf{k}\,|^2$. מהו המקדם Δ?

ב. מהי התלות המובילה של החום הסגולי המגנוני בקירוב הזה, בטמפרטורות נמוכות ובטמפרטורות גבוהות?

אנטי-פרומגנטים: נעבור למשוואות התנועה של גלי הספין ב**אנטי-פרומגנטים**. לשם פשטות, נתאר את המקרה החד-ממדי עם אינטראקציה בין שכנים קרובים. מצב היסוד מתואר בחלק C של איור 2.10.1. תא היחידה מכיל שני מומנטים מגנטיים, $\mu_n^{(1)}$ משמאל ו-$\mu_n^{(2)}$ מימין, ובשיווי-משקל מתקיימים $\boldsymbol{\mu}_n^{(1)} = \mu\hat{\mathbf{z}}$, ו-$\boldsymbol{\mu}_n^{(2)} = -\mu\hat{\mathbf{z}}$. לכן משוואות התנועה הן

$$d\boldsymbol{\mu}_n^{(1)}/dt = \boldsymbol{\mu}_n^{(1)} \times \bar{J}(\boldsymbol{\mu}_n^{(2)} + \boldsymbol{\mu}_{n-1}^{(2)}),$$
$$d\boldsymbol{\mu}_n^{(2)}/dt = \boldsymbol{\mu}_n^{(2)} \times \bar{J}(\boldsymbol{\mu}_n^{(1)} + \boldsymbol{\mu}_{n+1}^{(1)}) \tag{5.9.10}$$

(בדקו!). עד לסדר הלינארי בסטיות ממצב שיווי-המשקל, מרכיבי-z של המומנטים המגנטיים אינם תלויים בזמן. הצבה של $\boldsymbol{\mu}_n^{(1)} = (\mu_{nx}^{(1)}, \mu_{ny}^{(1)}, \mu)$ ו-$\boldsymbol{\mu}_n^{(2)} = (\mu_{nx}^{(2)}, \mu_{ny}^{(2)}, -\mu)$ נותנת עכשיו ארבע משוואות עבור מרכיבי המומנטים המגנטיים במישור XY (ראו שאלה 5.9.4). פתרון המשוואות הללו נותן גלי ספין, עם יחס הנפיצה

$$\omega = 2\mu\bar{J}\,|\sin(ka/2)|. \tag{5.9.11}$$

שאלה 5.9.4
רשמו את משוואות התנועה המפורשות עבור גלי הספין של אנטי-פרומגנט חד-ממדי עם שכנים קרובים, והוכיחו את משוואה (5.9.11).

עירורים אחרים: בנוסף לפונונים ולמגנונים, יש עירורים רבים אחרים שמתבטאים באופן קלאסי בהופעת גלים שמתארים תנודה של גודל פיסיקלי כלשהו, ובאופן קוונטי בהופעת "חלקיקים" שנעים בחומר. הרבה דוגמאות קשורות לתנועה של אלטרונים בגביש, שתידון בפרק 6. נזכיר כאן רק את קיומם של פלזמונים, פולרונים ואקסיטונים (הסיומת "און" מייצגת תמיד חלקיק בסיסי, כמו אלקטרון, פרוטון, נויטרון, פוטון, פונון, מגנון וגם person...). ה**פלזמון** מתאר עירור קולקטיבי של גז האלקטרונים במתכת, ביחס לסריג של היונים. ה**פולרון** נובע מהצימוד בין האלקטרון לתנודות הגביש שבו הוא נע, והוא מתאר תנועה של האלקטרון שמלווה בתזוזות של היונים שסביבו בגביש. ה**אקסיטון** הוא עירור שבו אלקטרון מפס הערכיות מעורר לפס ההולכה שמעליו, כשהוא משאיר "חור" בפס התחתון; האלקטרון והחור ממשיכים להיות קשורים, כמו המטען החיובי והשלילי באטום המימן, ולכן הם נעים יחד. פסים (כלומר תחומי תדירות שבהם מתקיימים פתרונות גליים, כמו במקרים של פונונים אקוסטיים או אופטיים) יוסברו בפרק 6, אבל חישובים מפורטים עבור העירורים הנ"ל שייכים לקורסים מתקדמים יותר.

נספח: גבול הרצף

במשוואה (5.1.8) ראינו כי משוואות התנועה שואפות לגבול הרצף, כאשר קבוע הסריג קטן בהרבה מאורך הגל של גל הקול. משוואות התנועה עבור חומר רציף ידועות מתורת האלסטיות, בלי שום קשר למבנה הסריגי של החומר. בנספח הזה נסקור מושגי יסוד מתורת האלסטיות, ונקבל משוואות עבור גלי קול במקרה הרציף הכללי.

נתחיל מהמקרה החד-ממדי, על ציר-x. נסמן את התזוזה האורכית של הנקודה x על ידי $u_x(x)$. **המעוות** מוגדר על ידי $\varepsilon_{xx} = \partial u_x/\partial x$. על פי חוק הוק, ה**מאמץ** σ_{xx} (ששווה לכוח ליחידת שטח שניצבת לציר-x) לינארי במעוות, $\sigma_{xx} = Y\varepsilon_{xx} = Y(\partial u_x/\partial x)$, כאשר Y הוא הקבוע שנקרא **מודול ינג**. נסתכל על גליל שצירו בכיוון ציר-x, גובהו dx ושטח הבסיס שלו הוא A. החוק השני של ניוטון מקבל עכשיו את הצורה

$$(\rho A dx)\frac{\partial^2 u_x(x,t)}{\partial t^2} = \left[\sigma_{xx}(x+dx) - \sigma_{xx}(x)\right]A = \frac{\partial \sigma_{xx}}{\partial x}dxA = Y\frac{\partial^2 u_x(x,t)}{\partial x^2}dxA,$$

כאשר ρ צפיפות החומר, ולכן מתקבלת משוואת גלים, $\partial^2 u_x/\partial t^2 = (Y/\rho)\partial^2 u_x/\partial x^2$, כמו במשוואה (5.1.8). הצבה של גל מונוכרומטי, $u_x \propto e^{i(kx-\omega t)}$, נותנת יחס נפיצה לינארי, $\omega = ck$, עם מהירות הקול $c = \sqrt{Y/\rho}$.

בשלושה ממדים יש לְוֶקטור ההזזה $\mathbf{u}$ שלושה מרכיבים, **וטנזור המעוות** מוגדר על ידי $\varepsilon_{\mu\nu} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial u_\mu}{\partial x_\nu} + \frac{\partial u_\nu}{\partial x_\mu}\right)$. המאמץ הופך גם הוא לטנזור $\sigma_{\mu\nu}$ (מרכיב ν של הכוח על יחידת שטח שניצבת לציר-μ), וחוק הוק הופך להיות $\sigma_{\mu\nu} = \sum_{\alpha\beta} C_{\mu\nu,\alpha\beta}\varepsilon_{\alpha\beta}$. הטנזור $C_{\mu\nu,\alpha\beta}$ מכיל את **הקבועים האלסטיים** (או המודולים האלסטיים) של החומר. הקבועים האלסטיים הללו קובעים מקדמים שונים שמתארים את תגובת החומר לכוחות שונים. מההגדרה, טנזור המעוות הוא סימטרי, $\varepsilon_{\mu\nu} = \varepsilon_{\nu\mu}$. אם לא פועל על החומר מומנט סיבוב, אזי התאוצה הזוויתית מתאפסת, ואז גם טנזור המאמץ סימטרי, $\sigma_{\mu\nu} = \sigma_{\nu\mu}$. כל טנזור כזה כולל לכן שישה גדלים בלתי-תלויים, שנהוג לסמנם על ידי $e_1 = \varepsilon_{xx},\ e_2 = \varepsilon_{yy},\ e_3 = \varepsilon_{zz},\ e_4 = 2\varepsilon_{yz},\ e_5 = 2\varepsilon_{zx},\ e_6 = 2\varepsilon_{xy}$ (בחלק מהספרים לא כוללים את הגורם 2 בשלושת האיברים הלא-אלכסוניים). באופן דומה, **טנזור הקבועים האלסטיים** $C_{ij} \equiv C_{\mu\nu,\alpha\beta}$ הוא מסדר 6×6, והוא מכיל 21 מקדמים בלתי-תלויים (בדקו!). האנרגיה החופשית של החומר נרשמת לבסוף בצורה

$$F = \frac{1}{2}\int d^3r \sum_{i,j=1}^{6} e_i C_{ij} e_j.$$

כל 21 המקדמים יכולים להיות שונים זה מזה עבור הסריג הטריקליני. עם זאת, מספר הקבועים האלסטיים הבלתי-תלויים קטן במידה רבה, כאשר מתחשבים בסימטריות של החומר. למשל, בסימטריה קובית ישנם ארבעה צירי סיבוב מדרגה 3 (סביב אלכסוני הקובייה). סיבובים ב-$120°$ סביב הצירים הללו ממפים את הצירים באופן הבא: $x \to y \to z \to x$, $x \to z \to -y \to x$,

$-x \to -y \to z \to -x$, $-x \to z \to y \to -x$. שימוש במיפויים הללו קובע כי האנרגיה החופשית של החומר צריכה להישאר ללא שינוי, כאשר מבצעים את השינויים האלה: $\varepsilon_{xy} \to \varepsilon_{yz} \to \varepsilon_{z(-x)} \to \varepsilon_{x(-y)} = -\varepsilon_{xy}$. כתוצאה משיקולים כאלה מתקבל כי האנרגיה החופשית של חומר קובי מכילה רק שלושה מקדמים בלתי-תלויים,

$$C_{11} = C_{22} = C_{33}\ ,\ C_{44} = C_{55} = C_{66}\ ,\ C_{12} = C_{23} = C_{31}\ .$$

כל יתר המקדמים האלסטיים מתאפסים, למשל, $C_{14} = C_{15} = C_{16} = 0$ ו- $C_{45} = C_{56} = C_{64} = 0$. באופן דומה מתקבל כי דרושים 13 קבועים אלסטיים לתיאור הסריג המונוקליני, תשעה קבועים לתיאור הסריג האורתורומבי, שישה או שבעה קבועים לתיאור הסריגים הטטרגונלי או הרומבוהדרלי, וחמישה קבועים לתיאור הסריג ההקסגונלי.

נדון עכשיו ב**משוואת הגלים** עבור סימטריה קובית. נסתכל על קובייה בעלת צלעות $dx,\ dy,\ dz$ בכיוונים של שלושת הצירים. בהכללה של הדוגמה החד-ממדית, הכוח שפועל על הקובייה הזאת בכיוון ציר-x הוא

$$(\rho dxdydz)\frac{\partial^2 u_x(\mathbf{r})}{\partial t^2} = \left[\frac{\partial \sigma_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial \sigma_{yx}}{\partial y} + \frac{\partial \sigma_{zx}}{\partial z}\right]dxdydz\ .$$

בסימטריה קובית, ועם הסימונים דלעיל, חוק הוק נותן

$$\sigma_{xx} = C_{11}\varepsilon_{xx} + C_{12}(\varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz}) = C_{11}\frac{\partial u_x}{\partial x} + C_{12}\left(\frac{\partial u_y}{\partial y} + \frac{\partial u_z}{\partial z}\right),$$

$$\sigma_{xy} = 2C_{44}\varepsilon_{xy} = C_{44}\left(\frac{\partial u_x}{\partial y} + \frac{\partial u_y}{\partial x}\right),\quad \sigma_{xz} = 2C_{44}\varepsilon_{xz} = C_{44}\left(\frac{\partial u_x}{\partial z} + \frac{\partial u_z}{\partial x}\right).$$

בסך הכול מתקבל

$$\rho\frac{\partial^2 u_x}{\partial t^2} = C_{11}\frac{\partial^2 u_x}{\partial x^2} + C_{12}\left[\frac{\partial^2 u_y}{\partial x\partial y} + \frac{\partial^2 u_z}{\partial x\partial z}\right] + C_{44}\left[\frac{\partial^2 u_x}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u_y}{\partial x\partial y} + \frac{\partial^2 u_x}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 u_z}{\partial x\partial z}\right],$$

ועוד שתי משוואות דומות עבור הכוחות בכיוונים y ו-z. הצבה של פונקציות גל, $\mathbf{u}(\mathbf{r}) = \mathbf{A}e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t)}$, נותנת שלוש משוואות לינאריות מצומדות,

$$\rho\omega^2 A_x = [C_{11}k_x^2 + C_{44}(k_y^2 + k_z^2)]A_x + (C_{12} + C_{44})(k_x k_y A_y + k_x k_z A_z),$$

$$\rho\omega^2 A_y = [C_{11}k_y^2 + C_{44}(k_x^2 + k_z^2)]A_y + (C_{12} + C_{44})(k_x k_y A_x + k_y k_z A_z),$$

$$\rho\omega^2 A_z = [C_{11}k_z^2 + C_{44}(k_x^2 + k_y^2)]A_z + (C_{12} + C_{44})(k_x k_z A_x + k_y k_z A_y)\ .$$

למשל, עבור גל בכיוון ציר-x נקבל גל אורכי עם יחס נפיצה $\omega_L = \sqrt{C_{11}/\rho}k_x$ ושני גלים רוחביים עם יחס נפיצה $\omega_T = \sqrt{C_{44}/\rho}k_x$. במקרה הכללי ביותר מתקבל באופן דומה $\rho\omega^2 A_\mu = \sum_{\sigma\nu\tau} C_{\mu\sigma,\nu\tau}k_\sigma k_\nu A_\tau$.

שאלה 5.1נ

קבלו את יחסי הנפיצה לגלי קול בסימטריה קובית, עבור

א. גל בכיוון כללי במישור- XY ,

ב. גל בכיוון (111).

תשובות לשאלות בגוף הפרק

תשובה 5.1.1

א. בהכללה של משוואה (5.1.3), משוואות התנועה הכלליות עבור אינטראקציה הרמונית עם שכנים במרחק ma הן

$$M\ddot{u}_n = -\sum_m D_{L,m}(2u_n - u_{n-m} - u_{n+m}) \,.$$

שיקולים דומים לאלה שהוצגו בהתחלת סעיף 5.1 מובילים שוב אל פתרון גלי מהצורה $u_n = A_0 e^{i(kna-\omega t)}$. הצבה במשוואת התנועה מראה שזהו אכן פתרון, ובלבד שיתקיים הקשר

$$M\omega^2 = \sum_m D_{L,m}(2 - e^{-ikma} - e^{ikma}) = 4\sum_m D_{L,m}\sin^2(mka/2) \,.$$

גם יחס הנפיצה הכללי הזה מקיים את המחזוריות, משוואה (5.1.7), ולכן מספיק לחקור אותו באזור ברילואן הראשון. בגלל הסימטריה להיפוך הסימן של k, מספיק לחשב את קשר הנפיצה רק עבור $0 < k < \pi/a$. גזירה נותנת את מהירות החבורה, $v_g = [a/(M\omega)]\sum_m mD_{L,m}\sin(mka)$. גם במקרה הכללי הזה מהירות החבורה מתאפסת בקצה אזור ברילואן, $ka = \pi$. פיתוח ליד $k = 0$ נותן את מהירות הקול, $c = v_g = a\sqrt{\sum_m m^2 D_{L,m}/M}$. הפיתוח הזה נכון, כל עוד $mka << 1$ לכל m שמופיע בסכום.

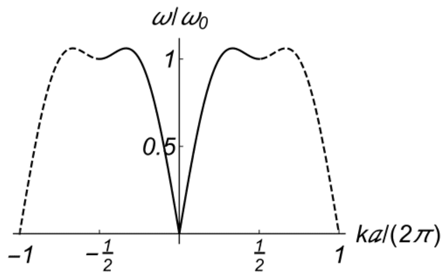
ב. ממשוואה (4.4.5), $U(R) = 4\varepsilon\left[\left(\frac{\sigma}{R}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R}\right)^{6}\right]$. שימוש בהגדרה $D_{L,m} = \partial^2 U(R)/\partial R^2\,|_{R=ma}$ נותן $M\omega^2 = \frac{96\varepsilon}{\sigma^2}\sum_m\left[26\left(\frac{\sigma}{ma}\right)^{14} - 7\left(\frac{\sigma}{ma}\right)^{8}\right]\sin^2\left(\frac{mka}{2}\right)$. אחרי ביצוע הסכימה, יש להציב את הערך של קבוע הסריג בשיווי-משקל, $(a/\sigma)^6 = 2A_{12}/A_6$ [ראו את הדיון ואת הסימונים אחרי משוואה (4.4.6)]. בממד אחד, $A_n = \sum_{m=1}^{\infty} 1/m^n \equiv \zeta(n)$, כאשר ערכי פונקציית הזתא, $\zeta(n)$, מתועדים בכל תוכנת חישוב ובכל ספר של פונקציות מתמטיות ושל קבועים מתמטיים. בפרט, $\zeta(6) = \pi^6/945 \approx 1.0173$ ו- $\zeta(12) = 691\pi^{12}/638512875 \approx 1.000246$. בגבול של גלים ארוכים, מציבים $\sin x \approx x$ (אם כי זה קירוב טוב רק עבור $kam << 1$, ולכן הוא לא יעבוד במרחקים הגדולים) ומקבלים

$$M\omega^2 = 24\varepsilon\left[26A_{12}\left(\frac{\sigma}{a}\right)^{12} - 7A_6\left(\frac{\sigma}{a}\right)^{6}\right]k^2 = 72\varepsilon\left(\frac{A_6^2}{A_{12}}\right)k^2 \approx 74.5\varepsilon k^2 \,.$$

זאת התנהגות אקוסטית, עם מהירות הקול $c \approx 8.63\sqrt{\varepsilon/M}$. חישוב נומרי של הסכום בלי פיתוח בטור של הסינוס נותן תוצאה איכותית דומה.

ג. במקרה הנדון, $\omega^2 = \omega_0^2\sin^2(ka/2)[1 + (4D_{L,2}/D_{L,1})\cos^2(ka/2)]$, כאשר $\omega_0 = 2\sqrt{D_{L,1}/M}$. האיור להלן מראה את יחס הנפיצה. קל לראות כי בקצה של אזור ברילואן האיבר השני בסוגריים מתאפס, ומקבלים מינימום מקומי, $\omega = \omega_0$. בין הראשית לבין הנקודה

בנקודה הזאת מופיע מקסימום, $\omega_{\max} = \omega_0 (D_{L,1} + 2D_{L,2})/(4\sqrt{D_{L,1}D_{L,2}})$, בנקודה $\sin^2(k_{\max} a/2) = (D_{L,1} + 4D_{L,2})/(8D_{L,2})$. מהירות החבורה מתאפסת גם בנקודת המקסימום הזאת (כמו בכל נקודת אקסטרמום), ולכן גם בה יופיעו גלים עומדים. בדוגמה הנדונה, המקסימום מופיע בנקודה $k_{\max} a = 2\pi/3$. כפי שאפשר לראות מהאיור, מתקבל פתרון גלי בודד (לכל סימן של מספר הגל) עבור $\omega < \omega_0$. בתחום $\omega_0 < \omega < \omega_{\max}$ יש שני פתרונות גליים, ובתחום $\omega_{\max} < \omega$ אין פתרונות גליים. מספר הפתרונות מוכפל ב-2, אם סופרים גם את ה-k-ים השליליים.



תשובה 5.1.2

הוקטורים שמקשרים בין האטום ה-n לבין שני שכניו הם $\mathbf{R}_{n,n\pm1}$, ולכן הזווית ביניהם מתקבלת מהקשר $\cos\gamma_n = \mathbf{R}_{n,n-1} \cdot \mathbf{R}_{n,n+1}/(R_{n,n-1}R_{n,n+1})$. הצבה של $\mathbf{R}_{n,n\pm1} = \pm a\,\hat{\mathbf{x}} + \mathbf{u}_{n\pm1} - \mathbf{u}_n$ ופיתוח בטור טיילור בתזוזות של האטומים נותנים $\cos\gamma_n + 1 = (2\mathbf{v}_n - \mathbf{v}_{n-1} - \mathbf{v}_{n+1})^2/(2a^2) + \ldots$, כאשר $\mathbf{v}_n$ הוא המרכיב הרוחבי של הוקטור $\mathbf{R}_n$. בהנחה שהאנרגיה מתכונתית לביטוי הזה, $U = C\sum_n (1 + \cos\gamma_n)$, משוואות התנועה עבור המרכיבים הרוחביים הן

$$M\ddot{\mathbf{v}}_n = -C\left[2(2\mathbf{v}_n - \mathbf{v}_{n+1} - \mathbf{v}_{n-1}) + (\mathbf{v}_n + \mathbf{v}_{n-2} - 2\mathbf{v}_{n-1}) + (\mathbf{v}_n + \mathbf{v}_{n+2} - 2\mathbf{v}_{n+1})\right]/a^2,$$

והצבת $\mathbf{v}_n = \mathbf{v}_0 e^{i(kan - \omega_T t)}$ נותנת $M\omega_T^2 = C\left[6 + 2\cos(2ka) - 8\cos(ka)\right]/a^2 \approx Ca^2k^4 + \ldots$.

תשובה 5.1.3

אפשר לרשום את משוואה (5.1.13) בצורה

$$\omega^2 \begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} = D \begin{pmatrix} 2/M & -(e^{-ika} + 1)/M \\ -(1 + e^{ika})/m & 2/m \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix}.$$

לכן, הוקטור שמרכיביו הם A ו-B הוא וקטור עצמי של המטריצה שמופיעה באגף ימין, עם הערך העצמי ω^2. אם מסמנים את המטריצה הזאת על ידי Ω, אזי הערכים העצמיים מתקבלים מהשוואת הדטרמיננטה של $(\Omega - \omega^2\mathbf{1})$ לאפס, כאשר $\mathbf{1}$ היא מטריצת היחידה מסדר 2×2. הדרישה הזאת זהה למשוואה (5.1.14). כשמציבים את אחד הערכים העצמיים לתוך המשוואה, מתקבל היחס בין מרכיבי הוקטור העצמי המתאים, כמו במשוואה (5.1.18).

תשובה 5.1.4

משוואות התנועה הופכות להיות

$$M\ddot{u}_n = -D(u_n - v_{n-1}) - D(u_n - v_n) - e\mathrm{E}_0 e^{i(kna-\omega t)}\ ,$$

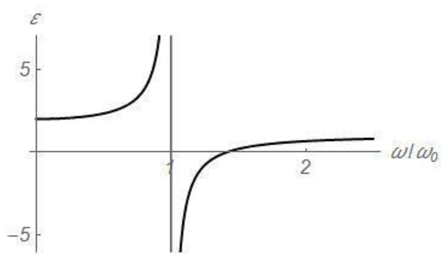
$$m\ddot{v}_n = -D(v_n - u_n) - D(v_n - u_{n+1}) + e\mathrm{E}_0 e^{i(kna-\omega t)}\ .$$

אלה משוואות של תנועה הרמונית מאולצת. נחפש פתרון פרטי של המשוואות: נניח שהאטומים "עוקבים" אחרי התנודות של השדה החשמלי, כלומר, נשתמש בהצבה הרגילה, $u_n = Ae^{i(kna-\omega t)}$, $v_n = Be^{i(kna-\omega t)}$, עם אותם מספר גל ותדירות כמו של השדה החשמלי. ההצבה נותנת $M\omega^2 A = D[2A-(1+e^{-ika})B] + e\mathrm{E}_0$, $m\omega^2 B = D[2B-(1+e^{ika})A] - e\mathrm{E}_0$, ומכאן

$$A = [m\omega^2 - 2D + D(1+e^{-ika})]e\mathrm{E}_0/\det\ , \quad B = -[M\omega^2 - 2D + D(1+e^{ika})]e\mathrm{E}_0/\det\ ,$$

כאשר $\det = (M\omega^2 - 2D)(m\omega^2 - 2D) - 4D^2\cos^2(ka/2)$. מומנט הדיפול המושרה בתא יחידה הוא המטען כפול בשינוי המרחק בין היונים החיוביים והשליליים: $p(n,t) = e(v_n - u_n) = -e^2\mathrm{E}(n,t)[(m+M)\omega^2 - 4D\sin^2(ka/2)]/\det$. מאחר שמהירות האור גדולה בערך פי 10^5 ממהירויות הגלים האקוסטיים והאופטיים בגביש, מותר להניח כי $ka << 1$. אם מציבים בקירוב $ka = 0$, אזי הן השדה החשמלי והן מומנט הדיפול המושרה אינם תלויים במקום, ומתקבל מומנט הדיפול המושרה ליחידת נפח, $P = \alpha\mathrm{E}$, עם מקדם הקיטוב (הפולריזביליות) $\alpha = \rho e^2/[\mu(\omega_0^2 - \omega^2)]$, כאשר ρ היא הצפיפות (מספר תאי היחידה ליחידת נפח), $\mu = mM/(M+m)$ היא המסה המצומצמת ו- $\omega_0 = \sqrt{2D/\mu}$ היא תדירות התנודה האופטית בגבול $k = 0$, משוואה (5.1.17).

כידוע מהקורס בחשמל ומגנטיות, המקדם הדיאלקטרי קשור למקדם הקיטוב, $\varepsilon = 1 + 4\pi\alpha$, ולכן $\varepsilon = 1 + 4\pi\rho e^2/[\mu(\omega_0^2 - \omega^2)]$. הפונקציה הזאת מתוארת באיור להלן. מהירות האור בחומר היא $c = c_{light}/\sqrt{\varepsilon}$, ולכן מספר הגל הוא $k = \omega/c = \omega\sqrt{\varepsilon}/c_{light}$. מאחר שהמקדם הדיאלקטרי שלילי בטווח מסוים של תדירויות, באזור הזה מספר הגל הזה הופך להיות מדומה, $k = i\kappa$, ולכן גלי האור בחומר דועכים עם המרחק, כמו $e^{-\kappa na}$. בתחום הזה של תדירויות החומר אטום לקרינה.



תשובה 5.1.5

משוואות התנועה ה״חדשות״ הן

$$M\ddot{u}_n = -D(u_n - v_{n-1}) - D(u_n - v_n) - D_2(u_n - u_{n-1}) - D_2(u_n - u_{n+1})$$
$$m\ddot{v}_n = -D(v_n - u_n) - D(v_n - u_{n+1}) - D_2(v_n - v_{n-1}) - D_2(v_n - v_{n+1}) .$$

הצבת פונקציות הגל $u_n = Ae^{i(kna-\omega t)}$, $v_n = Be^{i(kna-\omega t)}$ נותנת

$$M\omega^2 A = D[2A - (e^{-ika}+1)B] - 2D_2[1-\cos(ka)]A ,$$

$$m\omega^2 B = D[2B - (1+e^{ika})A] - 2D_2[1-\cos(ka)]B ,$$

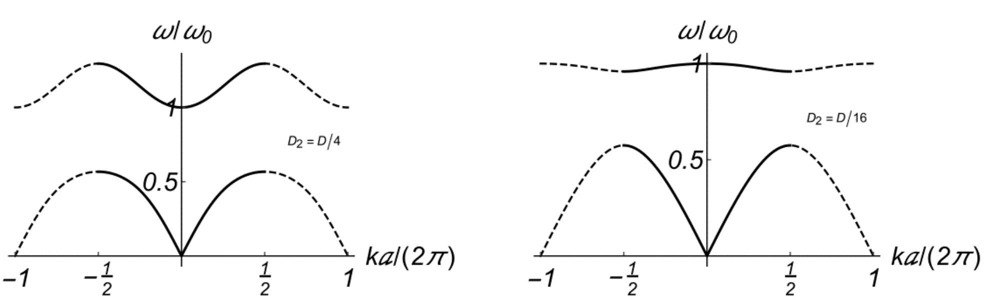
ודטרמיננטת המקדמים הופכת להיות

$$\left[M\omega^2 - 2D - 4D_2\sin^2\left(\frac{ka}{2}\right)\right]\left[m\omega^2 - 2D - 4D_2\sin^2\left(\frac{ka}{2}\right)\right] - 4D^2\cos^2\left(\frac{ka}{2}\right) = 0 ,$$

עם הפתרונות

$$\omega^2 = D\left(\frac{1}{M}+\frac{1}{m}\right)\left(1+\frac{4D_2}{D}\sin^2\left(\frac{ka}{2}\right)\right) \pm$$
$$D\sqrt{\left(\frac{1}{M}+\frac{1}{m}\right)^2\left(1+\frac{4D_2}{D}\sin^2\left(\frac{ka}{2}\right)\right)^2 - \frac{4\sin^2(ka/2)}{Mm}\left(1+\frac{4D_2}{D}+\left[\frac{2D_2}{D}\right]^2\sin^2\left(\frac{ka}{2}\right)\right)} .$$

האיור להלן מראה את שני הפתרונות, עם אותם סימונים כמו באיור 5.1.4, עבור שני ערכים של D_2. מענין לציין את השינוי האיכותי בענף האופטי. כאשר $D_2 = 0$, משוחזר איור 5.1.4. כשהכוחות עם השכנים השניים גדלים, הענף האופטי ״משתטח״, ואז המקסימום ב-$k = 0$ הופך למינימום. הערך המינימלי הזה הולך וקטן ככל ש-D_2 הולך וגדל. בגבול $D = 0$, הכוחות היחידים שקיימים פועלים רק בין אטומים מאותו הסוג. משוואות התנועה לכל סוג אטומים מתלכדות אז עם המשוואות (5.1.5), ולכן מתקבלים יחסי נפיצה כמו אלה שמתוארים באיור 5.1.2 – אבל עם מסות שונות לכל תת-סריג, ולכן עם מהירויות קול שונות ועם תדירויות מקסימליות שונות.



תשובה 5.1.6

תא היחידה עדיין כולל שני אטומים, עכשיו עם מסות שוות. נסמן את קבוע הקפיץ בין האטומים בתוך התא (למשל, הקשר היחיד) ב- D_1 ואת קבוע הקפיץ שמחבר בין אטומים קרובים בתאים שכנים (הקשר המשולש) ב- D_2 (באיור 5.1.3 אלה הקפיצים שנמצאים בשני הצדדים של עיגול כהה). משוואות התנועה הן

$$M\ddot{u}_n = -D_2(u_n - v_{n-1}) - D_1(u_n - v_n)\ , \qquad M\ddot{v}_n = -D_1(v_n - u_n) - D_2(v_n - u_{n+1})\ ,$$

ומכאן

$$M\omega^2 A = (D_1 + D_2)A - (D_1 + D_2 e^{-ika})B\ , \qquad M\omega^2 B = (D_1 + D_2)B - (D_1 + D_2 e^{ika})A\ ,$$

ולכן דטרמיננטת המקדמים מתאפסת כאשר

$$M\omega^2 = D_1 + D_2 \pm \sqrt{D_1{}^2 + D_2{}^2 + 2D_1 D_2 \cos(ka)}\ .$$

התוצאה הזאת דומה איכותית לתוצאה באיור 5.1.4.

תשובה 5.2.1

א. עבור סריג חד-מימדי בכיוון ציר-x, וקטורי הסריג הם $\mathbf{R}_m^0 = ma\hat{\mathbf{x}}$, ולכן $D_L(\mathbf{R}_{0m}^0) = D_{xx}(\mathbf{R}_m^0) = U'(ma)/(ma) + [U''(ma) - U'(ma)/(ma)] = U''(ma)$. לעומת זאת, האיבר השני במשוואה (5.2.3) איננו תורם לתנודות רוחביות, ולכן $D_T(\mathbf{R}_{0m}^0) = D_{yy}(\mathbf{R}_m^0) = D_{zz}(\mathbf{R}_m^0) = U'(ma)/(ma)$.

ב. עבור פוטנציאל לנארד-ג'ונס, $U'(ma) = \dfrac{24\varepsilon}{\sigma}\left[\left(\dfrac{\sigma}{ma}\right)^7 - 2\left(\dfrac{\sigma}{ma}\right)^{13}\right]$, $U''(ma) = \dfrac{24\varepsilon}{\sigma^2}\left[26\left(\dfrac{\sigma}{ma}\right)^{14} - 7\left(\dfrac{\sigma}{ma}\right)^8\right]$, וההמשך ברור.

תשובה 5.2.2

הפונקציה $u_{i\mu}$ תלויה בקואורדינטה $\mathbf{R}_i^0$. נסמן את הפונקציה הזאת ב- $u_{i\mu} = U_\mu(\mathbf{R}_i^0)$. לכן, $u_{i'\mu} = U_\mu(\mathbf{R}_i^0 + \mathbf{a}_1)$, ומתקיים $U_\mu(\mathbf{R}_i^0 + \mathbf{a}_1) = C(\mathbf{a}_1)U_\mu(\mathbf{R}_i^0)$. הזזה חוזרת על ידי אותו וקטור סריג נותנת $U_\mu(\mathbf{R}_i^0 + 2\mathbf{a}_1) = C(2\mathbf{a}_1)U_\mu(\mathbf{R}_i^0) = [C(\mathbf{a}_1)]^2 U_\mu(\mathbf{R}_i^0)$, ולכן גם $C(n\mathbf{a}_1) = [C(\mathbf{a}_1)]^n$, או $\log[C(n\mathbf{a}_1)] = n\ \log[C(\mathbf{a}_1)]$. הפונקציה היחידה של $n\mathbf{a}_1$ שגדלה לינארית עם n היא הפונקציה שמתכונתית לוֶקטור הזה, ולכן $\log[C(n\mathbf{a}_1)] = n\ \mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{K}$, כאשר $\mathbf{K}$ הוא וקטור כלשהו. מאחר שאנחנו גם דורשים שהערך המוחלט של C יהיה שווה ל-1, הוֶקטור $\mathbf{K}$ חייב להיות מדומה, כלומר, $\mathbf{K} = i\mathbf{k}$, כאשר $\mathbf{k}$ וקטור ממשי. זה משלים את ההוכחה: $C(\mathbf{a}_1) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_1}$. טיפול דומה בוֶקטורי הבסיס האחרים נותן עכשיו $C(n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n\mathbf{a}_3) = e^{i\mathbf{k}\cdot(n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3)}$. אם נבחר $\mathbf{R}_i^0 = 0$, כלומר, $\mathbf{u}_i = \mathbf{A}e^{i(-\omega t)}$, וכן $\mathbf{R}_{i'}^0 = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n\mathbf{a}_3$, נקבל לבסוף $\mathbf{u}_{i'} = C(n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n\mathbf{a}_3)\mathbf{u}_i = \mathbf{A}e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_{i'}^0 - \omega t)}$.

תשובה 5.2.3

א. בעקבות משוואה (5.2.3), נסמן את קבועי הקפיץ עבור השכנים השניים על ידי $D_{\mu\nu}(\mathbf{R}^0) = D_3\delta_{\mu\nu} + (D_4 - D_3)\hat{\mathbf{R}}^0_\mu\hat{\mathbf{R}}^0_\nu$. לכן, מתקבלות התוספות הבאות למקדמים ההרמוניים האלכסוניים: $\Delta D_{xx} = \Delta D_{yy} = D_3 + (D_4 - D_3)/2 = (D_3 + D_4)/2$, $\Delta D_{zz} = D_3$, כאשר $D_4 = U''(a\sqrt{2})$, $D_3 = U'(a\sqrt{2})/(a\sqrt{2})$. כמו כן, מתקיים $\hat{R}^0_{ijx}\hat{R}^0_{ijy} = \pm 1/2$, ולכן נוספים איברים לא-אלכסוניים למטריצת המקדמים, $\Delta D_{xy} = \pm(D_4 - D_3)/2$, כאשר הסימן חיובי עבור $\mathbf{R}^0_{ij} = \pm a(\hat{\mathbf{x}} + \hat{\mathbf{y}})$ ושלילי עבור $\mathbf{R}^0_{ij} = \pm a(\hat{\mathbf{x}} - \hat{\mathbf{y}})$, וכן $\Delta D_{xz} = \Delta D_{yz} = 0$. ממשוואה (5.2.6) מקבלים כעת

$$\begin{aligned}\Delta\tilde{K}_{xx}(\mathbf{k}) = \Delta\tilde{K}_{yy}(\mathbf{k}) &= (D_3 + D_4)[4 - 2\cos(k_x a + k_y a) - 2\cos(k_x a - k_y a)]/2\\ &= 2(D_3 + D_4)[1 - \cos(k_x a)\cos(k_y a)]\end{aligned}$$

$$\Delta\tilde{K}_{zz}(\mathbf{k}) = 4D_3[1 - \cos(k_x a)\cos(k_y a)]$$

$$\begin{aligned}\Delta\tilde{K}_{xy}(\mathbf{k}) &= (D_3 - D_4)[\cos(k_x a + k_y a) - \cos(k_x a - k_y a)]\\ &= -2(D_3 - D_4)\sin(k_x a)\sin(k_y a)\end{aligned}$$

ממשוואה (5.2.5), משוואות התנועה הן $M\omega^2 A_x = [\tilde{K}_{xx}(\mathbf{k}) + \Delta\tilde{K}_{xx}(\mathbf{k})]A_x + \Delta\tilde{K}_{xy}A_y$, $M\omega^2 A_y = [\tilde{K}_{yy}(\mathbf{k}) + \Delta\tilde{K}_{yy}(\mathbf{k})]A_y + \Delta\tilde{K}_{xy}A_x$, $M\omega^2 A_z = [\tilde{K}_{zz}(\mathbf{k}) + \Delta\tilde{K}_{zz}(\mathbf{k})]A_z$. לכן, התדירות של התנודה הניצבת למישור היא

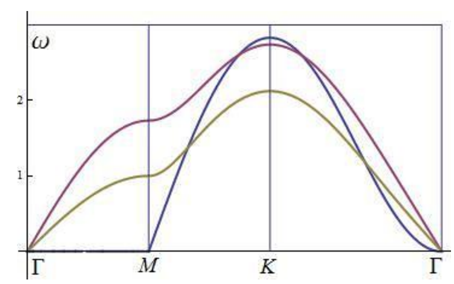
$$M\omega_{T2}{}^2 = \tilde{K}_{zz}(\mathbf{k}) = 4D_{T2}[\sin^2(k_x a/2) + \sin^2(k_y a/2)] + 4D_3[1 - \cos(k_x a)\cos(k_y a)].$$

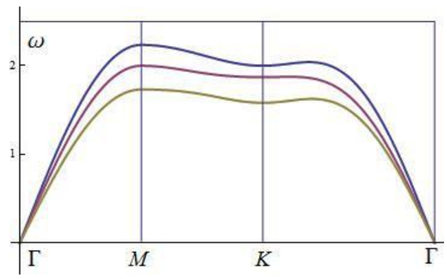
כדי לקבל את התנודות בתוך המישור יש לפתור עכשיו שתי משוואות לינאריות מצומדות, ולכן יש לפתור משוואה ריבועית עבור התדירויות המותרות, $(M\omega^2 - \tilde{K}_{xx})(M\omega^2 - \tilde{K}_{yy}) = (\tilde{K}_{xy})^2$. אם מתעלמים מהקשרים בין קבועי הקפיץ, שנובעים מדרישת שיווי-המשקל של הכוחות המרכזיים, מקבלים תוצאות שאינן שונות בהרבה מאלה שהתקבלו עבור שכנים קרובים בלבד.

התוצאות עבור שלושת אופני התנודה מוצגות באיור הימני להלן, עבור שלושת הכיוונים העיקריים באזור ברילואן (עם קבועי הקפיץ $D_{T1} = 2D_L,\ D_3 = 1.5D_L,\ D_4 = 0.5D_L$ וביחידות של $a\sqrt{D_L/M}$). עבור גל אורכי שנע בכיוון אחד הצירים, למשל ציר-x, מתקיים $\tilde{K}_{xy} = 0$, ולכן $M\omega_L{}^2 = \tilde{K}_{xx}(\mathbf{k}) = 4(D_L + D_3 + D_4)\sin^2(k_x a/2)$. יחס הנפיצה הזה דומה לזה שקיבלנו עבור שרשרת חד-ממדית, וכן עבור אותו גל במקרה הקודם: אטומים על אותו קו שניצב לכיוון התנועה נעים עם אותן תזוזות. רק מהירות הקול השתנתה, $c = a\sqrt{(D_L + D_3 + D_4)/M}$. באופן דומה, התדירות של גל רוחבי שמתנודד בכיוון ציר-y שנע באותו כיוון מתקבלת מהמשוואה $M\omega_{T1}{}^2 = \tilde{K}_{yy}(\mathbf{k}) = 4(D_{T1} + D_3 + D_4)\sin^2(k_x a/2)$, ואילו התדירות עבור גל רוחבי שמתנודד בכיוון ציר-z באותו כיוון מתקבלת מתוך $M\omega_{T2}{}^2 = \tilde{K}_{zz}(\mathbf{k}) = 4(D_{T2} + 2D_3)\sin^2(k_x a/2)$, עם מהירות הקול $c = a\sqrt{(D_{T2} + 2D_3)/M}$.

מתקבלים אפוא שלושה יחסי נפיצה שונים זה מזה, עם שלוש מהירויות קול שונות. כל הניוונים שקיבלנו קודם מוסרים, ויש שלושה ענפים בכל אזור ברילואן.

כמו בממד אחד, האילוץ שנובע מדרישת שיווי-המשקל משנה את התמונה. אילוץ זה נותן עכשיו $U_{tot} = 2N[U(a) + U(\sqrt{2}a)]$, ולכן $U'(\sqrt{2}a) = -U'(a)/\sqrt{2}$. מכאן, $D_{T2} + 2D_3 = 0$, ומהירות הקול של תנודות ניצבות למישור מתאפסת. יחס הנפיצה של התנודות הללו הוא עכשיו $M\omega_{T2}{}^2 = \tilde{K}_{zz}(\mathbf{k}) = 2D_{T2}[1-\cos(k_x a)][1-\cos(k_y a)]$ (בדקו!), ולכן הוא מתאפס על הצירים באזור ברילואן, ומקבל את הצורה המקורבת $M\omega_{T2}{}^2 \approx D_{T2}a^4 k_x{}^2 k_y{}^2$ ליד הנקודה Γ. ההתנהגות של אופני התנודה בתוך המישור דומה באופן איכותי. יחסי הנפיצה בכיוונים נבחרים מוצגים באיור השמאלי להלן. שימו לב להתנהגות הריבועית של התדירות עבור התנודה הניצבת למישור ליד הנקודה Γ בצד ימין של האיור הזה.





ב. בגבול האקוסטי, המשוואות שקיבלנו הן

$$M\omega^2 A_x \approx a^2\{[(D_L + D_3 + D_4)k_x{}^2 + (D_{T1} + D_3 + D_4)k_y{}^2]A_x + 2(D_3 - D_4)k_x k_y A_y\},$$

$$M\omega^2 A_y \approx a^2\{[(D_L + D_3 + D_4)k_y{}^2 + (D_{T1} + D_3 + D_4)k_x{}^2]A_y + 2(D_3 - D_4)k_x k_y A_x\},$$

$$M\omega^2 A_z \approx a^2(D_{T2} + 2D_3)(k_x{}^2 + k_y{}^2)A_z.$$

למערכת הנוכחית יש סימטריה ריבועית במישור, ולכן יש להכליל את המשוואות שבנספח למקרה הדו-ממדי הזה. השוואה עם המשוואות בנספח מאפשרת לזהות

$$C_{xx,xx} = C_{yy,yy} = a(D_L + D_3 + D_4), \quad C_{xx,xy} + C_{xy,xy} = 2a(D_3 - D_4),$$

$$C_{zx,zx} = C_{zy,zy} = a(D_{T2} + 2D_3).$$

עבור הכוחות המרכזיים המקדמים האחרונים מתאפסים.

תשובה 5.2.4

א. מהביטוי שאחרי משוואה (5.2.14) מתקבל $\omega^2 = (3D/M)[1 \pm |U|/3]$, כאשר $U = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_1} + e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_2} + e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{a}_1+\mathbf{a}_2)}$. וקטור הגל של הנקודה K הוא $\mathbf{k}_K = 4\pi\hat{\mathbf{x}}/(3a)$. הצבה של $\mathbf{a}_1 = a\hat{\mathbf{x}},\ \mathbf{a}_2 = (\hat{\mathbf{x}} + \sqrt{3}\hat{\mathbf{y}})a/2$ מראה כי $U = 0$, ולכן שני הפתרונות מנוונים.

ב. ההצבה $\mathbf{k}=\mathbf{k}_K+\mathbf{q}$, ופיתוח עד לסדר הראשון במרכיבי $\mathbf{q}$, נותנים $U=-ia(3i+\sqrt{3})(q_x+iq_y)/4+\ldots$, ולכן $|U|^2=3a^2|\mathbf{q}|^2/4+\ldots$, ומכאן $\omega(\mathbf{k}_K+\mathbf{q})\approx\sqrt{(3D/M)}[1\pm(\sqrt{3}/6)a|\mathbf{q}|]$. התדירות לינארית בסטיית וקטור הגל מהנקודה K.

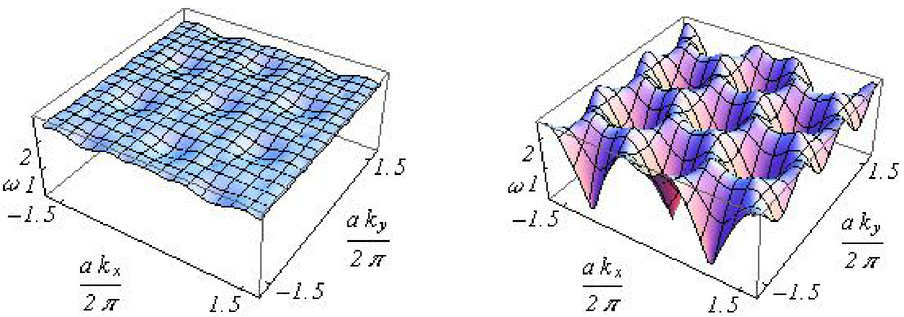
תשובה 5.2.5

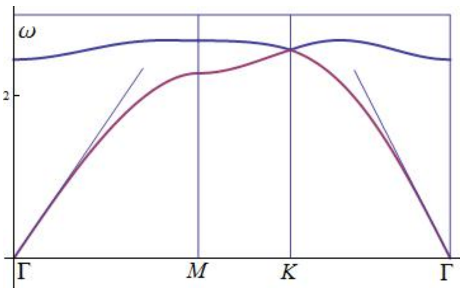
א. השכנים השניים של כל אטום שתנודותיו סומנו על ידי $u_{n,m}$ הם בדיוק ששת השכנים מאותו טיפוס בתאים השכנים, ולכן תרומות האינטראקציות אִתם זהות לאלה שנכללו במשוואה (5.2.9) עבור הסריג המשולש. אותו דבר חל לגבי האטומים מהסוג השני. לכן, משוואות (5.2.14) הופכות עכשיו להיות

$$M\omega^2 A=[3D+\Delta\tilde{K}]A-D(e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_1}+e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_2}+e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{a}_1+\mathbf{a}_2)})B,$$

$$M\omega^2 B=[3D+\Delta\tilde{K}]B-D(e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_1}+e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_2}+e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{a}_1+\mathbf{a}_2)})A,$$

כאשר $\Delta\tilde{K}=4D_2[\sin^2(\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_1/2)+\sin^2(\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_2/2)+\sin^2(\mathbf{k}\cdot(\mathbf{a}_2-\mathbf{a}_1)/2)]$. התאפסות דטרמיננטת המקדמים עדיין נותנת משוואה ריבועית, עם הפתרונות $M\omega^2=3D+\Delta\tilde{K}\pm D\,|e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_1}+e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_2}+e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{a}_1+\mathbf{a}_2)}|$. האיורים הבאים מציגים את שני הפתרונות עבור $D_2=0.4D$ (הענף האקוסטי מימין, הענף האופטי משמאל), וברור שהתחרות בין שני סוגי האינטראקציה יוצרת מבנה מורכב יותר של יחסי הנפיצה.





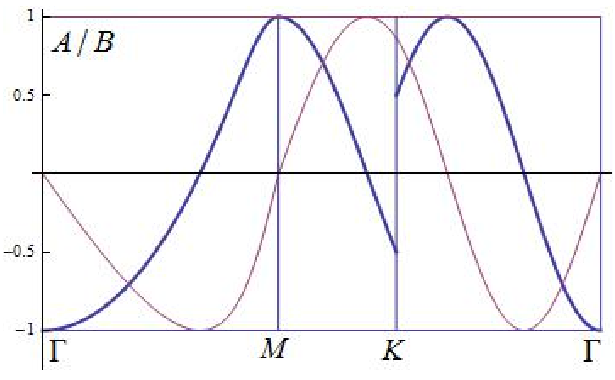
ב. התלות ב-$\mathbf{k}$ של כל הביטויים עבור יחסי הנפיצה מכילה רק את הגורמים $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_1}$ ו-$e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_2}$. מאחר שקיים $e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{a}_1}=e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{a}_2}=1$, לכל וקטור סריג הופכי, ברור שיתקבלו בדיוק אותן משוואות, אם נציב $\mathbf{k}\to\mathbf{k}+\mathbf{G}$. לכן, התדירויות לא משתנות תחת ההזזה הזאת. קיים גם

$|e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_1}+e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_2}+e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{a}_1+\mathbf{a}_2)}|^2 = 3+2\cos(\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_1)+2\cos(\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_2)+2\cos\big(\mathbf{k}\cdot(\mathbf{a}_2-\mathbf{a}_1)\big)$. גם הביטוי הזה וגם הביטוי עבור $\Delta\tilde{K}$ אינם משתנים, כאשר מבצעים את ההחלפה $\mathbf{a}_1\to\mathbf{a}_2\to\mathbf{a}_2-\mathbf{a}_1\to-\mathbf{a}_1$, שצריך לעשות, כאשר מסובבים את הוֶקטור $\mathbf{k}$ ב-$60°$. לכן, יחסי הנפיצה אינם משתנים תחת הסיבוב הזה, כפי שאכן רואים גם מהאיורים שלהם לעיל.

ג. עבור $|\mathbf{k}|a \ll 1$ נפתח את התוצאות הנ"ל בטור טיילור בגודל הזה, ונקבל עבור הענף האקוסטי $M\omega^2 = (D/4+3D_2/2)(|\mathbf{k}|a)^2$. שוב, התוצאה איננה תלויה בכיוון הגל, ומהירות הקול היא עכשיו $c=\omega/|\mathbf{k}| = a\sqrt{(D/4+3D_2/2)/M}$.

ד. ב-$\mathbf{k}=0$ קיים $M\omega^2(\mathbf{k}=0)=3D\pm 3D$, ולכן התדירות האופטית היא $M\omega^2(\mathbf{k}=0)=6D$. ממשוואות התנועה, $A=-B$, ולכן שני תת-הסריגים מתנודדים זה לעומת זה (כמו במקרה של שני אטומים שונים בממד אחד).

ה. בנקודה M קיים $\mathbf{k}=\mathbf{b}_1/2$ ($\mathbf{b}_1$ הוא וקטור הסריג ההופכי, איור 3.4.2 או איור 5.2.4), ולכן $\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_1=\pi$, $\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_2=0$. מכאן, $M\omega^2(M)=(3\pm 1)D+8D_2$, ו-$A=\pm B$ (הסימן העליון עבור הענף האקוסטי). בנקודה K קיים $\mathbf{k}=4\pi\hat{\mathbf{x}}/(3a)$, ולכן $\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_1=4\pi/3$, $\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_2=2\pi/3$. מכאן, $M\omega^2(K)=3D+9D_2$, ושני הענפים מנוונים. בענף האופטי, היחס בין אמפליטודות התנודה הוא $A/B=-(e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_1}+e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_2}+e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{a}_1+\mathbf{a}_2)})/|e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_1}+e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_2}+e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{a}_1+\mathbf{a}_2)}|$, כמוצג באיור הבא (הקו העבה והקו הדק מתארים את החלק הממשי ואת החלק המדומה של היחס). בענף האקוסטי יש להחליף את הסימן של היחס. כפי שאפשר לראות, המונה והמכנה מתאפסים בנקודה K, ולכן מתקבל גבול שונה משני צִדי הנקודה הזאת: החלק הממשי שם הוא ± 0.5, והחלק המדומה הוא $\sqrt{3}/2$. מאחר שכל המקדמים במשוואות (5.2.14) מתאפסים בנקודה K, אפשר בנקודה המיוחדת הזאת לבחור מקדמים כלשהם A ו-B. בכל מקרה, הערכים המוחלטים של שתי האמפליטודות תמיד שווים זה לזה, ורק הפאזות שלהן משתנות עם וקטור הגל.



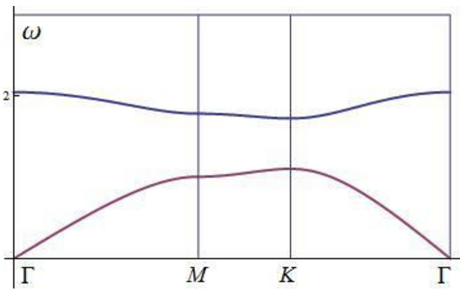
תשובה 5.2.6

ההבדל היחיד בין שני הגבישים הוא שעכשיו שני היונים בתא היחידה אינם זהים, ויש להם מסות שונות, שנסמנן על ידי M ו- m. לכן, משוואות (5.2.13) הופכות להיות

$$M\ddot{u}_{n,m} = -3Du_{n,m} + D(v_{n-1,m} + v_{n,m-1} + v_{n-1,m-1}),$$

$$m\ddot{v}_{n,m} = -3Dv_{n,m} + D(u_{n+1,m} + u_{n,m+1} + u_{n+1,m+1}).$$

משוואות (5.2.14) הופכות להיות $M\omega^2 A = 3DA - D(e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_1} + e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_2} + e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{a}_1+\mathbf{a}_2)})B$, $m\omega^2 B = 3DB - D(e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_1} + e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_2} + e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{a}_1+\mathbf{a}_2)})A$, ויחסי הנפיצה מתקבלים מפתרון המשוואה הריבועית $(M\omega^2 - 3D)(m\omega^2 - 3D) = D^2 \,|\, e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_1} + e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_2} + e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{a}_1+\mathbf{a}_2)} \,|^2$. האיור להלן מראה את הענף האופטי והענף האקוסטי, עבור $M/m = 1.1$. ההבדל הבולט ביותר לעומת המקרה של גרפן הוא בנקודה K: בעוד בגרפן שני הענפים נפגשו בנקודה הזאת, הניוון הזה מוסר עבור בורון חנקני. הסיבה לפיצול ברורה מהמשוואה הריבועית: בנקודה הזאת אגף ימין של המשוואה מתאפס, ואז שני השורשים הם $M\omega_-^2 = 3D$ ו- $m\omega_+^2 = 3D$ (שימו לב לדמיון למקרה החד-ממדי עם תא יחידה שמכיל שתי מסות שונות).



תשובה 5.3.1

משוואות התנועה עבור כל הנקודות ה"פנימיות" $n = 2,3,...,N-1$ נשארות ללא שינוי, כמו במשוואה (5.1.3). כפי שראינו, המשוואות הללו נפתרות על ידי שתי פונקציות גל מונוכרומטיות, $e^{i(kna-\omega t)}$ או $e^{i(-kna-\omega t)}$, ולכן גם על ידי כל קומבינציה לינארית שלהן. משוואות התנועה עבור הקצוות, $n = 1$ ו- $n = N$, זהות גם הן למשוואה (5.1.3), אבל יש להתחשב גם בתנאי השפה. התנאי $u_0 = 0$ מחייב אותנו לבחור את ההפרש בין שתי הפונקציות הללו, כלומר, $u_n = A\sin(kna)e^{-i\omega t}$. קל לבדוק על ידי הצבה שהפונקציות הללו, שמתארות גל עומד, אכן פותרות את משוואה (5.1.3), עם אותו יחס נפיצה שקיבלנו קודם, משוואה (5.1.5). נותר רק לדרוש את תנאי השפה השני, $u_{N+1} = 0$, שנותן $\sin[k(N+1)a] = 0$, כלומר, $k = k_\ell = \pi\ell / [(N+1)a]$. לכאורה, קיבלנו צפיפות כפולה של ערכים של מספר הגל (בהשוואה לתנאי השפה המחזוריים שנדונו עד כה): ההפרש בין ערכים סמוכים הוא $\pi/[(N+1)a]$ במקום $2\pi/(Na)$ (ההבדל בין המכנים זניח עבור N גדול). עם זאת, עכשיו פונקציות הגל עם מספרי הגל k ו- $-k$ שונות זו מזו רק עד כדי סימן, ולכן הן מתארות את **אותו** אופן תנודה. מכאן, שיש לספור רק את הערכים החיוביים בתוך (חצי) אזור ברילואן הראשון, $\ell = 1,2,...,N$. בסך הכול קיבלנו N פתרונות בלתי תלויים, כמו קודם.

תשובה 5.3.2

א. אם רדיוס המעגל הוא R, אזי במצב שיווי-משקל מיקומי האטומים הם $\mathbf{R}_n^0 = R(\cos[2n\pi/N],\sin[2n\pi/N])$. קל לראות כי מתקיים $\mathbf{R}_{n+N}^0 = \mathbf{R}_n^0$, ולכן הטבעת מקיימת את משוואה (5.3.1). אותו קשר חייב להתקיים בין מיקומי האטומים, גם כשהם מתנודדים סביב מצב שיווי-המשקל.

ב. נסמן את מיקומי האטומים המתנודדים ב-$\mathbf{R}_n = R(\cos[2n\pi/N + \vartheta_n],\sin[2n\pi/N + \vartheta_n])$. המרחק בין שני אטומים שכנים עוקבים הוא

$$R_{n,n+1} = 2R\sin[\pi/N + \delta\vartheta_{n+1,n}/2] \approx R\{2\sin[\pi/N] + \cos[\pi/N]\delta\vartheta_{n+1,n} + ...\},$$

כאשר $\delta\vartheta_{n+1,n} = \vartheta_{n+1} - \vartheta_n$. לכן, הפוטנציאל המרכזי בין השכנים הללו הוא

$$U(R_{n,n+1}) = U(X_0) + U'(X_0)Y_0\delta\vartheta_{n+1,n} + U''(X_0)(Y_0\delta\vartheta_{n+1,n})^2/2 + ...,$$

כאשר $X_0 = 2R\sin(\pi/N)$, $Y_0 = R\cos(\pi/N)$, $\delta\vartheta_{N+1,N} = \vartheta_1 - \vartheta_N$. לבסוף מתקבל $\sum_{n=1}^{N} U(R_{n,n+1}) = NU(X_0) + U''(X_0)(Y_0)^2\sum_{n=1}^{N}(\delta\vartheta_{n+1,n})^2/2 + ...$, כאשר השתמשנו גם בסכום $\sum_{n=1}^{N}\delta\vartheta_{n+1,n} = 0$. משוואות התנועה הן לכן

$$M\ddot{\vartheta}_n = -D(2\vartheta_n - \vartheta_{n-1} - \vartheta_{n+1}), \qquad n = 2,\ 3,\ \ldots,\ N-1,$$

$$M\ddot{\vartheta}_1 = -D(2\vartheta_1 - \vartheta_N - \vartheta_2), \qquad M\ddot{\vartheta}_N = -D(2\vartheta_N - \vartheta_{N-1} - \vartheta_1),$$

כאשר $D = U''(X_0)(Y_0)^2$. עבור $N = 6$, אפשר לרשום את המשוואות הללו בצורה

$$M\begin{pmatrix}\ddot{\vartheta}_1\\ \ddot{\vartheta}_2\\ \ddot{\vartheta}_3\\ \ddot{\vartheta}_4\\ \ddot{\vartheta}_5\\ \ddot{\vartheta}_6\end{pmatrix} = D\begin{pmatrix}-2 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1\\ 1 & -2 & 1 & 0 & 0 & 0\\ 0 & 1 & -2 & 1 & 0 & 0\\ 0 & 0 & 1 & -2 & 1 & 0\\ 0 & 0 & 0 & 1 & -2 & 1\\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & -2\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\vartheta_1\\ \vartheta_2\\ \vartheta_3\\ \vartheta_4\\ \vartheta_5\\ \vartheta_6\end{pmatrix}.$$

ההכללה עבור N-ים אחרים פשוטה. בדיקה מראה כי וקטור העמוד שמרכיביו הם $(e^{ik_\ell}, e^{2ik_\ell}, e^{3ik_\ell}, e^{4ik_\ell}, e^{5ik_\ell}, e^{6ik_\ell})$ הוא וקטור עצמי של המטריצה באגף ימין, עם הערך העצמי $2[\cos k_\ell - 1]$, בתנאי שמתקיים גם התנאי $e^{Nik_\ell} = 1$, שנובע מהשורה הראשונה ומהשורה האחרונה במטריצה. לכן, יש רק N ערכים מותרים של "מספר הגל", $k_\ell = \ell 2\pi/N$, $\ell = 1,2,\ldots,N$. אפשר עכשיו לרשום כל פתרון כללי של משוואת התנועה כסכום של הוֶקטורים העצמיים הללו, $\vartheta_n = \sum_{\ell=1}^{N}\tilde{\vartheta}_\ell e^{ik_\ell n}$, ולקבל כי

$$M\sum_{\ell=1}^{N}\ddot{\tilde{\vartheta}}_\ell e^{ik_\ell n} = 2D\sum_{\ell=1}^{N}[\cos k_\ell - 1]\tilde{\vartheta}_\ell e^{ik_\ell n}, \quad \text{כלומר,} \quad M\ddot{\tilde{\vartheta}}_\ell = -2D[1 - \cos k_\ell]\tilde{\vartheta}_\ell.$$

זאת משוואה של אוסצילטור הרמוני, שנותנת את התלות המחזורית בזמן של המקדמים $\tilde{\vartheta}_\ell$, עם התדירויות שהתקבלו במשוואה (5.1.6).

תשובה 5.4.1

נחשב את האינטגרלים עבור אחד מאופני התנודה. שימוש בזהות $\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-ax^2/2} = \sqrt{2\pi/a}$ נותן

$$Z_\alpha = \left(\sqrt{2\pi M/\beta}\sqrt{2\pi/(\beta M\omega_\alpha{}^2)}/h\right) = (\beta\hbar\omega_\alpha)^{-1},$$

ולכן $\ln Z = \sum_\alpha \ln Z_\alpha = -[N\ln(\beta) + \sum_\alpha \ln(\hbar\omega_\alpha)]$, ומכאן $\langle E\rangle = -\dfrac{\partial \ln Z}{\partial\beta} = Nk_B T$,

ו- $C_V = \left(\dfrac{\partial\langle E\rangle}{\partial T}\right)_V = Nk_B$.

תשובה 5.4.2

השטח מתחת לקו האופקי באיור 5.4.1 שווה לאנרגיה הכללית הקלאסית. עד לטמפרטורה T השטח הזה שווה ל- $k_B T$. השטח המוצלל באיור הוא $\int_0^T dTC_V = \int_0^T dT\left(\dfrac{\partial\langle E\rangle}{\partial T}\right)_V = \langle E\rangle(T) - \langle E\rangle(T=0)$, כשהביטויים באגף ימין הם האנרגיות הקוונטיות הממוצעות, שמופיעות במשוואה (5.4.6). לכן, השטח הנדון הוא

$$A = \int_0^\infty dT[k_B - C_V(T)] = \lim_{T\to\infty}[k_B T - \int_0^T dTC_V(T)] = \lim_{T\to\infty}[k_B T - \langle E\rangle(T) + \langle E\rangle(T=0)].$$

ממשוואה (5.4.6), $\langle E\rangle(T=0) = \hbar\omega_\alpha/2$. פיתוח של אותה משוואה בטמפרטורות גבוהות נותן $\langle E\rangle(T) = \hbar\omega_\alpha/2 + \hbar\omega_\alpha/\{\beta\hbar\omega_\alpha + (\beta\hbar\omega_\alpha)^2/2 + O[(\beta\hbar\omega_\alpha)^3]\} \approx k_B T + O\left(\beta(\hbar\omega_\alpha)^2\right)$. לכן, בסך הכול מתקבל $A = \lim_{T\to\infty}[k_B T - (k_B T - \hbar\omega_\alpha/2)] = \hbar\omega_\alpha/2$. זוהי בדיוק אנרגיית תנודת האפס, שמבדילה בין התוצאה הקוונטית לתוצאה הקלאסית.

תשובה 5.4.3

א. ממשוואה (5.1.6), $\omega = \omega_0\,|\sin(ka/2)|$. עבור גלים ארוכים, $\omega = \omega_0\,|ka/2|$, ולכן מהירות הקול היא $c = \omega_0 a/2$. ממשוואה (5.4.11), המספר הכללי של מצבים בטווח $0 < \omega < \omega_0$ הוא

$$\int_0^{\omega_0} d\omega g(\omega) = \frac{L}{\pi c}\int_0^{\omega_0}\frac{d\omega}{\sqrt{1-(\omega/\omega_0)^2}} = \frac{L\omega_0}{\pi c}\int_0^1\frac{dx}{\sqrt{1-x^2}} = \frac{2L}{\pi a}\arcsin(x)\Big|_0^1 = \frac{L}{a} = N.$$

ב. נפתח את הביטוי שבתוך האינטגרנד במשוואה (5.4.13) בטור במשתנה e^{-x}:

$$e^x/(e^x-1)^2 = e^{-x}/(1-e^{-x})^2 = -\frac{d}{dx}\frac{1}{1-e^{-x}} = -\frac{d}{dx}\sum_{m=0}^{\infty} e^{-mx} = \sum_{m=1}^{\infty} me^{-mx}.$$

הצבה באינטגרל נותנת $\int_0^\infty dxx^2\sum_{m=1}^\infty me^{-mx} = \sum_{m=1}^\infty 2/m^2 = 2\zeta(2)$ (משתמשים פעמיים באינטגרציה בחלקים). נותר לחשב את $\zeta(2)$. אחת הדרכים לעשות זאת היא מפיתוח של הפונקציה $\sin x/x$ עד לסדר שני ב- x. הפונקציה הזאת מתאפסת בנקודות $x=\pm m\pi$, ולכן היא חייבת לקיים $\frac{\sin x}{x} = (1-\frac{x^2}{\pi^2})(1-\frac{x^2}{4\pi^2})(1-\frac{x^2}{9\pi^2})... = 1-\frac{x^2}{\pi^2}\zeta(2)+O(x^4)$. מצד שני, פיתוח טיילור רגיל נותן $\sin x/x = 1-x^2/6+O(x^4)$. מכאן, $\zeta(2)=\pi^2/6$.

ג. בטמפרטורות נמוכות, כאשר $x_{\min} = \beta\hbar\omega_+(\pi/a) >> 1$, הפונקציה $x^2e^x/(e^x-1)^2$ (שיורדת מונוטונית) חסומה מלמעלה על ידי $x_{\min}{}^2e^{x_{\min}}/(e^{x_{\min}}-1)^2 \approx x_{\min}{}^2e^{-x_{\min}}$. אם מחליפים את הפונקציה הזאת באינטגרל על ידי החסם הזה, ומוציאים אותו אל מחוץ לאינטגרל עבור החום הסגולי, אזי נותר לחשב את האינטגרל שהופיע בחלק (א). מתקבל חסם עליון לאינטגרל, $C_V(optical) < k_BNx_{\min}{}^2e^{x_{\min}}/(e^{x_{\min}}-1)^2 \approx k_BNx_{\min}{}^2e^{-x_{\min}}$. מאחר שהחסם דועך אקספוננציאלית כש- β גדל, גם החום הסגולי חייב לדעוך באופן דומה (או אפילו יותר מהר).

תשובה 5.4.4

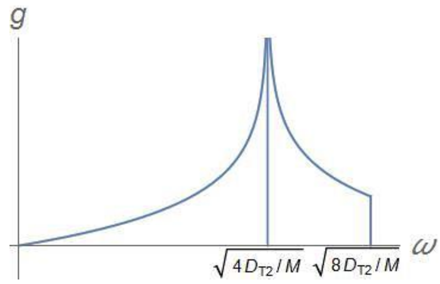
א. יחס הנפיצה הוא $M\omega^2 = 2D_{T2}[1-\cos(k_xa)+1-\cos(k_ya)]$, ולכן מהירות החבורה היא $\mathbf{v}_g = \nabla_{\mathbf{k}}(\omega) = \frac{D_{T2}a}{M\omega}\left[\sin(k_xa)\hat{\mathbf{x}}+\sin(k_ya)\hat{\mathbf{y}}\right]$. מהירות החבורה מתאפסת, רק אם שני מרכיביה מתאפסים, וזה קורה, רק כאשר $k_xa=0,\pi$ ו- $k_ya=0,\pi$, כלומר, עבור הנקודות מטיפוס M (אמצעי הפאות) ועבור הנקודות מטיפוס K (הפינות) של אזור ברילואן, בנוסף למרכז האזור, בנקודה Γ.

ב. ליד הפינה $K\equiv(\pi/a,\pi/a)$ אפשר להציב $k_xa=\pi-k_x'a$ ו- $k_ya=\pi-k_y'a$, ולקבל $M\omega^2 = 2D_{T2}[1+\cos(k_x'a)+1+\cos(k_y'a)] \approx D_{T2}[8-\{(k_x')^2+(k_y')^2\}a^2]$. המשטחים שווי-התדירות הם לכן מעגלים סביב הנקודה K. מהירות החבורה על כל מעגל כזה, שרדיוסו k', מצביעה בכיוון הרדיאלי, וגודלה הוא $|\mathbf{v}_g| = \frac{D_{T2}a^2k'}{M\omega}$ (בדקו!). היקף המעגל הוא $2\pi k'$, ולכן משוואה (5.4.18) נותנת $g(\omega) = \frac{NM\omega}{2\pi D_{T2}} \approx \frac{N}{\pi}\sqrt{\frac{2M}{D_{T2}}}$ (השתמשנו גם ב- $V=a^2$). מעניין לציין שצפיפות המצבים הזאת איננה תלויה בתדירות.

ג. מספיק לחשב את התרומה מהרבע הימני העליון של אזור ברילואן. התוצאות מהרבעים האחרים זהות. על הקו $(\pi/a,0)\to(0,\pi/a)$ מתקיים $k_ya=\pi-k_xa$. הצבה בביטוי לתדירות מראה כי זהו אכן קו שווה-תדירות, עם $M\omega^2=4D_{T2}$. הצבה בביטוי למהירות החבורה, $\mathbf{v}_g = \frac{D_{T2}a}{M\omega}\left[\sin(k_xa)\hat{\mathbf{x}}+\sin(k_ya)\hat{\mathbf{y}}\right]$, נותנת $|\mathbf{v}_g| = \frac{D_{T2}a}{M\omega}\sqrt{2}\sin(k_xa)$. לכן, תרומת הקטע הזה לאינטגרל במשוואה (5.4.19) מתכונתית ל- $\int_0^\pi \frac{dx}{\sin x} = \ln[\tan(x/2)]|_{x=0}^{x=\pi} = \infty$, כאשר

הצבנו $x = k_x a$. עם זאת, מהתלות הלוגריתמית של האינטגרל בגבולותיו אפשר להסיק שתתקבל תלות לוגריתמית כזאת, גם כשנזיז את התדירות מעט מתחת או מעט מעל לערך הנדון.

ד. הקו שתואר בחלק (ג) הוא הקו שווה-התדירות היחיד באזור ברילואן שמכיל נקודות שבהן מהירות החבורה מתאפסת. לכן, לצפיפות המצבים יש ערכים סופיים בכל נקודה אחרת באזור ברילואן. היא מתחילה עם קו לינארי ב-$\omega = 0$ [ראו משוואה (5.4.20)], מתבדרת לוגריתמית ב-$\omega = \sqrt{4D_{T2}/M}$, וחוזרת לערך הקבוע שחושב בחלק (ב) ליד התדירות המקסימלית $\omega = \sqrt{8D_{T2}/M}$. צפיפות המצבים מתאפסת מעל לערך הזה. האיור הבא נותן תיאור סכמטי של התוצאה.



תשובה 5.4.5

א. עבור $X << 1$ אפשר לפתח את הביטוי בתוך האינטגרל בטור חזקות ב-x, ולקבל

$$\int_0^X dx \frac{x^{d+1}e^x}{(e^x-1)^2} = \int_0^X dx x^{d+1}(1+x+\frac{1}{2}x^2+...)/(x+\frac{1}{2}x^2+\frac{1}{6}x^3+...)^2 = \int_0^X dx x^{d-1}(1-\frac{1}{12}x^2+...)$$
$$= X^d/d - X^{d+2}/[12(d+2)] + ...$$

ומכאן התוצאה המבוקשת.

ב. אפשר לבטא את האינטגרל בצורה $\int_0^X dx \frac{x^{d+1}e^x}{(e^x-1)^2} = \int_0^\infty dx \frac{x^{d+1}e^x}{(e^x-1)^2} - \int_X^\infty dx \frac{x^{d+1}e^{-x}}{(1-e^{-x})^2}$. כפי שהוזכר אחרי משוואה (5.4.22), האינטגרל הראשון שווה ל-I_d, עם ערכים מספריים סופיים. מאחר ש-$X >> 1$, אפשר לפתח את האינטגרנד באינטגרל השני בטור חזקות ב-e^{-x}, $\int_X^\infty dx \frac{x^{d+1}e^{-x}}{(1-e^{-x})^2} = \int_X^\infty dx x^{d+1}e^{-x}[1+O(e^{-2x})]$. אינטגרציה בחלקים נותנת $J_d = \int_X^\infty dx x^{d+1}e^{-x} = -x^{d+1}e^{-x}|_X^\infty + (d+1)J_{d-1} = X^{d+1}e^{-X} + O(X^d e^{-X})$, וזה משלים את ההוכחה.

תשובה 5.4.6

בסימטריה כדורית, משוואה (5.4.18) נותנת $g(\omega) = \dfrac{NVS_d}{(2\pi)^d}\dfrac{k^{d-1}}{v_g}$. מיחס הנפיצה, $v_g = d\omega/dk \propto k^{\eta/2-1}$, ולכן $g(\omega) \propto \omega^{2d/\eta-1}$. עבור יחס נפיצה אקוסטי, $\eta = 2$, חוזרים לתוצאה (5.4.20). תדירות דביי מתקבלת מההכללה של משוואה (5.4.21): $N = \int_0^{\omega_D} d\omega g(\omega) \propto \omega_D{}^{2d/\eta}$. הכללה של משוואה (5.4.22) נותנת עכשיו

$$C_V = \int_0^{\omega_D} d\omega g(\omega)(\beta\hbar\omega)^2 \frac{e^{\beta\hbar\omega}}{(e^{\beta\hbar\omega}-1)^2} = \frac{2k_B dN}{\eta}\left(\frac{k_B T}{\hbar\omega_D}\right)^{2d/\eta} \int_0^{\beta\hbar\omega_D} dx x^{2d/\eta+1}\frac{e^x}{(e^x-1)^2}.$$

כאשר $k_B T << \hbar\omega_D$, אפשר לשלוח את הגבול העליון של האינטגרל לאינסוף, ולקבל $C_V \propto T^{2d/\eta}$. בגבול ההפוך מתקבל חוק דולון-פטי, $C_V \approx k_B N$, שאיננו תלוי בפרטי יחס הנפיצה.

תשובה 5.4.7

ממשוואה (5.4.9), החום הסגולי של ענף אקוסטי אחד הוא $C_V = \sum_{\mathbf{k}} k_B\left(\beta\hbar\omega(\mathbf{k})\right)^2 \dfrac{e^{\beta\hbar\omega(\mathbf{k})}}{(e^{\beta\hbar\omega(\mathbf{k})}-1)^2}$, כשהסכום הוא על הערכים הבדידים של וקטור הגל, $\mathbf{k}_{\ell_1,\ell_2,\ell_3} = (\ell_1/N_1)\mathbf{b}_1 + (\ell_2/N_2)\mathbf{b}_2 + (\ell_3/N_3)\mathbf{b}_3$, עם $-N_m/2 \le \ell_m < N_m/2-1$. במשוואה (5.4.16) הפכנו את שלושת הסכומים על ה- ℓ_i-ים לאינטגרלים. אם העובי הסופי הוא בכיוון $\mathbf{a}_3$, אזי $N_3 = L/a_3 << N_1, N_2$ הוא עכשיו סופי, ועשוי להיות קטן. במקרה הזה אין להפוך את הסכום על ℓ_3 לאינטגרל, ויש להשאירו כסכום. מצד שני, מותר להפוך את שני הסכומים האחרים לאינטגרלים. לכן, משוואה (5.4.9) הופכת להיות $\sum_{\mathbf{k}} f[\omega(\mathbf{k})] = \sum_{\ell_3}\dfrac{N_1N_2a_1a_2}{(2\pi)^2}\int d^2k f[\omega(\mathbf{k})]$.

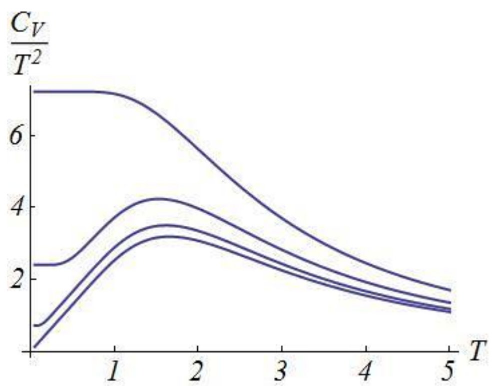
במודל דביי, בסימטריה טטרגונלית, יחס הנפיצה הוא $\omega^2 = c^2(k_x{}^2+k_y{}^2)+c_\perp{}^2k_z{}^2$. הסימטריה במישור XY מאפשרת לעבור לקואורדינטות גליליות, ולכן $d^2k = 2\pi kdk = 2\pi\omega d\omega/c^2$, כאשר השתמשנו ביחס הנפיצה. אם נסכם על כל הגלים עם תדירות קטנה מתדירות דביי, $c^2(k_x{}^2+k_y{}^2)+c_\perp{}^2k_z{}^2 = \omega^2 < \omega_D{}^2$, נקבל $\sum_{\mathbf{k}} f[\omega(\mathbf{k})] = 2\sum_{k_z}\dfrac{N_1N_2a_1a_2}{(2\pi)c^2}\int_{c_\perp k_z}^{\omega_D}\omega d\omega f(\omega)$, כאשר הגורם של 2 נובע מהסכימה רק על הערכים החיוביים, $0 \le k_z = 2\pi\ell_3/L \le \pi N_3/L$. תתקבל תרומה שונה מאפס, רק אם יתקיים גם $c_\perp k_z < \omega_D$. המספר הכולל של אופני תנודה הוא $N = N_1N_2N_3 = \sum_{\mathbf{k}} 1$. הצבת $f(\omega)=1$ באגף ימין של הביטוי דלעיל נותנת את מספר אופני התנודה,

$$N/Z = \sum_{k_z\ge 0}\int_{c_\perp k_z}^{\omega_D}\omega d\omega = \sum_{k_z}\left(\omega_D{}^2 - c_\perp{}^2k_z{}^2\right)/2 = \omega_D{}^2N_3/4 - (\pi c_\perp/L)^2N_3(N_3+1)(N_3+2)/12,$$

כאשר $Z = N_1 N_2 a_1 a_2 / (\pi c^2)$ וכאשר השתמשנו בזהות $\sum_{\ell=0}^{N/2} \ell^2 = N(N+1)(N+2)/24$. אם N_3 גדול מאוד, אפשר להפוך גם את הסכום על k_z לאינטגרל, ומשחזרים את הביטויים התלת-ממדיים ממשוואה (5.4.21), כאשר מציבים גם $N_3 = \omega_D L/(\pi c_\perp)$. לעומת זאת, אם בסכום יש רק מספר קטן של איברים, אזי האיבר השני קטן, ומשוחזר הביטוי הדו-ממדי.

נחזור עכשיו לחישוב החום הסגולי. נציב $f(\omega) = k_B \left(\beta\hbar\omega\right)^2 \dfrac{e^{\beta\hbar\omega}}{(e^{\beta\hbar\omega}-1)^2}$. החלפת משתנה האינטגרציה נותנת לבסוף $C_V = k_B Z (k_B T/\hbar)^2 \sum_{\ell_3=0}^{N_3/2} \int_{\alpha\ell_3}^{\beta\hbar\omega_D} dx x^3 e^x/(e^x-1)^2$, כאשר $\alpha = \beta\hbar c_\perp 2\pi / L$. האיבר הראשון בסכום, עם $\ell_3 = 0$, נותן את התוצאה הרגילה עבור החום הסגולי בשני ממדים. אם $\alpha > 1$, כלומר, אם $\hbar c_\perp 2\pi/L > k_B T$, אזי כל אחד מהאיברים האחרים בסכום מתנהג כמו החום הסגולי של תדירויות אופטיות: הוא קטן אקספוננציאלית בטמפרטורות נמוכות, ושואף ל- k_B (חוק דולון-פטי) בטמפרטורות גבוהות. בתחום של טמפרטורות נמוכות הסכום נשלט על ידי האיבר הראשון, והחום הסגולי מתנהג כמו במערכת דו-ממדית, $C_V \propto T^2$. לעומת זאת, בתחום הביניים $\hbar c_\perp 2\pi/L < k_B T < \hbar\omega_D$ הגבול התחתון של האינטגרלים עבור $\alpha\ell_3 < 1$ הוא קטן יחסית, והם יתרמו תרומות מסדר גודל דומה לתרומתו של האיבר הראשון. אם התחום הזה מספיק רחב (כלומר, L מספיק גדול), אזי מעבר לאינטגרל ייתן התנהגות תלת-ממדית, כלומר, $C_V \propto T^3$. האיור להלן מראה תוצאות של חישוב נומרי של C_V/T^2, ביחידות שרירותיות. הקווים השונים, בסדר יורד, חושבו עבור $N_3/2 = 1,3,10,1000$. האזור האופקי בטמפרטורות נמוכות מתאים לתלות הדו-ממדית, והאזור שלימינו (עבור $N_3 > 2$) מראה התנהגות אפקטיבית תלת-ממדית.

מעברים בין-ממדיים כאלה נפוצים במצב מוצק. הם מופיעים גם עבור מערכות חד-ממדיות, כמו צינורות ננו, שמצופים בשכבות גליליות שמספרן הולך ועולה, וכן במערכות קוואזי-דו-ממדיות (או קוואזי-חד-ממדיות), שבנויות מסריגים מישוריים (או קוויים) עם צימודים חלשים מאוד ביניהם.



תשובה 5.5.1

ממשוואה (5.4.11), צפיפות המצבים של מודל דביי בממד אחד היא $g = L/(\pi c)$. לכן, $\left\langle u(R_i^0)^2 \right\rangle = \dfrac{\hbar a}{2\pi Mc}\int_{x_1}^{x_2}\dfrac{dx}{x}\coth x$, כאשר $x_1 = \beta\hbar\omega_{\min}/2$, $x_2 = \beta\hbar\omega_D/2$. לאינטגרל הזה אין ביטוי אנליטי פשוט, אבל לערכי x קטנים מתקבל מהגבול התחתון $\left\langle u(R_i^0)^2 \right\rangle \approx \dfrac{\hbar a}{2\pi Mc}\int_{x_1}^{x_2}\dfrac{dx}{x^2} \approx \dfrac{\hbar a}{2\pi Mcx_1} = \dfrac{Lak_BT}{2\pi^2 Mc^2}$. מקריטריון לינדמן, הסריג יציב אם קיים $\left\langle u(R_i^0)^2 \right\rangle < a^2/100$, ולכן $k_BT < \dfrac{\pi^2 Mc^2}{50N}$, כאשר $N = L/a$.

תשובה 5.5.2

בטמפרטורות גבוהות, משוואה (5.5.5) נותנת $\left\langle \mathbf{u}(\mathbf{R}_i^0)^2 \right\rangle_D \approx \dfrac{\hbar d}{2M\omega_D{}^d}\int_{\omega_{\min}}^{\omega_D} d\omega\omega^{d-2}\left(\dfrac{\beta\hbar\omega}{2}\right)^{-1} = \dfrac{dk_BT}{(d-2)M\omega_D{}^2}$. מקריטריון לינדמן, $\left\langle \mathbf{u}(R_i^0)^2 \right\rangle < a^2/100$, ולכן טמפרטורת ההיתוך היא $k_BT_m = a^2M(d-2)\omega_D{}^2/(100d)$.

תשובה 5.6.1

תנאי השפה המחזוריים קובעים, בין היתר, כי $u_N = u_{-N}$. לכן, שתי משוואות התנועה האחרונות במשוואה (5.6.1) הופכות להיות

$$M\ddot{u}_{\pm n} = -D(2u_{\pm n} - u_{\pm(n-1)} - u_{\pm(n+1)}),\quad 1 < n < N-2,$$

$$M\ddot{u}_{\pm(N-1)} = -D(2u_{\pm(N-1)} - u_{\pm(N-2)} - u_N),$$

$$M\ddot{u}_N = -D(2u_N - u_{N-1} - u_{-(N-1)}).$$

המשוואות המתאימות עבור הפונקציות הסימטריות והאנטי-סימטריות הופכות להיות

$$M\ddot{u}_n^{\pm} = -D(2u_n^{\pm} - u_{n-1}^{\pm} - u_{n+1}^{\pm}) \quad \text{עבור} \quad 1 < n < N-2,$$

$$M\ddot{u}_{N-1}^{+} = -D(2u_{N-1}^{+} - u_{N-2}^{+} - 2u_N),\qquad M\ddot{u}_{N-1}^{-} = -D(2u_{N-1}^{-} - u_{N-2}^{-}),$$

$$M\ddot{u}_N = -D(2u_N - u_{N-1}^{+}).$$

משוואות התנועה עבור הפונקציות האנטי-סימטריות דומות לאלו שהיו לנו קודם, בהחלפה של N על ידי $N-1$. לכן, יתקבלו $(N-1)$ פתרונות גליים אנטי-סימטריים. משוואות התנועה עבור הפתרונות הסימטריים גם הן דומות, אלא שעכשיו יש להציב במשוואה עבור u_{N-1}^{+} את הביטוי $u_N = Du_{N-1}^{+}/(D - M\omega^2)$. הצבת פתרונות מהצורה (5.6.3) נותנת לבסוף משוואות דומות ל-(5.6.7),

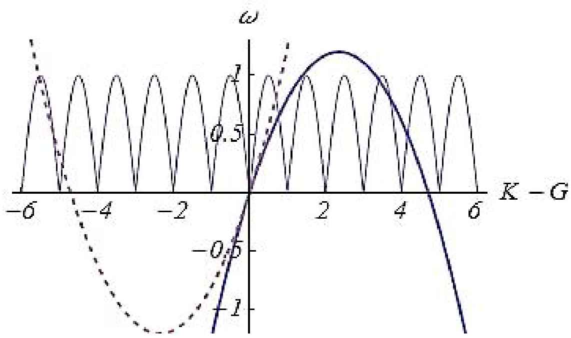
$$[M\omega^2 - D - D_0 - 2D_0{}^2/(m\omega^2 - 2D_0)](A^+C + B^+/C) + D(A^+C^2 + B^+/C^2) = 0,$$

$$[M\omega^2 - 2D - 2D^2/(M\omega^2 - 2D)](A^+C^{N-1} + B^+/C^{N-1}) + D(A^+C^{N-2} + B^+/C^{N-2}) = 0,$$

ולכן משוואה (5.6.8) הופכת להיות $\frac{(D-D_0-X)C-D}{(D-D_0-X)/C-D} = \frac{C^2+3}{3+C^2}C^{2N} = -\frac{B^+}{A^+}$. אם $C = e^{ika}$, מתקבלים פתרונות גליים דומים לאלה שנמצאו קודם. אם מניחים כי $|C|<1$, וכן $N >> 1$, אפשר שוב להזניח את אגף שמאל, ולקבל בדיוק אותה משוואה שקיבלנו קודם לכן עבור המצב הממוקם, $(D-D_0-X)C-D=0$. זה לא מפתיע: מאחר שהמצב הממוקם דועך אקספוננציאלית, הוא איננו רגיש לתנאי השפה שרחוקה מהאטום ה"זר".

תשובה 5.7.1

נסמן את התנע של הנויטרונים היוצאים על ידי $\hbar k'$. חוק שימור התנע נותן $k' = k \pm (G-K)$, כאשר $G = 2\pi h/a$, h שלם כלשהו. חוק שימור האנרגיה נותן $\hbar\omega_0|\sin(Ka/2)| = \hbar\omega(K) = \pm\frac{\hbar^2}{2m_n}\left[k^2-(k')^2\right] = \pm\frac{\hbar^2}{2m_n}\left[k^2-[k\pm(G-K)]^2\right]$, כאשר $\omega_0 = 2\sqrt{D/M}$. האיור להלן מתאר פתרון גרפי של המשוואה הזאת: הקו הדק מתאר את אגף שמאל (ביחידות של ω_0), והקו העבה המלא (או הקו העבה המקווקו) מתארים את אגף ימין עבור פליטה (הסימן העליון) או בליעה (הסימן התחתון) של פונון, שניהם כפונקציה של $(K-G)$ ביחידות של $G_0 = 2\pi/a$. כפי שאפשר לראות, אגף ימין הוא פרבולה, שחותכת את הציר האופקי ב-0 וב-$\pm 2k$, ויש לה מקסימום (או מינימום), ששווה עד כדי סימן לאנרגיית החלקיק הפוגע, $\pm\hbar^2k^2/(2m_n)$, בנקודה $K-G=\pm k$. כל חיתוך של שני הקווים נותן ערך אפשרי של התנע והאנרגיה של הפונון. מספר הפתרונות משתנה בהתאם לערך של k.



תשובה 5.8.1

א. קל לבדוק כי משוואה (5.4.5) שקולה למשוואה $F_{ph} = k_BT\sum_\alpha \log[2\sinh(\beta\hbar\omega_\alpha/2)]$.

ב. גזירה של $F_0(T,V)$ מחלק (א) לפי V והשוואה ל-0 נותנות את התוצאה בחלק (ב).

ג. משוואה (5.4.6) שקולה לזהות $\langle E\rangle_{ph} = \sum_\alpha \frac{\hbar\omega_\alpha}{2}\coth\left(\frac{\beta\hbar\omega_\alpha}{2}\right)$. בהנחה שהגודל $\partial\log\omega_\alpha/\partial\log V$ איננו תלוי ב-α, מקבלים מיד את התוצאה המבוקשת.

ד. גזירה של התוצאה מהחלק הקודם לפי הטמפרטורה נותנת מיד את התוצאה המבוקשת.

תשובה 5.9.1

א. נניח כי $\mathbf{B} = \mathrm{B}\hat{\mathbf{z}}$. לכן, $\dot{\mu}_z = 0$, ומרכיב-z של המומנט המגנטי קבוע בזמן. המשוואות עבור שני המרכיבים הניצבים לשדה הן $\dot{\mu}_x = \gamma \mathrm{B}\mu_y$, $\dot{\mu}_y = -\gamma \mathrm{B}\mu_x$. גזירה של המשוואה הראשונה והצבה של המשוואה השנייה נותנים $\ddot{\mu}_x = -(\gamma \mathrm{B})^2 \mu_x$, עם הפתרון $\mu_x = \mu^{(0)}\cos(\omega_L t)$, כאשר $\omega_L = \gamma \mathrm{B}$. הצבה במשוואה הראשונה נותנת $\mu_y = \dot{\mu}_x/\omega_L = -\mu^{(0)}\sin(\omega_L t)$. לכן, המרכיב הניצב לשדה מסתובב סביב השדה בתדירות לרמור. וקטור המומנט המגנטי נע בקצב קבוע על חרוט שצירו מקביל לשדה המגנטי.

ב. נרשום את האנרגיה של המערכת באמצעות המומנטים המגנטיים: $\hat{H}_M = -\sum_{<nm>} \bar{\bar{J}}_{nm}\boldsymbol{\mu}_n \cdot \boldsymbol{\mu}_m$, כאשר $\bar{\bar{J}}_{nm} = J_{nm}/(g\mu_B)^2$. לכן, $\hat{H}_M = -\sum \boldsymbol{\mu}_n \cdot \mathbf{B}_n$, כאשר $\mathbf{B}_n = \sum_m \bar{\bar{J}}_{nm}\boldsymbol{\mu}_m$. מכאן, $\dot{\boldsymbol{\mu}}_n = \gamma\boldsymbol{\mu}_n \times \mathbf{B}_n = \boldsymbol{\mu}_n \times \sum_m \bar{J}_{nm}\boldsymbol{\mu}_m$, עם $\bar{J}_{nm} = \gamma\bar{\bar{J}}_{nm} = \gamma J_{nm}/(g\mu_B)^2 = J_{nm}/(g\mu_B\hbar)$.

תשובה 5.9.2

הצבה של $\mu_{n\pm}$ במשוואות (5.9.2) נותנת $d\mu_{n\pm}/dt = \pm i\mu\sum_m \bar{J}_{nm}(\mu_{n\pm} - \mu_{m\pm})$. הצבה של פתרונות גליים, $\mu_{n\pm} = \mu_\pm e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_n^0 - \omega t)}$, נותנת $-i\omega\mu_\pm = \pm i\mu[\tilde{J}(0) - \tilde{J}(\mathbf{k})]\mu_\pm$, כלומר, $\omega = \mp\mu[\tilde{J}(0) - \tilde{J}(\mathbf{k})]$. לכן, הפתרון $\mu_{n-} = \mu_- e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_n^0 - |\omega| t)}$ נע בכיוון הוֶקטור $\mathbf{k}$, והפתרון $\mu_{n+} = \mu_+ e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_n^0 + |\omega| t)}$ נע בכיוון ההפוך. אם נניח כי $\mu_+ = 0$, נקבל כי $\mu_x = \mu_-/2$ ו-$\mu_y = i\mu_-/2$, כך ששוב מתקבל הפרש הפאזה של $\pi/2$ בין מרכיבי הספין, והספינים מסתובבים במישור XY.

תשובה 5.9.3

א. משוואות התנועה בשלושה ממדים זהות למשוואה (5.9.1), אבל הסכומים הם על כל השכנים הקרובים במרחב התלת-ממדי. עבור סריג קובי עם קבוע סריג a ועם מקדם חילוף בין שכנים קרובים $\bar{J}$, משוואה (5.9.4) נותנת

$$\tilde{J}(\mathbf{k}) = \sum_m \bar{J}_{nm} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_{nm}} = 2\bar{J}[\cos(k_x a) + \cos(k_y a) + \cos(k_z a)],$$

כאשר $\mathbf{R}_{nm}$ הוא הוֶקטור המחבר את האתרים n ו-m, ומשוואה (5.9.5) נותנת $\omega = 4\mu\bar{J}[\sin^2(k_x a/2) + \sin^2(k_y a/2) + \sin^2(k_z a/2)] \approx \Delta\,|\,\mathbf{k}\,|^2$, עם $\Delta = \mu\bar{J}a^2$.

ב. יחס הנפיצה של המגנונים עבור פרומגנט זהה לזה שנדון בשאלה 5.4.6, כאשר $\eta = 4$. מהתוצאות של השאלה ההיא נובע לכן כי $C_V(FM) \propto T^{d/2}$ בטמפרטורות נמוכות (לעומת טמפרטורת דביי המתאימה). בטמפרטורות גבוהות עדיין מתקבל חוק דולון-פטי, $C_V(FM) = k_B N$, כאשר N הוא מספר המומנטים המגנטיים במערכת.

תשובה 5.9.4

משוואות התנועה הן

$$d\mu^{(1)}{}_{nx}/dt = -\mu\bar{J}(2\mu^{(1)}{}_{ny} + \mu^{(2)}{}_{ny} + \mu^{(2)}{}_{n-1y}),$$

$$d\mu^{(1)}{}_{ny}/dt = \mu\bar{J}(2\mu^{(1)}{}_{nx} + \mu^{(2)}{}_{nx} + \mu^{(2)}{}_{n-1x}),$$

$$d\mu^{(2)}{}_{nx}/dt = \mu\bar{J}(2\mu^{(2)}{}_{ny} + \mu^{(1)}{}_{ny} + \mu^{(1)}{}_{n+1y}),$$

$$d\mu^{(2)}{}_{ny}/dt = -\mu\bar{J}(2\mu^{(2)}{}_{nx} + \mu^{(1)}{}_{nx} + \mu^{(1)}{}_{n+1x}).$$

הצבת המשתנים החדשים $\mu^{(1,2)}{}_{n\pm} = \mu^{(1,2)}{}_{nx} \pm i\mu^{(1,2)}{}_{ny}$ נותנת עכשיו את המשוואות

$$d\mu^{(1)}{}_{n+}/dt = i\mu\bar{J}(2\mu^{(1)}{}_{n+} + \mu^{(2)}{}_{n+} + \mu^{(2)}{}_{n-1+}),$$

$$d\mu^{(2)}{}_{n+}/dt = -i\mu\bar{J}(2\mu^{(2)}{}_{n+} + \mu^{(1)}{}_{n+} + \mu^{(1)}{}_{n+1+}).$$

הצבת גלי ספין נותנת לבסוף

$$-\omega\mu^{(1)}{}_{+} = \mu\bar{J}[2\mu^{(1)}{}_{+} + (1+e^{-ika})\mu^{(2)}{}_{+}],$$

$$\omega\mu^{(2)}{}_{+} = \mu\bar{J}[2\mu^{(2)}{}_{+} + (1+e^{ika})\mu^{(1)}{}_{+}].$$

התאפסות דטרמיננטת המקדמים נותנת $\omega = 2\mu\bar{J}\,|\sin(ka/2)|$, ולכן עכשיו יחס הנפיצה הוא לינארי במספר הגל עבור גלים ארוכים, כמו עבור הפונונים. המשוואות עבור $\mu^{(1,2)}{}_{n-}$ נותנות אותו יחס נפיצה.

תשובה 5.1נ

א. עבור $k_z = 0$ מקבלים

$$\rho\omega^2 A_x = [C_{11}k_x{}^2 + C_{44}k_y{}^2]A_x + (C_{12} + C_{44})k_xk_yA_y,$$

$$\rho\omega^2 A_y = [C_{11}k_y{}^2 + C_{44}k_x{}^2]A_y + (C_{12} + C_{44})k_xk_yA_x,$$

$$\rho\omega^2 A_z = C_{44}(k_x{}^2 + k_y{}^2)A_z.$$

לכן, יש תנודה רוחבית בכיוון ניצב למישור, עם התדירות $\omega_{T2} = \sqrt{C_{44}/\rho}\,|\mathbf{k}|$. כדי לקבל את התנודות במישור יש לפתור שתי משוואות עם שני נעלמים, ולכן דטרמיננטת המקדמים צריכה להתאפס:

$$[C_{11}k_x{}^2 + C_{44}k_y{}^2 - \rho\omega^2][C_{11}k_y{}^2 + C_{44}k_x{}^2 - \rho\omega^2] - (C_{12} + C_{44})^2k_x{}^2k_y{}^2 = 0.$$

אלגברה פשוטה נותנת לבסוף

$$\rho\omega^2 = \frac{1}{2}(C_{11} + C_{44})\mathbf{k}^2 \pm \sqrt{(C_{11} - C_{44})^2\mathbf{k}^4/4 + [C_{12}{}^2 - C_{11}{}^2 + 2C_{44}(C_{11} + C_{12})]k_x{}^2k_y{}^2}.$$

במקרה הכללי אין קשר בין כיווני הוֶקטורים העצמיים לבין כיוון הוֶקטור $\mathbf{k}$. קשר פשוט כזה קיים רק בכיוונים הסימטריים, (100) או (110). עבור גל בכיוון (110) מתקבל $\rho\omega_L{}^2 = (C_{11} + C_{12} + 2C_{44})\mathbf{k}^2/2$, עם תנודה אורכית בכיוון (110), או $\rho\omega_{T1}{}^2 = (C_{11} - C_{12})\mathbf{k}^2/2$, עם תנודה רוחבית בכיוון הניצב $(1\bar{1}0)$.

ב. עבור גל בכיוון (111), כלומר, $k_x = k_y = k_z = |\mathbf{k}|/\sqrt{3}$, מקבלים

$$3\rho\omega^2 A_x = [(C_{11} + 2C_{44})A_x + (C_{12} + C_{44})(A_y + A_z)]\mathbf{k}^2,$$

$$3\rho\omega^2 A_y = [(C_{11} + 2C_{44})A_y + (C_{12} + C_{44})(A_x + A_z)]\mathbf{k}^2$$

$$3\rho\omega^2 A_z = [(C_{11} + 2C_{44})A_z + (C_{12} + C_{44})(A_x + A_y)]\mathbf{k}^2.$$

התדירויות העצמיות הן לכן $\rho\omega_L{}^2 = (C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44})\mathbf{k}^2/3$, עם תנודה אורכית בכיוון (111), ושתי תנודות רוחביות עם $\rho\omega_T{}^2 = (C_{11} - C_{12} + C_{44})\mathbf{k}^2/3$. שאלה 5.2.3 עוסקת בהשוואה בין המשוואות הללו לבין המשוואות עבור הענף האקוסטי של הסריג הריבועי.

שאלות לחזרה ולהערכה עצמית

שאלה 5.1

כפי שראינו בסעיף 4.4, האינטראקציה של ון דר ואלס נובעת מתנודות של ענן האלקטרונים (שמסתם הכללית m) ביחס לגרעין האטום (שמסתו M). לכן, אם מדייקים, ראוי להניח תזוזות שונות ביחס למצב שיווי-המשקל של הגרעין ושל מרכז המסה של האלקטרונים (בשיווי-משקל שניהם נמצאים באותו מקום). עבור תנודות אורכיות בסריג חד-ממדי חד-אטומי, נסמן את התזוזות של הגרעין ושל האלקטרונים באטום ה-n על ידי u_n ועל ידי $u_{e,n}$, בהתאמה, ונניח כי אפשר לרשום את האנרגיה הפוטנציאלית של התנודה היחסית ביניהן בתוך האטום ה-n בצורה $U = D_0(u_{e,n} - u_n)^2/2$. עבור שרשרת חד-ממדית של אטומים כאלה, נניח גם כי האינטראקציה בין אטומים שכנים נובעת בעיקר מהאינטראקציה בין ענני האלקטרונים על האטומים האלה, שאותה נקרב על ידי קפיץ עם קבוע D.

א. חשבו את התדירויות של אופני התנודה, ורשמו נוסחה פשוטה עבור יחס הנפיצה של הענף האקוסטי בגבול $m \to 0$.

ב. איך משפיע הצימוד בין הגרעינים לבין האלקטרונים על מהירות הקול, על התדירות האקוסטית הגבוהה ביותר האפשרית ועל מהירות החבורה?

שאלה 5.2

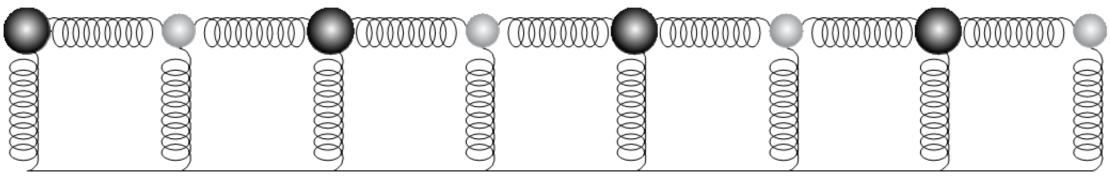
מרחק הסריג של שרשרת חד-אטומית הוא 4.85Å, מסת כל אטום היא $6.81\times10^{-26}\text{kg}$ והתדירות המקסימלית של תנודות הסריג היא $4.46\times10^{13}\,\text{sec}^{-1}$.

א. מהו קבוע הקפיץ? מהי מהירות הקול?

ב. מנדנדים את אחד האטומים בסריג בתדירות $5.75\times10^{13}\,\text{sec}^{-1}$, עם אמפליטודה U_0. מהי התלות של אמפליטודות התנודה של אטומים במרחקם מהאטום הזה? באיזה מרחק מהאטום הזה תהיה אמפליטודת התנודה שווה ל-$U_0/10$?

שאלה 5.3

שרשרת שמורכבת לסירוגין מגופים בעלי מסות M ו-m מונחת על שולחן ומחוברת אליו על ידי קפיצים (ראו איור להלן). קבוע הקפיץ שמחבר בין שתי מסות שכנות (שונות) הוא D, וקבוע הקפיץ שמחבר כל מסה אל השולחן הוא D_s. מניחים שהגופים מתנודדים רק במקביל לשולחן.



א. פתרו את משוואות התנועה הקלאסיות ומצאו את יחס הנפיצה.

ב. לאילו תדירויות המערכת שקופה? מה אפשר להסיק על יציבות הסריג כנגד התכה?

ג. ציירו באופן סכמטי את צפיפות המצבים של תנודות הסריג כפונקציה של התדירות ואת החום הסגולי כפונקציה של הטמפרטורה.

שאלה 5.4

תא היחידה של סריג חד-ממדי מכיל שלושה אטומים, שניים בעלי מסה m ואחד בעל מסה M. כל קבועי הקפיץ שווים ל- D.

א. רשמו את משוואות התנועה וקבלו מהן את המשוואה שקובעת את יחסי הנפיצה. כמה ענפים מתקבלים?

ב. הראו כי אחד הענפים הוא אקוסטי, וחשבו את מהירות הקול.

ג. הראו איך הפתרון שהתקבל חוזר אל הפתרון של סריג חד-אטומי, כאשר המסות שוות, $M = m$.

ד. ציירו באופן סכמטי את יחסי הנפיצה עבור כל הענפים שהתקבלו, באזור ברילואן הראשון.

שאלה 5.5

נתון סריג מלבני עם קבועי סריג a ו- b. שטח הגביש כולו הוא A. נקודות הסריג מכילות שני סוגי אטומים, עם מסות M_1 ו- M_2, כך שכל השכנים הקרובים של אטום הם אטומים מהסוג השני. האטומים מתנודדים רק בניצב למישור, וקבועי ה״קפיץ״ בין שכנים קרובים הם D_a ו- D_b בשני כיווני הסריג.

א. מהו מבנה הסריג? מהו תא היחידה הפרימיטיבי? כמה אטומים מכל סוג יש בגביש?

ב. מהן משוואות התנועה הקלאסיות ומהו ספקטרום התדירויות של הסריג? מה מתקבל, כאשר $D_a = 0$ או $D_b = 0$? מה מתקבל במקרה הסימטרי, כאשר $D_a = D_b$ ו- $a = b$? במקרה האחרון, דונו במיוחד בגל בכיוון (11).

ג. בגבול של תדירויות נמוכות, זהו את הקווים שווי-התדירות במישור התנע, וקבלו מהם את צפיפות המצבים.

ד. השתמשו בקירוב דביי כדי לרשום ביטוי כללי לחום הסגולי האקוסטי, ומצאו את החום הסגולי בטמפרטורות נמוכות.

ה. מהי התרומה של הענף האופטי לחום הסגולי? באיזה קירוב נוח לחשב את התרומה הזאת? מהו היחס בין התרומה מהקירוב הזה לבין התרומה שחושבה בחלק (ג) בטמפרטורות נמוכות?

ו. מהו הגבול של החום הסגולי בטמפרטורות גבוהות?

שאלה 5.6

האינטראקציה בין שכנים קרובים על סריג FCC מתוארת על ידי ״קפיצים״ עם קבועי קפיץ $D_{\mu\nu}(\mathbf{R}^0) = D_1\delta_{\mu\nu} + (D_2 - D_1)\hat{\mathrm{R}}^0_\mu \hat{\mathrm{R}}^0_\nu$, כאשר $D_1 = D_T$ ו- $D_2 = D_L$ קשורים לתנודות רוחביות ואורכיות בהתאמה.

א. קבלו את המשוואות שמקשרות בין התדירויות העצמיות לבין וקטור הגל.

ב. קבלו תוצאות מפורשות עבור התדירויות הללו לגלים שמתוארים על ידי הקווים הבאים באזור ברילואן: $\mathbf{k}=(k,0,0)$, $\mathbf{k}=(2\pi/a,k,0)$, $\mathbf{k}=(k,k,0)$, ו- $\mathbf{k}=(k,k,k)$. מהם הטווחים של ערכי k בכל אחד מהקווים הללו, כדי לשחזר את המסלול $\Gamma \to X \to W \to X \to \Gamma \to L$ באזור ברילואן (איור 5.4.6)? בפרט, הסבירו מדוע הנקודות $(2\pi/a,0,0)$ ו- $(2\pi/a,2\pi/a,0)$ מסומנות באותו סימון X .

ג. השתמשו בתוצאות של חלק (ב) כדי לשחזר את איור 5.4.6(א) (בחרו את היחס D_2/D_1 שמשחזר בקירוב את יחס התדירויות בנקודה X).

ד. קראו מתוך איור 5.4.6(א) את מהירויות הקול עבור גל בכיוון ציר הקובייה, והשתמשו בהן כדי להעריך את טמפרטורת דביי של נחושת. קבוע הסריג של נחושת הוא $a = 3.61\text{Å}$.

ה. הסבירו באופן איכותי (ללא חשבון) איך ישתנה האיור שקיבלתם, אם מדובר בגביש עם שני יונים בתא היחידה, למשל, מלח בישול?

שאלה 5.7

א. צפיפות המצבים שמוצגת באיור 5.4.6(ג) היא סינגולרית בכמה ערכים של התדירות. האם אפשר לזהות את התדירויות שבהן צפיפות המצבים סינגולרית מאיור 5.4.6(א)?

ב. חלק מהסינגולרויות הללו של ון הוב מופיעות בנקודות שבהן יש ליחס הנפיצה ערך מקסימלי. הניחו כי ליד מקסימום כזה מתקיים $\omega(\mathbf{k}) \approx \omega_0 - \omega_1(\mathbf{k}-\mathbf{k}_0)^2$, ומצאו את הסינגולריות של צפיפות המצבים ליד המקסימום.

ג. איך נראית צפיפות המצבים של התנודות בגרפן ליד התדירות שמתאימה לנקודה K באזור ברילואן (שאלה 5.2.4)?

שאלה 5.8

עבור המערכת החד-ממדית הדו-אטומית שתוארה באיור 5.1.3, הניחו כי תדירות איינשטיין ω_E שווה לתדירות האופטית המקסימלית.

א. חשבו את תדירות דביי ω_D , ואת היחס ω_D/ω_E .

ב. העתיקו את איור 5.4.3, והוסיפו עליו את צפיפות המצבים שמתקבלת, כאשר משתמשים בקירוב דביי ובקירוב איינשטיין.

שאלה 5.9

בטאו את אורך הגל בתדירות דביי באמצעות הנפח של תא היחידה. מהו היחס בין אורך הגל הזה לבין המרחק בין אטומים שכנים בגבישים של נחושת (FCC) ושל ברזל (BCC)?

שאלה 5.10

המבנים הגבישיים של NaCl ושל KCl זהים (אם כי קבועי הסריג וקבועי ה"קפיצים" שונים). מהירויות הקול בשלושת הענפים האקוסטיים של כל גביש קרובות זו לזו. טמפרטורות דביי

שלהם הן 310K ו-230K, בהתאמה. החום הסגולי של KCl ב-5K הוא $0.038 J/\mathrm{mol}/K$. מהו החום הסגולי של NaCl ב-2K?

שאלה 5.11

יחס הנפיצה של סריג דו-ממדי הוא $\omega(\mathbf{k}) = c(|k_x| + |k_y|)$. מהי צפיפות המצבים? איך היא משתווה לתוצאה של קירוב דביי? מהי תדירות דביי? מהי התלות של החום הסגולי בטמפרטורה?

שאלה 5.12

אלומה של נויטרונים בעלי אורך גל $\lambda = 3.5\text{Å}$ פוגעת בניצב לפאה של סריג חד-אטומי קובי פשוט, עם קבוע סריג $a = 4.25\text{Å}$. חלק מהנויטרונים יוצאים מהסריג בכיוון האלכסון הראשי שלו [111], עם אורך גל $\lambda' = 2.33\text{Å}$. מהם התדירות ואורך הגל של הפונון שהיה מעורב בפיזור האי-אלסטי הזה? האם הפונון נבלע או נפלט על ידי הנויטרונים?

שאלה 5.13

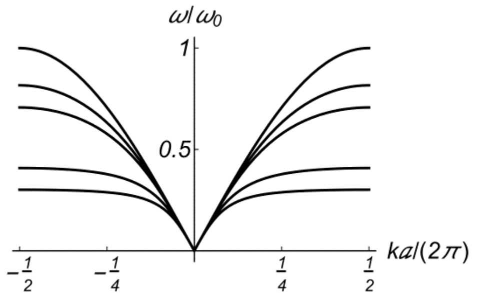
חשבו את התדירויות של גלי הספין בפרימגנט חד-ממדי (שני מומנטים אנטי-מקבילים בתא היחידה, עם אורכים שונים), עם אינטראקציות חילוף בין שכנים קרובים.

תשובות לשאלות לחזרה ולהערכה עצמית

תשובה 5.1

א. עבור תנודה בתדירות ω, משוואות התנועה הן $M\omega^2 u_n = D_0(u_n - u_{e,n})$, $m\omega^2 u_{e,n} = D_0(u_{e,n} - u_n) + D(2u_{e,n} - u_{e,n-1} - u_{e,n+1})$. אם מניחים $u_n = Ae^{ikna}$, $u_{e,n} = Be^{ikna}$, אזי מתקבלות המשוואות $M\omega^2 A = D_0(A-B)$, $m\omega^2 B = D_0(B-A) + 4D\sin^2(ka/2)B$, ולכן מתקבלת משוואה ריבועית עבור התדירות, בדומה למקרה של השרשרת הדו-אטומית. עקרונית, מתקבלים לכן שני ענפים, אקוסטי ואופטי. עם זאת, בגבול שבו מסת האלקטרונים קטנה מאוד לעומת מסת הגרעין, הענף האופטי נותן תדירויות גבוהות מאוד, ששואפות לאינסוף, ואז נשארים רק עם ענף אקוסטי, עם יחס הנפיצה $M\omega^2 = 4D\sin^2(ka/2)/[1+(4D/D_0)\sin^2(ka/2)]$. יחס הנפיצה הזה מוצג באיור להלן, עבור $4D/D_0 = 0,.5,1,5,10$ (התדירויות גבוהות יותר עבור יחס קטן יותר).

ב. בגבול האקוסטי, מפתחים את יחס הנפיצה בטור חזקות במספר הגל k, ובסדר המוביל מתקבל $M\omega^2 \approx 4D(ka/2)^2$, בדיוק כמו בשרשרת שבה הגרעינים והאלקטרונים נעים יחד. לכן, מהירות הקול איננה מושפעת מהתנועה הפנימית בתוך כל אטום. גם קירוב דביי לחום הסגולי איננו מושפע. לכן, מתעלמים בדרך כלל מהתנודה הזאת. לעומת זאת, התדירות המקסימלית, שמתקבלת עבור $ka = \pi$, היא $M\omega_{\max}{}^2 = 4D/[1+(4D/D_0)]$, ולכן היא הולכת וקטנה כש-D_0 הולך וקטן. כאשר D_0/D קטן, המכנה ביחס הנפיצה נשלט יותר ויותר על ידי האיבר השני, ולכן $M\omega^2 \approx D_0$. התלות של התדירות במספר הגל הולכת ונחלשת, ומתקבלת מהירות חבורה הולכת וקטנה. בגבול הזה, רוב התנודות מתרחשות בתוך כל אטום, ויש פחות משקל לתנודות היחסיות של אטומים שכנים.



תשובה 5.2

א. ממשוואה (5.1.6), $D = M\omega_0{}^2/4 = 3.39\times10^4\,\mathrm{dyn/cm}$. כמו כן, מהירות הקול היא $c = a\omega_0/2 = 1.08\times10^6\,\mathrm{cm/sec}$.

ב. התדירות הנתונה גדולה מהתדירות המקסימלית של יחס הנפיצה, ולכן אמפליטודת התנודה דועכת עם המרחק מהאטום הנדון, $u_n = U_0 e^{-\kappa an}$. מקדם הדעיכה מתקבל מהמשוואה $\omega/\omega_0 = \cosh(\kappa a/2)$. לכן, $\kappa a = 2\operatorname{arccos}h(\omega/\omega_0) \approx 1.5$. הדרישה של הנחתה פי 10 נותנת

$10 = e^{\kappa an} \approx e^{1.5n}$, ולכן $n \approx 1.55$, או $na \approx 7.5\text{Å}$. מאחר שהתקבל מספר לא-שלם, אמפליטודת התנודה תהיה קטנה מ- $U_0/10$ כבר עבור האטום השלישי בשרשרת.

תשובה 5.3

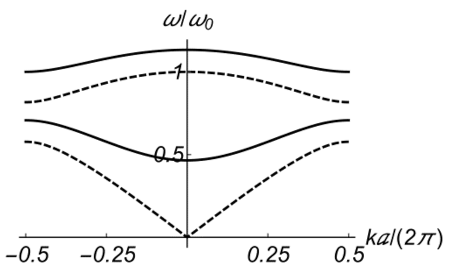
א. בהכללה של משוואות (5.1.12), משוואות התנועה הן

$$M\ddot{u}_n = -D(2u_n - v_{n-1} - v_n) - D_s u_n ,$$

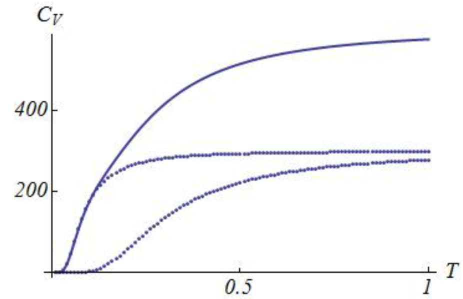
$$m\ddot{v}_n = -D(2v_n - u_n - u_{n+1}) - D_s v_n ,$$

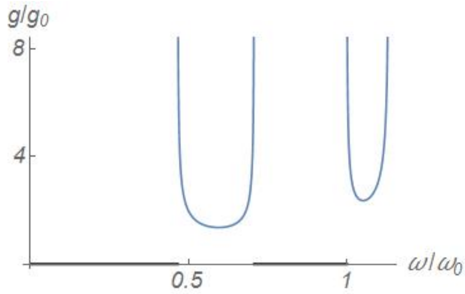
כאשר סימוני ההזזות של שני סוגי האטומים הוגדרו באיור 5.1.3. ההצבה הרגילה, $u_n = Ae^{i(kna-\omega t)}$, $v_n = Be^{i(kna-\omega t)}$, נותנת הכללה של משוואות (5.1.13), $M\omega^2 A = D[2A - (1+e^{-ika})B] + D_s A$, $m\omega^2 B = D[2B - (1+e^{ika})A] + D_s B$. מהתאפסות דטרמיננטת המקדמים מתקבלת עכשיו הכללה של משוואה (5.1.14), $(M\omega^2 - 2D - D_s)(m\omega^2 - 2D - D_s) - 4D^2\cos^2(ka/2) = 0$, ולכן $\omega^2 = \frac{2D + D_s}{2\mu}\left\{1 \pm \sqrt{1 - \frac{4\mu}{M+m}\left[1 - \frac{\cos^2(ka/2)}{[1 + D_s/(2D)]^2}\right]}\right\}$, כאשר $\mu = \frac{Mm}{M+m}$ היא המסה המצומצמת. כאשר $D_s = 0$, משוחזרים הענף האקוסטי והענף האופטי מאיור 5.1.4. אלה מוצגים (עבור $M = 2m$) באיור להלן על ידי הקווים המקווקווים. הקווים המלאים מתאימים ל- $D_s = D$, כאשר התדירות נמדדת ביחידות של $\omega_0 = \sqrt{2D/\mu}$.

ב. כאשר $D_s \neq 0$, התדירות הנמוכה ביותר שמתקבלת (עבור $k = 0$) היא סופית, ולכן לא קיים יותר תחום אקוסטי, שבו התדירות לינארית במספר הגל. למעשה, שני הענפים הם "אופטיים". המשמעות היא שאין התבדרות של ממוצע ריבוע התזוזה של האטומים, ולכן בעיית היציבות שנדונה בסעיף 5.5 איננה מתעוררת. כפי שאכן צוין שם, **החיבור למצע מייצב את הסריג**. בגבול של אזור ברילואן $ka = \pi$, התדירויות הן $\omega_2^2 = (2D + D_s)/M$ או $\omega_3^2 = (2D + D_s)/m$. לעומת זאת, באמצע האזור מתקבלות התדירויות $\omega_\pm^2 = \frac{2D + D_s}{2\mu}\left\{1 \pm \sqrt{1 - \frac{4\mu}{M+m}\left[1 - \frac{1}{[1 + D_s/(2D)]^2}\right]}\right\}$. לכן, החומר שקוף לקרינה עבור התחומים $\omega < \omega_-$, $\omega_2 < \omega < \omega_3$ ו- $\omega_+ < \omega$.



ג. צפיפות המצבים בממד אחד היא $g(\omega) = (L/\pi)/(d\omega/dk)$. מהאיור הקודם ברור כי צפיפות המצבים מתבדרת בשני הענפים ליד הקצוות של אזור ברילואן. גזירה מפורשת נותנת את האיור הימני המוצג להלן עבור אותם נתונים כמו באיור הקודם [התדירות ביחידות של ω_0 וצפיפות המצבים ביחידות $g_0 = 2L/(\omega_0 a)$]. התרומה לחום הסגולי של כל אחת מהתדירויות נראית כמו זאת של מודל איינשטיין, איור 5.4.1. באיור השמאלי להלן חושבו התרומות של שני הענפים, עבור יחס מסות $M/m = 10$. יחס כזה מפריד בין הענפים. שני הקווים התחתונים, עם הנקודות הבודדות, מראים את התרומות של כל ענף לחוד לחום הסגולי (הן חושבו פשוט על ידי סכום בדיד על 300 ערכי תדירות, שחושבו עבור 300 ערכי מספר גל באזור ברילואן הראשון). החום הסגולי של כל ענף קטן אקספוננציאלית בטמפרטורות שקטנות מתדירות הסף שלו, ואז הוא עולה עם הטמפרטורה לקראת הקבוע של דולון-פטי ($300k_B$ בדוגמה המאוירת). הקו המלא נותן את הסכום של שתי התרומות. כפי שאפשר לראות, בטמפרטורות נמוכות החום הסגולי נשלט לגמרי על ידי תרומת הענף התחתון. כשהטמפרטורה מתקרבת לתדירות הסף של הענף העליון תרומתו מתחילה לגדול, ובסופו של דבר הסכום הכללי מגיע אל הקבוע $600k_B$, שמתאים לתרומת שני הענפים יחד.





תשובה 5.4

א. נסמן את התנודות של שלושת האטומים בתא (משמאל לימין) על ידי $u_n = Ae^{ikna-i\omega t}$, $v_n = Be^{ikna-i\omega t}$ ו- $w_n = Ce^{ikna-i\omega t}$.

הצבה במשוואות התנועה נותנת את שלוש המשוואות האלה: $m\omega^2 A = D(2A - B - Ce^{-ika})$, $m\omega^2 B = D(2B - A - C)$, $M\omega^2 C = D(2C - Ae^{ika} - B)$. הדטרמיננטה של מטריצת המקדמים צריכה להתאפס,

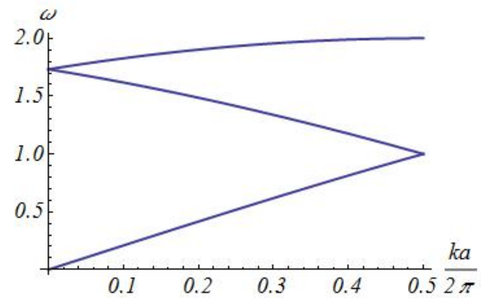
$$\det\begin{pmatrix} m\omega^2 - 2D & D & De^{-ika} \\ D & m\omega^2 - 2D & D \\ De^{ika} & D & M\omega^2 - 2D \end{pmatrix} = 0,$$

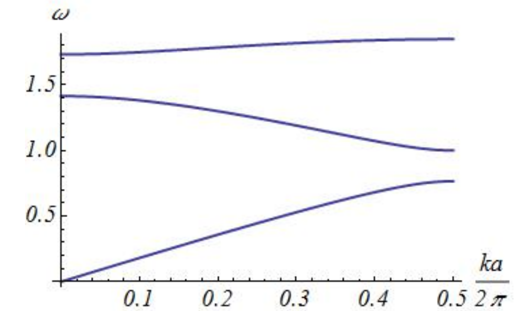
ולכן $(x-2)^2(\xi x - 2) - (2+\xi)x + 6 + 2\cos(ka) = 0$, כאשר $x = m\omega^2/D$ ו- $\xi = M/m$. שלושת השורשים של המשוואה הקובית הזאת נותנים שלושה ענפים של תדירויות, כצפוי בגלל שלושת האטומים בתא היחידה.

ב. כאשר $ka = 0$, אחד הפתרונות למשוואה הוא $x = 0$, ושני הפתרונות האחרים צריכים לפתור את המשוואה הריבועית $\xi x^2 - 2(2\xi + 1)x + 3(\xi + 2) = 0$. ההתאפסות של הפתרון הראשון ב-$ka = 0$ אומרת שהפתרון הזה הוא אקוסטי. פיתוח בטור של המשוואה לסדר הנמוך ביותר ב-x וב-ka נותן כי ליד הראשית מתקיים $x = m\omega^2/D \approx (ka)^2/[3(\xi + 2)]$, ומכאן מהירות הקול, $c \approx a\sqrt{D/[3(2m + M)]}$. כפי שאפשר היה לצפות, מהירות הקול נקבעת על ידי תנועה משותפת של שלושת האטומים בתא היחידה, עם המסה הכללית $(2m + M)$.

ג. האיור הימני להלן מתאר את שלושת השורשים של המשוואה עבור המקרה של מסות שוות, $\xi = 1$. שימוש בסימטריה של הפתרון להזזה על ידי וקטור סריג הופכי ולשיקוף מראה כי שלושת הענפים מייצגים שלושה חלקים של אזור ברילואן המקורי של סריג חד-אטומי, עבור הסריג שקבוע הסריג שלו הוא $b = a/3$, ואזור ברילואן שלו מגיע עד $\pi/(a/3) = 3\pi/a$.

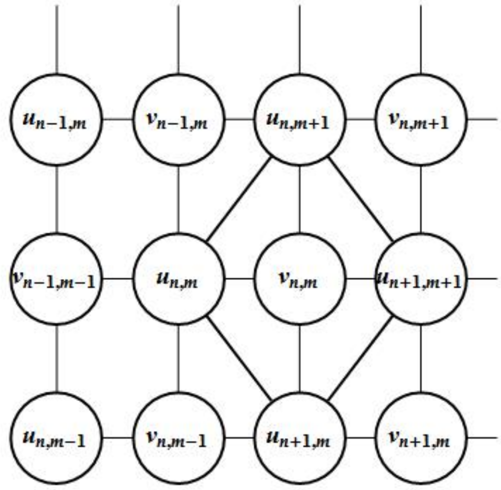
ד. האיור השמאלי להלן מתאר את התוצאות עבור $\xi = 2$ (התקבלו מפתרון מפורש של המשוואה הקובית לכל מספר גל). פיתוח ליד הראשית מראה כי לענפים עוקבים יש מינימום-מקסימום-מינימום בראשית. פיתוח דומה ליד הקצה של אזור ברילואן מראה מקסימום-מינימום-מקסימום. לכן, אפשר "לנחש" את האיור הזה ולצייר אותו באופן סכמטי. אפשר גם לקבל אותו, כשמתחילים מהאיור הימני, ופותחים פערים בין הענפים במקומות שבהם הם התלכדו באיור הימני.





תשובה 5.5

א. הסריג הוא מלבני ממורכז, ותא היחידה הפרימיטיבי שלו, שמוקף באיור להלן על ידי מעוין של קווים עבים, מכיל אטום אחד מכל סוג. וקטורי הסריג הם $\mathbf{a}_1 = a\hat{\mathbf{x}} - b\hat{\mathbf{y}}$, $\mathbf{a}_2 = a\hat{\mathbf{x}} + b\hat{\mathbf{y}}$, והמיקומים של שני האטומים בתא הזה הם $\mathbf{R}_{nm}^{(1)} = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2 + u_{nm}\hat{\mathbf{z}}$, $\mathbf{R}_{nm}^{(2)} = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2 + a\hat{\mathbf{x}} + v_{nm}\hat{\mathbf{z}}$. התזוזות הניצבות למישור ממצב שיווי-המשקל עבור כל אטום מסומנות על גבי האיור. שטח תא היחידה הוא $2ab$, ולכן מספר התאים בסריג הנתון הוא $N = A/(2ab)$.



ב. משוואות התנועה הקלאסיות הן

$$M_1\ddot{u}_{n,m} = -D_a(2u_{n,m} - v_{n,m} - v_{n-1,m-1}) - D_b(2u_{n,m} - v_{n,m-1} - v_{n-1,m}),$$

$$M_2\ddot{v}_{n,m} = -D_a(2v_{n,m} - u_{n,m} - u_{n+1,m+1}) - D_b(2v_{n,m} - u_{n,m+1} - u_{n+1,m}).$$

ההצבה $u_{n,m} = Ae^{i[\mathbf{k}\cdot(n\mathbf{a}_1+m\mathbf{a}_2)-\omega t]}$, $v_{n,m} = Be^{i[\mathbf{k}\cdot(n\mathbf{a}_1+m\mathbf{a}_2)-\omega t]}$ נותנת

$$M_1\omega^2 A = D_a(2A - B - Be^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{a}_1+\mathbf{a}_2)}) + D_b(2A - Be^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_1} - Be^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_2}),$$

$$M_2\omega^2 B = D_a(2B - A - Ae^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{a}_1+\mathbf{a}_2)}) + D_b(2B - Ae^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_1} - Ae^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_2}),$$

ומכאן

$$\begin{pmatrix} M_1\omega^2 - 2(D_a + D_b) & 2e^{-ik_x a}[D_a\cos(k_x a) + D_b\cos(k_y b)] \\ 2e^{ik_x a}[D_a\cos(k_x a) + D_b\cos(k_y b)] & M_2\omega^2 - 2(D_a + D_b) \end{pmatrix}\begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} = 0$$

עם הדטרמיננטה

$$M_1M_2\omega^4 - 2(D_a + D_b)(M_1 + M_2)\omega^2 + 4(D_a + D_b)^2$$
$$-4[D_a\cos(k_x a) + D_b\cos(k_y b)]^2 = 0$$

לכן, יש שני ענפי נפיצה,

$$\omega_\pm^2 = \frac{(D_a + D_b)}{\mu}$$
$$\pm\sqrt{\left[\frac{(D_a + D_b)^2}{\mu^2} - \frac{16}{M_1M_2}\left\{D_a\sin^2\left(\frac{k_x a}{2}\right) + D_b\sin^2\left(\frac{k_y b}{2}\right)\right\}\left\{D_a\cos^2\left(\frac{k_x a}{2}\right) + D_b\cos^2\left(\frac{k_y b}{2}\right)\right\}\right]}$$

כאשר $\mu = M_1M_2/(M_1 + M_2)$ היא המסה המצומצמת. בגבולות $D_a = 0$ או $D_b = 0$ התוצאה הזאת מתלכדת עם התוצאה של סריג דו-אטומי חד-ממדי, משוואה (5.1.15), עם קבועי

הסריג $2b$ או $2a$ בהתאמה. במקרה הסימטרי, כאשר $D_a = D_b$ ו- $a = b$, התוצאה מתאימה לסריג החד-ממדי של מלח בישול, איור 4.2.1. בכיוון האלכסון, $k_x = k_v$, שוב מתקבלת משוואה דומה ל-(5.1.15) (עם התאמה של קבוע הסריג ושל מקדמי הצימוד), כי במקרה הזה מישורים שכנים מכילים רק אטומים מאותו הסוג, ולכן הבעיה דומה למקרה החד-ממדי.

ג. בגבול של גלים ארוכים, הענף האקוסטי מתואר על ידי $\omega_-^2 \approx (c_x k_x)^2 + (c_y k_y)^2$, כאשר $c_x{}^2 = \dfrac{2\mu D_a a^2}{(M_1 + M_2)}$, $c_y{}^2 = \dfrac{2\mu D_b b^2}{(M_1 + M_2)}$. c_x ו- c_y הן מהירויות הקול בכיווני כל אחד מהצירים. לכן, הקווים שווי-התדירות הם אליפסות, $1 = \left(\dfrac{k_x}{(\omega/c_x)}\right)^2 + \left(\dfrac{k_y}{(\omega/c_y)}\right)^2$. השטח של אליפסה כזאת הוא $\pi(\omega/c_x)(\omega/c_y)$. השטח של תא היחידה בסריג ההופכי (ששווה לאזור ברילואן הראשון) הוא $(2\pi)^2/(2ab)$ [ראו שאלה 3.4.3], והוא מכיל N נקודות, ולכן השטח שמתאים לכל נקודה הוא $2\pi^2/(Nab) = 4\pi^2/A$. מכאן, המספר הכללי של נקודות בתוך האליפסה הוא $[\pi\omega^2/(c_x c_y)]/[4\pi^2/A] = A\omega^2/(4\pi c_x c_y)$, וצפיפות המצבים היא $g(\omega) = d[A\omega^2/(4\pi c_x c_y)]/(\mathrm{d}\omega) = A\omega/(2\pi c_x c_y)$.

ד. בקירוב דביי מניחים שצפיפות המצבים שהתקבלה בחלק הקודם תקפה עד לתדירות דביי. המספר הכללי של אופני התנודה האקוסטיים הוא $N = A/(2ab) = \int_0^{\omega_D} g(\omega)d\omega = A\omega_D{}^2/(4\pi c_x c_y)$, ולכן $\omega_D{}^2 = 2\pi c_x c_y/(ab)$. החום הסגולי האקוסטי הוא

$$C_V = k_B \int_0^{\omega_D} d\omega g(\omega)(\beta\hbar\omega)^2 \frac{e^{\beta\hbar\omega}}{(e^{\beta\hbar\omega} - 1)^2} = 2Nk_B \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^2 \int_0^{\Theta_D/T} dx x^2 \frac{e^x}{(e^x - 1)^2},$$

ובטמפרטורות נמוכות $C_V \approx 2Nk_B I_2 (T/\Theta_D)^2$, כאשר I_2 הוגדר אחרי משוואה (5.4.22).

ה. התדירויות בענף האופטי הן מסדר גודל של $\omega_+ \approx \sqrt{2(D_a + D_b)/\mu}$. בקירוב איינשטיין מקבלים $C_V \approx Nk_B(\beta\hbar\omega_+)^2 \dfrac{e^{\beta\hbar\omega_+}}{(e^{\beta\hbar\omega_+} - 1)^2}$, ובטמפרטורות נמוכות $C_V \approx Nk_B(\beta\hbar\omega_+)^2 e^{-\beta\hbar\omega_+}$. לכן, התרומה הזאת קטנה אקספוננציאלית מהתרומה האקוסטית.

ו. בטמפרטורות מספיק גבוהות החום הסגולי מקיים את חוק דולון-פטי, $C_V \approx 2Nk_B$.

תשובה 5.6

א. לכל אטום בסריג FCC יש 12 שכנים קרובים, בנקודות $(\pm1,\pm1,0)a/2$, $(\pm1,0,\pm1)a/2$ ו- $(0,\pm1,\pm1)a/2$. הצבה בביטוי עבור קבועי הקפיץ נותנת

$$D_{xx}[(\pm1,\pm1,0)/2] = D_{yy}[(\pm1,\pm1,0)/2] = (D_1 + D_2)/2 \qquad D_{zz}[(\pm1,\pm1,0)/2] = D_1,$$

$$D_{xx}[(\pm1,0,\pm1)/2] = D_{zz}[(\pm1,0,\pm1)/2] = (D_1 + D_2)/2 \qquad D_{yy}[(\pm1,0,\pm1)/2] = D_1,$$

$$D_{yy}[(0,\pm1,\pm1)/2] = D_{zz}[(0,\pm1,\pm1)/2] = (D_1 + D_2)/2 \qquad D_{xx}[(0,\pm1,\pm1)/2] = D_1 \text{ ,}$$

$$D_{xy}[\pm(1,1,0)/2] = -D_{xy}[\pm(1,-1,0)/2] = (D_2 - D_1)/2 \text{ ,}$$

$$D_{yz}[\pm(0,1,1)/2] = -D_{yz}[\pm(0,1,-1)/2] = (D_2 - D_1)/2 \text{ ,}$$

$$D_{xz}[\pm(1,0,1)/2] = -D_{xz}[\pm(1,0,-1)/2] = (D_2 - D_1)/2 \text{ ,}$$

(השמטנו את קבוע הסריג באגפי שמאל), וכל שאר קבועי הקפיץ הלא-אלכסוניים מתאפסים. משוואה (5.2.6) נותנת לכן

$$\tilde{K}_{xx} = (D_1 + D_2)\{4 - \cos[(k_x + k_y)a/2] - \cos[(k_x - k_y)a/2] - \cos[(k_x + k_z)a/2] \\ -\cos(k_x - k_z)a/2]\} + 2D_1\{2 - \cos[(k_y + k_z)a/2 - \cos[(k_y - k_z)a/2]\}$$

$$\tilde{K}_{yy} = (D_1 + D_2)\{4 - \cos[(k_x + k_y)a/2] - \cos[(k_x - k_y)a/2] - \cos[(k_y + k_z)a/2] \\ -\cos(k_y - k_z)a/2]\} + 2D_1\{2 - \cos[(k_x + k_z)a/2 - \cos[(k_x - k_z)a/2]\}$$

$$\tilde{K}_{zz} = (D_1 + D_2)\{4 - \cos[(k_x + k_z)a/2] - \cos[(k_x - k_z)a/2] - \cos[(k_y + k_z)a/2] \\ -\cos(k_y - k_z)a/2]\} + 2D_1\{2 - \cos[(k_x + k_y)a/2 - \cos[(k_x - k_y)a/2]\}$$

$$\tilde{K}_{xy} = (D_2 - D_1)\{-\cos[(k_x + k_y)a/2] + \cos[(k_x - k_y)a/2]\}$$

$$\tilde{K}_{xz} = (D_2 - D_1)\{-\cos[(k_x + k_z)a/2] + \cos[(k_x - k_z)a/2]\}$$

$$.\ \tilde{K}_{yz} = (D_2 - D_1)\{-\cos[(k_y + k_z)a/2] + \cos[(k_y - k_z)a/2]\}$$

הערכים של $M\omega^2$ עבור אופני התנודה העצמיים מתקבלים מלכסון המטריצה הזאת.

ב. עבור $\mathbf{k} = (k,0,0)$, המטריצה אלכסונית,

$$\tilde{K}_{xx} = 8(D_1 + D_2)\sin^2(ka/4) \text{ ,} \qquad \tilde{K}_{yy} = \tilde{K}_{zz} = 4(3D_1 + D_2)\sin^2(ka/4)\ .$$

מאחר שהגל נע בכיוון ציר-x, אנו מזהים תנודה אורכית, עם תדירות $\omega_L^2 = \tilde{K}_{xx}(k00)/M$, ושתי תנודות רוחביות, עם תדירות $\omega_T^2 = \tilde{K}_{yy}(k00)/M$. המסלול $\Gamma \to X$ באזור ברילואן ניתן על ידי $0 < k < 2\pi/a$.

עבור $\mathbf{k} = (2\pi/a,k,0)$, המטריצה שוב אלכסונית, ומתקבל

$$\tilde{K}_{xx} = 4(D_1 + D_2)[2 - \sin^2(ka/4)] + 8D_1\sin^2(ka/4) \text{ ,} \qquad \tilde{K}_{yy} = 4(3D_1 + D_2) \text{ ,}$$

$$\tilde{K}_{zz} = 4(D_1 + D_2)[1 + \sin^2(ka/4)] + 8D_1\cos^2(ka/4)] \text{ ,}$$

ולכן מתקבלות שלוש תדירויות שונות, $\omega_\mu^2 = \tilde{K}_{\mu\mu}/M$. המסלול $X \to W \to X$ ניתן על ידי $0 < k < 2\pi/a$. נקודת הקצה של המסלול הזה, $(2\pi/a,2\pi/a,0)$, מסומנת באיור 5.4.6(א) על ידי X, כמו נקודת ההתחלה, $(2\pi/a,0,0)$. אם מזיזים את הנקודה $(2\pi/a,2\pi/a,0)$ על ידי וקטור הסריג ההופכי $(2\pi/a,2\pi/a,2\pi/a)$, היא עוברת אל $(0,0,-2\pi/a)$, והנקודה הזאת שקולה לנקודה $(2\pi/a,0,0)$, אבל בכיוון ציר-z. כדאי לזכור כי סביב הראשית של אזור

ברילואן הראשון קיימות שש נקודות מהטיפוס X, בכל כיווני הצירים. למעשה, איור 5.4.6(א) וכן האיור להלן מראים שיחסי הנפיצה במסלול $X \to W \to X$ סימטריים לשיקוף דרך הנקודה W, כי שיקוף כזה מעביר את אזור ברילואן אל עצמו.

עבור $\mathbf{k} = (k,k,0)$, מתקבל

$$\tilde{K}_{xy} = 2(D_2 - D_1)\sin^2(ka/2) \quad , \tilde{K}_{zz} = \tilde{K}_{yz} = 0 \ ,$$

$$\tilde{K}_{xx} = \tilde{K}_{yy} = 4(3D_1 + D_2)\sin^2(ka/4) + 2(D_1 + D_2)\sin^2(ka/2) \ ,$$

$$\tilde{K}_{zz} = 8(D_1 + D_2)\sin^2(ka/4) + 4D_1\sin^2(ka/2) \ ,$$

ולכן התדירויות הן $M\omega_{\pm}^2 = \tilde{K}_{xx} \pm \tilde{K}_{xy}$ ו- $M\omega_{T2}{}^2 = \tilde{K}_{zz}$. הוֶקטורים העצמיים המתאימים הם $(1,\pm1,0)$ ו- $(1,0,1)$, שאפשר לזהותם כשייכים לתנודה אורכית (מקבילה לוֶקטור הגל, עם תדירות ω_+) ולשתי תנודות רוחביות, עם תדירויות $\omega_{T1} = \omega_-$ ו- ω_{T2}. גם המסלול $X \to \Gamma$ מתקבל עבור $0 < k < 2\pi/a$.

לבסוף, עבור $\mathbf{k} = (k,k,k)$ מתקבל

$$\tilde{K}_{xx} = \tilde{K}_{yy} = \tilde{K}_{zz} = 4(2D_1 + D_2)\sin^2(ka/2) \ ,$$

$$\tilde{K}_{xy} = \tilde{K}_{yz} = \tilde{K}_{xz} = 2(D_2 - D_1)\sin^2(ka/2) \ ,$$

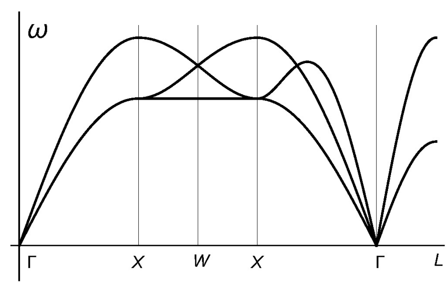
ויש ללכסן מטריצה מסדר 3×3, $\begin{pmatrix} \tilde{K}_{xx} & \tilde{K}_{xy} & \tilde{K}_{xy} \\ \tilde{K}_{xy} & \tilde{K}_{xx} & \tilde{K}_{xy} \\ \tilde{K}_{xy} & \tilde{K}_{xy} & \tilde{K}_{xx} \end{pmatrix}$. קל לבדוק כי הוֶקטורים העצמיים של המטריצה הסימטרית הזאת הם (עד כדי נרמול) $\begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ -2 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}$, עם הערכים העצמיים $\tilde{K}_{xx} + 2\tilde{K}_{xy}$ לוֶקטור הראשון ו- $\tilde{K}_{xx} - \tilde{K}_{xy}$ לשני הוֶקטורים האחרים. אפשר לפרש את התדירות הראשונה כתדירות אורכית, כי הוֶקטור העצמי שלה מקביל לכיוון וקטור הגל, ואת שתי התדירויות הבאות כתדירויות רוחביות (שהוֶקטורים העצמיים שלהן ניצבים לוֶקטור הזה). במקרה האחרון, המסלול $\Gamma \to L$ מתקבל עבור $0 < k < \pi/a$.

ג. בנקודה X, הביטויים בסעיף (ב) נותנים $\omega_L/\omega_T = \sqrt{2(D_1 + D_2)/(3D_1 + D_2)}$. מאיור 5.4.6(א), היחס הזה הוא בקירוב $\sqrt{2} \approx 1.4$, ולכן יש לבחור $D_2 >> D_1$. האיור להלן מראה את התוצאות של חלק (ב), עם $D_2 = 100D_1$. התוצאות נראות דומות מאוד לאיור 5.4.6(א), כך שכנראה הקירוב של אינטראקציות בין שכנים קרובים, עם כוחות שהם בעיקר אורכיים, כלומר מרכזיים, הוא טוב מאוד.

ד. מהחלק השמאלי של איור 5.4.6(א), השיפועים הם $c_L \approx 4.4 \times 10^5\,\mathrm{cm/sec}$ ו- $c_T \approx 2.8 \times 10^5\,\mathrm{cm/sec}$ (שימו לב שהאיור מכיל תדירות ולא תדירות זוויתית). לכן,

$\bar{c} \approx 2.9\times10^5\,\text{cm/sec}$. כשמציבים $V = a^3/4$ במשוואה (5.4.24), מקבלים $\omega_D = (24\pi^2/a^3)^{1/3}\bar{c} \approx 5\times10^{13}\,\text{sec}^{-1}$, ולכן $\Theta_D = \hbar\omega_D/k_B \approx 360\text{K}$.

ה. הענפים האקוסטיים של מלח בישול יהיו דומים איכותית לאלה שחושבו לעיל, כי הם מתארים תנודות משותפות של שני היונים בתא היחידה. כאשר יש שני אטומים בתא היחידה, ייתוספו גם שלושה ענפים אופטיים, עם תדירויות גבוהות יותר, שמתארות תנודות בתוך תא היחידה. במקרה האקוסטי ועבור כיוונים מסוימים באזור ברילואן קיבלנו ניוונים של שני הענפים הרוחביים. ניוונים אלה אינם תלויים בקירובים שבהם השתמשנו; הם נובעים ישירות מהסימטריות לסיבוב סביב הכיוון האורכי. לכן, נצפה לקבל שתי תדירויות אופטיות עבור המסלולים $\Gamma \to X$ (סימטריה לסיבובים סביב צלע הקובייה) ו-$\Gamma \to L$ (סימטריה לסיבובים סביב אלכסון הקובייה), ושלוש תדירויות כאלה בכיוונים אחרים.



תשובה 5.7

א. סינגולריות ון הוב מופיעה תמיד כאשר מהירות החבורה מתאפסת, וזה קורה כאשר לתדירות יש מקסימום, מינימום או נקודת אוכף כפונקציה של מספרי הגל. באיור 5.4.6(א) רואים שיפוע מתאפס של התדירויות בנקודות X (שתי תדירויות), W (תדירות אחת) ו-L (שתי תדירויות), וכן בנקודה שבין הנקודות X ו-Γ. ערכי התדירויות בנקודות הללו מתאימים לערכים שבהם נראית אי-רציפות בנגזרות באיור 5.4.6(ג).

ב. המשטחים שווי-התדירות הם כדורים סביב הנקודה $\mathbf{k}_0$ באזור ברילואן, $\omega = \omega_0 - \omega_1\left|\mathbf{k}-\mathbf{k}_0\right|^2$. מהירות החבורה היא $\nabla_\mathbf{k}\omega = -2\omega_1\left|\mathbf{k}-\mathbf{k}_0\right|$. עבור כדור שרדיוסו $q = \left|\mathbf{k}-\mathbf{k}_0\right| = [(\omega_0-\omega)/\omega_1]^{1/2}$, משוואה (5.4.18) נותנת

$$g(\omega) = \frac{NV}{(2\pi)^3}\oint_S \frac{dS}{\nabla_\mathbf{k}\omega} = \frac{NV}{(2\pi)^3}\frac{4\pi q^2}{2\omega_1 q} = \frac{NV}{4\pi^2\omega_1^{3/2}}(\omega_0-\omega)^{1/2},$$

כאשר $\omega < \omega_0$, ו-$g(\omega) = 0$, כאשר $\omega > \omega_0$. צפיפות המצבים של הענף הנדון יורדת באופן רציף ל-0, כאשר ω מתקרבת אל ω_0 מלמטה, אבל נגזרתה מתבדרת.

ג. ליד הנקודה K באזור ברילואן של גרפן מתקיים $\omega = \omega_0 \pm \omega_1|\mathbf{q}|$, כאשר $\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}_K$. מהירות החבורה היא $\nabla_\mathbf{k}\omega = \pm\omega_1\mathbf{q}/q$, ולכן $\left|\nabla_\mathbf{k}\omega\right| = \omega_1$. למקרה הדו-ממדי הזה, משוואה (5.4.18) נותנת

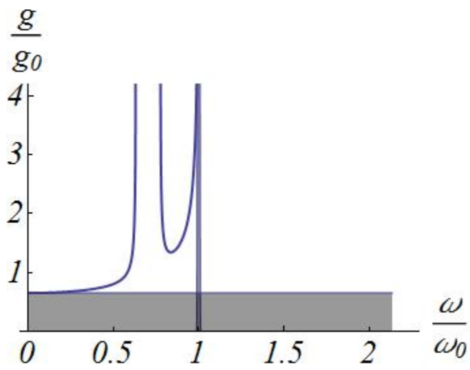
$$g(\omega)=\frac{2NV}{(2\pi)^2}\oint_S\frac{dS}{|\nabla_{\mathbf{k}}\omega|}=\frac{2NV}{(2\pi)^2}\frac{2\pi q}{\omega_1}=\frac{NV}{\pi\omega_1^2}|\omega_0-\omega| ,$$

כשהגורם 2 נובע מכך שקיימות שתי נקודות בתוך כל תא יחידה. צפיפות המצבים מתאפסת בתדירות $\omega=\omega_0$, וגדלה לינארית כשמתרחקים מהתדירות הזאת לשני הכיוונים. הנגזרת מחליפה סימן בנקודה הסינגולרית.

תשובה 5.8

א. ממשוואה (5.1.17), $\omega_E=\sqrt{2D/\mu}$. ממשוואה (5.1.16), מהירות הקול היא $c=a\sqrt{D/[2(M+m)]}$. בקירוב דביי, צפיפות המצבים בענף האקוסטי היא $g(\omega)=L/(\pi c)=Na/(\pi c)$, ולכן $N=\int_0^{\omega_D}g(\omega)d\omega=Na\omega_D/(\pi c)$, כלומר, $\omega_D=\pi c/a=\pi\sqrt{D/[2(M+m)]}$. מכאן, $\omega_D/\omega_E=(\pi/2)\sqrt{m/M}/(1+m/M)$. היחס בין התדירויות תלוי רק ביחס המסות, והוא עולה מ-0 אל $\pi/4$, כאשר היחס הזה גדל מ-0 ל-1.

ב. האיור הבא מציג את צפיפות המצבים המקורבת: צפיפות קבועה בין 0 לבין ω_D, ועוד פונקציית דלתא ב- ω_E.



תשובה 5.9

אורך הגל בתדירות דביי מתקבל מהשוויון $\omega_D=\bar{c}k_D=2\pi\bar{c}/\lambda_D$. ממשוואה (5.4.24), $V=6\pi^2(\bar{c}/\omega_D)^3=6\pi^2[\lambda_D/(2\pi)]^3$, ולכן $\lambda_D=(4\pi V/3)^{1/3}$. בסריג FCC עם קבוע סריג a מתקיים $V=a^3/4$, והמרחק בין אטומים שכנים הוא $d=a/\sqrt{2}$. לכן, $(\lambda_D/d)|_{FCC}=(2\pi\sqrt{2}/3)^{1/3}\approx1.44$. בסריג BCC עם קבוע סריג a מתקיים $V=a^3/2$, והמרחק בין אטומים שכנים הוא $d=a\sqrt{3}/2$. לכן, $(\lambda_D/d)|_{BCC}=[16\pi/(9\sqrt{3})]^{1/3}\approx1.48$. בשני המקרים אורך הגל גדול מהמרחק בין אטומים שכנים, ולכן תיאור התנודות בעזרת גלים סביר: אין משמעות לגל, אם אורך הגל קטן מהמרחק בין אטומים.

תשובה 5.10

הטמפרטורות שבהן נמדד החום הסגולי נמוכות ביחס לטמפרטורות דביי, ולכן החום הסגולי נשלט על ידי החלק האקוסטי במשוואה (5.4.22), כשמחליפים את האינטגרל שם בקבוע I_3.

לגבישים הללו יש שני יונים בתא היחידה, ולכן קיימים גם ענפים אופטיים, אבל החום הסגולי שלהם קטן אקספוננציאלית, ואפשר להזניחו. בהנחה שמהירויות הקול בכל הכיוונים זהות, מתקבל $C_V \approx C_0(\beta\hbar\omega_D)^{-3}$, כאשר המקדם C_0 זהה לשני הגבישים. ההצבה $\hbar\omega_D = k_B\Theta_D$ נותנת $C_V \approx C_0(\Theta_D/T)^3$, ולכן $C_0 = C_V(\text{KCl,5K})(5/230)^3$, ומכאן

$$C_V(\text{NaCl,2K}) = C_V(\text{KCl,5K})\left(\frac{310}{2}\frac{5}{230}\right)^3 = 1.45J/\text{mol/K}.$$

תשובה 5.11

הקווים שווי-התדירות, בתדירות ω, הם ריבועים בעלי צלע שאורכה $\sqrt{2}\omega/c$, ולכן ההיקף שלהם הוא $S = 4\sqrt{2}\omega/c$. מהירות החבורה (שניצבת למשטח שווה התדירות) היא $\mathbf{v}_g = \nabla_{\mathbf{k}}\omega = c(sign[k_x], sign[k_y])$, ולכן $\left|\mathbf{v}_g\right| = c\sqrt{2}$. משוואה (5.4.18) נותנת $g(\omega) = \frac{Na^2}{(2\pi)^2}\frac{4\sqrt{2}\omega/c}{c\sqrt{2}} = \frac{Na^2\omega}{(\pi c)^2}$. מאחר שהתוצאה לינארית בתדירות, ההתנהגות של כל התכונות התרמודינמיות זהות לאלה של מודל דביי בשני ממדים, פרט לקבוע הכפלי שקובע את הסקאלה. חישוב המספר הכללי של אופני תנודה נותן את תדירות דביי, $\omega_D = \pi c\sqrt{2}/a$. מכאן, $C_V = 2k_BN\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^2\int_0^{\Theta_D/T} dx x^3 e^x/(e^x-1)^2$, כאשר $k_B\Theta_D = \hbar\omega_D$. התוצאה הזאת נראית בדיוק כמו התוצאה של מודל דביי בשני ממדים.

תשובה 5.12

וקטורי הגל של הנויטרונים הם $\mathbf{k} = (2\pi/\lambda)(1,0,0) = (1.795(\text{Å})^{-1},0,0)$, $\mathbf{k}' = (2\pi/\lambda')(1,1,1)/\sqrt{3} = (1.557,1.557,1.557)(\text{Å})^{-1}$. עבור נויטרונים מתקיים $\hbar^2/(2m_n) = 1.965\times10^{-3}\,eV(\text{Å})^2$, ולכן שינוי האנרגיה של הנויטרון המפוזר הוא $\Omega - \Omega' = \hbar^2(k^2 - k'^2)/(2m_n) = -7.96\times10^{-3}\,eV$. זאת אנרגיה שלילית, ולכן הנויטרון פלט פונון. התנע שאיבד הנויטרון הוא $\mathbf{K}-\mathbf{G} = \mathbf{k}-\mathbf{k}' = (0.238,-1.557,-1.557)(\text{Å})^{-1}$. הגבולות של אזור ברילואן הראשון בכיוון כל אחד מהצירים הם $\left|K_a\right| < \pi/a = 0.739(\text{Å})^{-1}$. לכן, מרכיבי y ו-z של הוֶקטור שקיבלנו חורגים מהאזור הזה. כדי למצוא את הוֶקטור באזור ברילואן הראשון יש לבחור $\mathbf{G} = (0,2\pi/a,2\pi/a)$, ואז מקבלים $\mathbf{K} = \mathbf{k}-\mathbf{k}' = (0.238,-0.079,-0.079)(\text{Å})^{-1}$.

תשובה 5.13

נסמן את המומנטים המגנטיים במצב המסודר על ידי $\boldsymbol{\mu}^{(1)} = \mu_1\hat{\mathbf{z}}$, $\boldsymbol{\mu}^{(2)} = \mu_2\hat{\mathbf{z}}$. משוואות התנועה של שאלה 5.9.3 מוכללות לכן:

$$d\mu_{nx}^{(1)}/dt = -\bar{J}[2\mu_2\mu_{ny}^{(1)} + \mu_1(\mu_{ny}^{(2)} + \mu_{n-1y}^{(2)})],$$

$$d\mu_{ny}^{(1)}/dt = \bar{J}[2\mu_2\mu_{nx}^{(1)} + \mu_1(\mu_{nx}^{(2)} + \mu_{n-1x}^{(2)})],$$

$$d\mu_{nx}^{(2)}/dt = \bar{J}[2\mu_1\mu_{ny}^{(2)} + \mu_2(\mu_{ny}^{(1)} + \mu_{n+1y}^{(1)})],$$

$$d\mu_{ny}^{(2)}/dt = -\bar{J}[2\mu_1\mu_{nx}^{(2)} + \mu_2(\mu_{nx}^{(1)} + \mu_{n+1x}^{(1)})].$$

הצבת המשתנים החדשים $\mu_{n\pm}^{(1,2)} = \mu_{nx}^{(1,2)} \pm i\mu_{ny}^{(1,2)}$ נותנת עכשיו את המשוואות

$$d\mu_{n+}^{(1)}/dt = i\bar{J}[2\mu_2\mu_{n+}^{(1)} + \mu_1(\mu_{n+}^{(2)} + \mu_{n-1+}^{(2)})],$$

$$d\mu_{n+}^{(2)}/dt = -i\bar{J}[2\mu_1\mu_{n+}^{(2)} + \mu_2(\mu_{n+}^{(1)} + \mu_{n+1+}^{(1)})].$$

הצבת גלי ספין נותנת לבסוף

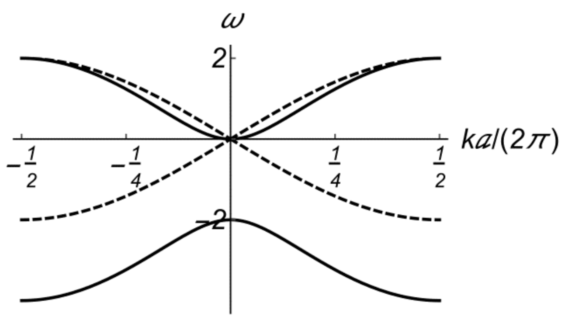
$$-\omega\mu^{(1)}{}_{+} = \bar{J}[2\mu_2\mu^{(1)}{}_{+} + \mu_1(1+e^{-ika})\mu^{(2)}{}_{+}],$$

$$\omega\mu^{(2)}{}_{+} = \bar{J}[2\mu_1\mu^{(2)}{}_{+} + \mu_2(1+e^{ika})\mu^{(1)}{}_{+}].$$

התאפסות דטרמיננטת המקדמים נותנת

$$\omega = \bar{J}[(\mu_1 - \mu_2) \pm \sqrt{(\mu_1 - \mu_2)^2 + 4\mu_1\mu_2\sin^2(ka/2)}],$$

ושני הפתרונות מוצגים באיור הבא עבור $\mu_2 = 2\mu_1$ (התדירות ביחידות של $\mu_1\bar{J}$). מתקבל אופן תנודה אחד שדומה לאופן התנודה שנמצא עבור פרומגנט, עם יחס נפיצה ריבועי בגלים ארוכים, ואופן תנודה "אופטי" (הסימן אינו משנה, כי הוא קובע רק את כיוון תנועת הגל). כאשר שני המומנטים שווים, $\mu_2 = \mu_1$, יחס הנפיצה חוזר להיות לינארי בגלים ארוכים, כמו באנטי-פרומגנט (הקווים המקווקווים באיור).



פרק 6

אלקטרונים במוצקים

פרק זה עוסק בתרומות של האלקטרונים לתכונות התרמיות והחשמליות של מוצקים. חלק מהתופעות מוסברות על ידי התאוריה הקלאסית של דרודה. חלק אחר מוסבר על ידי התאוריה הקוונטית של אלקטרונים חופשיים שהציע זומרפלד. עם זאת, עיקר הפרק מוקדש לתופעות שנובעות מהפוטנציאל המחזורי שפועל על האלקטרונים בגלל הגביש של היונים. פוטנציאל זה אחראי לפסים של האנרגיות המותרות לאלקטרונים. הפסים אחראים לתכונות האלקטרוניות של המוצקים ולקיומם של מבודדים, מתכות ומוליכים למחצה. לקראת סיומו הפרק עוסק גם בהתנהגות הקוונטית של אלקטרונים בנוכחות שדה מגנטי, לרבות דיון באפקט הול הקוונטי. הפרק הזה ארוך בהשוואה לפרקים אחרים, וראוי להקדיש לו זמן כפול בהשוואה אליהם.

רשימת מושגים

אוסצילציות בלוך .... Bloch oscillations
אופרטור הזזה .... translation operator
אי-היציבות של פיירלס .... Peierls instability
אלקטרוני הולכה .... conduction electrons
אלקטרוני ערכיות .... valence electrons
אפקט אהרונוב-בוהם .... Aharonov-Bohm effect
אפקט דה האס-ון אלפן .... de Haas-van Alphen effect
אפקט הול .... Hall effect
אפקט הול הקוונטי .... quantum Hall effect
אפקט זיבק .... Seebeck effect
אפקט שובניקוב-דה האס .... Shubnikov-de Haas effect
אפקט תרמואלקטרי .... thermoelectric effect
גורם המילוי .... filling factor
גז אלקטרונים מנוון .... degenerate electron gas
דימרים .... dimers
האלקטרון הכמעט חופשי .... nearly-free electron

הזרם המתמיד .... persistent current
הקשר החזק .... tight binding
התנגדות שיורית .... residual resistivity
התנגשויות .... collisions
התנגשות של היפוך .... Umklapp collision
התפלגות פרמי-דיראק .... Fermi-Dirac distribution
זיהומים .... impurities
זמן הרלקסציה .... relaxation time
חבורת הזזות .... translations group
חום סגולי .... specific heat
חוק אוהם .... Ohm's law
חוק וידמן-פרנץ .... Wiedemann-Franz law
חוק מתיאסן .... Matthiessen's rule
חורים .... holes
חצי מתכת .... semi metal
יחס ההתנגדות .... resistivity ratio
יחס לורנץ .... Lorenz number
כוח לורנץ .... Lorentz force
כיול .... gauge
מבודד .... insulator
מבודד אנדרסון .... Anderson insulator
מבודד מוט .... Mott insulator
מבודד פיירלס .... Peierls insulator
מבודדים טופולוגיים .... topological insulators
מגנטו-התנגדות .... magnetoresistance
מהלך חופשי .... mean free path
מוביליות .... mobility
מוליך למחצה .... semiconductor
מוליך למחצה אינטרינסי .... intrinsic semiconductor
מוליך למחצה אקסטרינסי .... extrinsic semiconductor
מוליכות מטען .... charge conductivity
מוליכות-על .... superconductivity
מוליכות תרמית .... thermal conductivity
מטלואידים .... metalloids
מסה אפקטיבית .... effective mass

edge states	מצבי שפה
localized states	מצבים ממוקמים
acceptors	מקבלים
Hall coefficient	מקדם הול
equations of motion	משוואות תנועה
Fermi surface	משטח פרמי
Bloch theorem	משפט בלוך
van Hove singularity	סינגולריות ון-הוב
extended spectrum	ספקטרום מורחב
reduced spectrum	ספקטרום מצומצם
optical lattice	סריג אופטי
Pauli principle	עקרון פאולי
chemical potential	פוטנציאל כימי
Kronig-Penney potential	פוטנציאל קרוניג-פני
energy band	פס אנרגיה
conduction band	פס ההולכה
valence band	פס הערכיות
energy gap	פער אנרגיה
paramagnetism	פרמגנטיות
density of states	צפיפות המצבים
density of charge carriers	צפיפות נושאי המטען
magnetic flux quantum	קוונטום השטף המגנטי
Klitzing	קליצינג
Landau levels	רמות לנדאו
Fermi level	רמת פרמי
magnetic flux	שטף מגנטי
plasma frequency	תדירות הפלזמה
cyclotron frequency	תדירות הציקלוטרון
Kinetic theory	תורה קינטית
donors	תורמים
Drude theory	תורת דרודה
Sommerfeld theory	תורת זומרפלד
lattice momentum	תנע סריגי
Fermi momentum	תנע פרמי
canonical momentum	תנע קנוני

6.1: מבוא

מתכות מאופיינות על ידי **מוליכות חשמלית** גבוהה. הזרם החשמלי נישא על ידי האלקטרונים, שנעים בחופשיות יחסית דרך החומר המוצק. כל אטום של המתכת "משחרר" את **אלקטרוני הערכיות** שלו (בדרך כלל אלקטרון אחד או שניים לאטום), שנמצאים בדרך כלל ב"קליפה" החיצונית של המצבים האלקטרוניים באטום החופשי. אלקטרונים אלה נקראים "**אלקטרוני ההולכה**". במודל הקלאסי של **דרודה** (Drude), שייקרא להלן גם בשם "תורת דרודה", מתייחסים אל כל אלקטרון כאל חלקיק חופשי, שנע בהתאם למשוואות התנועה של ניוטון עד שהוא מתנגש עם גורם כלשהו. ההתנגשות משנה את כיוון תנועתו של האלקטרון, ולכן יכולה להקטין את מספר האלקטרונים שתורמים להולכה החשמלית בכיוון מורד השדה החשמלי. זו הסיבה הפיסיקלית לקיומה של התנגדות חשמלית סופית, R, וזהו ההסבר ל**חוק אוהם** (Ohm), שקושר בין הזרם החשמלי I לבין הפרש המתח החשמלי בין קצות הדגם, V: $I = V/R$.

במודל דרודה מתייחסים אל האלקטרונים כאל חלקיקים קלאסיים ומתעלמים מאפקטים קוונטיים. כפי שנראה בסעיף 6.2, אפילו המודל הפשוט הזה משחזר הרבה תופעות שנצפות בניסיון. עם זאת, תופעות אחרות נובעות מאופיים הקוונטי של האלקטרונים ומעקרון פאולי. תופעות אלה כלולות בתורת **זומרפלד** (Sommerfeld), שמתוארת בסעיף 6.3. שתי התורות הללו עדיין מתייחסות אל האלקטרונים כאל חלקיקים חופשיים ומתעלמות מהפוטנציאל הגבישי המחזורי שבתוכו האלקטרונים נעים ומהאינטראקציות הקולומביות ביניהם. מתברר שהמחזוריות הזאת של הפוטנציאל חשובה מאוד, ושיש תופעות רבות שאי-אפשר להסביר בלעדיה. עם זאת, למרבה ההפתעה מתברר כי ההנחה של אלקטרונים חופשיים מספיקה כדי להסביר הרבה תופעות אחרות.

המשפט המרכזי שמאפיין את פתרונות משוואת שרדינגר בפוטנציאלים מחזוריים, **משפט בלוך** (Bloch), מוצג ומוכח בסעיף 6.4. שלושת הסעיפים הבאים מציגים דוגמאות לחישובים של פונקציות הגל בנוכחות הפוטנציאל המחזורי: פתרון מדויק עבור **הפוטנציאל של קרוניג ופני** (Kronig & Penney) בסעיף 6.5, **קירוב האלקטרון הכמעט חופשי** בסעיף 6.6 ו**קירוב הקשר החזק** בסעיף 6.7. כל החישובים נותנים **פסים של אנרגיות** "מותרות" ו**פערי אנרגיה** (energy gaps) ביניהם של אנרגיות "אסורות". הפסים הללו מסבירים את קיומם של מבודדים ושל מוליכים למחצה, שמוסברים בסעיף 6.8. סעיף 6.9 דן ב**צפיפות המצבים**, באכלוסי הפסים השונים וב**חום הסגולי**, וסעיף 6.10 דן ב**משוואות התנועה** של אלקטרונים בפוטנציאל מחזורי, שקובעות את מוליכות המטען. סעיף 6.11 דן בתנועה בשדה מגנטי, לרבות אפקט הול הקוונטי, וסעיף 6.12 נותן סקירה קצרה מאוד על מבודדי אנדרסון ומוט.

6.2: תורת דרודה

במודל של דרודה (Drude model), שהוצע כבר ב-1900 (לפני המכניקה הקוונטית), מניחים שהאלקטרונים נעים בהשפעת השדה החשמלי החיצוני שפועל עליהם, ושההתנגדות החשמלית נובעת מפיזורים של האלקטרונים על ידי גורמי פיזור שונים בחומר. במודל הפשוט הזה מתעלמים גם מהאינטראקציות הקולומביות בין האלקטרונים ומתייחסים אל האלקטרונים כאל גז של **חלקיקים חופשיים**. כמו במקרה של גזים שמורכבים ממולקולות שנעות בחלל, גז האלקטרונים מתואר על ידי **התורה הקינטית של הגזים** (ראו, למשל, בקורס "יסודות הפיסיקה", יחידה 4, פרק 2).

הזמן בין התנגשויות (זמן הרלקסציה) ומהירות האלקטרונים: בתורה הקינטית קיים סיכוי של $1/\tau$ ליחידת זמן ל**התנגשות** של האלקטרון עם גורם כלשהו בתוך החומר. בשאלה 6.2.1 נראה כי τ שווה ל**זמן הממוצע בין התנגשויות**. בהמשך נראה גם כי המהירות הממוצעת של האלקטרון שואפת כעבור זמן אופייני τ אל ערך סטציונרי (שאיננו תלוי עוד בזמן), ולכן τ נקרא גם "**זמן הרלקסציה**". להלן נשתמש בשני השמות השקולים הללו ללא הבחנה ביניהם. דרודה שיער שהאלקטרונים מתנגשים ביונים שמסודרים על נקודות הסריג. מאחר שהיונים כבדים בהרבה מהאלקטרונים, הוא הניח שההתנגשות היא מיידית ואלסטית, כך שהמהירות של האלקטרון איננה משנה את גודלה, אבל היא משנה את כיוונה באופן אקראי. כפי שנראה בהמשך הפרק הזה, ההתנגשויות שגורמות לרלקסציה אינן עם היונים בסריג, אלא עם גורמים אחרים. עם זאת, מתברר שההנחה של קיום גורמים שמפזרים את האלקטרונים באופן אלסטי (מבלי להתייחס לזהותם של הגורמים הללו) מספיקה כדי לקבל את חוק אוהם.

שאלה 6.2.1

בהנחה שהסיכוי ליחידת זמן להתנגשות של אלקטרון בגורם מפזר הוא $1/\tau$, הוכיחו כי:

א. הסיכוי לכך שאלקטרון איננו מתנגש במשך זמן t שווה ל- $P(t)=e^{-t/\tau}$.

ב. הזמן הממוצע בין התנגשויות הוא τ.

בין ההתנגשויות התנועה של האלקטרון (שמסתו m, ומהירותו $\mathbf{v}$) נקבעת על ידי החוק השני של ניוטון, $\dot{\mathbf{p}}=m\dot{\mathbf{v}}=m\mathbf{a}=\mathbf{F}$, כאשר $\mathbf{p}=m\mathbf{v}$ הוא התנע של האלקטרון ו- $\mathbf{F}$ הוא הכוח שפועל עליו. אם בזמן t פועל על האלקטרון שדה חשמלי $\mathbf{E}(t)$, אזי $\mathbf{F}=-e\mathbf{E}$, כאשר $-e$ הוא מטען האלקטרון. לכן, עבור פרק זמן קטן מאוד dt מתקבל $\mathbf{p}(t+dt)=\mathbf{p}(t)-e\mathbf{E}(t)dt$. מאחר שההתנגשויות אקראיות, ומאחר שבהמשך נסכם על הרבה אלקטרונים, יש למצע את התנע הזה על כל האירועים שיכולים לקרות. במרווח הזמן dt יש סיכוי dt/τ לכך שהאלקטרון יתנגש, יאבד את מהירותו בכיוון התנועה הקודם שלו ויקבל מהירות אקראית חדשה $\mathbf{v}'$, או תנע חדש $\mathbf{p}'=m\mathbf{v}'$. לעומת זאת, הסיכוי שהאלקטרון לא יתנגש, והתנע ימשיך להינתן על ידי המשוואה הנ"ל, הוא $(1-dt/\tau)$. מיצוע על כל האירועים האפשריים במרווח הזמן dt (כלומר על

אלקטרונים רבים שעוברים התנגשויות) נותן את התנע הממוצע החדש, $\langle \mathbf{p}(t+dt)\rangle = (1-dt/\tau)[\langle \mathbf{p}(t)\rangle - e\mathbf{E}(t)dt] + \langle \mathbf{p}'\rangle dt/\tau$, ולכן

$$\frac{d}{dt}\langle \mathbf{p}(t)\rangle = -\frac{\langle \mathbf{p}(t)\rangle}{\tau} - e\mathbf{E}(t), \qquad (6.2.1)$$

כאשר השתמשנו בעובדה שהממוצע של המהירות החדשה הוא $\langle \mathbf{v}'\rangle = 0$ [ולכן גם $\langle \mathbf{p}'\rangle = 0$]. משוואה (6.2.1) דומה למשוואת התנועה של חלקיק בתווך צמיג, כשהמקדם $1/\tau$ ממלא את התפקיד של מקדם חיכוך (ביחידות המתאימות).

נגביל עכשיו את הדיון לשדה חשמלי שאיננו תלוי בזמן. עבור שדה חשמלי כזה, פתרון המשוואה הדיפרנציאלית (6.2.1) הוא

$$\langle \mathbf{p}(t)\rangle = -e\mathbf{E}\tau + \mathbf{A}e^{-t/\tau}, \qquad (6.2.2)$$

כאשר הקבוע $\mathbf{A} = \langle \mathbf{p}(0)\rangle + e\mathbf{E}\tau$ נקבע על ידי תנאי ההתחלה. כעבור זמן שגדול מזמן הרלקסציה, $t >> \tau$, האיבר השני דועך, ומתקבל פתרון סטציונרי (שאיננו תלוי בזמן),

$$\langle \mathbf{v}(t)\rangle = \langle \mathbf{p}(t)\rangle/m \to -e\mathbf{E}\tau/m \equiv -\mu\mathbf{E}, \qquad (6.2.3א)$$

כאשר

$$\mu = e\tau/m \qquad (6.2.3ב)$$

מוגדרת בתור ה**מוביליות** (mobility) של האלקטרונים (האות μ תסמן בהמשך גם גדלים אחרים, אבל אפשר תמיד לזהות את משמעותה מהתוכן). זמן הרלקסציה מודד אפוא את הזמן שבו קיים עדיין זיכרון כלשהו של תנאי ההתחלה. כעבור זמן שגדול בהרבה מזמן הרלקסציה, $t >> \tau$, מגיעים לפתרון הסטציונרי, שבו המהירות תלויה רק בשדה החשמלי החיצוני.

אפשר לפרש את משוואה (6.2.3) באופן הבא: בין התנגשויות עוקבות האלקטרון נע בהשפעת השדה החשמלי הקבוע בתאוצה קבועה, ולכן מהירותו היא $\mathbf{v}(t) = \mathbf{v}' - e\mathbf{E}t/m$, כאשר מהירותו ההתחלתית (מיד אחרי ההתנגשות הקודמת) היא $\mathbf{v}(0) = \mathbf{v}'$. הביטוי הזה טוב בממוצע רק עד לזמן $t = \tau$, שבו האלקטרון מתנגש שנית ומקבל מהירות חדשה. כשממצעים על כל ההתנגשויות האפשריות, הממוצע $\langle \mathbf{v}'\rangle$ מתאפס, כי המהירות אחרי כל התנגשות מצביעה בכיוון אקראי, ואילו הזמן האופייני הוא $t = \tau$. לכן, המהירות הממוצעת היא $\langle \mathbf{v}(t)\rangle = \langle \mathbf{v}'\rangle - e\mathbf{E}\langle t\rangle/m = -e\mathbf{E}\tau/m$, כמו במשוואה (6.2.3).

שאלה 6.2.2

עד כאן הנחנו כי אחרי ההתנגשות האלקטרון מאבד את מהירותו המקורית, ומקבל מהירות חדשה $\mathbf{v}'$ בכיוון אקראי לגמרי. מהי המהירות של האלקטרון במצב סטציונרי, אם בכל התנגשות האלקטרון משנה את כיוון תנועתו לכל היותר בזווית β?

חוק אוהם: אם צפיפות האלקטרונים (מספרם ביחידת נפח) היא n, ואם מהירותם הממוצעת היא $\langle \mathbf{v} \rangle$, אזי מספר האלקטרונים שעוברים ביחידת זמן דרך שטח A שניצב למהירות הזאת ביחידת זמן הוא $nA\,|\langle \mathbf{v} \rangle|$ (אלה כל האלקטרונים שנמצאים בנפח ששטח בסיסו A וגובהו שווה למהירות). **וקטור צפיפות זרם המטען** $\mathbf{j}$ מוגדר ככמות המטען שעוברת דרך יחידת שטח שניצבת לכיוונו ביחידת זמן, כלומר

$$\mathbf{j} = -ne\langle \mathbf{v} \rangle = -\frac{ne}{m}\langle \mathbf{p} \rangle\,. \tag{6.2.4}$$

אם מציבים את משוואה (6.2.3), מקבלים

$$\mathbf{j} = ne^2\tau\ \mathbf{E}/m = \sigma\ \mathbf{E} = \mathbf{E}/\rho\,, \tag{6.2.5}$$

כאשר

$$\sigma = 1/\rho = ne^2\tau/m = ne\mu \tag{6.2.6}$$

היא **המוליכות הסגולית של החומר**, ו-ρ היא **ההתנגדות הסגולית** המתאימה. כאשר מופעל מפל מתח V בין הקצוות של דגם שאורכו (בכיוון הזרם) הוא L ושטח החתך שלו שניצב לכיוון הזרם הוא A, אזי השדה החשמלי (שכיוונו ניצב לשטח הנדון) הוא $E = V/L$. אם הזרם הכללי הוא I, אזי הזרם ליחידת שטח הוא $j = I/A$, ולכן מתקבל **חוק אוהם**, $V = RI$, עם ההתנגדות

$$R = L\rho/A = L/(\sigma A)\,. \tag{6.2.7}$$

משוואה (6.2.6) קושרת בין המוליכות הסגולית המקרוסקופית של החומר לבין התהליכים המיקרוסקופיים של פיזורי האלקטרונים בתוך הדגם. משוואה (6.2.5) מייצגת את **חוק אוהם המקומי**.

התנגדויות סגוליות אופייניות של מתכות הן מסדר גודל של מיקרו-אוהם סנטימטר, $\rho \sim 1\mu\Omega\text{cm}$. צפיפויות אופייניות של האלקטרונים שוות לצפיפויות של היונים, $n \sim 10^{23}\text{cm}^{-3} = 10^{29}\text{m}^{-3}$. הצבת $e = 1.6\times10^{-19}Coul$ ו- $m = 9.1\times10^{-31}\text{kg}$ נותנת לכן $\tau \sim 10^{-14}\text{sec}$. דרודה הניח כי אפשר להעריך את המהירות הממוצעת של האלקטרונים מתוך חוק החלוקה השווה עבור גז האלקטרונים, $\langle m\mathbf{v}^2/2 \rangle = 3k_BT/2$. בטמפרטורת החדר, $T = 300K$, מתקבל $|\mathbf{v}| \approx 10^7\,\text{cm/sec}$. מכאן, **המהלך החופשי** (mean free path) של האלקטרון (שהוא המרחק הממוצע שעובר האלקטרון בין התנגשויות עוקבות) הוא $\ell = |\mathbf{v}|\tau \sim 10\text{Å}$. זהו מרחק קצר מאוד, שיכול להתאים להשערתו של דרודה כי האלקטרונים מתנגשים עם היונים בסריג, ולכן המהלך החופשי שלהם הוא מסדר גודל של קבוע הסריג. כפי שנראה בסעיף הבא, הערכת המהירות הזאת איננה נכונה, ולמעשה המהלך החופשי של האלקטרונים גדול הרבה יותר. יתרה מזאת, אם מציבים את המהירות מחוק החלוקה השווה, מקבלים כי המהלך החופשי מתכונתי ל- $\sqrt{T}$, בעוד קבוע הסריג כמעט שאיננו תלוי בטמפרטורה. כפי שנראה בסעיף הבא, השגיאה היא רק בהערכת המהירות לפי חוק החלוקה השווה ולא בהנחה שקיים זמן רלקסציה שקובע את ההתנגדות החשמלית.

כשכוללים בה את זמן הרלקסציה הנכון, משוואה (6.2.6) מתארת נכון את ההתנגדויות של הרבה מתכות. נחזור אל הדיון הזה בהמשך. נדון עכשיו בשלוש הכללות של חוק אוהם.

אפקט הול: ראשית, נוסיף שדה מגנטי קבוע במקום ובזמן ונדון ב**אפקט הול** (Hall). כפי שהתגלה על ידי אדווין הול ב-1879, שדה מגנטי כזה, שנוסף בכיוון ניצב לשדה החשמלי, יוצר מתח חשמלי בניצב לכיוונו ולכיוון הזרם החשמלי. כפי שנראה, מדידת המתח הזה מאפשרת לקבוע את סימנם ואת צפיפותם של נושאי המטען החשמלי. המערך הניסיוני מתואר באיור 6.2.1. על האלקטרון פועלים שדה חשמלי $\mathbf{E}$ ושדה מגנטי $\mathbf{B}$, שניהם קבועים במקום ובזמן וניצבים זה לזה. משוואת התנועה הקלאסית של אלקטרון (בין התנגשויות) בנוכחות שני השדות מכילה את כוח לורנץ, $\dot{\mathbf{p}} = -e\left(\mathbf{E} + \frac{\mathbf{v}}{c} \times \mathbf{B}\right)$, כאשר $\mathbf{p} = m\mathbf{v}$, ו-c היא מהירות האור (רשמנו כאן את כוח לורנץ ביחידות CGS. ביחידות SI לא כוללים את מהירות האור). השדה המגנטי הקבוע איננו משפיע על מרכיב המהירות שמקביל לו. כשמוסיפים את הסיכוי להתנגשויות וממצעים על כל האירועים האפשריים ביחידת זמן, מקבלים הכללה של משוואה (6.2.1),

$$\left\langle \dot{\mathbf{p}}(t) \right\rangle = -\frac{\left\langle \mathbf{p}(t) \right\rangle}{\tau} - e\left(\mathbf{E} + \frac{\left\langle \mathbf{p}(t) \right\rangle}{mc} \times \mathbf{B}\right). \qquad (6.2.8)$$

במקרה הפרטי שבו השדה המגנטי הוא בכיוון ציר-z, ואילו השדה החשמלי והמהירות של האלקטרון הם במישור-XY, משוואות התנועה עבור מרכיבי התנע הן $\left\langle \dot{p}_x \right\rangle = -e\mathrm{E}_x - \omega_c \left\langle p_y \right\rangle - \left\langle p_x \right\rangle/\tau$, $\left\langle \dot{p}_y \right\rangle = -e\mathrm{E}_y + \omega_c \left\langle p_x \right\rangle - \left\langle p_y \right\rangle/\tau$, ובמצב סטציונרי (כאשר $\left\langle \dot{\mathbf{p}} = 0 \right\rangle$) מתקבלת הכללה של משוואה (6.2.3),

$$-e\mathrm{E}_x - \omega_c \left\langle p_y \right\rangle - \left\langle p_x \right\rangle/\tau = 0,$$
$$-e\mathrm{E}_y + \omega_c \left\langle p_x \right\rangle - \left\langle p_y \right\rangle/\tau = 0, \qquad (6.2.9)$$

כאשר $\omega_c = e\mathrm{B}/(mc)$ היא "**תדירות הציקלוטרון**" של האלקטרון (ששווה לתדירות הזוויתית של תנועתו המעגלית בניצב לשדה המגנטי בהיעדר השדה החשמלי ובהיעדר ההתנגשויות, שאלה 6.2.3). אם מציבים במקום התנע את צפיפות הזרם ממשוואה (6.2.4), $\mathbf{j} = -ne\left\langle \mathbf{v} \right\rangle = -ne\left\langle \mathbf{p} \right\rangle/m$, מקבלים

$$\mathrm{E}_x = \rho(\omega_c \tau j_y + j_x), \qquad \mathrm{E}_y = \rho(-\omega_c \tau j_x + j_y). \qquad (6.2.10)$$

הצבת ההתנגדות הסגולית ρ ממשוואה (6.2.6) ותדירות הציקלוטרון נותנת $\rho\omega_c\tau = \mathrm{B}/(nec) = -R_H\mathrm{B}$, כאשר הגדרנו את **המקדם של הול**,

$$R_H = -\frac{1}{nec}, \qquad (6.2.11)$$

ולכן

$$\begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \rho_{xx} & \rho_{xy} \\ \rho_{yx} & \rho_{yy} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_x \\ j_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \rho & -R_H B \\ R_H B & \rho \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_x \\ j_y \end{pmatrix} . \quad (6.2.12)$$

בנוכחות השדה המגנטי ההתנגדות הסגולית הופכת להיות טנזור, כך שהוֶקטורים של צפיפות זרם המטען ושל השדה החשמלי אינם מקבילים עוד זה לזה. סימן המינוס במשוואה (6.2.11) נקבע כך שהסימן של R_H יהיה זהה לסימן של המטען של נושאי הזרם, כלומר ש- R_H הוא שלילי כאשר נושאי הזרם הם אלקטרונים.

היפוך המטריצה במשוואה (6.2.12) נותן

$$\begin{pmatrix} j_x \\ j_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix} , \quad (6.2.13)$$

שהיא הכללה של משוואה (6.2.5), כאשר המוליכות הסגולית הוחלפה בטנזור מסדר 2×2, עם המרכיבים

$$\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \frac{\sigma}{1+(\tau\omega_c)^2} = \frac{\sigma}{1+(\sigma R_H B)^2} ,$$
$$\sigma_{xy} = -\sigma_{yx} = \frac{\sigma\tau\omega_c}{1+(\tau\omega_c)^2} = \frac{\sigma^2 R_H B}{1+(\sigma R_H B)^2} . \quad (6.2.14)$$

שאלה 6.2.3

הוכיחו כי בהיעדר שדה חשמלי ובהיעדר התנגשויות האלקטרון משתתף בשתי תנועות: הוא נע בתנועה קצובה בכיוון מקביל לשדה המגנטי, ובתנועה מעגלית מחזורית עם זמן המחזור $2\pi/\omega_c$ במישור הניצב לשדה המגנטי.

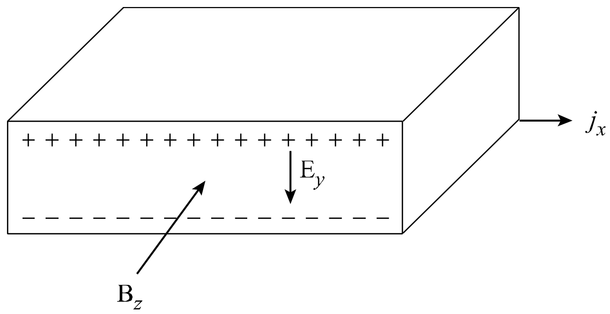
מדידת מקדם הול: נניח עכשיו דגם בצורת תיבה, כמו באיור 6.2.1, ונניח כי הזרם זורם רק בכיוון ציר-x (כלומר $j_y = 0$). השדה החשמלי שמתקבל בכיוון הזרם עדיין ניתן על ידי חוק אוהם [משוואה (6.2.5)], $E_x = \rho j_x$. עם זאת, הזרם בכיוון ציר-x יוצר עכשיו שדה חשמלי בכיוון ציר-y:

$$E_y = \rho_{yx} j_x = -\rho\tau\omega_c j_x = -\frac{B}{nec} j_x \equiv R_H B j_x . \quad (6.2.15)$$

מאחר שאין זרם בכיוון ציר-y, התוצאה של השדה הזה תהיה הצטברות של מטענים שליליים על הדופן התחתונה של הדגם, ושל מטענים חיוביים על הדופן הנגדית (איור 6.2.1).

מעניין לציין כי רוב הגדלים שמיוחדים למערכת המסוימת (כמו זמן הרלקסציה) הצטמצמו בביטוי (6.2.11) למקדם הול. מקדם זה, שניתן למדידה כאשר מודדים את המתח שנוצר בין הדפנות הנגדיות של הדגם בכיוון ציר-y, תלוי רק במטען של נושאי המטען ($-e$ במקרה שלנו) ובצפיפותם n. אם יודעים כי נושאי המטען הם אלקטרונים, כפי שהנחנו בחשבון הנ״ל, אזי המדידה הזאת נותנת ישירות את צפיפותם. כפי שנראה בהמשך, יש חומרים רבים שבשבילם

התיאור הנ"ל נכון, אבל יש גם חומרים אחרים שבהם המקדם של הול הוא חיובי. חומרים אלו דורשים הכללה של התאוריה הפשוטה שהוצגה עד כאן. הכללה זאת תוצג בהמשך הפרק.



איור 6.2.1: הגיאומטריה של אפקט הול: השדה המגנטי הוא בכיוון ציר-z, הזרם הוא בכיוון ציר-x, ולכן נוצר שדה חשמלי בכיוון ציר-y (בנוסף לשדה החשמלי החיצוני, בכיוון ציר-x).

שאלה 6.2.4

חשבו את מקדמי הול עבור ליתיום (סריג BCC עם קבוע $a = 3.49\text{Å}$) ועבור נחושת (סריג FCC עם קבוע $a = 3.61\text{Å}$). כל אטום תורם אלקטרון אחד למוליכות.

מוליכות של זרם חילופין: הכללה שנייה שבה נטפל מתייחסת ל**מוליכות של זרם חילופין** במתכת. במקרה הזה נוח לרשום את השדה החשמלי המחזורי בזמן בצורה $\mathbf{E}(t) = \mathrm{Re}[\mathbf{E}(\omega)e^{-i\omega t}]$. משוואת התנועה (6.2.1) מחייבת להשתמש גם בביטוי המקביל עבור התנע הממוצע, $\langle \mathbf{p}(t) \rangle = \mathrm{Re}[\mathbf{p}(\omega)e^{-i\omega t}]$. פותרים את המשוואות עבור הביטוי המרוכב שבתוך הסוגריים המרובעים, ובסוף מוצאים את החלק הממשי. ממשוואה (6.2.1) מתקבל $-i\omega\mathbf{p}(\omega) = -\mathbf{p}(\omega)/\tau - e\mathbf{E}(\omega)$, והפתרון עבור $\mathbf{p}(\omega)$ נותן את **חוק אוהם המקומי לזרם חילופין**,

$$\mathbf{j}(\omega) = -ne\mathbf{p}(\omega)/m = \sigma(\omega)\mathbf{E}(\omega), \tag{6.2.16}$$

כאשר

$$\sigma(\omega) = \frac{\sigma}{1 - i\omega\tau} \tag{6.2.17}$$

היא **המוליכות המרוכבת לזרם חילופין**.

משוואות מקסוול לשדות אלקטרומגנטיים שמתנודדים בתדירות ω, $\mathbf{E}(t) = \mathrm{Re}[\mathbf{E}(\omega)e^{-i\omega t}]$, בנוכחות זרם חשמלי, הן [ראו, למשל, סעיף 3.3 ביחידה 1 בקורס "פרקים בפיסיקה מודרנית"]

$$-\nabla^2\mathbf{E}(\omega) = \frac{i\omega}{c}\nabla \times \mathbf{B}(\omega), \qquad \nabla \times \mathbf{B}(\omega) = \frac{4\pi}{c}\mathbf{j}(\omega) - \frac{i\omega}{c}\mathbf{E}(\omega). \tag{6.2.18}$$

שילוב שתי המשוואות והצבה של (6.2.16) נותנים

$$-\nabla^2\mathbf{E}(\omega) = \frac{\omega^2}{c^2}\varepsilon(\omega)\mathbf{E}(\omega), \tag{6.2.19}$$

עם **המקדם הדיאלקטרי** המרוכב

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{4\pi i\sigma(\omega)}{\omega} \quad (6.2.20)$$

בגבול של תדירויות גבוהות, $\omega\tau >> 1$, משוואה (6.2.17) נותנת $\sigma(\omega) \approx i\sigma/(\omega\tau)$, ולכן

$$\varepsilon(\omega) \approx 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad (6.2.21)$$

כאשר ω_p היא **תדירות הפלזמה** של האלקטרונים, שמוגדרת על ידי $\omega_p^2 = 4\pi ne^2/m$. ביחידות SI מתקבל $\omega_p{}^2 = ne^2/(m\varepsilon_0)$, כאשר ε_0 הוא המקדם הדיאלקטרי של הריק. בתדירויות נמוכות מתדירות הפלזמה (אבל עדיין גבוהות מ-$1/\tau$), המקדם הדיאלקטרי ε הוא שלילי, ולכן הפתרונות של משוואה (6.2.19) דועכים אקספוננציאלית עם המרחק, למשל כמו $e^{-\kappa x}$, עם $\kappa = \omega\sqrt{|\varepsilon|}/c$ (בדקו!). השדה החשמלי דועך בתוך החומר, ולכן גלים בתדירויות הללו אינם יכולים לחדור לתוך החומר, והם מוחזרים מהשפה של החומר. זו הסיבה לכך שמתכות מחזירות אור ומתנהגות כמו מראה. בתדירויות גבוהות מתדירות הפלזמה הפתרונות הם גליים, ולכן גלים בתדירויות הללו יכולים לעבור בתוך החומר. המתכת שקופה לקרינה בתדירויות הללו.

שאלה 6.2.5

על מתכת פועלים שדה מגנטי קבוע, $\mathbf{B} = \mathrm{B}\hat{\mathbf{z}}$, ושדה חשמלי מתנודד בכיוון כללי $\mathbf{E}(t) = \mathrm{Re}[\mathbf{E}_0 e^{-i\omega t}]$. השדה המגנטי שקשור לשדה החשמלי המתנודד זניח.

א. מצאו את טנזור ההתנגדות החשמלית ואת טנזור המוליכות החשמלית.

ב. מצאו את טנזור המוליכות בגבול של תדירות גבוהה ($\omega\tau >> 1$). מה קורה כאשר $\omega \approx \omega_c = e\mathrm{B}/(mc)$?

מוליכות תרמית: הנושא האחרון שבו נדון במסגרת התורה של דרודה עוסק בתרומת האלקטרונים ל**מוליכות התרמית** של מתכות. כמו במקרה של פונונים (סעיף 5.8), המוליכות הזאת מחושבת במסגרת התורה הקינטית. ממשוואה (5.8.6) זרם החום הוא

$$\mathbf{j}_U = -\kappa\nabla T \quad (6.2.22)$$

כאשר

$$\kappa = \frac{nv^2\tau c}{3} = \frac{v^2\tau c_V}{3} = \frac{3}{2m}nk_B{}^2\tau T \quad (6.2.23)$$

היא **המוליכות התרמית** של האלקטרונים. הביטוי האחרון באגף ימין נובע משימוש כפול בחוק החלוקה השווה, שנותן עבור האנרגיה של כל אלקטרון את התוצאה $u = \langle m\mathbf{v}^2/2\rangle = 3k_BT/2$, ולכן חום סגולי לכל אלקטרון $c = 3k_B/2$. בביטוי האמצעי ביטאנו את התוצאה גם באמצעות החום הסגולי ליחידת נפח, $c_V = nc$.

שימו לב לדמיון בין משוואה (6.2.22) למשוואה (6.2.5), כאשר זוכרים כי השדה החשמלי הוא מינוס הגרדיאנט של הפוטנציאל, $\mathbf{E} = -\nabla\varphi$. יכולנו לקבל את משוואה (6.2.5) משיקולים דומים לשיקולים שהובילו למשוואה (6.2.22). הדמיון בין המשוואות נובע מכך שבשני המקרים מדובר באותם חלקיקים, שנושאים מטען במקרה אחד ואנרגיה במקרה האחר. זו הסיבה שהניעה את לורנץ (Lorenz) להגדיר את היחס הקרוי על שמו,

$$L = \frac{\kappa}{\sigma T}. \qquad (6.2.24)$$

כשמציבים כאן את משוואות (6.2.6) ו-(6.2.23), מתקבל

$$L = \frac{3}{2}\left(\frac{k_B}{e}\right)^2. \qquad (6.2.25)$$

לכאורה, היחס של לורנץ תלוי רק בקבועים הפיסיקליים k_B ו-e ולא בשום פרט של החומר. השוויון (6.2.25) נקרא **החוק של וידמן ופרנץ** (**Wiedemann-Franz law**). כשמציבים את הערכים של הקבועים הללו, מתקבל $L = 1.11\times10^{-8}\,\text{Watt}\ \Omega/K^2$ (K מייצג מעלות קלווין). אכן, כשבודקים את הערכים הידועים של המוליכות החשמלית ושל המוליכות התרמית האלקטרונית של מתכות רבות, מוצאים כי יחס לורנץ שלהם הוא בקירוב קבוע (ואיננו תלוי בזהות המתכת). עם זאת, הערכים הנמדדים של L גדולים בערך פי שניים מהערך הנ"ל שהתקבל מהמודל של דרודה. כפי שנראה בסעיף הבא, תיקון של שתי המוליכויות מוביל לערך מתוקן, שקרוב מאוד לערכים הניסיוניים.

האפקט התרמואלקטרי או אפקט זיבק (Seebeck): כפי שראינו, גרדיאנט טמפרטורה גורם לאלקטרונים בצד החם להיות מהירים יותר לעומת האלקטרונים שבצד הקר. לכן, גרדיאנט כזה יוצר מהירות ממוצעת של האלקטרונים בכיוון הפוך לכיוון הגרדיאנט. המהירות הזאת יוצרת זרם חשמלי, שנגרם על ידי גרדיאנט הטמפרטורה בלבד (ללא שדה חשמלי חיצוני). זהו **האפקט התרמואלקטרי**, שבו הזרם החשמלי מתכונתי לגרדיאנט הטמפרטורה שיוצר אותו. כאשר מנתקים את החיבור לאלקטרודות החשמליות, האלקטרונים מצטברים על קצות הדגם, ואז נוצר מתח חשמלי הפוך שעוצר את הזרם. זהו **אפקט זיבק**.

שאלה 6.2.6

השתמשו במודל של דרודה כדי

א. לרשום ביטוי עבור הזרם שנוצר על ידי גרדיאנט הטמפרטורה באפקט התרמואלקטרי,

ב. למצוא את השדה החשמלי שנוצר כשאין זרם חשמלי בגלל גרדיאנט הטמפרטורה באפקט זיבק. מהו השדה הזה אם משתמשים בחוק החלוקה השווה כדי לקבל את החום הסגולי של האלקטרונים?

6.3: תורת זומרפלד

בעיות עם מודל דרודה: תורת דרודה התבססה על השימוש בפיסיקה קלאסית. למשל, הנחנו כי החום הסגולי של כל אלקטרון ניתן על ידי חוק החלוקה השווה, $c = 3k_B/2$, ולכן האלקטרונים אמורים לתרום לחום הסגולי הכללי של המערכת את הגודל $C_{V,e} = N_e c = 3N_e k_B/2$, כאשר N_e הוא מספר האלקטרונים המוליכים. ניסיונית, החום הסגולי של מתכות בטמפרטורת החדר מתואר היטב על ידי חוק דולון-פטי [ראו דיון אחרי משוואה (5.4.9)], שכולל רק את התרומה של הפונונים: $C_{V,tot} \approx 3Nk_B$. מכאן שהתרומה האמיתית של האלקטרונים לחום הסגולי של מתכות היא קטנה בהרבה מ-$3Nk_B$. לכן, חוק החלוקה השווה איננו מתאר אלקטרונים בטמפרטורת החדר. ראינו עוד כמה מקרים שבהם הנחת חוק החלוקה השווה הובילה לסתירות עם הניסיון (למשל, יחס לורנץ L של חוק וידמן-פרנץ). התיקון לרבים מהקשיים הללו נמצא בעזרת **תורת הקוונטים**. בסעיף הנוכחי נמשיך להתייחס אל האלקטרונים כאל גז של חלקיקים חופשיים (כלומר ללא אינטראקציות עם היונים וללא אינטראקציות ביניהם), אבל נתאר אותם באופן קוונטי. התורה שמתארת את המוליכות החשמלית של גז אלקטרונים חופשיים קוונטיים נקראת על שם **זומרפלד** (Sommerfeld).

אלקטרונים חופשיים קוונטיים: המכניקה הקוונטית משפיעה על תוצאות החישובים בשני אופנים. ראשית, אלקטרון חופשי מתואר על ידי משוואת שרדינגר [יחידה 6 בקורס ״פרקים בפיסיקה מודרנית״], ורמות האנרגיה שלו נקבעות על ידי משוואת הערכים העצמיים

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}). \qquad (6.3.1)$$

אם האלקטרון נמצא בתיבה מלבנית, שממדיה הם $L_x \times L_y \times L_z$, אזי אפשר להפריד משתנים ולקבל כי הפונקציות העצמיות הן $\psi(\mathbf{r}) = \psi_x(x)\psi_y(y)\psi_z(z)$, כאשר כל כופל באגף ימין הוא פתרון של משוואת שרדינגר החד-ממדית. ברוב הדיונים הבאים נשתמש ב**תנאי שפה מחזוריים** על דפנות התיבה, כמו תנאי השפה שבהם השתמשנו בסעיף 5.3 עבור תנודות הסריג. עבור תנאי שפה מחזוריים על דפנות התיבה, למשל $\psi_x(x) = \psi_x(x + L_x)$, הפתרון המנורמל הוא גלי, $\psi_x(x) = L_x^{-1/2}e^{ik_x x}$, עם הערכים הבדידים של מספר הגל, $k_x = 2\pi n_x/L_x$, כאשר $n_x = 0, \pm1, \pm2, \ldots$. באופן דומה, $k_y = 2\pi n_y/L_y$ ו-$k_z = 2\pi n_z/L_z$, ובסך הכול $\psi(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}/\sqrt{V}$, כאשר $V = L_x L_y L_z$ הוא נפח התיבה. מאחר שמספר הגל קשור ישירות עם התנע של האלקטרון, $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$, נתייחס בהמשך אל $\mathbf{k}$ הן כ״וקטור גל״ והן כ״תנע״. הצבה במשוואת שרדינגר (6.3.1) נותנת רמות אנרגיה בדידות,

$$E_{n_x,n_y,n_z} = \frac{\hbar^2}{2m}\mathbf{k}^2 = \frac{2\pi^2\hbar^2}{m}\left[\left(\frac{n_x}{L_x}\right)^2 + \left(\frac{n_y}{L_y}\right)^2 + \left(\frac{n_z}{L_z}\right)^2\right]. \qquad (6.3.2)$$

סוג שני של תנאי שפה שבו דורשים התאפסות של פונקציית הגל על הדפנות, נותן $\psi_x(x) = (2/L_x)^{1/2}\sin(k_x x)$, כאשר עכשיו $k_x = \pi n_x/L_x$, עם $n_x = 1, 2, \ldots$, וביטויים דומים

בכיוונים האחרים. כמו שראינו בפרק הקודם עבור פונונים (שאלה 5.3.1), התוצאות הסופיות עבור הגדלים הפיסיקליים שמתארים מערכות גדולות אינן תלויות בתנאי השפה, ולכן נמשיך כעת עם תנאי השפה המחזוריים. אף שרמות האנרגיה במשוואה (6.3.2) הן בדידות, הן נהיות צפופות מאוד, כאשר הדגם הולך וגדל. למשל, ההפרש בין האנרגיות עם ערכים עוקבים של n_x מתכונתי ל- $1/L_x^2$, והוא שואף לאפס בגבול של מערכת אינסופית. בגבול של מערכת אינסופית מתקבל רצף של רמות אנרגיה. ברוב המקרים נתעניין במערכות בעלות גודל סופי אך גדול, ואז אפשר לדבר על "**רצף בדיד**" של רמות אנרגיה. רצף בדיד דומה הופיע בפרק 5 בנוגע לקשרי הנפיצה של תנודות הסריג.

עקרון פאולי ורמת פרמי: התוצאה השנייה של תורת הקוונטים היא משמעותית עוד יותר. מאחר שהאלקטרונים הם פרמיונים, עליהם לציית ל**עיקרון של פאולי**, שהוא חוק יסודי של תורת הקוונטים: בדומה לרמות האלקטרוניות באטומים, כל אחת מרמות האנרגיה החד-חלקיקיות במשוואה (6.3.2) יכולה להכיל רק שני אלקטרונים עם ספינים הפוכים [ראו סעיף 3.2 ביחידה 8 בקורס "פרקים בפיסיקה מודרנית"]. לכן, עקרון פאולי מונע מכל האלקטרונים להימצא ברמת האנרגיה הנמוכה ביותר בין הרמות (6.3.2). הדוגמה ה"נקייה" ביותר לפעולתו של עקרון פאולי היא בטמפרטורה אפס, שבה נוצר **גז אלקטרונים מנוון**: N_e אלקטרונים ממלאים בזוגות את $N_e/2$ המצבים הקוונטיים שמתאימים לרמות האנרגיה הנמוכות ביותר, כך שהאנרגיה הכוללת שלהם מינימלית. זהו **מצב היסוד של גז האלקטרונים**.

הרמה הגבוהה ביותר שמאוכלסת נקראת **רמת פרמי**, והאנרגיה שלה (אנרגיית פרמי) מסומנת על ידי E_F. עבור חלקיקים חופשיים נהוג גם לכתוב $E_F = \hbar^2 k_F^2/(2m)$, כאשר $\hbar k_F$ נקרא **התנע של פרמי** (זהו התנע המקסימלי של אלקטרונים בגז האלקטרונים המנוון בטמפרטורה אפס). k_F הוא **מספר הגל של פרמי**, שמתאים לתנע של פרמי. מהדיון שהוביל למשוואה (6.3.2) אפשר לראות כי למרכיב התנע (ביחידות $\hbar$) בכיוון ציר-i ($i = 1,2,3$) יש ערכים בדידים בצעדים של $\Delta k_i = 2\pi/L_i$, ולכן במרחב התלת-ממדי של התנע יש ערך בדיד "מותר" אחד של תנע קוונטי בכל קובייה "בסיסית" שנפחה (במרחב התנע) הוא $\Delta k_x \Delta k_y \Delta k_z = (2\pi)^3/V$, כאשר $V = L_x L_y L_z$ הוא נפח הדגם. רמות האנרגיה שמתחת לרמת פרמי, שמקיימות $E_{n_x,n_y,n_z} = \dfrac{\hbar^2}{2m}\mathbf{k}^2 < E_F = \dfrac{\hbar^2}{2m}\mathbf{k}_F^2$, מתאימות לערכים בדידים של התנע $\hbar\mathbf{k}$ שנמצאים בתוך כדור במרחב התנע ("**כדור פרמי**"), שרדיוסו שווה ל- $\hbar k_F$ [דוגמה דו-ממדית של ה"כדור" הזה, לרבות הנקודות הבדידות בתוכו, עבור המקרה הריבועי $L_x = L_y$, מוצגת באיור 6.3.2(א) שמופיע בהמשך]. מספר הנקודות בתוך כדור פרמי שווה לנפח הכדור חלקי הנפח ה"בסיסי" של כל נקודה, ומכאן

$$N_e = 2[4\pi k_F^3/3]/[(2\pi)^3/V] = k_F^3 V/(3\pi^2) \equiv nV, \tag{6.3.3}$$

כאשר $n \equiv N_e/V = k_F^3/(3\pi^2)$ היא צפיפות האלקטרונים, וכאשר הגורם 2 שמחוץ לסוגריים המרובעים מייצג את שני מצבי הספין. כפי שנראה בהמשך, האלקטרונים היחידים שיכולים

לשנות את מצבם בטמפרטורה אפס הם האלקטרונים שנמצאים על שפת הכדור של פרמי, כי האלקטרונים בתוך הכדור מוקפים על ידי מצבים מאוכלסים, שחסומים בפניהם בגלל עקרון פאולי. לכן התנע האופייני של האלקטרונים שחופשיים לנוע בגז הקוונטי הוא $\hbar k_F$, והמהירות המתאימה היא "**המהירות של פרמי**", $v_F = \hbar k_F / m$. בטמפרטורות נמוכות מספיק (ולהלן נראה כי טמפרטורת החדר היא נמוכה לצורך זה), זאת המהירות שצריכה להופיע בנוסחת דרודה ולהחליף שם את המהירות שהתקבלה מחוק החלוקה השווה. אם זוכרים כי $n \sim 10^{23}\,\mathrm{cm}^{-3}$, נקבל כי $k_F \sim 1/\mathrm{Å}$, ולכן $v_F \sim 10^8\,\mathrm{cm/sec}$ (בדקו!). זהו ערך גדול פי 10 מהערך שנדון על ידי דרודה, ולכן מתקבל גם מהלך חופשי גדול לעומת קבוע הסריג. התוצאה הזאת מבטלת את ההשערה כי ההתנגשויות של האלקטרון הן עם היונים בסריג.

שאלה 6.3.1

טמפרטורת פרמי מוגדרת על ידי $k_B T_F = E_F$. העריכו את טמפרטורת פרמי לגז תלת-ממדי של אלקטרונים חופשיים שצפיפותו $n \sim 10^{23}\,\mathrm{cm}^{-3}$. [$\hbar = 1.05 \times 10^{-27}\, erg\ \sec$, $m = 9.1 \times 10^{-28}\, g$, $k_B = 1.38 \times 10^{-16}\, erg/K$].

האנרגיה של גז האלקטרונים בטמפרטורה אפס: בהינתן האִכלוס של האלקטרונים ברמות האנרגיה החד-אלקטרוניות, האנרגיה הקינטית הכללית של גז האלקטרונים בטמפרטורה אפס ניתנת על ידי הסכום

$$E_{tot} = 2 \sum_{E<E_F} E_{n_x,n_y,n_z}, \tag{א6.3.4}$$

כאשר הסכום הוא על כל הערכים הבדידים של האנרגיה בתוך כדור פרמי. כאשר נפח הדגם גדול, הנקודות הבדידות במרחב התנע צפופות ("רצף בדיד"), ואפשר להחליף את הסכום באינטגרל,

$$E_{tot} = V \int_0^{E_F} E g(E) dE, \tag{ב6.3.4}$$

שבו $Vg(E)dE$ שווה למספר רמות האנרגיה הבדידות עם אנרגיות בטווח שבין E לבין $E + dE$, מוכפל ב-2 בגלל שני מצבי הספין. היות ש-$E = (\hbar k)^2/(2m)$, במרחב תלת-ממדי מספר זה ניתן על ידי פעמיים נפח השכבה הכדורית בטווח הנדון (עם מספר גל בין k לבין $k + dk$) חלקי הנפח של כל נקודה במרחב התנע,

$$Vg(E)dE = \frac{8\pi k^2 dk}{(2\pi)^3/V} = V \frac{m}{\hbar^3 \pi^2} \sqrt{2mE}\, dE \tag{6.3.5}$$

(בדקו!). הצבה של משוואה (6.3.3) נותנת את **צפיפות המצבים** ליחידת אנרגיה וליחידת נפח,

$$g(E) = \frac{3n}{2E_F^{3/2}} \sqrt{E}. \tag{6.3.6}$$

לכן האנרגיה הקינטית של גז האלקטרונים המנוון בטמפרטורה אפס היא $E_{tot} = V\int_0^{E_F} Eg(E)dE = (3/5)VnE_F$, ומכאן האנרגיה הקינטית הממוצעת לאלקטרון,

$$\bar{E} = E_{tot}/N_e = E_{tot}/(Vn) = 3E_F/5 \quad (6.3.7)$$

הצבה של $k_F = (3\pi^2 n)^{1/3}$ [משוואה (6.3.3)] נותנת

$$E_{tot} = N_e \frac{3}{5}\frac{\hbar^2}{2m}(3\pi^2 n)^{2/3} = \frac{3\hbar^2 N_e}{10m}\left(3\pi^2 \frac{N_e}{V}\right)^{2/3}, \quad (6.3.8)$$

ולכן הלחץ של גז האלקטרונים ניתן על ידי $p = -(\partial E_{tot}/\partial V)_{N_e} = 2E_{tot}/(3V)$ ומקדם הנפח ניתן על ידי $B = -V(\partial p/\partial V)_{N_e} = 5p/3 = 10E_{tot}/(9V)$ (בדקו!).

אנרגיית הקשר של מתכת: אם כל אטום תורם אלקטרון אחד, ויש אטום אחד בכל תא יחידה, אזי V/N_e הוא נפח תא היחידה, והוא מסדר גודל של R^3, כאשר R הוא המרחק בין יונים שכנים קרובים. לכן משוואה (6.3.8) נותנת $E_{tot}/N_e \propto 1/R^2$. יכולנו לקבל את התוצאה הזאת גם משיקולי ממדים: אם האורך היחיד בבעיה הוא R, אז התנע היחיד בבעיה מתכונתי ל-$\hbar/R$, ולכן האנרגיה הקינטית הממוצעת של כל אלקטרון מתכונתית ל-$(\hbar/R)^2/(2m)$. משיקולי ממדים דומים, האנרגיה הפוטנציאלית הקולומבית של האינטראקציה בין האלקטרונים לבין היונים ושל האינטראקציה בין האלקטרונים לבין עצמם היא מסדר גודל של $-e^2/R$. לכן האנרגיה הכללית של גז האלקטרונים היא מהצורה $E/N_e = A/R^2 - B/R$, עם הקבועים החיוביים $A,B > 0$, ומינימיזציה שלה נותנת הערכה לגודל תא היחידה ולאנרגיית הקשר של המתכת: $R = 2A/B$, $(E/N_e) = -B^2/(2A)$. המינימיזציה של האנרגיה של גז האלקטרונים קובעת לכן את המרחק הממוצע בין היונים השכנים במתכת, כלומר את קבוע הסריג.

התפלגות פרמי-דיראק: בטמפרטורה סופית יש סיכוי סופי למעברים של אלקטרונים מהגז המנוון אל רמות אנרגיה גבוהות יותר מרמת פרמי. לפי עקרון פאולי, כל מצב קוונטי חד-אלקטרוני (ללא ספין), בעל אנרגיה E_i, יכול להיות מאוכלס על ידי n_i אלקטרונים (או – במקרה הכללי – פרמיונים), כאשר n_i יכול לקבל רק את הערכים 0 או 1. הערך הממוצע של n_i ניתן על ידי פונקציית **ההתפלגות של פרמי ודיראק** (**Fermi-Dirac distribution**),

$$\langle n_i \rangle = f(E_i) = \frac{1}{1 + e^{\beta(E_i - \mu)}}, \quad (6.3.9)$$

כאשר $\beta = 1/(k_B T)$ וכאשר μ הוא פרמטר שתלוי בטמפרטורה, שנקרא **הפוטנציאל הכימי** (שימו לב: האות μ מסמלת לפעמים פוטנציאל כימי, לפעמים מומנט מגנטי ולפעמים מוביליות חשמלית. אפשר תמיד לזהות במה מדובר מתוך ההקשר). הפוטנציאל הכימי שווה לאנרגיה (החופשית) שיש להוסיף למערכת, כשמוסיפים לה חלקיק אחד. בקונפיגורציה נתונה, המספר הכללי של האלקטרונים במערכת (ללא הספין) ניתן על ידי $N = \sum_i n_i$. ערכו של הפוטנציאל הכימי נקבע על ידי הדרישה שהמספר הממוצע של כל האלקטרונים, שמאכלסים את כל המצבים (כולל הספין), יהיה שווה למספר הכולל של האלקטרונים במערכת,

$$. N_e = 2\langle N\rangle = 2\sum_i \langle n_i\rangle = \sum_i 2/[1+e^{\beta(E_i-\mu)}] \qquad (6.3.10)$$

משוואה (6.3.9) דומה במובנים מסוימים למשוואה (5.4.8) עבור המספר הממוצע של פונונים באופן תנודה נתון. כפי שצוין שם, משוואה (5.4.8) היא מקרה פרטי של התפלגות בוז-איינשטיין שמתייחסת לחלקיקים בעלי ספין שלם (בניגוד להתפלגות פרמי-דיראק שמתייחסת לחלקיקים בעלי ספין חצי-שלם, למשל אלקטרונים. עבור בוזונים $n_i = 0,1,2,3,...,\infty$).

מאחר ש-$0 \le n_i \le 1$, אפשר להתייחס אל הפונקציה $f(E_i)$ כאל הסיכוי (הממוצע) למצוא חלקיק במצב בעל האנרגיה E_i. דרך פשוטה לקבל את משוואה (6.3.9) היא לדרוש כי היחס בין הסיכוי הזה לבין הסיכוי שאין שם חלקיק, $[1-f(E_i)]$, יהיה מתכונתי להתפלגות בולצמן, כלומר $f(E_i)/[1-f(E_i)] = ze^{-\beta E}$. אם מסמנים את מקדם הפרופורציה באגף ימין על ידי $z = e^{\beta\mu}$, מקבלים את משוואה (6.3.9).

נציג עכשיו הוכחה טכנית יותר של משוואה (6.3.9). ההוכחה הזאת דורשת רקע בפיסיקה סטטיסטית, ואפשר לדלג עליה ולעבור ישירות אל שאלה 6.3.2, שמציגה הוכחה חלופית של המשוואה הזאת בשיטות סטטיסטיות בלבד. בטמפרטורה סופית יש לחשב את פונקציית החלוקה של גז האלקטרונים ולקבל ממנה את התכונות התרמודינמיות שלהם. במקום לחשב את האנרגיה החופשית עבור מספר קבוע של אלקטרונים, נוח יותר לחשב אותה עבור מספרים שונים של האלקטרונים, אבל עם **פוטנציאל כימי** קבוע μ, ואז יש לחשב את המספר הממוצע של אלקטרונים שמתאים לפוטנציאל כימי נתון, משוואה (6.3.10). עבור קונפיגורציה כלשהי $\{n_i\}$ של האכלוסים, האנרגיה של כל האלקטרונים היא (ללא הספין) $E_{tot} = \sum_i n_i E_i$, ומספרם הוא $N = \sum_i n_i$. המשקל הבולצמני של קונפיגורציה כזאת הוא $e^{-\beta(E_{tot}-\mu N)}$, ופונקציית החלוקה היא הסכום על המשקלות הללו על כל הקונפיגורציות האפשריות של המערכת, כלומר על כל הערכים האפשריים של האכלוסים $\{n_i\}$,

$$Z = \sum_{E_{tot},N} e^{-\beta(E_{tot}-\mu N)} = \sum_{\{n_i\}} e^{-\beta\sum_i n_i(E_i-\mu)}$$
$$. \quad = \prod_i \sum_{n_i=0,1} e^{-\beta n_i(E_i-\mu)} = \prod_i \left[1+e^{-\beta(E_i-\mu)}\right] \qquad (6.3.11)$$

המספר הממוצע של אלקטרונים (ללא הספין) באנרגיה E_i מתקבל ממיצוע של n_i עם המשקלות הבולצמניים,

$$, \langle n_i\rangle = f(E_i) = \frac{\sum_{\{n_j\}} n_i e^{-\beta\sum_j n_j(E_j-\mu)}}{\sum_{\{n_j\}} e^{-\beta\sum_j n_j(E_j-\mu)}} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial(\beta E_i)} = \frac{1}{1+e^{\beta(E_i-\mu)}} \qquad (6.3.12)$$

וזאת התוצאה שניתנה במשוואה (6.3.9). עבור פרמיונים, התפלגות פרמי-דיראק מחליפה בתחום הקוונטי את ההתפלגות של מקסוול-בולצמן, $f_{MB}(E_i) = e^{-\beta(E_i-\mu)}$, שנותנת את חוק החלוקה

השווה שבו השתמש דרודה. התפלגות פרמי-דיראק זהה להתפלגות מקסוול-בולצמן רק בגבול של אנרגיות גבוהות מאוד (ביחס ל- $k_BT = 1/\beta$), או בפוטנציאלים כימיים שליליים מאוד (ביחס לטמפרטורת פרמי, שאלה 6.3.1), כשהאיבר האקספוננציאלי "משתלט" על המכנה באגף ימין של (6.3.9).

שאלה 6.3.2

דרך אחרת לקבל את משוואה (6.3.9) מבוססת על קומבינטוריקה. מניחים כי כל רמת אנרגיה E_i יכולה להכיל לכל היותר g_i אלקטרונים (לרבות הניוון של רמת האנרגיה E_i, אבל ללא הספין), ומאוכלסת על ידי n_i אלקטרונים. האנרגיה הכללית והמספר הכללי של חלקיקים בגז ניתנים על ידי $E_{tot} = \sum_i n_i E_i$ ו- $N = \sum_i n_i$, בהתאמה.

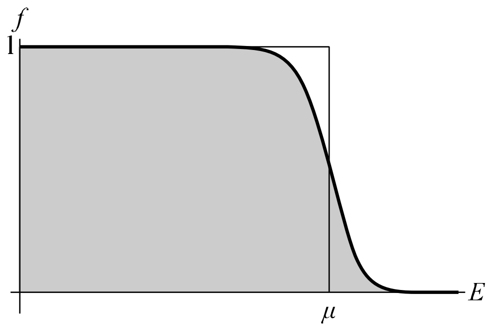
א. הראו כי מספר האפשרויות לאכלוס הוא $W = \prod_i \{g_i!/[n_i!(g_i - n_i)!]\}$.

ב. השתמשו בנוסחת סטירלינג, $\log n! \approx n \log n - n$, כדי למצוא ביטוי לאנטרופיה, שמוגדרת על ידי $S = k_B \log W$ ולאנרגיה החופשית $F = E_{tot} - TS$.

ג. בהנחה שהאנרגיה החופשית איננה משתנה כשמעבירים δn אלקטרונים מהמצב m למצב ℓ, הראו כי $\partial F/\partial n_m = \partial F/\partial n_\ell$, ולכן לנגזרת הזאת יש ערך זהה לכל המצבים, ואפשר לסמנה על ידי הפוטנציאל הכימי, $\partial F/\partial n_m = \mu$.

ד. השתמשו בביטוי עבור F שקיבלתם בחלק (ב) כדי לבטא את μ, חשבו את הממוצע $\langle n_i \rangle$ והראו כי התוצאה זהה למשוואה (6.3.9).

בטמפרטורה אפס ($\beta \to \infty$), כלומר במצב היסוד של גז האלקטרונים, הפונקציה $f(E)$ הופכת לפונקציית מדרגה, ששווה ל-1 עבור $E < \mu$ ולאפס עבור $E > \mu$ (איור 6.3.1). לכן רק הרמות מתחת ל-μ מאוכלסות, ואפשר לזהות את הפוטנציאל הכימי עם רמת פרמי, $\mu(T = 0) = E_F$. בטמפרטורות סופיות, כפי שאפשר לראות באיור 6.3.1, $f(E)$ קרובה מאוד ל-1 כאשר $E - \mu << k_BT$, והיא דועכת לאפס כאשר $E - \mu >> k_BT$. בגבול האחרון מתקיים $f(E) \approx e^{-\beta(E-\mu)}$, ואז ה"זנב" של $f(E)$ דועך לאפס כמו הפונקציה המעריכית של מקסוול-בולצמן [ראו גם חלק (ג) בשאלה 6.3.4].



איור 6.3.1: התפלגות פרמי-דיראק. הקו הדק הוא עבור $T = 0$, והקו העבה (עם השטח המוצלל תחתיו) הוא עבור $k_BT/\mu = 0.05$.

החום הסגולי: בכל טמפרטורה סופית, בנקודה $E=\mu$ מתקבל $f(\mu)=1/2$. הפונקציה $f(E)$ שונה באופן משמעותי מ-0 או מ-1 רק כאשר $\left|\beta(E-\mu)\right|\le 1$, ולכן הירידה ההדרגתית של הפונקציה מ-1 ל-0 מתרחשת עבור אנרגיות בטווח $\left|E-\mu\right|\le k_BT$. כפי שראינו בשאלה **6.3.1**, בטמפרטורות החדר מתקיים $k_BT << E_F = k_BT_F$, ולכן רוחב הטווח הזה קטן מאוד ביחס לרמת פרמי, $| E-\mu |<< E_F$. הסיכוי של אלקטרון לעבור מאנרגיה בתוך כדור פרמי אל אנרגיה מעליו שווה ליחס בין השטח שבין שני הקווים (שאיננו מוצלל) מתחת ל-μ לבין השטח הכולל שמתחת לקו הדק. השטח הראשון שווה לשטח המוצלל מעל μ, שנותן את התפלגות האלקטרונים שעברו אל מעל לכדור פרמי. בהערכה גסה, כל אחד מהשטחים הקטנים הללו הוא מסדר גודל של k_BT (שטח משולש שבסיסו k_BT וגובהו $1/2$). חישוב מדויק נותן כי השטח המוצלל מעל μ הוא

$$\int_\mu^\infty dEe^{-\beta(E-\mu)}/[1+e^{-\beta(E-\mu)}] = -k_BT\log[1+e^{-\beta(E-\mu)}]\,|_\mu^\infty = k_BT\log 2$$

(בדקו שהשטח בין שני הקווים מתחת ל-μ אכן שווה לאותה תשובה). שטח המלבן הגדול הוא μ, ובטמפרטורות נמוכות מספיק מתקיים $\mu \approx E_F$ (כי התיקונים לפוטנציאל הכימי של הגז המנוון קטנים). לכן הסיכוי של אלקטרון לעבור אל מעל לרמת פרמי הוא מסדר גודל של k_BT/E_F. מאחר שיש בסך הכול N_e אלקטרונים, מספר האלקטרונים שעוברים הוא בערך $\Delta N \approx N_e(k_BT/E_F)$ (עד כדי מקדם מסדר גודל של 1). האנרגיה הכוללת של הגז גדלה לעומת ערכה בטמפרטורה אפס, כי אלקטרונים שהיו בתוך כדור פרמי עוברים עכשיו להיות מעליו, עם אנרגיה יותר גבוהה. מאחר שכל אלקטרון משנה את האנרגיה שלו בערך ב-$\left|E-\mu\right| \approx k_BT$, השינוי הכללי באנרגיה של הגז הוא בערך $\Delta E_{tot} \approx \Delta Nk_BT \approx N_e(k_BT)^2/E_F$, ולכן החום הסגולי הוא בקירוב לינארי בטמפרטורה, $C_V \approx 2N_ek_B(k_BT/E_F)$. כפי שראינו בשאלה **6.3.1**, טמפרטורות פרמי של גז אלקטרונים אופייני היא בערך $T_F = E_F/k_B \approx 90{,}000K$. [בפועל $T_F = 136{,}000K$ עבור אלומיניום ו- $T_F = 18{,}400K$ עבור צזיום.] לכן בטמפרטורת החדר מתקבל $k_BT/E_F \sim 1/300$, והחום הסגולי האלקטרוני קטן מאוד לעומת החום הסגולי הפונוני [שמתנהג בטמפרטורות החדר לפי חוק דולון-פטי, $C_V(phonons) = 3Nk_B$], בהתאמה עם הניסיון.

החישוב הנ"ל מקורב, כי לכל אלקטרון יש שינוי אחר באנרגיה, ויש למצע נכון על כל האנרגיות הללו. חשבון מלא של החום הסגולי דורש חישוב של האינטגרל

$$\left\langle E_{tot}\right\rangle = V\int_0^\infty Eg(E)f(E)dE = \frac{3N_e}{2E_F^{3/2}}\int_0^\infty dE\frac{E^{3/2}}{1+e^{\beta(E-\mu)}}. \qquad (6.3.13)$$

הגבול התחתון של האינטגרל הוא 0, כי צפיפות המצבים מתאפסת מתחת לערך הזה. גזירה נותנת את החום הסגולי האלקטרוני,

$$C_V(electrons) = \frac{\partial\left\langle E_{tot}\right\rangle}{\partial T} = V\int_0^\infty Eg(E)\frac{\partial f(E)}{\partial T}dE. \qquad (6.3.14)$$

פיתוח עד לסדר הנמוך ביותר בטמפרטורה (ראו שאלה 6.3.3) נותן

$$.\, C_V(electrons) \approx V(3\pi^2 n)^{1/3} m k_B{}^2 T/(3\hbar^2) = \frac{\pi^2}{2} N k_B \frac{T}{T_F} \equiv \gamma T \qquad (6.3.15)$$

התוצאה הזאת מדויקת עבור גז אלקטרונים חופשיים קוונטיים. התוצאה אכן לינארית בטמפרטורה, אבל עם מקדם שונה מעט מהמקדם שהתקבל בהערכה ה"גסה" לעיל. בטמפרטורות נמוכות ביחס לטמפרטורת דביי של הפונונים, התרומה הפונונית לחום הסגולי בשלושה ממדים היא $C_V(phonons) \approx AT^3$ [ראו דיון אחרי משוואה (5.4.22)], ולכן החום הסגולי הכולל ניתן על ידי

$$.\, C_V \approx \gamma T + AT^3 \qquad (6.3.16)$$

כשמציירים את התוצאות הניסיוניות עבור C_V/T כפונקציה של T^2, מתקבל בדרך כלל קו ישר. הערך הנמדד של המקדם γ הוא בדרך כלל מסדר הגודל של הביטוי שניתן במשוואה (6.3.15), אבל איננו זהה לביטוי הזה. מאחר ש-γ מתכונתי למסת האלקטרון [משוואה (6.3.15)], נהוג לפרש את ההבדלים הללו על ידי כך שמייחסים לאלקטרונים מסה אפקטיבית, m^*, ששונה מהמסה של אלקטרונים חופשיים. נחזור לעניין זה בהמשך.

שאלה 6.3.3

א. שרטטו את הפונקציה $-f'(E) = -\partial f/\partial E$ עבור כמה ערכים של הטמפרטורה. הראו כי האינטגרל של הפונקציה שווה ל-1, וכי בטמפרטורות נמוכות יש לה שיא סימטרי וצר סביב רמת פרמי. העריכו את התלות של רוחב השיא הזה בטמפרטורה. הראו כי בגבול $T \to 0$ הפונקציה שואפת לפונקציית הדלתא, $-\partial f/\partial E \to \delta(E-\mu)$.

ב. **הפיתוח של זומרפלד**: השתמשו בתוצאות של חלק א כדי להראות שהתיקון המוביל לגדלים ממוצעים בטמפרטורות נמוכות מתכונתי ל-T^2. [רמז: התחילו מאינטגרציה בחלקים של האינטגרל שנותן את הממוצע והתרכזו בתרומות ליד רמת פרמי.]

שאלה 6.3.4

נסמן את שטח כדור היחידה ב-d ממדים על ידי S_d [למשל $S_3 = 4\pi$, $S_2 = 2\pi$].

א. מהו הקשר בין מספר האלקטרונים לבין רמת פרמי בטמפרטורה אפס?

ב. מהי צפיפות המצבים של אלקטרונים בממד כללי d? מהו היחס בין האנרגיה הכללית של האלקטרונים לרמת פרמי?

ג. בהינתן מספר האלקטרונים במערכת, השוו אותו למספר הממוצע שמחושב מהתפלגות פרמי-דיראק בטמפרטורה כלשהי, וקבלו משוואה שממנה ניתן לחלץ את התלות של הפוטנציאל הכימי μ בטמפרטורה וברמת פרמי. השתמשו במשוואה הזאת כדי להוכיח כי בגבול של טמפרטורות גבוהות הפוטנציאל הכימי של מערכת עם מספר סופי של אלקטרונים שואף ל-$-\infty$ $\mu \approx -(d/2)(k_BT)\ln(k_BT) \to$. הראו כי בגבול הזה כל

הממוצעים התרמודינמיים מתקבלים מהתפלגות מקסוול-בולצמן, ולכן מתקבלים חוק החלוקה השווה וחוק דולון-פטי.

ד. הראו כי הפוטנציאל הכימי של גז אלקטרונים קוונטי בשני ממדים ניתן על ידי $\mu(T) = k_B T \ln[e^{E_F/(k_B T)} - 1]$.

ה. איך תשתנינה החזקות של הטמפרטורה במשוואה (6.3.16) בממד כללי?

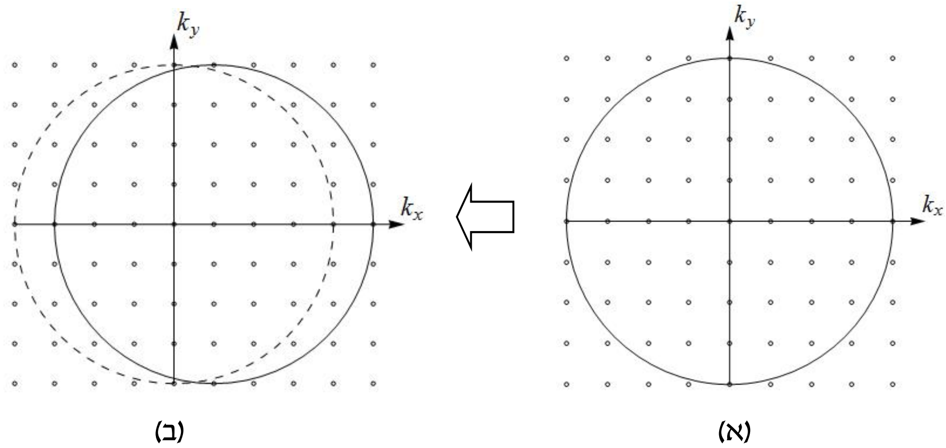
המוליכות החשמלית: במקרה הקוונטי כל אלקטרון "חופשי" מתואר לפי דה ברולי על ידי גל עם תדירות $\omega = E/\hbar$ ועם תנע $\mathbf{k} = \mathbf{p}/\hbar$. הגלים המישוריים $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-i\omega(\mathbf{k})t}/\sqrt{V}$ פרושים על כל המרחב. כדי למקם את החלקיק באזור מסוים במרחב מתארים אותו על ידי חבילת גלים, כמו במשוואה (5.1.9), ואז המהירות הממוצעת של החלקיק שווה למהירות החבורה של הגל, $\mathbf{v} = \nabla_{\mathbf{k}}\omega$. עבור חלקיק חופשי, $E = (\hbar\mathbf{k})^2/(2m)$, מתקבל $\mathbf{v} = \nabla_{\mathbf{k}}\omega = \hbar\mathbf{k}/m$ [פרק 1 ביחידה 5 בקורס "פרקים בפיסיקה מודרנית"]. נחזור עכשיו למוליכות החשמלית. בטמפרטורה אפס, כלומר במצב היסוד של גז האלקטרונים, כל המצבים בכדור פרמי מלאים. צפיפות הזרם הכוללת היא

$$\mathbf{J} = -e\sum_i \mathbf{v}_i = 0 , \qquad (6.3.17)$$

כי לכל נקודה $\mathbf{k}_i$ בכדור קיימת גם הנקודה $\mathbf{k}_i' = -\mathbf{k}_i$, ראו באיור 6.3.2(א). במרחקים גדולים לעומת אורך הגל של האלקטרון, הערכים הממוצעים הקוונטיים של המקום ושל התנע מקיימים את משוואות התנועה הרגילות של המכניקה הקלאסית. בנוכחות שדה חשמלי קבוע, בין התנגשויות, התנע (הממוצע הקוונטי) של כל אלקטרון יקיים

$$\mathbf{p}_i(t) - \mathbf{p}_i(0) = -e\mathbf{E}t . \qquad (6.3.18)$$

עם זאת, עקרון פאולי אוסר על האלקטרון לעבור ולאכלס מצב שכבר מאוכלס על ידי שני אלקטרונים. בהנחה שהשדה החשמלי הוא בכיוון השלילי של ציר-x, האלקטרונים צריכים לנוע בכיוון החיובי של ציר-x. עבור שדה חשמלי קטן שינוי התנע של כל אלקטרון יהיה קטן, ולכן הוא צריך לעבור אל מצב תנע קרוב. האלקטרונים היחידים שיש לידם מצבים "פנויים" הם האלקטרונים שמיוצגים על ידי הנקודות בצד הימני של כדור פרמי. אלקטרונים אלה ינועו ימינה לפי משוואה (6.3.18) ו"יפנו" את המצבים הקודמים שלהם. המצבים האחרונים האלה יתמלאו על ידי האלקטרונים שנמצאים לשמאלם, שגם הם יזוזו ימינה לפי אותה משוואה. בסופו של דבר ינוע כל הכדור של פרמי ימינה, כמו שמתואר באיור 6.3.2(ב). המצבים בין שני הכדורים בצד שמאל ($k_x < 0$) יישארו ריקים, והמצבים בין שני הכדורים בצד ימין יהיו מאוכלסים.



איור 6.3.2: הנקודות מייצגות ערכים בדידים של התנע עבור המצבים העצמיים של האלקטרון בדגם הסופי (במקרה הריבועי $L_x = L_y$). בטמפרטורה אפס המצבים בתוך העיגול המלא מאוכלסים על ידי אלקטרונים. (א) ללא שדה חשמלי. (ב) בנוכחות שדה חשמלי שמצביע בכיוון השלילי של ציר-x.

שחזור נוסחת דרודה: נזכור כי ההתנגדות החשמלית נגרמת על ידי **התנגשויות** של האלקטרונים עם גורמים שונים בתוך הדגם. מאחר שטמפרטורת החדר היא תמיד נמוכה מאוד לעומת טמפרטורת פרמי, האלקטרונים היחידים שיכולים להתנגש ולעבור למצבים פנויים אחרי ההתנגשות הם האלקטרונים שקרובים לשפת הכדור של פרמי. לאלקטרונים שנמצאים עמוק בתוך הכדור אין לאן לעבור אחרי התנגשות. לכן המהירות האופיינית של האלקטרונים המתנגשים היא המהירות של פרמי ולא המהירות התרמית שהופיעה בתורה של דרודה. מאחר שמשוואה (6.2.6) של דרודה איננה מכילה את המהירות, זמן הרלקסציה הוא עדיין מסדר גודל של $\tau \sim 10^{-14}\,\mathrm{sec}$. הערך $v_F \sim 10^8\,\mathrm{cm/sec}$ נותן מהלך חופשי $\ell = v_F\tau \sim 100\,\text{Å}$, ולכן **ההתנגשויות אינן יכולות להיות עם היונים שמרכיבים את הסריג, שהמרחקים ביניהם שווים לקבוע הסריג**. ההסבר להיעדר ההתנגשויות מהסריג המחזורי דומה להסבר שנדון בפרק 3. מאחר שהאלקטרון הקוונטי מתואר על ידי גל, הגל הזה יכול להתפזר רק כאשר וקטור הגל שלו משתנה על ידי וקטור של הסריג ההופכי, כמו בשיאי בראג של פיזור גלים ממבנה מחזורי. כפי שנראה בהמשך, שינוי וקטור הגל על ידי וקטור סריג הופכי איננו משנה את מצב האלקטרון ולכן איננו תורם להתנגדות החשמלית.

במצב סטציונרי הכדור של פרמי זז בשיעור $\Delta\mathbf{k} = m\Delta\mathbf{v}/\hbar = -e\mathbf{E}\,\tau/\hbar$. רוב האלקטרונים עדיין מאכלסים זוגות של מצבים עם וקטורי תנע הפוכים. עם זאת, איור 6.3.2(ב) מראה שלנקודות שבין הכדור המלא ובין הכדור המקוּוקו אין נקודות "הפוכות". מספרן של נקודות אלה הוא מסדר גודל של $N_e|\Delta v|/v_F = N_e|e\tau\mathbf{E}/m|/v_F$. כל אלקטרון כזה נע במהירות v_F, ולכן צפיפות הזרם השקולה של כל האלקטרונים היא

$$|J| \approx n(|\Delta v|/v_F)ev_F = ne\Delta v = \frac{ne^2\tau}{m}|\mathbf{E}|. \qquad (6.3.19)$$

שחזרנו את נוסחת דרודה (6.2.5), אבל עכשיו זמן הרלקסציה צריך להיות מחושב עבור התנגשויות של אלקטרונים שנעים במהירות פרמי.

המוליכות התרמית הקוונטית ומקדם זיבק: נצא מהנוסחה הבסיסית $\kappa = nv^2\tau\, c/3$ [משוואה (6.2.23)], אולם עכשיו יש להציב את מהירות פרמי ואת החום הסגולי ממשוואה (6.3.15). הצבה ביחס של לורנץ נותנת עכשיו

$$. L = \frac{\kappa}{\sigma T} = \frac{\pi^2}{3}\left(\frac{k_B}{e}\right)^2 \qquad (6.3.20)$$

הצבת הערכים המספריים נותנת $L = 2.45\times 10^{-8} Watt\Omega/K^2$. בניגוד לתוצאה ממודל דרודה ה"קלאסי", הערך הזה מתאים טוב למדי לערכים הנמדדים במתכות.

בשאלה 6.2.6 קיבלנו כי המקדם של זיבק הוא $Q = -c/(3e)$, ושימוש בחוק החלוקה השווה עבור החום הסגולי נתן תוצאה גדולה פי 100 מהתוצאה הניסיונית. ממשוואה (6.3.15), היחס בין החום הסגולי לאלקטרון בתורת זומרפלד לבין מקבילו בתורת דרודה הוא $(\pi^2/3)(T/T_F)$. משאלה 6.3.1, $T/T_F \approx 1/300$, ולכן המקדם של זיבק קטן פי 100, ומקבלים התאמה טובה עם הניסיון.

ההתנגשויות שגורמות להתנגדות החשמלית: כפי שהזכרנו לעיל, ההתנגשויות שאחראיות להתנגדות החשמלית אינן יכולות להיות עם היונים בסריג המחזורי המסודר, ולכן יש למצוא גורמים אחרים שאחראים להתנגדות החשמלית. בפועל האלקטרונים מתנגשים ב"**זיהומים**" (impurities) שונים, שיכולים לכלול אטומים זרים או פגמים שונים במבנה הסריגי, או בפונונים, או באלקטרונים אחרים. מאחר ש-$1/\tau$ הוא סיכוי להתנגשות, אפשר לבטא אותו כסכום הסיכויים לתהליכי התנגשות שונים,

$$, \frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{imp}} + \frac{1}{\tau_{ph}} + \frac{1}{\tau_{ee}} + \ldots \qquad (6.3.21)$$

כאשר האיברים באגף ימין מתייחסים לשלושת התהליכים שהוזכרו לעיל. נתחיל בראשון. אם צפיפות ה"זיהומים" (מספרם ביחידת נפח) היא N_{imp}, ואם חתך הפעולה של כל אחד מהם (השטח האפקטיבי שניצב לכיוון תנועת האלקטרון שממנו האלקטרון מתפזר) הוא σ_{imp}, אזי המהלך החופשי של האלקטרון בין התנגשויות כאלה נקבע על ידי המשוואה $\ell_{imp}\sigma_{imp}N_{imp} = 1$, כאשר ℓ_{imp} הוא המהלך החופשי של האלקטרון בין התנגשויות עם זיהומים, כלומר המרחק הממוצע בין זיהומים (באגף שמאל מוכפלת הצפיפות בנפח שבתוכו יש "זיהום" אחד). לכן $1/\tau_{imp} = \langle v\rangle/\ell_{imp} = \langle v\rangle\sigma_{imp}N_{imp}$, והאיבר הזה מתכונתי לצפיפות ה"זיהומים". הצפיפות הזאת איננה תלויה בטמפרטורה, ולכן התרומה היחידה להתנגדות הסגולית בטמפרטורה אפס, שנקראת "**ההתנגדות השיורית**" (**residual resistivity**), ניתנת על ידי

$$. \rho_{res} = \frac{m}{ne^2\tau_{imp}} = \frac{m\langle v\rangle\sigma_{imp}}{ne^2}N_{imp} \qquad (6.3.22)$$

נעבור עכשיו להעריך את הסיכוי ל**התנגשויות עם פונונים**. בטמפרטורות גבוהות מטמפרטורת דביי מספר הפונונים עם התדירות ω_α שווה בקירוב ל- $\langle n_\alpha \rangle \approx k_B T/(\hbar\omega_\alpha)$ [פיתוח של משוואה (5.4.8)]. אפשר למצוא פונונים עם תנע מסדר גודל של התנע של פרמי, שיתנגש עם אלקטרונים ויאפס את התנע הממוצע שלהם בכיוון הזרם. מאחר שמספר הפונונים הללו מתכונתי ל- $k_B T$, התרומה להתנגדות החשמלית גם היא לינארית בטמפרטורה. בטמפרטורות נמוכות מאוד התנע של הפונון האופייני מתכונתי ל- $k_B T$, ולכן השינוי בתנע של האלקטרון בכיוון הזרם אחרי ההתנגשות הוא מסדר גודל של $k_{ph}{}^2/k_F \propto T^2$ (זהו מרכיב התנע בכיוון התנועה אחרי שהאלקטרון איבד תנע k_{ph} בכיוון שניצב לתנועה, ראו דיון על פיזור לזוויות קטנות בשאלה 6.2.2). ב-d ממדים ובקירוב דביי [משוואות (5.4.8) ו-(5.4.20)] מספרם של הפונונים הללו הוא

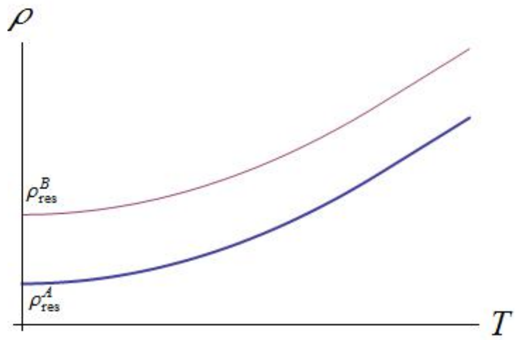
$$N_{ph} = \sum_\alpha \langle n_a \rangle = \int_0^{\omega_D} d\omega g_{ph}(\omega)/(e^{\beta\hbar\omega}-1) \propto T^d \int_0^{\beta\hbar\omega_D} dx x^{d-1}/(e^x-1) \propto T^d ,$$

כאשר שולחים את הגבול העליון של האינטגרל באגף ימין לאינסוף. לכן התרומה הפונונית להתנגדות של חומר תלת-ממדי מתכונתית ל- $T^{d+2} = T^5$ בטמפרטורות נמוכות ול- T בטמפרטורות גבוהות.

הסיכוי ל**התנגשויות של האלקטרון עם אלקטרונים אחרים** מתכונתי לריבוע צפיפות האלקטרונים שמשתתפים בהולכה (הסיכוי למצוא שני אלקטרונים במקום נתון). כמו כן שני האלקטרונים חייבים להימצא במרחק אנרגטי של כ- $k_B T$ מרמת פרמי (כדי שיוכלו למצוא מקומות ריקים לעבור אליהם), ולכן התרומה להתנגדות מתכונתית ל- T^2. בטמפרטורות נמוכות התרומה הזאת גדולה מהתרומה של הפונונים. איור 6.3.3 מציג באופן סכמטי את ההתנגדות כפונקציה של הטמפרטורה: הגרף מתחיל מהערך ρ_{res} ליד $T = 0$, עולה לאט, ואז ממשיך לינארית עם הטמפרטורה בטמפרטורות גבוהות מטמפרטורת דביי, T_D. ההתנהגות הזאת של $\rho(T)$ נקראת "**חוק מתיאסן**" (**Matthiessen**):

$$\rho(T) = \begin{cases} \rho_{res} + AT^2, & T << T_D \\ B\,T, & T >> T_D \end{cases} , \tag{6.3.23}$$

עם $A, B > 0$. מאחר ש-ρ_{res} תלוי בריכוז הזיהומים, הוא עשוי להיות שונה בדגמים שונים של החומר. לעומת זאת, החלק שתלוי בטמפרטורה תלוי רק בגביש המתכתי, ולכן הוא איננו תלוי בדגם. אכן, תוצאות מדגמים שונים מתלכדות, אם מזיזים את הקווים באופן אנכי כדי לקזז את ההבדלים בהתנגדות השיורית. כדי להדגים זאת איור 6.3.3 מציג שני קווים כאלה. מקובל גם להגדיר את **יחס ההתנגדות** (**resistivity ratio**), שהוא היחס בין התנגדות בטמפרטורת החדר להתנגדות בטמפרטורה נמוכה מאוד. היחס הזה גדל ככל שהחומר נקי יותר.



איור 6.3.3: תיאור סכמטי של תלות ההתנגדות בטמפרטורה לפי חוק מתיאסן עבור שני דגמים עם התנגדויות שיוריות שונות.

שאלה 6.3.5

א. צפיפות המסה של נחושת היא $\rho_m = 8.95\mathrm{g/cm^3}$, וההתנגדות הסגולית שלה בטמפרטורת החדר היא $\rho = 1.55\mu\Omega\mathrm{cm}$ (הסימון m נועד להבדיל בין צפיפות המסה לבין ההתנגדות. למרבה הצער שניהם מסומנים על ידי האות ρ). בהנחה שכל אטום תורם אלקטרון הולכה אחד, ושמסת האלקטרון שווה למסת אלקטרון חופשי, חשבו את ריכוז אלקטרוני ההולכה, זמן הרלקסציה, מהירות פרמי, אנרגיית פרמי, טמפרטורת פרמי והמהלך החופשי של האלקטרונים.

ב. ההתנגדות השיורית של נחושת שמכילה אחוז אטומי אחד של אטומי ארסן היא $\rho_{res} = 6.8\mu\Omega\mathrm{cm}$. מהו חתך הפעולה לפיזור של אלקטרון על ידי אטום ארסן אחד בתוך הנחושת?

6.4: אלקטרונים בפוטנציאל מחזורי: משפט בלוך

מבוא: עד כאן התעלמנו מהפוטנציאל המחזורי שהיונים בגביש מפעילים על האלקטרונים. כפי שנראה בהמשך, הפוטנציאל הזה מאפשר להסביר רבות מהתופעות שהוחמצו על ידי התאוריות של אלקטרונים חופשיים; למשל, העובדה שחומרים מסוימים מתנהגים כמבודדים אף שתורת זומרפלד הייתה מנבאת שיתנהגו כמתכות, או העובדה שמקדם הול הוא לפעמים חיובי. בפוטנציאל מחזורי משוואת שרדינגר עבור אלקטרון יחיד (6.3.1) מוחלפת על ידי

$$\hat{H}(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(\mathbf{r})\right]\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}), \qquad (6.4.1)$$

כאשר הפוטנציאל מקיים את מחזוריות הסריג,

$$U(\mathbf{r}) = U(\mathbf{r}+\mathbf{R}), \qquad (6.4.2)$$

עבור **כל וקטור הזזה בסריג**, $\mathbf{R} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3$; הפוטנציאל שהאלקטרון "מרגיש" בכל נקודה בתוך תא יחידה נתון זהה לפוטנציאל שהוא מרגיש באותה נקודה בתוך כל תא יחידה

אחר. לפונקציות הגל שפותרות את (6.4.1) עם (6.4.2) יש תכונות מיוחדות, שמתוארות על ידי **משפט בלוך**. המשפט הזה הוזכר כבר אחרי משוואה (5.1.4), בהקשר של תנודות הסריג.

משפט בלוך (Bloch):[1] כל פונקציית גל $\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ שפותרת את משוואת שרדינגר (6.4.1), עם פוטנציאל מחזורי שמקיים את משוואה (6.4.2), מאופיינת על ידי מספר קוונטי בדיד n ועל ידי וקטור של מספרים קוונטיים $\mathbf{k}$, וניתן לרשום אותה כמכפלה של שני גורמים,

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \tag{6.4.3}$$

כאשר הפונקציה $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ היא מחזורית על הסריג, כלומר מתקיים

$$u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}+\mathbf{R}) \tag{6.4.4}$$

לכל וקטור הזזה בסריג $\mathbf{R}$. למערכת אינסופית הערכים של הוֶקטורים $\mathbf{k}$ רציפים. למערכת סופית ערכים אלה זהים לערכים הבדידים הצפופים שהתקבלו במשוואה (5.3.10). המספר הקוונטי n מבחין בין הפתרונות השונים שמתקבלים עבור כל וקטור $\mathbf{k}$, שהאנרגיות העצמיות שלהם מסומנות על ידי $E_n(\mathbf{k})$.

הגרסה השנייה של משפט בלוך: הצבה של (6.4.4) ב-(6.4.3) נותנת $\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}+\mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}+\mathbf{R})} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}+\mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}[e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})]$, כלומר

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}+\mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \tag{6.4.5}$$

לכן פונקציה שמקיימת את משפט בלוך, מקיימת את משוואה (6.4.5). גם ההיפך נכון: אם $\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ מקיימת את משוואה (6.4.5), אזי נגדיר עכשיו פונקציה חדשה,

$$u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \tag{6.4.6}$$

הזזה ב- $\mathbf{R}$ ושימוש במשוואה (6.4.5) נותנים

$$u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}+\mathbf{R}) = e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}+\mathbf{R})} \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}+\mathbf{R}) = e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}[e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}+\mathbf{R})] = e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \tag{6.4.7}$$

ולכן הפונקציה $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ מחזורית עם וקטורי הסריג, כמו במשוואה (6.4.4). **משוואה (6.4.5) שקולה לכן למשפט בלוך** (להלן נקרא למשוואה הזאת "הגרסה השנייה של משפט בלוך"). אף כי המספרים הקוונטיים $\mathbf{k}$ במשוואה (5.3.10) זהים לערכים הבדידים של התנע של חלקיק חופשי (עם תנאי שפה מחזוריים על הדפנות של תיבה טריקלינית כללית), במקרה הנוכחי הם **אינם שווים לערכים של התנע של האלקטרון**. עם זאת, בסעיף 6.10 נראה שהם מקיימים כמה תכונות שדומות לתכונות התנע, ולכן $\mathbf{k}$ נקרא "**התנע הסריגי**" של האלקטרון.

1 המאמר של פליקס בלוך הופיע בשנת 1928, שבה גם קיבל את הדוקטורט שלו. הוא קיבל פרס נובל ב-1952.

הוכחה "איכותית": נניח ש-$\psi(\mathbf{r})$ היא פתרון של משוואת שרדינגר בתא יחידה מסוים; למשל, התא שנמצא ליד ראשית הצירים. נסמן את פונקציית הגל בתא סמוך, שמוזז מהראשית בוֶקטור הסריג $\mathbf{a}_1$, ב-$\psi(\mathbf{r}+\mathbf{a}_1)$. בגלל המחזוריות, הסביבות של הנקודה $\mathbf{r}$ בתא הראשון ושל הנקודה $(\mathbf{r}+\mathbf{a}_1)$ בתא השני זהות, ולכן נצפה כי צפיפויות ההסתברות למצוא את האלקטרון בשתי הנקודות הללו זהות גם הן, $|\psi(\mathbf{r}+\mathbf{a}_1)|^2=|\psi(\mathbf{r})|^2$. מכאן שהיחס $A=\psi(\mathbf{r}+\mathbf{a}_1)/\psi(\mathbf{r})$ (שערכו המוחלט שווה ל-1) חייב להיות מהצורה $A=e^{i\alpha_1}$, כאשר α_1 היא פאזה ממשית. נסתכל עכשיו על פונקציית הגל בתא הבא, $\psi(\mathbf{r}+2\mathbf{a}_1)$. בגלל המחזוריות נצפה גם שהמעבר מהתא השני לתא השלישי איננו שונה משום בחינה מהמעבר בין התא הראשון לתא השני, ולכן מתקיים גם הקשר $A=\psi(\mathbf{r}+2\mathbf{a}_1)/\psi(\mathbf{r}+\mathbf{a}_1)$. באופן דומה נצפה שיתקיים $A=\psi(\mathbf{r}+(n_1+1)\mathbf{a}_1)/\psi(\mathbf{r}+n_1\mathbf{a}_1)$, ולכן $\psi(\mathbf{r}+n_1\mathbf{a}_1)=A^{n_1}\psi(\mathbf{r})$. תנאי שפה מחזוריים על דפנות הגביש בכיוון של $\mathbf{a}_1$ (עם N_1 תאי יחידה בכיוון הזה) נותנים $\psi(\mathbf{r}+N_1\mathbf{a}_1)=\psi(\mathbf{r})$, ולכן $A^{N_1}=e^{iN_1\alpha_1}=1$, כלומר $\alpha_1=2\pi h/N_1$, כאשר h הוא שלם כלשהו. מכאן ש-α_1 איננו תלוי ב-$\mathbf{r}$. עם זאת, ניתן לצפות שהיחס $A=e^{i\alpha_1}$ תלוי ב-$\mathbf{a}_1$. מהדיון לעיל נובע כי $A(n_1\mathbf{a}_1)=A(\mathbf{a}_1)^{n_1}$ לכל מספר שלם n_1, כלומר $\alpha_1(n_1\mathbf{a}_1)=n_1\alpha_1(\mathbf{a}_1)$. הפתרון היחיד של המשוואה הזאת הוא פונקציה לינארית ב-$\mathbf{a}_1$, $\alpha_1(n_1\mathbf{a}_1)=n_1\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_1$, כאשר $\mathbf{k}$ הוא וקטור ממשי. תנאי השפה $\alpha_1(N_1\mathbf{a}_1)=N_1\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_1=2\pi h$ יתקיים רק אם $\mathbf{k}=h\mathbf{b}_1$, כאשר $\mathbf{b}_1$ הוא וקטור הסריג ההופכי [משוואה (3.4.4)]. מכאן, $\psi(\mathbf{r}+n\mathbf{a}_1)=e^{i\mathbf{k}\cdot n_1\mathbf{a}_1}\psi(\mathbf{r})$. חזרה על התהליך הזה בכיוונים של וקטורי הסריג האחרים נותנת לבסוף את משוואה (6.4.5), כאשר $\mathbf{k}$ מקבל את אחד הערכים ממשוואה (5.3.10). מאחר שהשינוי של הפונקציה במעבר בין תאי יחידה תלוי ב-$\mathbf{k}$, ברור שהפונקציה עצמה צריכה להיות תלויה ב-$\mathbf{k}$. מאחר שלמשוואת שרדינגר יכולים להיות הרבה פתרונות שמקיימים את משוואה (6.4.5), הוספנו את האינדקס n כדי להבחין ביניהם, ומכאן הסימון $\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$. בזאת הוכחנו את הגרסה השנייה של משפט בלוך, ששקולה למשפט בלוך.

אופרטורי ההזזה: בהוכחה שהוצגה לעיל השתמשנו כמה פעמים במילה "נצפה". אף שהציפיות הללו סבירות מאוד, יש מי שדורש הוכחה מתמטית יותר, שמקבלת את כל התוצאות ללא הנחות נוספות. כעת נציג הוכחה אחת כזאת, ובסעיף 6.6 נציג הוכחה נוספת. לפני שניגש להוכחה, נדון **באופרטורי הזזה על הסריג**. אופרטור ההזזה $\hat{T}(\mathbf{R})$ הוא אופרטור שפעולתו על הפונקציה הכללית $f(\mathbf{r})$ מזיזה את הקואורדינטה $\mathbf{r}$ בוֶקטור $\mathbf{R}=n_1\mathbf{a}_1+n_2\mathbf{a}_2+n_3\mathbf{a}_3$:

$$\hat{T}(\mathbf{R})f(\mathbf{r})\equiv f(\mathbf{r}+\mathbf{R}). \qquad (6.4.8)$$

קל להשתכנע כי אופרטור ההזזה מקיים את הזהות

$$\hat{T}(\mathbf{R})\hat{T}(\mathbf{R}')=\hat{T}(\mathbf{R}+\mathbf{R}')=\hat{T}(\mathbf{R}')\hat{T}(\mathbf{R}), \qquad (6.4.9)$$

ולכן כל אופרטורי ההזזה חילופיים זה עם זה [כדאי לציין כי משוואה (6.4.9) מראה גם כי אוסף כל אופרטורי ההזזה מהווה **חבורה** במובן האלגברי של המילה. קיימת התאמה בין איברי החבורה הזאת לבין איברי חבורת ההזזות שנדונה בתחילת סעיף 2.7]. לפי המשפט שהוכח בסוף הנספח לפרק 4, נובע שאפשר למצוא בסיס למרחב הילברט שבו כל וקטור בסיס ψ הוא **מצב**

עצמי של כל אופרטורי ההזזה בעת ובעונה אחת, $\hat{T}(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) \equiv t(\mathbf{R})\psi(\mathbf{r})$, עם הערכים העצמיים $t(\mathbf{R})$.

הפעלת משוואה (6.4.9) על הפונקציה העצמית $\psi(\mathbf{r})$ נותנת $t(\mathbf{R})t(\mathbf{R}') = t(\mathbf{R}+\mathbf{R}')$. הלוגריתם של המשוואה הזאת נותן $\ln t(\mathbf{R}) + \ln t(\mathbf{R}') = \ln t(\mathbf{R}+\mathbf{R}')$. הפונקציה היחידה שמקיימת את הקשר האדיטיבי הזה ל**כל** זוג וקטורים $\mathbf{R}$ ו-$\mathbf{R}'$ היא לינארית ב-$\mathbf{R}$, $\ln t(\mathbf{R}) = \mathbf{c}\cdot\mathbf{R}$ [יכולנו גם להוסיף קבוע, אבל הקבוע מתאפס כי $t(\mathbf{0}) = 1$], ולכן $t(\mathbf{R}) = e^{\mathbf{c}\cdot\mathbf{R}}$. עם זאת, הנרמול מחייב כי הערך המוחלט הוא $|t(\mathbf{R})| = 1$ [האינטגרלים על כל המרחב של $|\psi(\mathbf{r})|^2$ ושל $|\psi(\mathbf{r}+\mathbf{R})|^2$ שווים זה לזה], ולכן $\mathbf{c}$ חייב להיות מדומה, $\mathbf{c} = i\mathbf{k}$, כש-$\mathbf{k}$ ממשי. התוצאה הסופית היא $t(\mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}$. עבור סריג כללי, עם וקטורי סריג $\{\mathbf{a}_m,\ m = 1,2,3\}$, שמכיל N_m תאי יחידה בכיוון וקטור הסריג $\mathbf{a}_m$, תנאי שפה מחזוריים על כל אחת מהדפנות מחייבים שיתקיים $\psi(\mathbf{r}+N_m\mathbf{a}_m) = \psi(\mathbf{r})$, כלומר $t(N_m\mathbf{a}_m) = t(\mathbf{a}_m)^{N_m} = e^{i\mathbf{k}\cdot N_m\mathbf{a}_m} = 1$. אפשר עכשיו לחזור על השיקולים שהופיעו בסעיף 5.3 (וגם בהוכחה ה"איכותית" הקודמת של משפט בלוך) ולקבל כי המספרים הקוונטיים הבלתי- תלויים שמאפיינים את הערכים העצמיים של אופרטורי ההזזה הם המספרים שהופיעו במשוואה (5.3.10), $\mathbf{k}_{\ell_1,\ell_2,\ell_3} = (\ell_1/N_1)\mathbf{b}_1 + (\ell_2/N_2)\mathbf{b}_2 + (\ell_3/N_3)\mathbf{b}_3$, עם $-N_m/2 \le \ell_m < N_m/2-1$. לסיכום, מצב עצמי של כל אופרטורי ההזזה בסריג מקיים

$$\mathbf{k} = \mathbf{k}_{\ell_1,\ell_2,\ell_3}, \qquad \hat{T}(\mathbf{R})\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \equiv t_{\mathbf{k}}(\mathbf{R})\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) . \tag{6.4.10}$$

דוגמה פשוטה לתוצאה הזאת מתקבלת עבור חלקיק חופשי, כאשר $U(\mathbf{r}) = 0$. במקרה הזה הפונקציות העצמיות של משוואה (6.4.10) הן הפונקציות העצמיות של חלקיק חופשי בתיבה, $\Psi_{\mathbf{k}}^{(0)}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}/\sqrt{V}$, שמקיימות

$$\hat{T}(\mathbf{R})\Psi_{\mathbf{k}}^{(0)}(\mathbf{r}) = \Psi_{\mathbf{k}}^{(0)}(\mathbf{r}+\mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}+\mathbf{R})}/\sqrt{V} = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\Psi_{\mathbf{k}}^{(0)}(\mathbf{r}) .$$

הוכחת משפט בלוך: ממשוואה (6.4.2) נובע כי ההמילטוניאן $\hat{H}(\mathbf{r}) = -(\hbar\nabla)^2/(2m) + U(\mathbf{r})$ מקיים $\hat{H}(\mathbf{r}+\mathbf{R}) = \hat{H}(\mathbf{r})$ [האנרגיה הקינטית איננה משתנה תחת הזזות, כי, למשל, $d(x+a) = dx$]. לכן לכל פונקציה $f(\mathbf{r})$ מתקיים

$$\hat{T}(\mathbf{R})[\hat{H}(\mathbf{r})f(\mathbf{r})] = \hat{H}(\mathbf{r}+\mathbf{R})f(\mathbf{r}+\mathbf{r}) = \hat{H}(\mathbf{r})f(\mathbf{r}+\mathbf{R}) = \hat{H}(\mathbf{r})[\hat{T}(\mathbf{R})f(\mathbf{r})] ,$$

כלומר $\hat{H}(\mathbf{r})\hat{T}(\mathbf{R}) = \hat{T}(\mathbf{R})\hat{H}(\mathbf{r})$: **ההמילטוניאן $\hat{H}(\mathbf{r})$ חילופי עם כל אופרטורי ההזזה של הסריג**, $\{\hat{T}(\mathbf{R})\}$. מהמשפט שהוכח בסוף הנספח לפרק 4 נובע שאפשר למצוא בסיס למרחב הילברט שיכלול מצבים עצמיים של כל אופרטורי ההזזה וגם של ההמילטוניאן, בעת ובעונה אחת. כל מצב בבסיס הזה חייב לקיים את משוואה (6.4.10). כדי למצוא את מצבי הבסיס כל מצב כזה צריך גם לפתור את משוואת שרדינגר,

$$\hat{H}(\hat{\mathbf{r}})\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = E_n(\mathbf{k})\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) , \tag{6.4.11}$$

כאשר האינדקס n נוסף כדי להבדיל בין הפתרונות השונים של המשוואה, שכולם שייכים לתת-המרחב של מרחב הילברט עם אותם ערכים עצמיים $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}$ של $\hat{T}(\mathbf{R})$ (לכל $\mathbf{R}$). מאחר שכל הפונקציות בתת-המרחב הנדון תלויות ב-$\mathbf{k}$, ברור שגם הערכים העצמיים של האנרגיה, $E_n(\mathbf{k})$, תלויים ב-$\mathbf{k}$. במילים אחרות, אפשר לבחור את הפונקציות העצמיות של משוואת שרדינגר עם פוטנציאל מחזורי כך שהן מקיימות גם את משוואה (6.4.10) וגם את משוואה (6.4.11). משוואה (6.4.10) זהה למשוואה (6.4.5), ובכך הוכחנו את הגרסה השנייה של משפט בלוך. כפי שהראינו במשוואה (6.4.7), זה מוכיח גם את משפט בלוך בגרסתו הראשונה.

מסקנות ממשפט בלוך: למשפט בלוך יש השלכות מרחיקות לכת על הפתרונות האפשריים של פונקציות הגל ושל האנרגיות העצמיות עבור פוטנציאל מחזורי. אם מציבים את משוואה (6.4.3) במשוואה (6.4.11), מקבלים

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+U(\mathbf{r})\right]\left(e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})\right)=E_n(\mathbf{k})\left(e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})\right). \tag{6.4.12}$$

הפעלת הגזירה באגף שמאל, וצמצום של $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$, נותנים

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m}(-i\nabla+\mathbf{k})^2+U(\mathbf{r})\right]u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})=E_n(\mathbf{k})u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \tag{6.4.13}$$

לפי משפט בלוך [משוואה (6.4.4)], הפונקציה $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ היא מחזורית, ולכן **מספיק לפתור את המשוואה הדיפרנציאלית הזאת בתוך תא יחידה בודד**, עם תנאי שפה מחזוריים על דפנות התא, ואז להשתמש בקשר (6.4.3) כדי לקבל את הפתרון בכל המרחב.

מאחר ש-$\mathbf{k}$ מופיע באופן מפורש באגף שמאל של משוואה (6.4.13), ברור שהן הפונקציות העצמיות $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ והן הערכים העצמיים $E_n(\mathbf{k})$ של המשוואה הזאת תלויים ב-$\mathbf{k}$. עם זאת, משוואה (6.4.13) היא משוואה דיפרנציאלית מסדר שני בתוך תא היחידה, ולמשוואה כזאת יכולים להיות הרבה פתרונות עם ערכים עצמיים שונים של האנרגיה ועם פונקציות עצמיות שמתאימות לכל אחד מהערכים העצמיים הללו (היזכרו בדוגמאות של בור פוטנציאל אינסופי, של אוסצילטור הרמוני או של אטום המימן, שבכולן התקבלו הרבה פתרונות למשוואת שרדינגר, עם הרבה רמות אנרגיה בדידות). כאמור, האינדקס n נועד להבחין בין הפתרונות השונים הללו. ראוי לציין כי בשלושה ממדים דרושים בדרך כלל יותר מאינדקס בדיד אחד כדי לאפיין את הפונקציות העצמיות של משוואת שרדינגר. למשל, באטום המימן משתמשים בשלושת האינדקסים n,ℓ,m, ועבור חלקיק חופשי בתיבה משתמשים בשלושת האינדקסים n_x,n_y,n_z [משוואה (6.3.2)]. לשם הקיצור נמשיך לאפיין את הפתרונות השונים על ידי האינדקס הבודד n.

מחזוריות בסריג ההופכי: בניסוח של משפט בלוך הגבלנו את הערכים של $\mathbf{k}$ לאזור ברילואן הראשון, משוואה (5.3.10). המשוואה הזאת נבעה מתנאי השפה המחזוריים, $e^{i\mathbf{k}\cdot N_m\mathbf{a}_m}=1$, ותנאים אלה מתקיימים גם עבור כל וקטור שמוזז אל אזורי ברילואן האחרים. במילים אחרות, הערכים העצמיים של משוואה (6.4.10) מקיימים $t_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}(\mathbf{R})=e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{R}}=e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}=t_{\mathbf{k}}(\mathbf{R})$, כש-$\mathbf{G}$

הוא וקטור סריג הופכי כלשהו, וכשהשלב האמצעי נובע ממשוואה (3.4.1), $e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{R}}=1$. לכן אין הבדל בין הפתרונות באזור ברילואן הראשון לבין הפתרונות באזור ברילואן אחר, שמוזז ממנו בסריג ההופכי על ידי וקטור $\mathbf{G}$. במילים אחרות, אפשר להחליף בכל המשוואות הקודמות את $\mathbf{k}$ ב-$(\mathbf{k}+\mathbf{G})$ ולרשום

$$\psi_{n,\mathbf{k}+\mathbf{G}}(\mathbf{r})=\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})\,, \tag{6.4.14}$$

$$E_n(\mathbf{k}+\mathbf{G})=E_n(\mathbf{k})\,. \tag{6.4.15}$$

שימו לב לדמיון בין משוואה (6.4.15) לבין משוואה (5.1.7): גם ספקטרום התדירויות של תנודות הסריג מחזורי בסריג ההופכי, ובשני המקרים מספיק להכיר את הפתרונות באזור ברילואן הראשון.

שאלה 6.4.1

א. הוכיחו כי $\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})^*=\psi_{n-\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, ולכן $E_n(-\mathbf{k})=E_n(\mathbf{k})$. [צימוד מרוכב של משוואת שרדינגר התלויה בזמן, $\hat{H}(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r},t)=i\hbar(\partial/\partial t)\psi(\mathbf{r},t)$, שקול להיפוך הזמן, $t\to -t$. לכן התוצאה הזאת שקולה לסימטריה של ההמילטוניאן להיפוך בזמן].

ב. חזרו על ההוכחה עבור סריג אורתורומבי בשלושה ממדים והוכיחו כי $E_n(-k_x,k_y,k_z)=E_n(k_x,k_y,k_z)$.

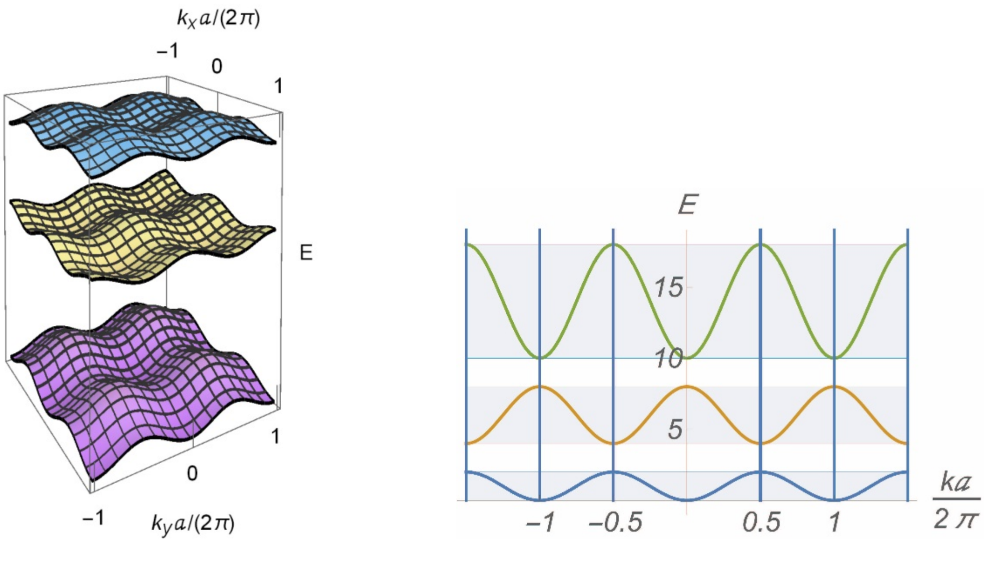
פסי אנרגיה: כפי שהסברנו, הערכים של $\mathbf{k}$ צפופים מאוד ("רצף בדיד") ושואפים לרצף בגבול של סריג אינסופי. לעומת זאת, הערכים של n הם בדידים. לכן לכל ערך של n מתקבלת בגבול הרצף אנרגיה שהיא פונקציה רציפה נפרדת של $\mathbf{k}$, שחוזרת על עצמה באזורי ברילואן השונים (או בתאי יחידה שונים בסריג ההופכי). בשלושת הסעיפים הבאים נציג כמה דוגמאות לחישוב הפונקציות הללו, $E_n(\mathbf{k})$. כל החישובים הללו נותנים תוצאות שנראות איכותית כמו איור 6.4.1: כל אחד מהקווים הסינוסואידליים בחלק (א) או מהמשטחים בחלק (ב) מתאר פונקציית אנרגיה $E_n(\mathbf{k})$ שונה, עם ערך שונה של האינדקס n. עבור n מסוים מתקבלת תלות מחזורית של $E_n(\mathbf{k})$ ב-$\mathbf{k}$. בחלק (א) של האיור המחזור שווה ל-$G_0=2\pi/a$ (a הוא קבוע הסריג, והקואורדינטה האופקית היא k/G_0). הקווים האנכיים שם מראים את הגבולות של שלושה תאי יחידה בסריג ההופכי (ששקולים לשלושה אזורי ברילואן).

בדרך כלל, כל פונקציה $E_n(\mathbf{k})$ מכילה ערכי אנרגיה שמוגבלים בתוך טווח מסוים של אנרגיות. הטווח הזה, שמוצלל באיור 6.4.1(א), נקרא "**פס אנרגיה**". במקרים פשוטים הפסים מופרדים זה מזה, ובין פסים קרובים קיימים **פערי אנרגיה**, שבהם אין למשוואת שרדינגר שום ערכים עצמיים [ראו גם שאלה (6.4.2)]. במכניקה קוונטית [למשל, יחידה 7 בקורס "פרקים בפיסיקה מודרנית"] נתקלים בדרך כלל בשני סוגים של מצבים: כאשר מדובר על מצבים קשורים, למשל אלקטרון באטום המימן או אוסצילטור הרמוני, מתקבלות רמות אנרגיה בדידות, עם הפרשים סופיים ביניהן. לחלופין, כאשר מדובר על חלקיק חופשי, מתקבלות רמות אנרגיה צפופות מאוד כמו הרמות שהתקבלו במשוואה (6.3.2) עבור תיבה גדולה, במבנה שקראנו לו "רצף בדיד", ובגבול של

מערכת אינסופית מתקבל רצף של אנרגיות חיוביות. בסריג המחזורי מתקבל מצב חדש, שמשלב בין שני סוגי המצבים: בתוך כל פס יש רמות אנרגיה רבות וצפופות, אבל בין הפסים יש פערים שבהם אין פתרונות, כמו בין האנרגיות של המצבים הקשורים באטום. הפערים הללו נשארים סופיים גם בגבול של מערכת אינסופית. כדאי לשים לב לדמיון בין פערי האנרגיה שמתקבלים כאן לבין הפער בין הפתרונות האקוסטיים והאופטיים של תנודות הסריג בפרק 5.

רמות האנרגיה בתוך כל פס הן האנרגיות המותרות לאלקטרון בודד שנע בפוטנציאל המחזורי. בפרקים הבאים נדון ב"מילוי" רמות האנרגיה האלה באלקטרונים עד לרמת פרמי, בדומה לטיפול באלקטרונים חופשיים שנעשה במודל זומרפלד בסעיף 6.3.

איור 6.4.1(ב) מתאר באופן סכמטי פסי אנרגיה עבור פוטנציאל דו-ממדי על סריג ריבועי. עכשיו האנרגיות תלויות בשני מרכיבי הוֶקטור $\mathbf{k}$, k_x ו- k_y. האיור מציג שלושה פסים, עבור ארבעה תאי יחידה בסריג ההופכי (או ארבעה אזורי ברילואן). המרווחים בין המקסימום של פס אחד לבין המינימום של הפס הבא מייצגים את פער האנרגיה בין שני הפסים.

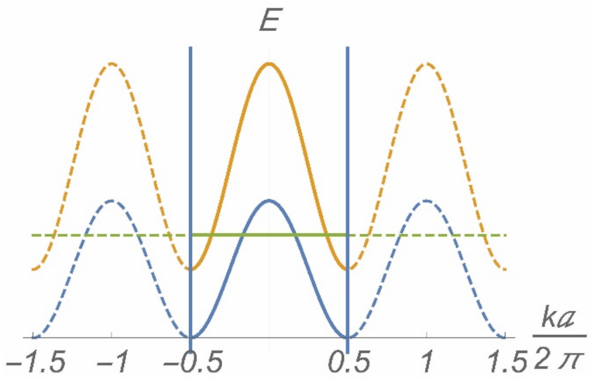


(ב) (א)

איור 6.4.1: (א) דוגמה של פסי האנרגיה של אלקטרונים בפוטנציאל מחזורי חד-ממדי, שחושבו בקירוב הקשר החזק, שיוסבר בסעיף 6.7. הקווים הסינוסואידליים העבים מתארים את האנרגיות כפונקציות של התנע הסריגי, והשטחים המוצללים מתארים את טווח האנרגיות בכל פס. הקווים האנכיים מתארים את הגבולות בין אזורי ברילואן בסריג ההופכי. התא המרכזי הוא אזור ברילואן הראשון. (ב) דוגמה של פסי האנרגיה בפוטנציאל מחזורי דו-ממדי, שחושבו באותו הקירוב על הסריג הריבועי.

שאלה 6.4.2

האיור להלן מראה פסים ש"חודרים" אחד לתוך התחום של האחר. הוכיחו כי "חדירה" כזאת איננה אפשרית בממד אחד. לכן בממד אחד פסים עוקבים תמיד מופרדים על ידי פער אנרגטי, ולכל היותר הם עשויים "לגעת" זה בזה. מדוע הדבר כן אפשרי בממדים גבוהים יותר?



נחזור לדון במשמעויות של פסי האנרגיה ושל הפערים ביניהם בהמשך הפרק. נדגיש כאן כי ברוב הפרק הזה נחשב את רמות האנרגיה עבור אלקטרון יחיד, ונראה שהרמות הללו "יוצרות" פסים. בהמשך נשתמש בעקרון פאולי כדי לאכלס את רמות האנרגיה באלקטרונים, ונראה איך הפסים מתמלאים בהדרגה כשמספר האלקטרונים גדל. בסעיף 6.12 נזכיר גם את תפקיד האינטראקציות בין האלקטרונים.

6.5: הפוטנציאל של קרוניג ופני

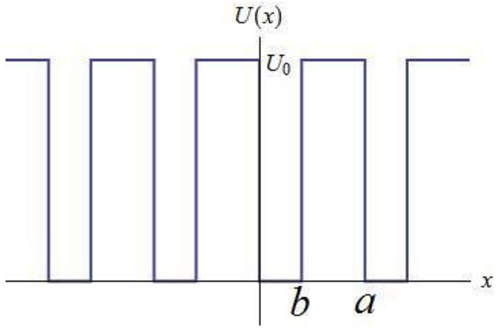
פוטנציאל מרובע מחזורי: דוגמה פשוטה שממחישה את מבנה הפסים של רמות האנרגיה, ומאפשרת פתרון מפורש, מבוססת על **הפוטנציאל החד-ממדי של קרוניג ופני** (Kronig and Penney), שבנוי ממדרגות מחזוריות של פוטנציאל מרובע,

$$U(x)=\begin{cases}0, & na\le x\le na+b\\ U_0, & na+b\le x<(n+1)a\end{cases}, \qquad (6.5.1)$$

עבור כל n שלם ($b<a$). כפי שאפשר לראות באיור 6.5.1, מרחק הסריג של הפוטנציאל הזה הוא a. עבור $U_0>0$, הקטעים עם הפוטנציאל הנמוך יותר (0 בסימונים הנוכחיים) מייצגים אזורים שמושכים את האלקטרון, בדומה לפוטנציאל הקולומבי של היונים החיוביים שמסודרים באופן מחזורי בסריג. מאחר שהפוטנציאל מחזורי, הפתרונות חייבים לקיים את משפט בלוך, ואפשר להציג על ידי משוואה (6.4.3), $\psi_k(x)=e^{ikx}u_k(x)$. הפונקציה המחזורית $u_k(x)$ צריכה לפתור את הגרסה החד-ממדית של משוואה (6.4.13),

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m}(-i\frac{d}{dx}+k)^2+U(x)\right]u_k(x)=E(k)u_k(x), \qquad (6.5.2)$$

בתוך תא יחידה בודד, $0 \le x \le a$. מאחר ש-$u_k(x)$ היא פונקציה מחזורית, מתקיימים גם תנאי השפה המחזוריים $u_k(a)=u_k(0)$ ו-$u'_k(a)=u'_k(0)$.



איור 6.5.1: הפוטנציאל המחזורי של קרוניג ופני: רוחב כל "בור" הוא b, ורוחב כל מחסום (שגובהו U_0) הוא $a-b$.

פונקציית הגל: נתמקד כאן בפתרונות עבור המקרה $0<U_0<E$. הטיפול במקרה $0<E<U_0$ דומה (ראו בהמשך). כפי שאפשר לבדוק על ידי הצבה, הפתרונות של משוואה (6.5.2) הם

$$u_k(x)=e^{-ikx}[Ae^{iKx}+Be^{-iKx}] \quad \text{עבור } 0<x<b,$$
$$u_k(x)=e^{-ikx}[Ce^{iQx}+De^{-iQx}] \quad \text{עבור } b<x<a, \qquad (6.5.3)$$

כאשר

$$K^2=2mE/\hbar^2, \qquad Q^2=2m(E-U_0)/\hbar^2. \qquad (6.5.4)$$

דרישות הרציפות $u_k(b^-)=u_k(b^+)$ ו-$u'_k(b^-)=u'_k(b^+)$ נותנות

$$Ae^{iKb}+Be^{-iKb}=Ce^{iQb}+De^{-iQb},$$
$$K[Ae^{iKb}-Be^{-iKb}]=Q[Ce^{iQb}-De^{-iQb}]. \qquad (6.5.5)$$

המחזוריות של $u_k(x)$ מחייבת את קיום המשוואות $u_k(a)=u_k(0)$ וכן $u'_k(a)=u'_k(0)$. מכאן,

$$A+B=e^{-ika}[Ce^{iQa}+De^{-iQa}],$$
$$K(A-B)=Qe^{-ika}[Ce^{iQa}-De^{-iQa}]. \qquad (6.5.6)$$

חיבור וחיסור שתי המשוואות (6.5.6) נותנים

$$A=\frac{1}{2}e^{-ika}[(1+Q/K)Ce^{iQa}+(1-Q/K)De^{-iQa}],$$
$$B=\frac{1}{2}e^{-ika}[(1-Q/K)Ce^{iQa}+(1+Q/K)De^{-iQa}]. \qquad (6.5.7)$$

באופן דומה, משוואות (6.5.5) נותנות

$$A=\frac{1}{2}e^{-iKb}[(1+Q/K)Ce^{iQb}+(1-Q/K)De^{-iQb}]\ ,$$

$$B=\frac{1}{2}e^{iKb}[(1-Q/K)Ce^{iQb}+(1+Q/K)De^{-iQb}]\ . \tag{6.5.8}$$

השוואת שני זוגות הביטויים עבור A ו-B נותנת שתי משוואות הומוגניות עבור C ו-D. למשוואות אלו יש פתרון, רק אם דטרמיננטת המקדמים שלהן מתאפסת, וחישוב קצר נותן את המשוואה

$$\cos(ka)=\cos[(Q(a-b)]\cos(Kb)-\frac{K^2+Q^2}{2KQ}\sin[Q(a-b)]\sin(Kb) \tag{6.5.9}$$

(בדקו!). ממשוואות (6.5.4), הן K והן Q תלויים רק באנרגיה (ובגובה מחסומי הפוטנציאל U_0). לכן, משוואה (6.5.9) נותנת באופן מפורש את k (שמופיע רק באגף שמאל) כפונקציה של E (שמופיע רק באגף ימין). ציור של k כפונקציה של E וסיבוב הגרף ב-$90°$ נותן את רמות האנרגיה כפונקציה של k, כלומר את פסי האנרגיה. כפי שנראה, לאותו ערך של k מתאימים הרבה ערכים של E, ולכן מתקבלים הרבה פסים.

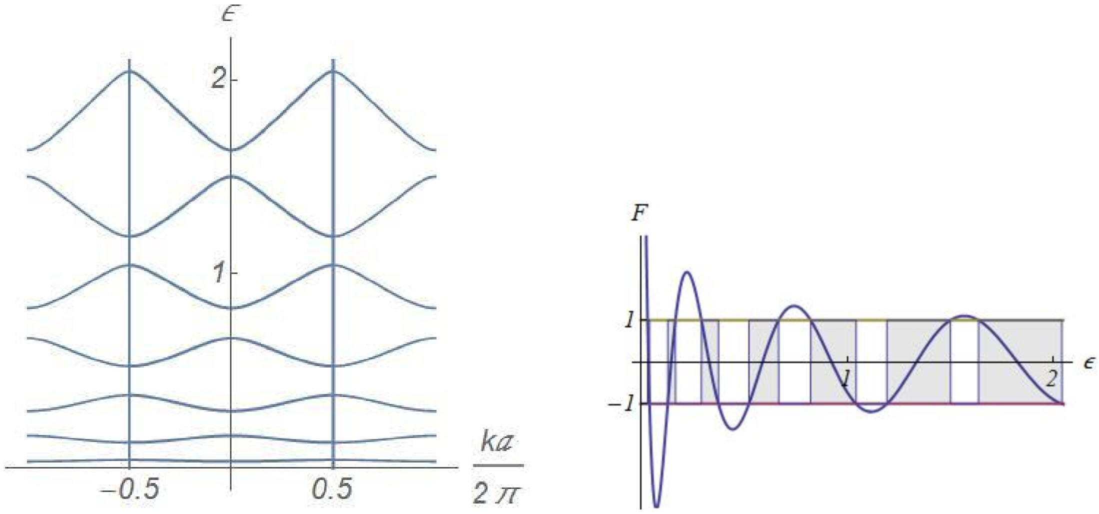
האנרגיות העצמיות: אם מגדירים משתנים חסרי ממד,

$$W=\frac{2mU_0}{\hbar^2}b^2\ ,\quad z=\frac{a}{b}-1\ ,\quad \varepsilon=\frac{E}{U_0}\ , \tag{6.5.10}$$

אזי משוואה (6.5.9) מקבלת את הצורה

$$\cos(ka)=F(\varepsilon)=\cos[z\sqrt{W(\varepsilon-1)}]\cos(\sqrt{W\varepsilon})-\frac{2\varepsilon-1}{2\sqrt{\varepsilon(\varepsilon-1)}}\sin[z\sqrt{W(\varepsilon-1)}]\sin(\sqrt{W\varepsilon})\ . \tag{6.5.11}$$

כאשר $\varepsilon>1$, $Q=\sqrt{W(\varepsilon-1)}/b$ הוא גודל ממשי, ואז כל הגורמים באגף ימין ממשיים. כאשר $\varepsilon<1$, Q הופך להיות מדומה טהור, ושימוש בזהויות $\sqrt{\varepsilon-1}=i\sqrt{1-\varepsilon}$, $\cos(i\alpha)=\cosh\alpha$, $\sin(i\alpha)=i\sinh\alpha$ נותן שוב גדלים ממשיים באגף ימין. הפונקציה $F(\varepsilon)$ מוצגת באיור 6.5.2(א) עבור $W=200$ ו-$z=.1$ (ערכים אחרים של הפרמטרים הללו נותנים תוצאות דומות. ראו בהמשך). כפי שרואים מהאיור, ישנם קטעים של אנרגיה שבהם מתקיים $|F(\varepsilon)|>1$. בקטעים אלה משוואה (6.5.11) נותנת ערכים מרוכבים עבור ka, וערכים כאלה אינם קבילים, כי משפט בלוך דורש ערכים ממשיים של k (הנרמול דורש שיתקיים $|e^{ika}|=1$). לכן מתקבלות רמות אנרגיה קבילות רק בקטעים שבהם מתקיים $|F(\varepsilon)|<1$. כל קטע כזה, שמוצלל באיור, נותן פס מותר של ערכי אנרגיה. בין הקטעים הללו מתקבלים פערי אנרגיה, שבהם אין פתרונות קבילים למשוואת שרדינגר. לכל ערך מותר של האנרגיה, משוואה (6.5.11) נותנת ערכים מוגדרים של $\cos(ka)$, ולכן הפתרונות חוזרים על עצמם עם מחזוריות של $ka\to ka+2\pi\ell$, כלומר תחת הזזה של k על ידי וקטור סריג הופכי $G=\ell 2\pi/a=\ell G_0$. הפתרונות הללו, שחושבו ממשוואה (6.5.11), מוצגים באיור 6.5.2(ב). מהאיור רואים שהאנרגיות אכן זהות באזורי ברילואן שונים. לכל ערך של k מתקבלים הרבה ערכים של האנרגיה [מחיתוך של קו אופקי בערך $\cos(ka)$ עם הענפים הרבים של $F(\varepsilon)$ באיור 6.5.2(א)].

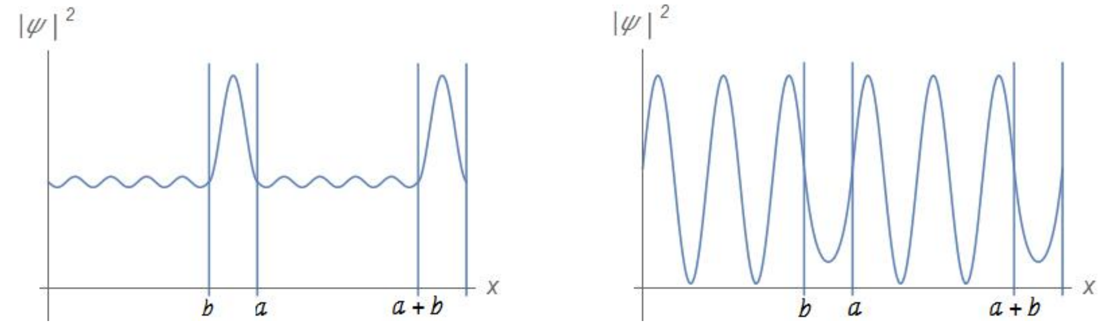


(ב) (א)

איור 6.5.2: (א) אגף ימין של משוואה (6.5.11) עבור $W = 200$, $z = .1$. השטחים המוצללים מכילים את הערכים ה"מותרים" של האנרגיה, כלומר את פסי האנרגיה. (ב) הפתרונות של משוואה (6.5.11) עבור אותם פרמטרים. אזור ברילואן הראשון נמצא בין הקווים האנכיים.

כפי שרואים באיור 6.5.2(א), הפונקציה $F(\varepsilon)$ היא מונוטונית בתוך כל קטע מוצלל. לכן, לאנרגיה בכל פס יש מינימום או מקסימום בקצוות של הקטע הזה, כלומר כאשר $\cos(ka)=1$ או $\cos(ka)=-1$. בפרט, יופיעו מינימה או מקסימה עבור $ka=0$, כלומר באמצע אזור ברילואן הראשון, או עבור $ka=\pm\pi$, כלומר בקצוות של אזור ברילואן הראשון, כפי שאכן רואים באיור 6.5.2(ב). מאיור 6.5.2(א) רואים גם שהשיפועים של $F(\varepsilon)$ מחליפים סימן לסירוגין בין פסים עוקבים, ולכן מיקומי המינימה והמקסימה מתחלפים גם הם עבור פסים עוקבים. גם התופעה הזאת מאושרת באיור 6.5.2(ב).

פונקציות הגל: איור 6.5.3 מראה את ריבוע הערכים המוחלטים של פונקציות הגל (כלומר את צפיפות ההסתברות למצוא את האלקטרון) עבור הפרמטרים שמצוינים שם, עם האנרגיות (ביחידות של U_0) $\varepsilon = 0.6$ ו-$\varepsilon = 2$. בשני המקרים מקבלים תנודה מחזורית באזור שבו הפוטנציאל מתאפס. במקרה הראשון האנרגיה קטנה ממדרגת הפוטנציאל, ולכן Q מדומה טהור, והסיכוי למצוא את האלקטרון באזור $b < x < a$ דועך אקספוננציאלית משני הצדדים. במקרה השני האנרגיה היא מעל למדרגה, ומתקבל סיכוי גבוה יותר למצוא את האלקטרון באזור הזה.

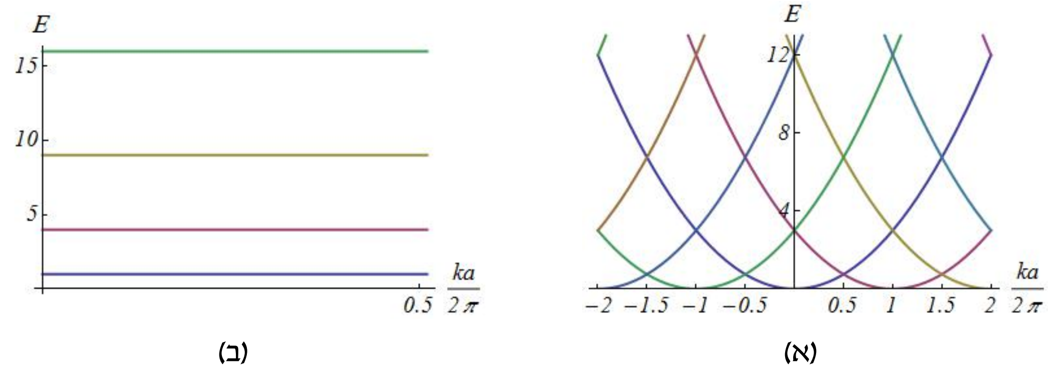


(א) (ב)

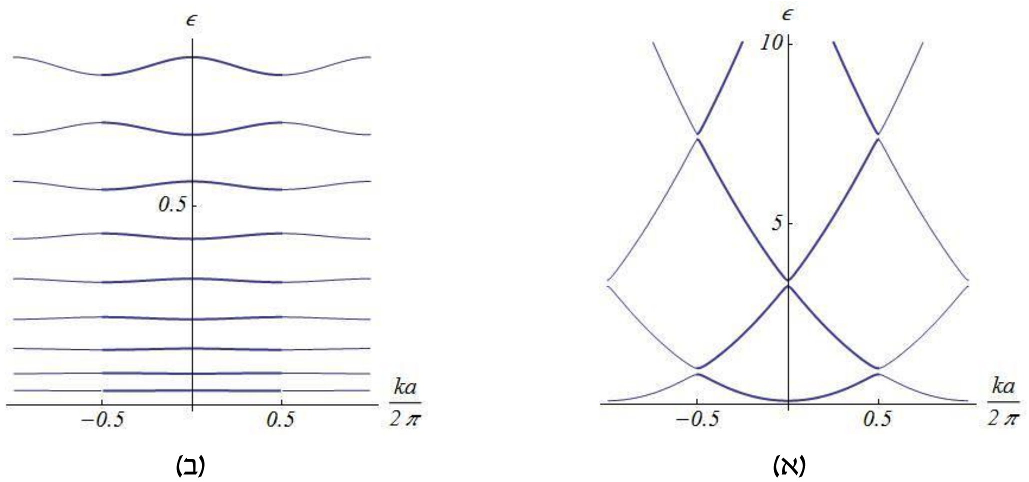
איור 6.5.3: צפיפות ההסתברות למצוא את האלקטרון בתחום של שני תאי יחידה סמוכים, עבור $W = 100$, $z = 0.3$ ועבור (א) $\varepsilon = 0.6$, (ב) $\varepsilon = 2$.

הגבול של חלקיק "כמעט" חופשי: משוואה (6.5.9) נותנת פתרונות פשוטים בשני גבולות. עבור $U_0 \to 0$ מתקיים $Q = K = \sqrt{2mE}/\hbar$, ואגף ימין הופך להיות $\cos(Ka)$. לכן $ka = Ka + 2\ell\pi$ לכל ℓ שלם, ומכאן $E_\ell = \hbar^2(k - G_\ell)^2/(2m)$, כאשר $G_\ell = \ell G_0 = 2\pi\ell/a$. לכאורה, כאשר הפוטנציאל המחזורי מתאפס, היינו מצפים לפתרון הרגיל של חלקיק חופשי, $E_0(k) = \hbar^2k^2/(2m)$. אכן, הפרבולה הזאת מתקבלת מהפתרון הנוכחי עבור $\ell = 0$. עם זאת, אפילו עבור פוטנציאל מחזורי קטן מאוד, שכמעט איננו מורגש ברמות האנרגיה, המערכת "מזהה" את מחזוריות הסריג, ואז משפט בלוך מחייב את קיומה של משוואה (6.4.15). המשוואה הזאת קובעת שהאנרגיה צריכה להיות מחזורית על הסריג ההופכי, ולכן אפשר להזיז את הפרבולה $E_0(k)$ ימינה או שמאלה בוֶקטור סריג הופכי כלשהו, וכך לקבל אוסף אינסופי של פרבולות, $E_\ell(k) = E_0(k - G_\ell) = \hbar^2(k - G_\ell)^2/(2m)$. אוסף הפרבולות הללו, שמתקבלות כאמור מהפתרון הגבולי של משוואה (6.5.9), מוצג באיור 6.5.4(א). נחזור לדון באיור הזה בפרוטרוט בסעיף הבא.

גבול הקשר החזק: גבול פשוט אחר מתקבל, כאשר מחסום הפוטנציאל בין ה"יונים" גבוה מאוד, $U_0 \to \infty$. בגבול הזה, $Q^2 \to -\infty$, והאיבר הימני במשוואה (6.5.9) גדול בהרבה משני האיברים האחרים. לכן המשוואה מתקיימת, רק אם מתקיים $\sin(Kb) = 0$, כלומר $E = \hbar^2K^2/(2m) = \hbar^2\pi^2n^2/(2mb^2)$, כאשר n הוא שלם כלשהו. אלה הן בדיוק רמות האנרגיה הבדידות של בור פוטנציאל אינסופי בודד בעל רוחב b (בדקו!). בגבול הזה רמות האנרגיה אינן תלויות במספר הגל k, ולכן כל פס אנרגיה הופך להיות קו אופקי באחת מהרמות הללו, כמו באיור 6.5.4(ב). בשונה מהבור היחיד, עכשיו יש N בורות זהים עם אותה האנרגיה, ולכן הניוון של כל רמת אנרגיה שווה ל- N. כאשר מקטינים את U_0 בהדרגה, הפסים הולכים ומתרחבים, והפערים ביניהם הולכים וקטנים, עד שמגיעים לגבול של חלקיק חופשי, שבו פסים שכנים נוגעים זה בזה. מצבי ביניים מתוארים באיורים 6.5.2(ב) ו-6.5.5.



איור 6.5.4: רמות האנרגיה של פוטנציאל קרוניג פני. (א) בגבול של חלקיק חופשי, $U_0 = 0$. האנרגיה ביחידות $2\pi^2\hbar^2/(6ma^2)$. (ב) בגבול של בורות פוטנציאל אינסופיים, $U_0 \to \infty$. האנרגיה ביחידות $\pi^2\hbar^2/(2mb^2)$.



איור 6.5.5: פסי אנרגיה שמתקבלים ממודל קרוניג-פני, עם $z = .1$ ועם (א) פוטנציאל חלש, $W = 10$, (ב) פוטנציאל חזק, $W = 1000$. האנרגיה היא ביחידות של U_0.

עבור ערכים סופיים של U_0, רואים באיור 6.5.2(א) כי אמפליטודת התנודות של הפונקציה $F(\varepsilon)$ הולכת וקטנה, ככל שהאנרגיה גדלה. לכן האזורים שבהם $|F(\varepsilon)| > 1$ (שמייצגים את פערי האנרגיה בין פסי האנרגיה) הולכים ונעשים צרים יותר עבור פסים גבוהים יותר. כאשר $\varepsilon >> 1$, מתקבל בקירוב $F(\varepsilon) \approx \cos[(z+1)\sqrt{W\varepsilon}] = \cos(Ka)$, ושוב חוזרים לפתרון של החלקיק החופשי (בדקו!). באנרגיות גבוהות מאוד האלקטרונים אינם "מרגישים" את הפוטנציאל.

שאלה 6.5.1

א. קבלו את הגבול של משוואה (6.5.9), כאשר שומרים על ערך קבוע של המכפלה $u_0 = U_0(a-b)$, אבל הולכים לגבולות $U_0 \to \infty$ ו- $(a-b) \to 0$. זהו הגבול שבו כל מדרגה הופכת להיות פונקציית דלתא, והפוטנציאל הופך להיות "מסרק", $U(x) = u_0\sum_n \delta(x-na)$. הראו כי בגבול הזה התנאי $Ka = n\pi$ תמיד מייצג גבול בין פס אנרגיה לפער אנרגיה.

ב. מצאו את פסי האנרגיה עבור ערכים גדולים של הקבוע $\phi = u_0 am/\hbar^2 = -Q^2(a-b)a/2$.

ג. מצאו את פערי האנרגיה בין הפסים עבור ערכים קטנים של הקבוע ϕ. במקרה הזה, מהי האנרגיה בתחתית הפס הנמוך ביותר?

6.6: אלקטרונים "כמעט" חופשיים

הגבולות של פוטנציאל חלש ופוטנציאל חזק: הפוטנציאל של קרוניג ופני הוא מיוחד, כי הוא מאפשר פתרון אנליטי מדויק של משוואת שרדינגר. ברוב המקרים לא קיים פתרון מדויק, ויש להשתמש בשיטות נומריות או בשיטות קירוב. באיור 6.5.4 תוארו רמות האנרגיה של שני מקרים קיצוניים: פוטנציאל חלש מאוד ופוטנציאל חזק מאוד. בגבול של פוטנציאל אפס הפתרון זהה לפתרון של חלקיק חופשי, ובגבול של פוטנציאל חזק מאוד הפתרון דומה לפתרון של "יחידה" בודדת, שתוארה בסעיף הקודם על ידי בור פוטנציאל אינסופי יחיד ושתתואר בהמשך על ידי הפוטנציאל המושך של יון בודד בסריג. מתברר שאפשר להתחיל מכל אחד מהגבולות הקיצוניים הללו ולהשתמש בשיטות קירוב כדי לקבל את רמות האנרגיה לידם. בסעיף הזה נטפל בפוטנציאל חלש מאוד [כמו באיור 6.5.5(א)], ובסעיף הבא נטפל בפוטנציאל חזק מאוד [כמו באיור 6.5.5(ב)]. מתברר שקירוב הפוטנציאל החלש נותן תוצאות טובות עבור המתכות האלקליות (משני הטורים הראשונים בטבלה המחזורית), שבהן אלקטרוני הערכיות רחוקים יחסית מהגרעין וקשורים אליו בקשר חלש. מכאן ואילך נטפל בפוטנציאל מחזורי תלת-ממדי כללי $U(\mathbf{r})$.

תנאי בראג לפיזור אלקטרונים מסריג מחזורי: השוואה בין איור 6.5.4(א) לבין איור 6.5.5(א) מראה כי ההשפעה העיקרית של הפוטנציאל המחזורי החלש מופיעה ליד הגבולות של אזורי ברילואן, כלומר כאשר k קרוב לכפולה שלמה של π/a. כדי להבין את התוצאה הזאת באופן איכותי נחזור לפרק 3. ראינו שם שכאשר גל מישורי כלשהו פוגע בסריג מחזורי, מתקבל פיזור חזק של הגל רק כאשר ההפרש בין וקטור הגל הפוגע לוֶקטור הגל המפוזר שווה לוֶקטור הסריג ההופכי, משוואה (3.3.3). הדרישה הזאת הובילה אל משוואה (3.5.2), $\mathbf{k}\cdot\hat{\mathbf{G}} = -G/2$, שהגדירה את הגבולות של אזורי ברילואן השונים. אכן, בממד אחד המשוואה הזאת נותנת $k = G/2 = \ell\pi/a$, עם ℓ שלם. בהיעדר הפוטנציאל המחזורי האלקטרון מתואר על ידי פונקציית הגל של חלקיק חופשי, $\Psi_{\mathbf{k}}^{(0)}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}/\sqrt{V}$ (V הוא הנפח הכללי של הגביש), וזהו גל מישורי מהסוג של הגלים שנדונו בפרק 3. נבדוק עכשיו מה קורה לגל כזה, כאשר הוא מתפזר מסריג מחזורי של מפזרים (כמו הפוטונים או הנויטרונים בפרק 3). כאשר $\mathbf{k}$ רחוק מהגבולות של אזורי ברילואן, הגל הזה יכול לעבור דרך הסריג כמעט ללא פיזור, ולכן גם האנרגיה שלו נשארת קרובה לאנרגיה של אלקטרון חופשי, $E(\mathbf{k}) \approx E^{(0)}(\mathbf{k}) = \hbar^2\mathbf{k}^2/(2m)$. במקרה הזה צפיפות ההסתברות למצוא את האלקטרון בכל מקום בגביש היא קבועה, $|\Psi_{\mathbf{k}}^{(0)}(\mathbf{r})|^2 = 1/V$. לעומת זאת, כאשר $\mathbf{k}$ מקיים את התנאי של פיזור בראג, משוואה (3.5.2), הגל מתפזר, ולכן פונקציית הגל של האלקטרון מכילה – בנוסף לגל המקורי – גם את הגלים המפוזרים.

בממד אחד הגל הפוגע הוא $e^{ikx}/\sqrt{L}$, והגל המפוזר היחיד שאפשרי הוא הגל המוחזר, $e^{-ikx}/\sqrt{L}$. לכן פונקציית הגל הופכת להיות קומבינציה לינארית של שני הגלים הללו,

$$\Psi \to [\alpha e^{ikx} + \beta e^{-ikx}]/\sqrt{L} = [(\alpha+\beta)\cos(kx) + i(\alpha-\beta)\sin(kx)]/\sqrt{L},$$

כאשר $|\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1$. צפיפות ההסתברות למצוא את האלקטרון תלויה עכשיו במיקומו בסריג. נניח כי היונים החיוביים נמצאים במרכזים של תאי היחידה, בנקודות $x = (n+1/2)a$. בנקודות האלה יש פוטנציאל מושך, שמנסה לקשור את האלקטרון אל היון שנמצא שם. לכן סביר שהאנרגיה של האלקטרון נמוכה יותר, כאשר ההסתברות למצוא אותו בנקודות האלה היא הגבוהה ביותר. נתמקד עכשיו בגבול של אזור ברילואן, למשל $k = \pi/a$. קל לראות שההסתברות למצא את האלקטרון במיקומי היונים מקסימלית, כאשר פונקציית הגל היא $\Psi^{(-)} = \sin(\pi x/a)/\sqrt{2L}$. לעומת זאת, האנרגיה של האלקטרון תהיה גבוהה יותר במקרה הקיצוני השני, עם פונקציית הגל $\Psi^{(+)} = \cos(\pi x/a)/\sqrt{2L}$, כי אז ההסתברות למצוא את האלקטרון ליד היונים היא הנמוכה ביותר. לכן ניתן לצפות כי כאשר $k = \pi/a$, ייפתח פער אנרגטי בין שני המצבים $\Psi^{(+)}$ ו-$\Psi^{(-)}$, כפי שאכן רואים באיור 6.5.5(א). מעניין לציין כי שני המצבים $\Psi^{(\pm)}$ מייצגים גלים עומדים, עם משקלות שווים לגל הפוגע ולגל המוחזר, $|\alpha|^2 = |\beta|^2$. ההתנהגות הזאת של פונקציות הגל נובעת מההחזרה המלאה שמתקבלת, כאשר וקטור הגל מקיים את התנאי של בראג (3.5.2). כזכור, קיבלנו גלים עומדים דומים ליד הגבולות של אזורי ברילואן גם עבור תנודות הסריג [ראו דיון אחרי משוואה (5.1.8)]. להלן נקבל את התוצאה הזאת באופן כמותי, ונחשב את פער האנרגיה שנפתח בין שני פסי האנרגיה בכל גבול של אזור ברילואן.

פיזור מהסריג המחזורי איננו תורם להתנגדות החשמלית: בדוגמה החד-ממדית פונקציית הגל של החלקיק אחרי הפיזור הכילה רק את הגל הפוגע, עם וקטור גל k, ואת הגל המפוזר, עם וקטור גל $-k = k + G$. בשלושה ממדים יכולים להופיע הרבה גלים מפוזרים, ולכן פונקציית הגל של האלקטרון אחרי הפיזור תהיה קומבינציה לינארית של פונקציית הגל הפוגע, עם וקטור גל $\mathbf{k}$, ושל כל פונקציות הגלים המפוזרים, כל אחת עם וקטור הגל $\mathbf{k} \to \mathbf{k} + \mathbf{G}$. בהמשך הסעיף נחשב במפורש את המקדמים בקומבינציה הזאת. עם זאת, משוואות (6.4.14) ו-(6.4.15) הראו שהזזה של התנע הסריגי בוֶקטור סריג הופכי איננה משנה את פונקציית הגל ואת האנרגיה המתאימה לה. זו הסיבה לכך ש**פיזור של האלקטרונים מהיונים בסריג המחזורי איננו תורם להתנגדות החשמלית של המתכת**, וזאת בניגוד להשערה המקורית של דרודה.

פתרון של משוואת שרדינגר במרחב התנע: לפני שנציג חישובים מקורבים עבור פוטנציאל חלש, נסתכל על התמרות פורייה של הפוטנציאל המחזורי ושל פונקציות הגל של האלקטרון. הטיפול הבא מהווה גם **הוכחה נוספת של משפט בלוך**. נתחיל מהתמרת פורייה של האנרגיה הפוטנציאלית. כפי שראינו בסעיף 3.8, התמרת פורייה של פונקציה מחזורית על סריג מכילה רק מרכיבים עם וקטורי גל ששייכים לסריג ההופכי [משוואה (3.8.2)], ולכן אפשר לרשום את האנרגיה הפוטנציאלית המחזורית בצורה

$$,U(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} \tilde{U}(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \tag{6.6.1}$$

כאשר הסכום הוא על כל N הנקודות בסריג ההופכי (N הוא מספר תאי היחידה בסריג המקורי), המקדמים בסכום ניתנים על ידי התמרות פורייה,

$$,\tilde{U}(\mathbf{G}) = (1/v)\int_v d^3 r e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \tilde{U}(\mathbf{r}) \tag{6.6.2}$$

והאינטגרל הוא על תא יחידה בודד, שנפחו הוא $v = V/N$. ההתמרה עבור $\mathbf{G} = 0$ היא $\tilde{U}(\mathbf{0}) = (1/v)\int_v d^3 r U(\mathbf{r})$. מאחר שזהו גודל קבוע במרחב, הוא מייצג רק הזזה של ראשית הצירים על ציר האנרגיה, ולכן להלן נחסיר את הערך הזה מכל האנרגיות, באופן שהסכום על $\mathbf{G}$ במשוואה (6.6.1) יכיל רק וקטורי סריג הופכי שונים מאפס [במילים אחרות, נניח כי $\tilde{U}(\mathbf{0}) = 0$]. כמו כן הפוטנציאל $U(\mathbf{r})$ הוא ממשי, ולכן $\tilde{U}(-\mathbf{G}) = \tilde{U}(\mathbf{G})^*$. אם הפוטנציאל אינווריאנטי לשיקוף (כפי שבדרך כלל קורה עבור סריגי ברווה), $U(\mathbf{r}) = U(-\mathbf{r})$, אזי קיים גם $\tilde{U}(\mathbf{G})^* = \tilde{U}(-\mathbf{G}) = \tilde{U}(\mathbf{G})$, ולכן $\tilde{U}(\mathbf{G})$ ממשי (ראו גם שאלה 3.1נ).

התמרת פורייה של פונקציית הגל ניתנת לכתיבה בצורה

$$,\psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} \tilde{\psi}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \tag{6.6.3}$$

כאשר תנאי השפה המחזוריים בכיוון כל אחד מוֶקטורי הבסיס של הסריג קובעים כי $e^{i\mathbf{k}\cdot N_i \mathbf{a}_i} = 1$, ולכן $\mathbf{k} = \sum_i (m_i/N_i)\mathbf{b}_i$. $\mathbf{b}_i$ הם וקטורי הסריג ההופכי, והסכום הוא רק על וקטורים $\mathbf{k}$ שנמצאים באזור ברילואן הראשון. משוואה (6.6.3) מציגה את פונקציית הגל בנוכחות הפוטנציאל המחזורי כקומבינציה לינארית של פונקציות הגל של חלקיק חופשי, שמהוות בסיס למרחב הילברט של כל פונקציות הגל (זהו משפט פורייה, ראו נספח לפרק 3).

משוואת שרדינגר: כשמפעילים את אופרטור האנרגיה הקינטית ואת אופרטור האנרגיה הפוטנציאלית על משוואה (6.6.3), מקבלים

$$,-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\left(\sum_{\mathbf{k}} \tilde{\psi}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\right) = \sum_{\mathbf{k}} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \tilde{\psi}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \tag{6.6.4}$$

$$,U(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} \tilde{U}(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \sum_{\mathbf{k}'} \tilde{\psi}(\mathbf{k}') e^{i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{r}} = \sum_{\mathbf{k}}\left(\sum_{\mathbf{G}} \tilde{U}(\mathbf{G}) \tilde{\psi}(\mathbf{k}-\mathbf{G})\right) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \tag{6.6.5}$$

כאשר בשלב השני ב-(6.6.5) שינינו את האינדקס האילם של הסכום מ-$\mathbf{k}'$ ל-$\mathbf{k} = \mathbf{k}' + \mathbf{G}$. הצבת שני הביטויים הללו במשוואת שרדינגר (6.4.1) נותנת לכן

$$.\sum_{\mathbf{k}}\left(\left[\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - E\right]\tilde{\psi}(\mathbf{k}) + \sum_{\mathbf{G}} \tilde{U}(\mathbf{G}) \tilde{\psi}(\mathbf{k}-\mathbf{G})\right) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = 0 \tag{6.6.6}$$

הסכום הזה מתאפס זהותית, רק אם כל המקדמים (בסוגריים העגולים הגדולים) מתאפסים,

$$.\left(\frac{\hbar^2k^2}{2m}-E\right)\tilde{\psi}(\mathbf{k})+\sum_{\mathbf{G}}\tilde{U}(\mathbf{G})\tilde{\psi}(\mathbf{k}-\mathbf{G})=0 \tag{6.6.7}$$

זוהי מערכת של משוואות לינאריות והומוגניות, שקושרת בין N הנעלמים $\{\tilde{\psi}(\mathbf{k}-\mathbf{G})\}$, כאשר $\mathbf{G}$ מקבל את כל N הערכים של וקטורי הסריג ההופכי (כולל $\mathbf{G}=0$). לכל וקטור $\mathbf{k}$ שנמצא באזור ברילואן הראשון מתקבלת מערכת כזאת של משוואות. פרט לערכים מיוחדים של $\mathbf{k}$ (שיידונו להלן), המשוואות הללו אינן "מערבבות" בין מקדמים שקשורים עם $\mathbf{k}$-ים שונים, ולכן אפשר לטפל במערכות המשוואות הללו עבור כל $\mathbf{k}$ בנפרד. אפשר לרשום את משוואה (6.6.7) בצורה מטריצית, כאשר מטריצה מסדר $N\times N$ כופלת את הוֶקטור שמכיל את N הנעלמים. בדוגמה החד-ממדית שנדונה בתחילת הסעיף, המשוואה המטריצית היא

$$\begin{pmatrix} \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \cdots & E^{(0)}(k-G_0)-E & \tilde{U}(-G_0) & \tilde{U}(-2G_0) & \tilde{U}(-3G_0) \\ \cdots & \tilde{U}(G_0) & E^{(0)}(k)-E & \tilde{U}(-G_0) & \tilde{U}(-2G_0) \\ \cdots & \tilde{U}(2G_0) & \tilde{U}(G_0) & E^{(0)}(k+G_0)-E & \tilde{U}(-G_0) \\ \cdots & \tilde{U}(3G_0) & \tilde{U}(2G_0) & \tilde{U}(G_0) & E^{(0)}(k+2G_0)-E \end{pmatrix}\begin{pmatrix} \cdots \\ \tilde{\psi}(k-G_0) \\ \tilde{\psi}(k) \\ \tilde{\psi}(k+G_0) \\ \tilde{\psi}(k+2G_0) \end{pmatrix}=0 \tag{6.6.8}$$

כאשר $G_0=2\pi/a$ הוא וקטור הסריג ההופכי וכאשר k נמצא באזור ברילואן הראשון. במשוואה כללנו רק כמה שורות ועמודות, אבל עקרונית מספר השורות והעמודות שווה למספר וקטורי הסריג ההופכי, ששווה למספר נקודות הסריג, N. עבור k נתון, למשוואה הזאת יש פתרון עבור כל הערכים של האנרגיה E שעבורם דטרמיננטת המקדמים ב-(6.6.8) מתאפסת. הערכים הללו נקראים $E_n(k)$, ופונקציות הגל המתאימות, שבהן מציבים את הפתרונות של (6.6.8) במשוואה (6.6.3), נקראות $\psi_{nk}(x)$.

הוכחה נוספת של משפט בלוך: הפתרונות של משוואת שרדינגר שמתקבלים ממשוואה (6.6.7) עבור ערך נתון של $\mathbf{k}$ מכילים רק גלים מישוריים שוקטור הגל שלהם מוזז מ-$\mathbf{k}$ בוקטור סריג הופכי,

$$.\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})=\sum_{\mathbf{G}}\tilde{\psi}_n(\mathbf{k}-\mathbf{G})e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} \tag{6.6.9}$$

אם מוציאים אל מחוץ לסוגריים את הגורם $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$, מקבלים

$$,\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})=e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\sum_{\mathbf{G}}\tilde{\psi}_n(\mathbf{k}-\mathbf{G})e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}\equiv e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \tag{6.6.10}$$

וקל לראות כי הפונקציה $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, שמוגדרת על ידי אגף ימין, מקיימת את משוואה (6.4.4), $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})=u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}+\mathbf{R})$, ולכן הוכחנו את משפט בלוך. קל גם לבדוק כי

$$\psi_{n,\mathbf{k}+\mathbf{G}}(\mathbf{r})=\sum_{\mathbf{G}}\tilde{\psi}_n(\mathbf{k}+\mathbf{G}-\mathbf{G}')e^{-i(\mathbf{k}+\mathbf{G}-\mathbf{G}')\cdot\mathbf{r}}=\sum_{\mathbf{G}''}\tilde{\psi}_n(\mathbf{k}-\mathbf{G}'')e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{G}'')\cdot\mathbf{r}}=\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \tag{6.6.11}$$

(בשלב האמצעי החלפנו את האינדקס האילם בסכום מ-$\mathbf{G}'$ ל-$\mathbf{G}''=\mathbf{G}'-\mathbf{G}$), וכך הוכחנו את משוואה (6.4.14). מכאן נובעת גם משוואה (6.4.15), ומספיק לחקור את הפתרונות באזור ברילואן הראשון.

קירוב הקשר החלש: עקרונית הפתרון המלא של משוואת שרדינגר מתקבל מפתרון מלא של משוואות (6.6.7). הפתרון הזה קשה בגלל המספר הגדול של משוואות, ולכן משתמשים בשיטות מקורבות לפתרון. בקירוב הסריג הריק, $\tilde{U}(\mathbf{G})=0$, משוואה (6.6.7) נותנת $\left(\dfrac{\hbar^2k^2}{2m}-E\right)\tilde{\psi}(\mathbf{k})=0$, ולכן $\tilde{\psi}(\mathbf{k})\neq 0$ רק כאשר האנרגיה היא $E=E^{(0)}(\mathbf{k})=\hbar^2k^2/(2m)$. באנרגיה הזאת כל המקדמים האחרים במשוואה (6.6.9), $\tilde{\psi}(\mathbf{k}-\mathbf{G})$ עם $\mathbf{G}\neq 0$, חייבים להתאפס, ולכן הסכום במשוואה (6.6.9) מכיל רק איבר אחד, $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})=\tilde{\psi}^{(0)}(\mathbf{k})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$, שמתלכד עם הפתרון של האלקטרון החופשי, $\Psi^{(0)}_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})=e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}/\sqrt{V}$, כלומר $\tilde{\psi}^{(0)}(\mathbf{k})=1/\sqrt{V}$. נניח עכשיו שהפוטנציאל המחזורי קטן מאוד, ונאפיין אותו על ידי פרמטר קטן וחסר ממדים $\lambda<<1$, כך שמתקיים, למשל, $|\tilde{U}(\mathbf{G})|\leq|\tilde{U}(\mathbf{G}_0)|\equiv\lambda E^{(0)}(\mathbf{G}_0)$, כש-$\mathbf{G}_0$ הוא וקטור הסריג ההופכי הקצר ביותר [האינטגרל במשוואה (6.6.2) קטן ככל ש-$|\mathbf{G}|$ גדל, בגלל התנודות של הכופל $e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}$ באינטגרנד, ומכאן אי-השוויון הראשון]. נראה עכשיו שפרט למקרים מיוחדים, שיידונו בנפרד, המקדמים האחרים בסכום (עם $\mathbf{G}\neq 0$) מקיימים $|\tilde{\psi}(\mathbf{k}-\mathbf{G})/\tilde{\psi}(\mathbf{k})|=O(\lambda)$, ולכן אפשר להתייחס אליהם כאל תיקונים קטנים לפונקציית הגל: פונקציית הגל $\psi(\mathbf{r})$ והאנרגיה $E(\mathbf{k})$ נשארות קרובות אל $\Psi^{(0)}_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ ואל $E^{(0)}(\mathbf{k})$. נסתכל על משוואה (6.6.7) עבור אחד מהמקדמים האחרים הללו, $\tilde{\psi}(\mathbf{k}-\mathbf{G})$, עם $\mathbf{G}\neq 0$:

$$[E^{(0)}(\mathbf{k}-\mathbf{G})-E(\mathbf{k})]\tilde{\psi}(\mathbf{k}-\mathbf{G})=-\sum_{\mathbf{G}'}\tilde{U}(\mathbf{G}')\tilde{\psi}(\mathbf{k}-\mathbf{G}-\mathbf{G}')\,.$$

עבור $\mathbf{G}'=-\mathbf{G}$, אגף ימין מכיל את האיבר $\tilde{U}(-\mathbf{G})\tilde{\psi}(\mathbf{k})$. כל האיברים האחרים בסכום מכילים את המקדמים ה"אחרים" בפתרון הנדון, $\tilde{\psi}(\mathbf{k}-\mathbf{G}-\mathbf{G}')$ (עם $\mathbf{G}'+\mathbf{G}\neq 0$), ולכן נזניח אותם. מאותה הסיבה נשתמש בקירוב $E(\mathbf{k})\approx E^{(0)}(\mathbf{k})$. מקבלים כי

$$\tilde{\psi}(\mathbf{k}-\mathbf{G})\approx-\tilde{U}(-\mathbf{G})\tilde{\psi}(\mathbf{k})/[E^{(0)}(\mathbf{k}-\mathbf{G})-E^{(0)}(\mathbf{k})]\,. \qquad (6.6.12)$$

בהנחה שהמכנה איננו קטן מדי, מתקבל כי אכן $\tilde{\psi}(\mathbf{k}-\mathbf{G})/\tilde{\psi}(\mathbf{k})=O(\lambda)$, ולכן האיברים שהוזנחו הם מסדר גודל של λ^2, והיה מוצדק להזניחם. הצבת (6.6.12) במשוואה (6.6.7) נותנת לבסוף את הביטוי המקורב הבא עבור האנרגיה,

$$E(\mathbf{k})=E^{(0)}(\mathbf{k})-\sum_{\mathbf{G}}\frac{|\tilde{U}(\mathbf{G})|^2}{E^{(0)}(\mathbf{k}-\mathbf{G})-E^{(0)}(\mathbf{k})}+\ldots\,, \qquad (6.6.13)$$

כאשר שלוש הנקודות מייצגות סדרים גבוהים יותר ב-λ. בהנחה שאף אחד מהמכנים בסכום איננו קטן מדי, מתקבל שהתיקון לאנרגיה בגלל הפוטנציאל המחזורי הוא מסדר גודל של λ^2, ולכן הוא אמנם קטן מאוד. התיקונים הבאים צפויים להיות אף יותר קטנים.

קירוב הקשר החלש ליד גבול של אזור ברילואן: הפיתוח במשוואה (6.6.13) תקף כל עוד מתקיים $|\tilde{U}(\mathbf{G})/[E^{(0)}(\mathbf{k}-\mathbf{G})-E^{(0)}(\mathbf{k})]|<\lambda$. אי-השוויון הזה איננו מתקיים רק אם קיימים זוגות של וקטורי גל שעבורם ההפרש $[E^{(0)}(\mathbf{k}-\mathbf{G})-E^{(0)}(\mathbf{k})]$ קטן מאוד [למשל, מסדר גודל של $\lambda E^{(0)}(\mathbf{G}_0)$], כי אז התיקונים ל-$E(\mathbf{k})$ עלולים להיות גדולים מהפרשי האנרגיות המקוריות. ההפרש הזה מתאפס כאשר $E^{(0)}(\mathbf{k}-\mathbf{G})-E^{(0)}(\mathbf{k})=[\hbar^2/(2m)][(\mathbf{k}-\mathbf{G})^2-\mathbf{k}^2]=0$, כלומר כאשר $2\mathbf{k}\cdot\mathbf{G}=\mathbf{G}^2$. עד כדי סימן, זהו בדיוק התנאי לפיזור של בראג, משוואה (3.5.2), שנדון גם בתחילת הסעיף הנוכחי. בהקשר הנוכחי התנאי הזה שקול לניוון של האנרגיות של המצבים שמתוארים על ידי וקטורי הגל $\mathbf{k}$ ו-$(\mathbf{k}-\mathbf{G})$ בכל פעם שקצהו של הוֶקטור $\mathbf{k}$ נמצא על המישור המאונך לוֶקטור סריג הופכי באמצעו, כלומר נמצא על הגבול בין שני אזורי ברילואן.

פערי האנרגיה בממד אחד: בסריג חד-ממדי עם קבוע סריג a משוואה (3.5.2) נותנת נקודה בודדת עבור כל וקטור סריג הופכי, $k=G/2=\ell\pi/a$, שבה המצבים ה"חופשיים" עם וקטורי הגל k ו-$(k-G)$ מנוונים. עבור וקטורי גל כאלה, האנרגיה של האלקטרון $E(k)$ קרובה לשתי האנרגיות $E^{(0)}(k)$ ו-$E^{(0)}(k-G)$, אבל רחוקה מכל האנרגיות האחרות, $E^{(0)}(k-G')$, עם $G'\neq 0,G$. שיקולים דומים לשיקולים שנתנו את משוואה (6.6.12), נותנים כי המקדמים $\tilde{\psi}(k-G')$, עם $G'\neq G$, הם עדיין קטנים מאוד. עם זאת, עכשיו יש שני מקדמים שאינם בהכרח קטנים, $\tilde{\psi}(k)$ ו-$\tilde{\psi}(k-G)$. עבור שני המקדמים אלה משוואה (6.6.7) נותנת

$$[E^{(0)}(k)-E(k)]\tilde{\psi}(k)+\tilde{U}(G)\tilde{\psi}(k-G)=0,$$

$$[E^{(0)}(k-G)-E(k)]\tilde{\psi}(k-G)+\tilde{U}(-G)\tilde{\psi}(k)=0, \tag{6.6.14}$$

כאשר הזנחנו את המקדמים האחרים, הקטנים יותר. שתי המשוואות (6.6.14) מתקבלות, למשל, ממשוואה (6.6.8), כאשר שומרים רק את שתי השורות ושני העמודים הראשונים שם. באופן כללי מתקבל קירוב טוב לפסי האנרגיה, אם שומרים את כל השורות והעמודים שקשורים לרמות אנרגיה מנוונות. [תוצאה דומה מתקבלת בתורת ההפרעות למצבים מנוונים, משוואה (4.4נ). ראו גם שאלה 6.6.1.]

לשתי המשוואות הלינאריות ההומוגניות במשוואה (6.6.14) יש פתרון רק אם דטרמיננטת המקדמים מתאפסת. על הגבול של אזור ברילואן מתקיים $E^{(0)}(k)=E^{(0)}(k-G)=E^{(0)}(G/2)$, ולכן למשוואות (6.6.14) יש פתרון רק עבור האנרגיות

$$E^{(1)}_{\pm}(G/2)=E^{(0)}(G/2)\pm|\tilde{U}(G)|, \tag{6.6.15}$$

והפער האנרגטי ביניהן הוא $2|\tilde{U}(G)|$. בניגוד למשוואה (6.6.13), שנתנה תיקונים לאנרגיה מסדר גודל λ^2, התיקונים לאנרגיה הם עכשיו גדולים הרבה יותר, מסדר גודל λ.

מאחר שהאנרגיה הפוטנציאלית ממשית, משוואה (6.6.2) קובעת כי $\tilde{U}(G)=[\tilde{U}(-G)]^*$. בשאלה 3.1נ התקבל גם כי אם הפוטנציאל זוגי, $U(x)=U(-x)$ אזי $\tilde{U}(G)=\tilde{U}(-G)$. לכן $\tilde{U}(G)=\tilde{U}_0(G)$ הוא ממשי, והוֶקטורים העצמיים של (6.6.14) מקיימים $\tilde{\psi}(-G/2)=\pm\tilde{\psi}(G/2)$.

הפונקציות העצמיות הן $\Psi_{G/2}^{(\pm)} = [\Psi_{G/2}^{(0)} \pm \Psi_{-G/2}^{(0)}]/\sqrt{2L}$. אלה הן בדיוק שתי פונקציות הגלים העומדים שקיבלנו באופן איכותי בקטע שדן בהחזרות בראג. אכן האנרגיה הפוטנציאלית ש"אחראית" לפונקציות הגל הללו עבור $G = G_0$ היא

$$U(x) = \tilde{U}_0(G)(e^{iGx} + e^{-iGx}) = 2\tilde{U}_0(G)\cos(Gx) = 2\tilde{U}_0(G)\cos(2\pi x/a).$$

בהנחה ש- $\tilde{U}_0(G) > 0$, המינימה של הפוטנציאל הם בנקודות $x = (n+1/2)a$, ולכן לפונקציה $\Psi_{G/2}^{(-)} = \sin(\pi x/a)/\sqrt{2L}$ יש אנרגיה נמוכה יותר.

האנרגיות ליד גבול אזור ברילואן: במקרה הכללי יותר, שבו k קרוב לגבול אזור ברילואן, הערכים העצמיים של (6.6.14) הם

$$E_{\pm}^{(1)} = \left[E^{(0)}(k) + E^{(0)}(k-G) \pm \sqrt{[E^{(0)}(k) - E^{(0)}(k-G)]^2 + 4\,|\,\tilde{U}(G)\,|^2}\,\right]/2. \tag{6.6.16}$$

קרוב לנקודה הזאת נרשום $k = G/2 + \delta$ ונפתח בטור ב-δ. עד לסדר השני מתקבל

$$\begin{aligned} E_{\pm}^{(1)}(k) &= \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{G^2}{4} + \delta^2\right) \pm \sqrt{|\,\tilde{U}(G)\,|^2 + \left(\frac{\hbar^2 G\delta}{2m}\right)^2} \\ &\approx \frac{\hbar^2 G^2}{8m} \pm |\,\tilde{U}(G)\,| + \frac{\hbar^2}{2m}\left(1 \pm \frac{\hbar^2 G^2}{2m\,|\,\tilde{U}(G)\,|}\right)\delta^2 + \ldots \end{aligned} \tag{6.6.17}$$

(הראו כי הקירוב בשורה השנייה תקף רק אם $\hbar^2\delta^2/(2m) << |\,\tilde{U}(G)\,|^2\;/E^{(0)}(G) = O[\lambda^2 E^{(0)}(G)]$, כלומר כאשר $\delta << \lambda G$, קרוב מאוד לנקודה $k = G/2$.) בנקודה $k = G/2$ עצמה נפתח פער אנרגטי ששווה ל- $2\,|\,\tilde{U}(G)\,|$, וליד כל אחת מהאנרגיות ה"חדשות" $E_{\pm}^{(1)}(G/2) = \hbar^2 G^2/(8m) \pm \tilde{U}_0(G)$ מתקבלת התנהגות פרבולית של האנרגיה עם δ. משוואה (6.6.17) נותנת ביטוי מקורב לאנרגיות של האלקטרון ליד כל קצה של אזור ברילואן, כלומר ליד הנקודות $k = G/2 = \ell\pi/a$. כשמתרחקים מהנקודות הללו אפשר להתעלם מהניוון ולקרב את האנרגיה על ידי משוואה (6.6.13).

שאלה 6.6.1

הראו כי משוואות (6.6.13) ו-(6.6.14) מתקבלות גם ישירות מתורת ההפרעות שהוסברה בנספח לפרק 4.

שאלה 6.6.2

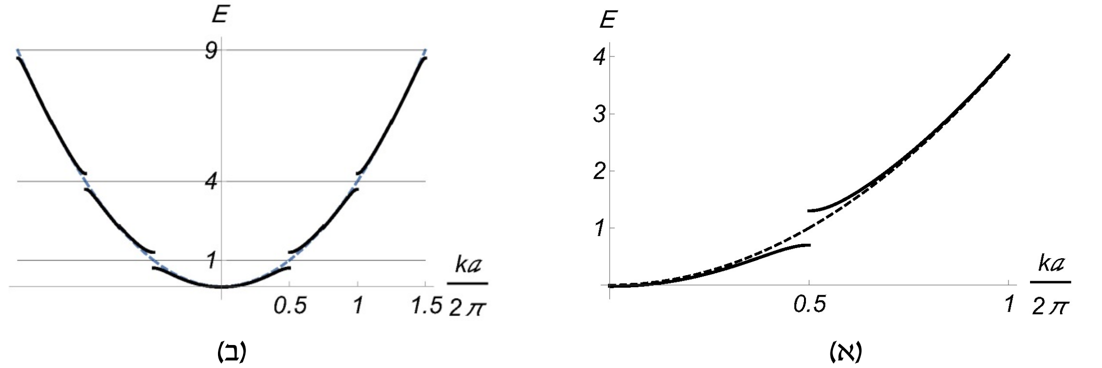
דרך חלופית לפתרון של שאלה 6.5.1, עם הפוטנציאל $U(x) = u_0\sum_n \delta(x - na)$: חשבו את התמרת פורייה של פונקציית הגל, $\tilde{\psi}(k)$, בעזרת משוואה (6.6.7). [רמז: קבלו משוואה עבור הפונקציה $f(k) = \sum_G \tilde{\psi}(k-G)$ והשתמשו בזהות המתמטית $\cot z = \sum_{n=-\infty}^{\infty}(z - n\pi)^{-1}$, שאפשר למצוא בספרים של נוסחאות מתמטיות].

שאלה 6.6.3

השתמשו בקירוב הפוטנציאל החלש כדי לחשב את פערי האנרגיה עבור הפוטנציאל של קרוניג-פני, משוואה (6.5.1). בגבול של פונקציות דלתא, השוו את התוצאות עם התוצאות של שאלה 6.5.1.

איור 6.6.1(א) משווה בין האנרגיה של החלקיק החופשי לבין האנרגיה המתוקנת בגלל פוטנציאל מחזורי שמיוצג על ידי וקטור הסריג ההופכי הקצר ביותר, $G_0 = 2\pi/a$. האיור מראה את הקפיצה בין שתי האנרגיות שמתקבלות על הגבול של אזור ברילואן הראשון, משוואה (6.6.15). קפיצות דומות מופיעות בגבולות אחרים של אזורי ברילואן, כפי שניתן לראות באיור 6.6.1(ב). בכל אחד מהמקרים ההתנהגות ליד $k = G/2$ התקבלה ממשוואה (6.6.17). לצורך ההדגמה, הפרמטרים נבחרו כך שכל הפערים שווים זה לזה, $2\tilde{U}_0(G_0) = 2\tilde{U}_0(2G_0) = 2\tilde{U}_0(3G_0) = 0.6$ [ביחידות אנרגיה של $E^{(0)}(G_0/2) = \hbar^2\pi^2/(2ma^2)$]. בדרך כלל נצפה ש-$\tilde{U}_0(G)$ קטן כש-G גדל בגלל התנודות של הגורם e^{iGx} באינטגרנד של טרנספורם פורייה, משוואה (6.6.2).

איור 6.6.1(ב) מתאר את השינויים באנרגיה הפרבולית של החלקיק החופשי בגלל הפוטנציאל המחזורי החלש עבור **כל** הערכים המקוריים של התנע, $-\infty < k < \infty$. לכל ערך של התנע (פרט לגבולות של אזורי ברילואן) יש רק ערך אחד של האנרגיה, שמתקבל מהערך המקורי עבור החלקיק החופשי בתוספת תיקון קטן. התיאור הזה של רמות האנרגיה נקרא "**הספקטרום המורחב**" (**extended**).



איור 6.6.1: (א) הקו המקווקו מתאר את האנרגיה הפרבולית המקורית של חלקיק חופשי בממד אחד כפונקציה של התנע k, $E^{(0)}(k) = \hbar^2k^2/(2m)$, ביחידות של $E^{(0)}(G_0/2) = \hbar^2\pi^2/(2ma^2)$. הקווים המלאים מתארים את האנרגיה של החלקיק בנוכחות פוטנציאל מחזורי שמתואר על ידי וקטור הסריג ההופכי $G_0=2\pi/a$, עם $\tilde{U}_0(G_0) = 0.3$ (באותן יחידות). הקווים האלה התקבלו ממשוואה (6.6.17): $E_-^{(1)}(k)$ עבור $k < \pi/a$ ו-$E_+^{(1)}(k)$ עבור $k > \pi/a$. (ב) הקו המקווקו מראה שוב את האנרגיה של החלקיק החופשי, והקווים המלאים מתארים את האנרגיה ליד גבולות נוספים של אזורי ברילואן, בגלל פוטנציאלים מחזוריים שמתאימים לוֶקטורי סריג הופכי נוספים, עם $\tilde{U}_0(2G_0) = \tilde{U}_0(3G_0) = 0.3$. ההתנהגות עבור $k < 0$ מתקבלת על ידי שיקוף, $E(-k) = E(k)$.

הספקטרום המצומצם: לאלקטרון בפוטנציאל מחזורי, משפט בלוך קובע כי אי-אפשר להבחין בין אנרגיות של החלקיק באזורי ברילואן שונים, משוואה (6.4.15). אכן, אם מזיזים את

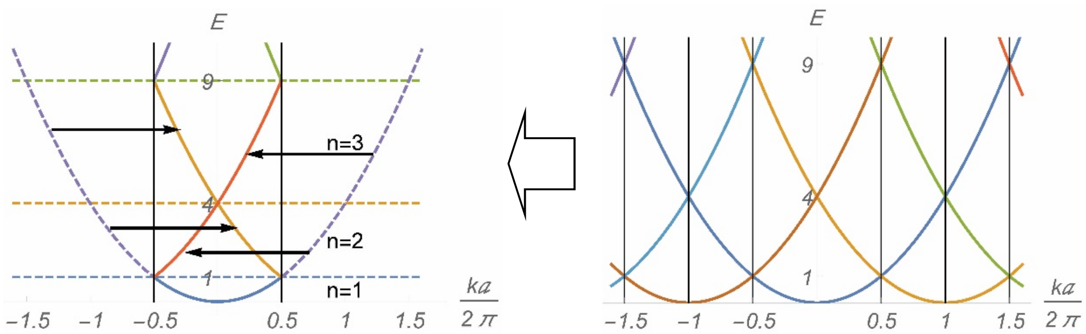
האנרגיות באיור 6.6.1(ב) ימינה ושמאלה בוֶקטורי סריג הופכי, מתקבל איור שדומה לאיור 6.5.5(א). בגבול שבו הפוטנציאל המחזורי קטן מאוד, מתקבל איור שדומה לאיור 6.5.4(א), שלפעמים מתייחסים אליו כאל "**הקירוב של הסריג הריק**". איור 6.6.2(א) משחזר את איור 6.5.4(א) עבור פוטנציאל חלש מאוד. כפי שכבר הסברנו בהקשר של איור 6.5.4(א), לקירוב הזה יש טעם רק כשזוכרים שזהו קירוב לאיור 6.5.5(א), שבו קיים פוטנציאל מחזורי חלש מאוד.

איורים כמו 6.5.4(א) או 6.5.5(א) מכילים הרבה אנרגיות לכל תנע. ברור כי כל האיורים האלה "חוזרים על עצמם", ולכן הם מכילים אותו המידע פעמים רבות. אם רוצים להימנע מהכפילות הגדולה הזאת, ניתן להישאר עם **הספקטרום המורחב**, איור 6.6.1(ב). דרך חלופית שבה כל אנרגיה מופיעה רק פעם אחת מוצגת באיור 6.6.2(ב) (שמוצג בגבול של קירוב הסריג הריק). באיור הזה, כל האנרגיות של הספקטרום המורחב מוזזות אל אזור ברילואן הראשון. יש התאמה חד-חד ערכית בין האנרגיות של הספקטרום המורחב המקורי לבין האנרגיות המוזזות באזור ברילואן הראשון. האנרגיות האלה נקראות "**הספקטרום המצומצם**" (**reduced**). לכל ערך של k באזור ברילואן הראשון מופיעות עכשיו הרבה אנרגיות, שהוזזו לשם מאזורי ברילואן אחרים. כדי להבדיל בין האנרגיות הללו מתארים אותן על ידי הפונקציות $E_n(k)$, עם האינדקס הנוסף n שמציין את מספר הפס. הפונקציה שמתארת את פס האנרגיה ה- n מתקבלת על ידי הזזה מאזור ברילואן ה-n-י,

$$E_n(k) = E[k + 2(n-1)\pi/a] \quad \text{או} \quad E_n(k) = E[k - 2(n-1)\pi/a] \,. \qquad (6.6.18)$$

הקו המקווקו באיור 6.6.2(ב) מתאר את הפרבולה $E^{(0)}(k) = \hbar^2 k^2/(2m)$, כלומר את הספקטרום המורחב של החלקיק החופשי. איור 6.6.2(א) כולל את כל הפרבולות שמתקבלות כאשר מזיזים את הפרבולה הזאת על ידי וקטורים של הסריג ההופכי. כאשר $E^{(0)}(k) < \hbar^2(\pi/a)^2/(2m)$, מספר הגל k נמצא באזור ברילואן הראשון, והאנרגיה המתאימה לו באזור ברילואן הראשון היא $E_1^{(0)}(k) = E^{(0)}(k) = \hbar^2 k^2/(2m)$. כאשר $\hbar^2(\pi/a)^2/(2m) < E^{(0)}(k) < \hbar^2(2\pi/a)^2/(2m)$, מספר הגל k בספקטרום המורחב נמצא באזור ברילואן השני, שמורכב משני הקטעים $\pi/a < k < 2\pi/a$ ו- $-2\pi/a < k < -\pi/a$. הזזה של k מכל אחד מהקטעים הללו לאזור ברילואן הראשון נותנת $k \Rightarrow k - 2\pi/a$ ו- $k \Rightarrow k + 2\pi/a$, בהתאמה. הזזה של האנרגיות המתאימות נותנת $E_2^{(0)}(k) = \hbar^2(k + 2\pi/a)^2/(2m)$ ו- $E_2^{(0)}(k) = \hbar^2(k - 2\pi/a)^2/(2m)$, בהתאמה. באופן דומה, הערכים של k שמתאימים לאזור ברילואן ה-n הם $k \Rightarrow k - 2(n-1)\pi/a$ ו- $k \Rightarrow k + 2(n-1)\pi/a$, בהתאמה, והאנרגיות המתאימות בספקטרום המצומצם מסומנות על ידי $E_n^{(0)}(k) = \hbar^2[k \pm 2(n-1)\pi/a]^2/(2m)$. האנרגיות המוזזות לתוך אזור ברילואן הראשון מתוארות על ידי הקווים העבים באיור 6.6.2(ב), וההזזות המתאימות של מספרי הגל מסומנות על ידי החִצים שם. הגבולות של אזור ברילואן הראשון מסומנים על ידי הקווים האנכיים ב- $k = \pm\pi/a$, והגבולות בין הערכים השונים של n מסומנים על ידי הקווים המקווקווים האופקיים. מהאיור ברור כי אפשר לאפיין את הספקטרום בשני אופנים שקולים: על ידי הפרבולה המקורית $E^{(0)}(k)$ (הספקטרום המורחב) או על ידי רמות האנרגיה $E_n^{(0)}(k)$ בתוך אזור

ברילואן הראשון (הספקטרום המצומצם). קיימת התאמה חד-ערכית בין שני התיאורים. איור 6.6.2(א) מדגיש את המחזוריות של רמות האנרגיה בסריג ההופכי. עם זאת, כל המידע הדרוש על הספקטרום של האנרגיות האלקטרוניות נמצא באזור ברילואן הראשון. לכן בדרך כלל מתרכזים רק באנרגיות $E_n^{(0)}(k)$ באזור ברילואן הראשון וחוקרים את התיקונים שלהן בגלל הפוטנציאל המחזורי. תיקונים אלה חשובים במיוחד בכל פעם שהרמות המקוריות מנוונות, כלומר כאשר הקווים $E_n^{(0)}(k)$ חותכים זה את זה. באיור 6.6.2(ב), חיתוכים כאלה קורים רק בראשית הצירים או בקצוות של אזור ברילואן. בכל חיתוך כזה יופיע פער אנרגטי, ורמות האנרגיה לידו משתנות באופן ריבועי כפונקציה של המרחק ממנו.

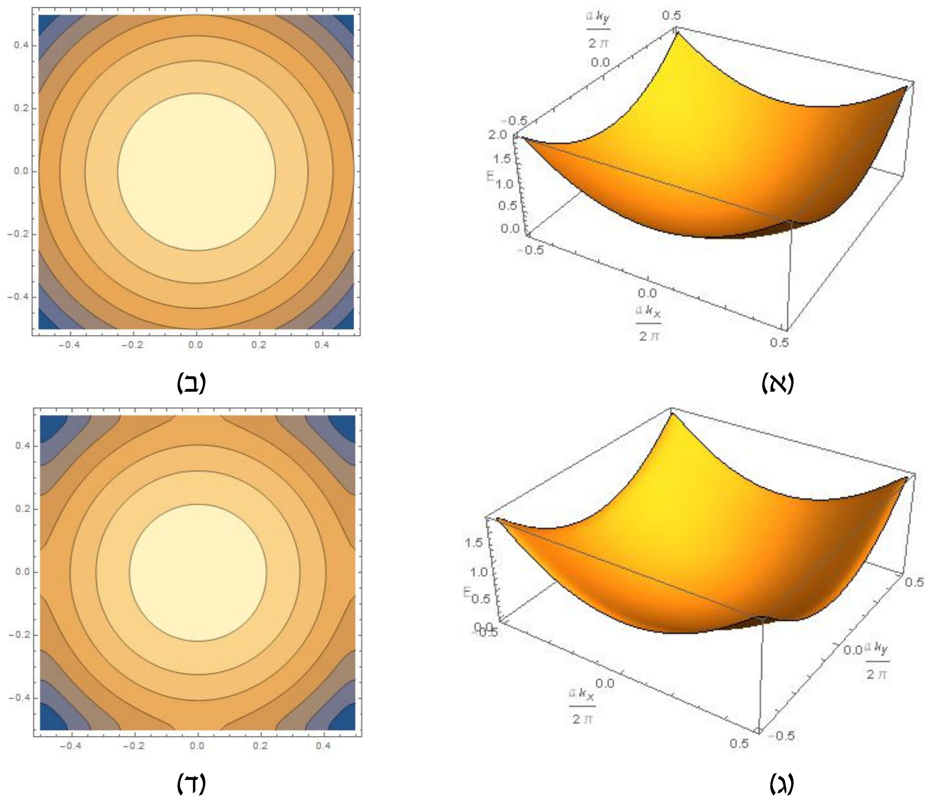


(ב) (א)

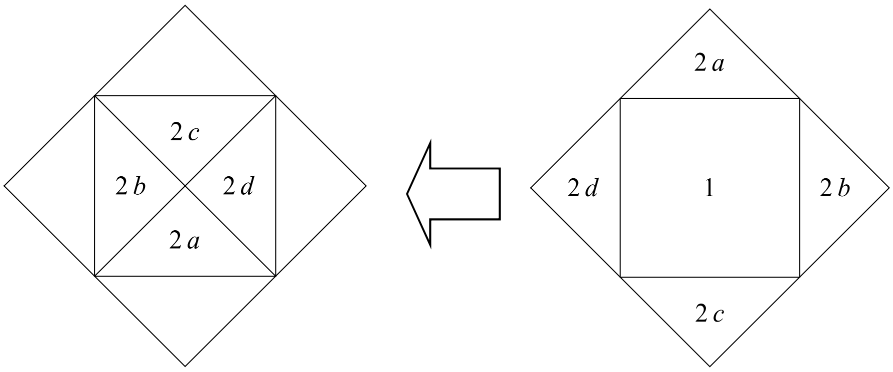
איור 6.6.2: (א) הפונקציות המחזוריות $E_n^{(0)}(k)$ באזורי ברילואן אחדים בקירוב הסריג הריק [ראו גם איור 6.5.4(א)]. הקווים האנכיים מתארים את הגבולות של אזורי ברילואן [מספר הגל k נמדד ביחידות של וקטור הסריג ההופכי הקצר ביותר, $2\pi/a$, והאנרגיה נמדדת ביחידות של $E^{(0)}(G_0/2)=\hbar^2\pi^2/(2ma^2)$]. (ב) הפרבולה המקווקוות [$E^{(0)}(k)=\hbar^2k^2/(2m)$ ביחידות המתאימות] מתארת את האנרגיה של החלקיק החופשי ללא הפוטנציאל המחזורי. זהו הספקטרום המורחב של החלקיק בקירוב הסריג הריק. הקווים העבים מתארים את הספקטרום המצומצם: אלה האנרגיות שהוזזו על ידי וקטורי סריג הופכי מהפרבולות השונות של חלק (א) אל אזור ברילואן הראשון. הקווים האופקיים מבדילים בין תחומי אנרגיה ש"הגיעו" מאזורי ברילואן שונים. האינדקס n "סופר" את רמות האנרגיה $E_n^{(0)}(k)$ עבור ערך נתון של k באזור ברילואן הראשון.

פסי האנרגיה בקירוב הסריג הריק בשני ממדים: התיאור של רמות האנרגיה בממדים גבוהים יותר מסובך יותר, כי הפרבולואיד $E^{(0)}(\mathbf{k})=\hbar^2\mathbf{k}^2/(2m)$, שמתאר את האנרגיה של החלקיק החופשי, חותך את הגבולות של אזורי ברילואן באנרגיות שונות עבור כיוונים שונים של הוֶקטור $\mathbf{k}$. למשל, נסתכל על הסריג הריבועי במישור. איור 6.6.3(א) מראה את הפרבולואיד הזה בתוך אזור ברילואן הראשון. כפי שרואים באיור, הפרבולואיד פוגש את אמצע הפאה של האזור, $\mathbf{k}_M=(\pi/a,\ 0)$, באנרגיה $E^{(0)}(\mathbf{k}_M)=\hbar^2(\pi/a)^2/(2m)$, אבל הוא פוגש את הפינה של האזור, $\mathbf{k}_K=(\pi/a,\ \pi/a)$, באנרגיה כפולה, $E^{(0)}(\mathbf{k}_K)=2\hbar^2(\pi/a)^2/(2m)$. הסימונים של הנקודות באזור ברילואן זהים לסימונים שבהם השתמשנו באיור 5.2.2(א). איור 6.6.3(ב) מתאר את הקווים שווי-האנרגיה שמתאימים לפרבולואיד הזה. ליד מרכז האזור הקווים הללו הם מעגלים שלמים, אבל כאשר רדיוס המעגל גדול מ-π/a, חלק מהמעגל חודר לאזור ברילואן השני. כפי שראינו בדוגמה החד-ממדית, אנרגיות של הפרבולואיד של החלקיק החופשי שנמצאות באזור

ברילואן השני מהוות חלק של פס האנרגיה השני. שימוש במחזוריות של האנרגיות בסריג ההופכי מאפשר לנו להזיז אותן לאזור ברילואן הראשון. איור 6.6.4(א) משחזר את איור 3.5.2(ב), עם סימונים שונים ($2a,\ 2b,\ 2c,\ 2d$) לחלקים השונים של אזור ברילואן השני. הזזה על ידי וקטורי הסריג ההופכי הבסיסיים בכיוונים של שני הצירים ממפה את החלקים הללו לתוך האזור הראשון, כמו שמסומן באיור 6.6.4(ב). איור 6.6.5(א) מראה את חלקי הפרבולואיד המקורי של החלקיק החופשי רק באזור ברילואן השני, ואיור 6.6.5(ב) מראה את אותם הערכים אחרי שהוזזו לתוך אזור ברילואן הראשון, לפי המתווה שתואר באיור 6.6.4. נראה שלאנרגיות של הפס השני יש מינימה באמצעי הפאות של האזור ומקסימום במרכז האזור. איור 6.6.6 מתאר את אותה בנייה של פס האנרגיה השני באזור ברילואן הראשון, הפעם באמצעות הקווים שווי-האנרגיה. לבסוף, דרך נוחה לתאר את פסי האנרגיה היא לצייר את האנרגיה כפונקציה של וקטור הגל רק לאורך קווים מסוימים בתוך אזור ברילואן (בדומה לאיורים של תדירויות אופני התנודה העצמיים בפרק 5). עבור הסריג הריבועי מסלול כזה תואר באיור 5.2.2. האנרגיות של שני הפסים הראשונים (בקירוב הסריג הריק) מצוירות לאורך המסלול הזה באיור 6.6.7(א).

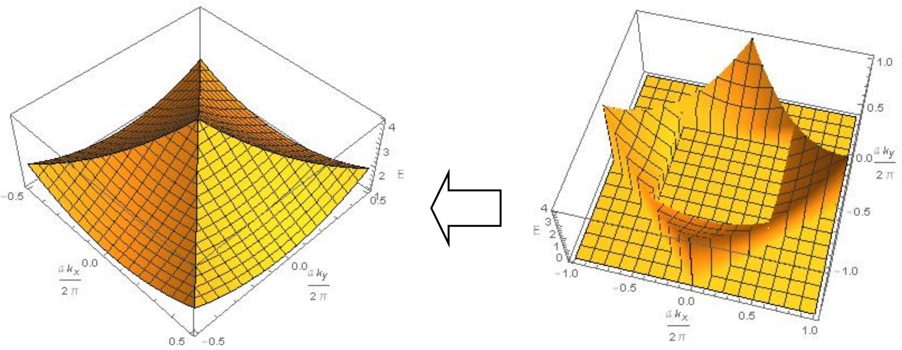


איור 6.6.3: האנרגיה בתוך אזור ברילואן הראשון של הסריג הריבועי [האנרגיה נמדדת ביחידות של $E^{(0)}(\mathbf{k}_M)$, ו-k נמדד ביחידות של וקטור הבסיס של הסריג ההופכי, $2\pi/a$]. (א) האנרגיה של חלקיק חופשי כפונקציה של שני מרכיבי הוֶקטור k. (ב) קווים שווי-אנרגיה עבור חלק (א) (אזורים בהירים יותר מציינים אנרגיה נמוכה יותר). (ג) האנרגיה של חלקיק עם פוטנציאל מחזורי חלש, $\tilde{U}(\mathbf{k}_M) = 0.2$, $\tilde{U}(\mathbf{k}_K) = 0.15$. שימו לב לשינויים ליד הפאות של אזור ברילואן: המשטח ניצב לפאות. (ד) קווים שווי-אנרגיה עבור חלק (ג). שימו לב במיוחד לשינויים האיכותיים ליד הפאות של אזור ברילואן: הקווים שווי-האנרגיה ניצבים לפאות [ראו גם איור 6.6.7(ב)].



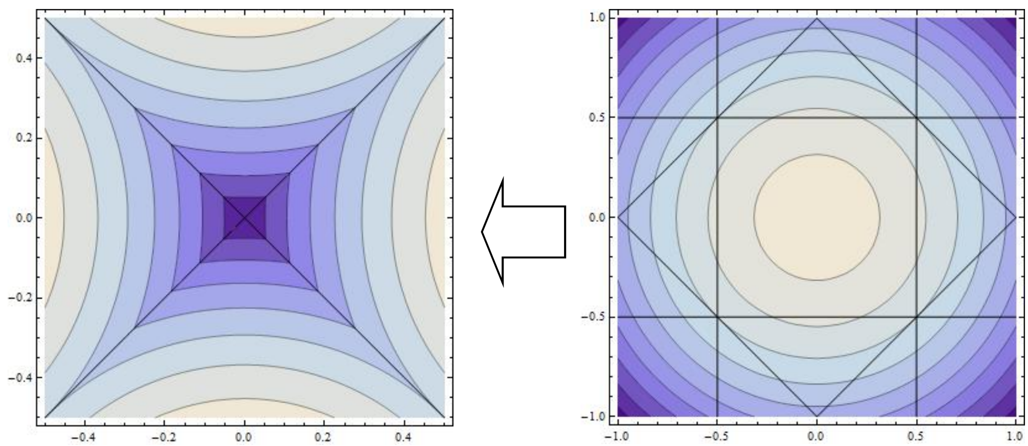
(ב) (א)

איור 6.6.4: מיפוי אזור ברילואן השני של הסריג הריבועי [מחלק (א)] לתוך אזור ברילואן הראשון [מוצג בחלק (ב)].



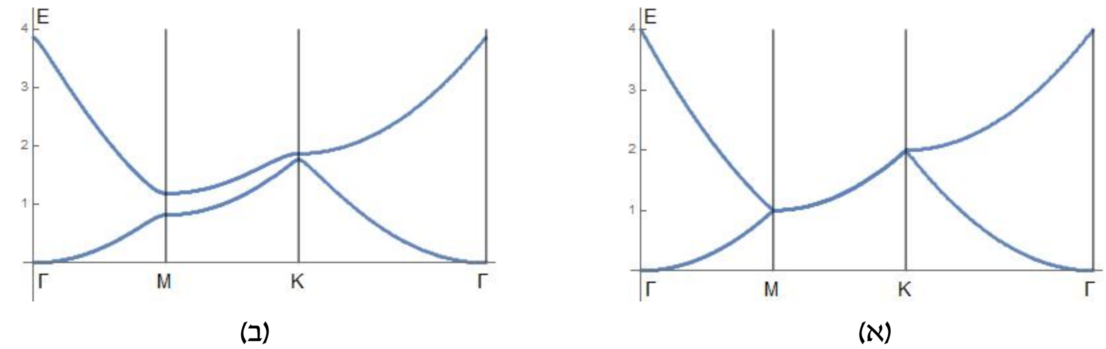
(ב) (א)

איור 6.6.5: (א) החלקים של הפרבולואיד המקורי באזור ברילואן השני של הסריג הריבועי (זהו חלק של הספקטרום המורחב). (ב) אותם חלקים שהוזזו לתוך אזור ברילואן הראשון (זהו הפס השני בספקטרום המצומצם).



(ב) (א)

איור 6.6.6: (א) קווים שווי-אנרגיה עבור הפרבולואיד של חלקיק חופשי. הקווים הישרים מציינים את הגבולות בין אזורי ברילואן. (ב) הקווים שווי-האנרגיה של הפס השני אחרי שהוזזו לתוך אזור ברילואן הראשון, לפי המתווה של איור 6.6.4.



איור 6.6.7: שני פסי האנרגיה הראשונים בסריג ריבועי מחזורי על קווים מיוחדים באזור ברילואן הראשון, שמוגדרים באיור 5.2.2. (א) חלקיק חופשי. (ב) עם פוטנציאל מחזורי חלש [כמו באיור 6.6.3(ג)].

שאלה 6.6.4

עבור חלקיק חופשי על הסריג הריבועי, זהו את הכללים למיפוי אזור ברילואן השלישי אל אזור ברילואן הראשון והציגו את הקווים שווי האנרגיה באזור הזה, שמתארים את פס האנרגיה השלישי.

תיקונים של פוטנציאל חלש: אחרי שבנינו את שני הפסים הראשונים עבור החלקיק החופשי, אפשר ל״הדליק״ פוטנציאל מחזורי חלש מאוד ולבדוק איפה יש מצבים מנוונים שבגללם ייפתחו פערי אנרגיה בין שני הפסים הללו. השוואה בין איור 6.6.3(א), שמתאר את פס האנרגיה הראשון באזור ברילואן הראשון, לבין איור 6.6.5(ב), שמתאר את פס האנרגיה השני באותו אזור, מראה שהאנרגיות בשני הפסים שוות רק על ההיקף של האזור. כפי שראינו, זו תכונה כללית של פסים קרובים (שיש להם אותן אנרגיות של החלקיק החופשי על הגבול בין אזורי ברילואן). אכן, אנרגיות שני הפסים מתלכדות זו עם זו לאורך הקו שמחבר בין הנקודות M ו-K באיור 6.6.7(א). התזוזה של שני הפסים זה לעומת זה, שנוצרת בגלל פתיחת הפערים ביניהם, מתוארת באופן סכמטי באיור 6.6.7(ב). הפערים הללו יחושבו בשאלה 6.6.5. עם זאת, כאשר הפוטנציאל חלש הפערים קטנים, ואז המינימה של הפס השני, שמתקבלים באמצעי הפאות של אזור ברילואן הראשון, נמוכים מהמקסימה של הפס הראשון, שמתקבלים בפינות האזור. לכן, בניגוד לממד אחד, בממדים גבוהים מ-1 תיתכן ״חדירה״ של פסים זה ל״תוך״ זה [שאלה 6.4.2].

איור 6.6.3(ג) מתאר את האנרגיה של פס האנרגיה התחתון עבור אלקטרון עם פוטנציאל מחזורי חלש, כפי שיחושב בשאלה 6.6.5. איור 6.6.3(ד) מראה את הקווים שווי-האנרגיה למקרה הזה. שימו לב להבדלים בין השורה השנייה של איור 6.6.3 לבין השורה שמעליה, שמתייחסת לחלקיק החופשי. ההבדלים העיקריים אכן מופיעים ליד הגבולות של אזור ברילואן. כתוצאה של הפיצול בין הפסים, האנרגיה של הפס הראשון מקסימלית על הקו הגבולי הזה, ולכן הנגזרת של האנרגיה כפונקציה של התנע הסריגי הניצב לקו מתאפסת. מאותה סיבה הקווים שווי-האנרגיה תמיד ניצבים לקו הגבולי. קל יותר לראות את התכונות הללו של הספקטרום באיור 6.6.7(ב), שמראה את האנרגיות לאורך קווים באזור ברילואן.

שאלה 6.6.5

א. בקירוב האלקטרון הכמעט חופשי, רשמו משוואה מקורבת עבור רמות האנרגיה ליד הגבולות של אזורי ברילואן, עבור סריג כללי בממד כללי ועבור המקרה שבו יש רק שני מצבים מנוונים על כל גבול כזה. השתמשו בתוצאה כדי לקבל את פער האנרגיה שנוצר בכל נקודה $\mathbf{q}_0$ על אחד מהגבולות הללו.

ב. חשבו את האנרגיות בשני צִדי הפער הזה בנקודה $\mathbf{q} = \mathbf{q}_0 + \boldsymbol{\delta}$, עבור $|\boldsymbol{\delta}|$ קטן. דונו במיוחד בתלות האנרגיות בוֶקטור הגל במקביל ובניצב למישור הגבול.

ג. השתמשו בתוצאות כדי לקבל בקירוב את איור 6.6.3(ג) ו-(ד), והסבירו במיוחד את השינויים לעומת איורים 6.6.3(א) ו-(ב).

ד. רשות: התוצאה הנ״ל איננה תקפה ליד הפינות של אזור ברילואן. הסבירו מדוע, ותארו איך צריך לחשב את פיצול הרמות ליד הפינות. הדגימו את החישוב הזה עבור סריג ריבועי, עם התמרות פורייה של הפוטנציאל המחזורי ששונות מאפס רק עבור הנקודות $\tilde{U}(\mathbf{k}_M) = 0.2$, $\tilde{U}(\mathbf{k}_K) = 0.15$ (וכל הנקודות שמתקבלות מהן על ידי פעולות סימטריה).

6.7: קירוב הקשר החזק (tight binding)

מצבים שבנויים מפונקציות גל אטומיות: בסעיף הקודם התמקדנו בגבול של פוטנציאל חלש, כך שהאנרגיות העצמיות של כל אלקטרון נשארות קרובות לאנרגיות של חלקיק חופשי, עם תיקונים קטנים. כאשר האנרגיה הפוטנציאלית שקושרת את האלקטרון אל כל אחד מהיונים היא גדולה מאוד, מתקבל קירוב טוב עבור האנרגיה של האלקטרון, אם מתעלמים מהיונים האחרים (שהקשר אליהם הרבה יותר חלש) ומתחילים מהמצב שבו האלקטרון קשור רק אל יון בודד, כמו באטום הבודד. התיאור הזה טוב במיוחד כאשר היונים רחוקים זה מזה. הוא טוב גם עבור האלקטרונים שנמצאים ב״קליפות״ האלקטרוניות הפנימיות, שאינם מתרחקים מהגרעין שאליו הם קשורים. בקירוב האפס של האלקטרון הכמעט חופשי, האלקטרון נע בחופשיות על פני כל הגביש, ומתייחסים אל האנרגיה הפוטנציאלית כתיקון קטן. לעומת זאת, בקירוב האפס של הקשר החזק האלקטרון ממוקם על יון בודד, ומתייחסים אל האנרגיה הקינטית כתיקון קטן. באופן כללי האנרגיה הפוטנציאלית היא סכום של האנרגיות הפוטנציאליות בגלל משיכת האלקטרון אל היונים השונים, כך שההמילטוניאן עבור אלקטרון בודד הוא

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + \sum_{\mathbf{R}} u(\mathbf{r}-\mathbf{R}), \qquad (6.7.1)$$

כאשר $u(\mathbf{r}-\mathbf{R}) = -e^2/|\mathbf{r}-\mathbf{R}|$ היא האנרגיה הפוטנציאלית של המשיכה הקולומבית בין האלקטרון לבין היון בנקודת הסריג $\mathbf{R}$. ההמילטוניאן הזה מכליל את ההמילטוניאן של המולקולה H_2^+, משוואות (4.3.1) ו-(4.3.2), שבו היו רק שני יונים. עקרונית צריך להתחשב במצבים השונים של האלקטרון על היון הבודד (או על כל היונים בתא היחידה). נחזור למקרה הכללי הזה בסוף הסעיף. נתחיל מהמקרה הפשוט יותר, שבו בכל תא יחידה יש רק יון בודד, ולכל

יון בודד כזה יש מצב קשור יחיד [עם פונקציית הגל $\varphi^{(0)}(\mathbf{r})$], שיכול לאכלס את האלקטרון (בדומה לטיפול ב- H_2^+, שבו התחשבנו רק במצב היסוד של כל יון). נניח בשלב הזה גם שרמת האנרגיה האטומית המתאימה $E^{(0)}$ איננה מנוונת (פרט לניוון הטריוויאלי של שני מצבי הספין). כאשר היונים רחוקים מאוד זה מזה, ישנם על הסריג N מצבים מנוונים, שבהם פונקציית הגל של האלקטרון היא הפונקציה האטומית $\varphi^{(0)}(\mathbf{r}-\mathbf{R})$, עבור כל אחד מהיונים שנמצאים בכל אחת מ-N נקודות הסריג $\{\mathbf{R}\}$, והאנרגיה שווה לרמת האנרגיה הבדידה של אותו יון, $E^{(0)}$:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + u(\mathbf{r}-\mathbf{R})\right]\phi^{(0)}(\mathbf{r}-\mathbf{R}) = E^{(0)}\phi^{(0)}(\mathbf{r}-\mathbf{R}) . \tag{6.7.2}$$

הטיפול הנוכחי דומה לטיפול ביון H_2^+, שם התחלנו משני המצבים (המסלוליים) המנוונים של האלקטרון על כל אחד משני יוני המימן, ראו סעיף 4.3. כמו במקרה ההוא, ננסה עכשיו למצוא קירוב וריאציוני לפונקציית הגל של האלקטרון בסריג, ו"ננחש" **קומבינציה ליניארית כללית של הפונקציות ה"אטומיות"**,

$$\varphi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} a(\mathbf{R})\varphi^{(0)}(\mathbf{r}-\mathbf{R}) . \tag{6.7.3}$$

פונקציית הגל הזאת נקראת בספרות **LCAO** (Linear Combination of Atomic Orbitals). קומבינציה דומה הוזכרה גם בהקשר של אלקטרונים במולקולת הבנזן, משוואה (4.3.16), והיא מכלילה את משוואה (4.3.3).

התנאים לקיום משפט בלוך: נבדוק עכשיו מהם התנאים על המקדמים $a(\mathbf{R})$ כדי שהפונקציה הזאת תקיים את הגרסה השנייה של משפט בלוך, משוואה (6.4.5), $\varphi(\mathbf{r}+\mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\varphi(\mathbf{r})$. הזזה של $\mathbf{r}$ על ידי $\mathbf{R}$ במשוואה (6.7.3) ושינוי האינדקס ה"אילם" בסכום מ-$\mathbf{R}'$ ל-$\mathbf{R}''=\mathbf{R}'-\mathbf{R}$ (בשוויון השני במשוואה הבאה) נותנים

$$\varphi(\mathbf{r}+\mathbf{R}) = \sum_{\mathbf{R}'} a(\mathbf{R}')\varphi^{(0)}(\mathbf{r}+\mathbf{R}-\mathbf{R}') = \sum_{\mathbf{R}''} a(\mathbf{R}+\mathbf{R}'')\varphi^{(0)}(\mathbf{r}-\mathbf{R}'') . \tag{6.7.4}$$

שינוי האינדקס האילם איננו משנה את התוצאה, כי (כשמתחשבים בתנאי השפה המחזוריים) הסכום מכיל בכל מקרה את כל N האתרים של הסריג. מצד שני, הגרסה השנייה של משפט בלוך מחייבת שכל פתרון של משוואת שרדינגר עם פוטנציאל מחזורי יהיה מאופיין על ידי מספר קוונטי $\mathbf{k}$, באופן שמתקיים

$$\sum_{\mathbf{R}''} a(\mathbf{R}+\mathbf{R}'')\varphi^{(0)}(\mathbf{r}-\mathbf{R}'') = \varphi(\mathbf{r}+\mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\varphi(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\sum_{\mathbf{R}''} a(\mathbf{R}'')\varphi^{(0)}(\mathbf{r}-\mathbf{R}'') . \tag{6.7.5}$$

הוספת האינדקס $\mathbf{k}$ לפונקציה $\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ ולמקדמים $a_{\mathbf{k}}(\mathbf{R})$ בכל המשוואות הקודמות, והשוואת המקדמים בשני הצדדים של (6.7.5), נותנים את הקשר

$$a_{\mathbf{k}}(\mathbf{R}+\mathbf{R}'') = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}a_{\mathbf{k}}(\mathbf{R}'') . \tag{6.7.6}$$

אם מציבים כאן את המקרה הפרטי $\mathbf{R}''=0$, מקבלים

$$a_{\mathbf{k}}(\mathbf{R})=e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}a_{\mathbf{k}}(0)\equiv A_{\mathbf{k}}e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}, \tag{6.7.7}$$

כאשר $A_{\mathbf{k}}\equiv a_{\mathbf{k}}(0)$ הוא קבוע, ולכן

$$\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})=A_{\mathbf{k}}\sum_{\mathbf{R}}e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\varphi^{(0)}(\mathbf{r}-\mathbf{R})\,. \tag{6.7.8}$$

נרמול: המקדם $A_{\mathbf{k}}$ נקבע על ידי דרישת הנרמול,

$$1=\langle\varphi_{\mathbf{k}}\mid\varphi_{\mathbf{k}}\rangle=|A_{\mathbf{k}}|^2\sum_{\mathrm{R,R'}}e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}-\mathbf{R}')}\langle\varphi^{(0)}(\mathbf{r}-\mathbf{R}')\mid\varphi^{(0)}(\mathbf{r}-\mathbf{R})\rangle\,. \tag{6.7.9}$$

הביטוי שמופיע באגף ימין הוא אינטגרל החפיפה בין פונקציות הגל בשני האתרים,

$$\left\langle\varphi^{(0)}(\mathbf{r}-\mathbf{R}')\middle|\varphi^{(0)}(\mathbf{r}-\mathbf{R})\right\rangle=\int d^3r[\varphi^{(0)}(\mathbf{r}-\mathbf{R}')]^*\varphi^{(0)}(\mathbf{r}-\mathbf{R})\equiv\alpha(\mathbf{R}'-\mathbf{R})\,. \tag{6.7.10}$$

האינטגרל הזה תלוי רק במרחק בין שני היונים, $|\mathbf{R}'-\mathbf{R}|$, כי אפשר להזיז את ראשית הצירים בתוך האינטגרל לנקודה $\mathbf{R}$. האינטגרל הזה דועך אקספוננציאלית עם $|\mathbf{R}'-\mathbf{R}|$ בגלל הדעיכה של $|\varphi^{(0)}(\mathbf{r})|$ עם $|\mathbf{r}|$. למשל, עבור פונקציות מצב היסוד של אטום המימן, $\varphi^{(0)}(\mathbf{r})=\psi_{100}(r)=e^{-r/a_B}/\sqrt{\pi a_B^3}$, קיבלנו במשוואה (4.3.5), כי

$$\alpha(\mathbf{R})=e^{-R/a_B}[1+R/a_B+(R/a_B)^2/3]\,. \tag{א6.7.10}$$

אם נחליף את האינדקס ה"אילם" $\mathbf{R}$ בסכום שבאגף ימין של (6.7.9) ב-$(\mathbf{R}-\mathbf{R}')$, נקבל N סכומים זהים, ולכן

$$\left|A_{\mathbf{k}}\right|^{-2}=N\Big\{1+\sum_{\mathbf{R}\neq0}e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\alpha(\mathbf{R})\Big\}, \tag{6.7.11}$$

כאשר הנחנו גם שכל אחת מהפונקציות המקוריות $\varphi^{(0)}(\mathbf{r})$ מנורמלת, $\alpha(0)=\left\langle\varphi^{(0)}\middle|\varphi^{(0)}\right\rangle=1$. כשהיונים רחוקים מאוד זה מזה, אפשר להזניח את החפיפה של פונקציות הגל שמרוכזות סביב יונים שונים, ואז $\left|a_{\mathbf{k}}(\mathbf{R})\right|^2=\left|A_{\mathbf{k}}\right|^2\approx1/N$ שווה בקירוב לסיכוי למצוא את האלקטרון ליד היון בנקודה $\mathbf{R}$. התוצאה (6.7.7) קובעת שכל הסיכויים הללו שווים, כפי שניתן היה לצפות בגלל הסימטריה של הסריג להזזות.

שאלה 6.7.1

הוכיחו באופן ישיר ממשוואה (6.7.8) כי הפונקציה $\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ מקיימת את שתי הגרסאות של משפט בלוך, משוואות (6.4.4) ו-(6.4.5). הוכיחו גם כי הפונקציה הזאת מחזורית במרחב הסריג ההופכי, משוואה (6.4.14).

במקרה החד-ממדי עם תנאי שפה מחזוריים, המספרים הקוונטיים שמאפיינים את פונקציות הגל מקבלים את הערכים $k=k_m=2\pi m/L$ [משוואה (6.4.11)], כאשר m שלם ו-$L=Na$. עבור

$N=2$ מתקבל $k_m=0,\ \pi/a$, ומכאן שני הפתרונות $\varphi_0=A_0[\varphi^{(0)}(x)+\varphi^{(0)}(x-a)]$ או $\varphi_{\pi/a}=A_{\pi/a}[\varphi^{(0)}(x)-\varphi^{(0)}(x-a)]$. הפתרונות האלה דומים לפתרון הסימטרי (הקושר) ולפתרון האנטי-סימטרי (האנטי-קושר) שקיבלנו עבור היון המולקולרי $H_2{}^+$, משוואה (4.3.3). דוגמה אחרת היא מולקולת הבנזן, שנדונה גם היא בסעיף 4.3: לכל אחד מששת אטומי הפחמן יש ארבעה מצבי ערכיות. המצבים האלקטרוניים במישור המולקולה הזאת יוצרים קשרים קו-ולנטיים מקומיים, שקראנו להם sp^2. בטמפרטורה נמוכה המצבים הללו מאוכלסים באופן מלא, ולכן הם אינם תורמים למוליכות החשמלית סביב הטבעת או לחום הסגולי שלה. בנוסף לכך, לכל אטום פחמן יש אלקטרון במצב p_z, שפונקציית הגל שלו "מאונכת" למישור. המצבים האלה יכולים לשמש בסיס למצבים מולקולריים חד-אלקטרוניים כמו במשוואה (6.7.8) [או (4.3.16)]. ששת האלקטרונים הללו מאכלסים שישה מצבים כמו במשוואה (6.7.8), עם סיכוי שווה לאכלס כל אחד מאטומי הפחמן. מאחר שכל מצב כזה יכול לאכלס שני אלקטרונים, קיימים מצבים ריקים שהאלקטרונים יכולים לעבור אליהם בהשפעת שדות חשמליים, ולכן האלקטרונים במצבים p_z יכולים לנוע סביב הטבעת ולתרום לסוספטיביליות המגנטית שלה (ראו בהמשך).

האנרגיה של הפסים בקירוב הווריאציוני: כמו במקרה של מולקולת המימן, נחשב עכשיו את האנרגיה הממוצעת של המצב (6.7.8), $E(\mathbf{k})=\left\langle\varphi_{\mathbf{k}}\middle|\hat{H}\middle|\varphi_{\mathbf{k}}\right\rangle$. האנרגיה המחושבת היא חסם עליון לאנרגיית מצב היסוד של המערכת, ובקירוב הווריאציוני הנמוך ביותר זוהי האנרגיה המקורבת של האלקטרון במצב היסוד בסריג המחזורי. האנרגיה במצב הזה היא

$$\begin{aligned}E(\mathbf{k})&=\left|A_{\mathbf{k}}\right|^2\sum_{\mathbf{R}}\sum_{\mathbf{R}'}e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}'-\mathbf{R})}\left\langle\varphi^{(0)}(\mathbf{r}-\mathbf{R})\middle|\hat{H}\middle|\varphi^{(0)}(\mathbf{r}-\mathbf{R}')\right\rangle\\&=N\left|A_{\mathbf{k}}\right|^2\sum_{\mathbf{R}}e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\left\langle\varphi^{(0)}(\mathbf{r}-\mathbf{R})\middle|\hat{H}\middle|\varphi^{(0)}(\mathbf{r})\right\rangle\end{aligned}\quad. \tag{6.7.12}$$

כמו במשוואה (6.7.11), בשורה השנייה הזזנו את ראשית הצירים באינטגרל כדי לרשום $\left\langle\varphi^{(0)}(\mathbf{r}-\mathbf{R})\middle|H\middle|\varphi^{(0)}(\mathbf{r}-\mathbf{R}')\right\rangle\equiv\left\langle\varphi^{(0)}(\mathbf{r}-\mathbf{R}+\mathbf{R}')\middle|\hat{H}\middle|\varphi^{(0)}(\mathbf{r})\right\rangle$ והזזנו את האינדקס האילם בסכום מ-$\mathbf{R}$ ל-$(\mathbf{R}-\mathbf{R}')$. האיברים בסכום אינם תלויים ב-$\mathbf{R}'$, ולכן הסכום על $\mathbf{R}'$ מכיל N איברים זהים.

נרשום עכשיו את ההמילטוניאן (6.7.1) בצורה $\hat{H}=\hat{H}_0+\Delta U$, כאשר

$$\hat{H}_0=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+u(\mathbf{r}) \tag{6.7.13א}$$

הוא ההמילטוניאן של האלקטרון שקשור רק ליון שנמצא בראשית, ואילו

$$\Delta U=\sum_{\mathbf{R}\neq 0}[u(\mathbf{r}-\mathbf{R})+e^2/|\mathbf{R}|] \tag{6.7.13ב}$$

היא האנרגיה הפוטנציאלית שאלקטרון מרגיש ליד $\mathbf{R}$ בגלל היונים האחרים (פרט ליון שבראשית), שאליה הוספנו את אנרגיית הדחייה בין כל יון כזה לבין היון ב-$\mathbf{R}$. פונקציית הגל $\varphi^{(0)}(\mathbf{r})$ היא

פתרון של משוואת שרדינגר האטומית, (6.7.2). הכפלה משמאל של (6.7.2) על ידי $\varphi^{(0)}(\mathbf{r}-\mathbf{R}')^*$ ואינטגרציה נותנים

$$\left\langle \varphi^{(0)}(\mathbf{r}-\mathbf{R})\middle|\hat{H}_0\middle|\varphi^{(0)}(\mathbf{r})\right\rangle = E^{(0)}\alpha(\mathbf{R}), \tag{6.7.14}$$

כאשר α מוגדר במשוואה (6.7.10), ולכן

$$E(\mathbf{k}) = E^{(0)} - \frac{\beta + \sum_{\mathbf{R}\neq 0} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\gamma(\mathbf{R})}{1+\sum_{\mathbf{R}\neq 0} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\alpha(\mathbf{R})}, \tag{6.7.15}$$

כאשר

$$\gamma(\mathbf{R}) = -\left\langle \varphi^{(0)}(\mathbf{r}-\mathbf{R})\middle|\Delta U(\mathbf{r})\middle|\varphi^{(0)}(\mathbf{r})\right\rangle, \tag{6.7.16}$$

$$\beta = -\left\langle \varphi^{(0)}(\mathbf{r})\middle|\Delta U(\mathbf{r})\middle|\varphi^{(0)}(\mathbf{r})\right\rangle. \tag{6.7.17}$$

בדוגמה של מצב היסוד של מימן, $\varphi^{(0)} = \psi_{100}$, קיבלנו במשוואות (4.3.7) ו-(4.3.8) כי

$$\gamma(R) = \frac{e^2}{a_B}\left(1+\frac{R}{a_B}\right)e^{-R/a_B}, \tag{א6.7.16}$$

$$\beta = -\sum_{R\neq 0}\frac{e^2}{R}\left(1+\frac{R}{a_B}\right)e^{-2R/a_B}. \tag{א6.7.17}$$

עבור $R >> a_B$ מתקבל כי $\beta << \gamma$. היחס הזה מתקיים גם באטומים כבדים ממימן. עבור $|\mathbf{R}|$ גדול האינטגרלים $\alpha(\mathbf{R})$ ו-$\gamma(\mathbf{R})$ דועכים אקספוננציאלית עם $|\mathbf{R}|$ בגלל החפיפה הקטנה של פונקציות גל שמרוכזות סביב יונים שונים ובגלל הדעיכה האקספוננציאלית של פונקציות הגל האטומיות. גם הגודל β קטן, כשמגדילים את קבוע הסריג. לכן, בגבול של קבוע סריג גדול מאוד נקבל בקירוב פסי אנרגיה צרים, עם $E(\mathbf{k}) \approx E^{(0)}$. כשמקטינים את המרחק בין השכנים, התיקון לערך הזה גדל בהדרגה, והפסים "מתרחבים". מאחר שהאינטגרלים $\alpha(\mathbf{R})$ דועכים אקספוננציאלית עם המרחק $|\mathbf{R}|$, מקובל לפתח את המכנה ב-(6.7.15) בטור ולשמור רק את התיקון הראשון,

$$E(\mathbf{k}) \approx E^{(0)} - \beta - \sum_{\mathbf{R}\neq 0} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\Gamma(\mathbf{R}), \tag{6.7.18}$$

כאשר $\Gamma(\mathbf{R}) = \gamma(\mathbf{R}) - \beta\alpha(\mathbf{R}) \approx \gamma(\mathbf{R})$. קל להשתכנע כי עבור סריגי ברווה קיים $\alpha(\mathbf{R}) = \alpha(-\mathbf{R})$, וכן $\gamma(\mathbf{R}) = \gamma(-\mathbf{R})$ (בדקו!). לכן אפשר לחבר זוגות של איברים בסכומים שבמשוואות (6.7.15) או (6.7.18), למשל,

$$\sum_{\mathbf{R}\neq 0} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\Gamma(\mathbf{R}) = \sum_{\mathbf{R}\neq 0}\cos(\mathbf{k}\cdot\mathbf{R})\Gamma(\mathbf{R}) \tag{6.7.19}$$

(הסכום כולל את $\mathbf{R}$ ואת $-\mathbf{R}$, ולכן כל איבר מופיע פעמיים). כדאי לשים לב לדמיון בין משוואה (6.7.18) לבין משוואה (5.3.2). בשתי המשוואות מופיעים סכומים מהטיפוס שמופיע גם במשוואה

(6.7.19). ההבדל העיקרי הוא בכך שמשוואה (5.3.2) נותנת את ריבוע התדירות של תנודות הסריג, ואילו משוואה (6.7.18) נותנת את האנרגיה של האלקטרון. עם זאת, אפשר להשתמש בדמיון הזה ולנצל פרטים של החישובים שנעשו בפרק 5 כדי לקבל אנרגיות של פסים בקירוב הקשר החזק.

פסים רבים: עד כאן טיפלנו ברמת אנרגיה אטומית יחידה, ומצאנו את פס האנרגיה ש"נוצר" ממנה כאשר מוסיפים את היונים האחרים בגביש. מאחר שלאטום הבודד יש רמות אנרגיה בדידות רבות, אפשר לחזור על החשבון הנ"ל עבור כל אחת מהרמות האטומיות האחרות. מאחר שפונקציות הגל של מצבים אטומיים שונים ניצבות אלה לאלה, החשבון הווריאציוני שתואר לעיל ייתן פסי אנרגיה נפרדים לכל רמה אטומית, עם פונקציות גל שבנויות רק מפונקציות הגל האטומיות של אותה רמה. להלן נסמן את האנרגיות בתוך פס האנרגיה שמתקבלות מהרמה האטומית $E_n^{(0)}$ ב- $E_n(\mathbf{k})$. הפסים הללו צרים מאוד כאשר קבוע הסריג גדול (כלומר החפיפה בין פונקציות הגל של יונים שכנים קטנה, ולכן $|\Gamma_n(\mathbf{R})|$ קטן), והם הולכים ומתרחבים כאשר היונים מתקרבים זה לזה. בהרבה מקרים המקדם $\Gamma_n(\mathbf{R})$ מחליף סימן לסירוגין כשעוברים בין מצבים עוקבים של היונים. כתוצאה מכך לאנרגיות של פסים קרובים יש לסירוגין מקסימה או מינימה במרכז של אזור ברילואן הראשון, כפי שרואים, למשל, באיור 6.4.1.

דוגמה חד-ממדית: נתחיל בדוגמה של חישוב פסי האנרגיה של אלקטרון בשרשרת חד-אטומית חד-ממדית, עם קבוע סריג a. משוואה (6.7.18) עבור הפס ה- n נותנת

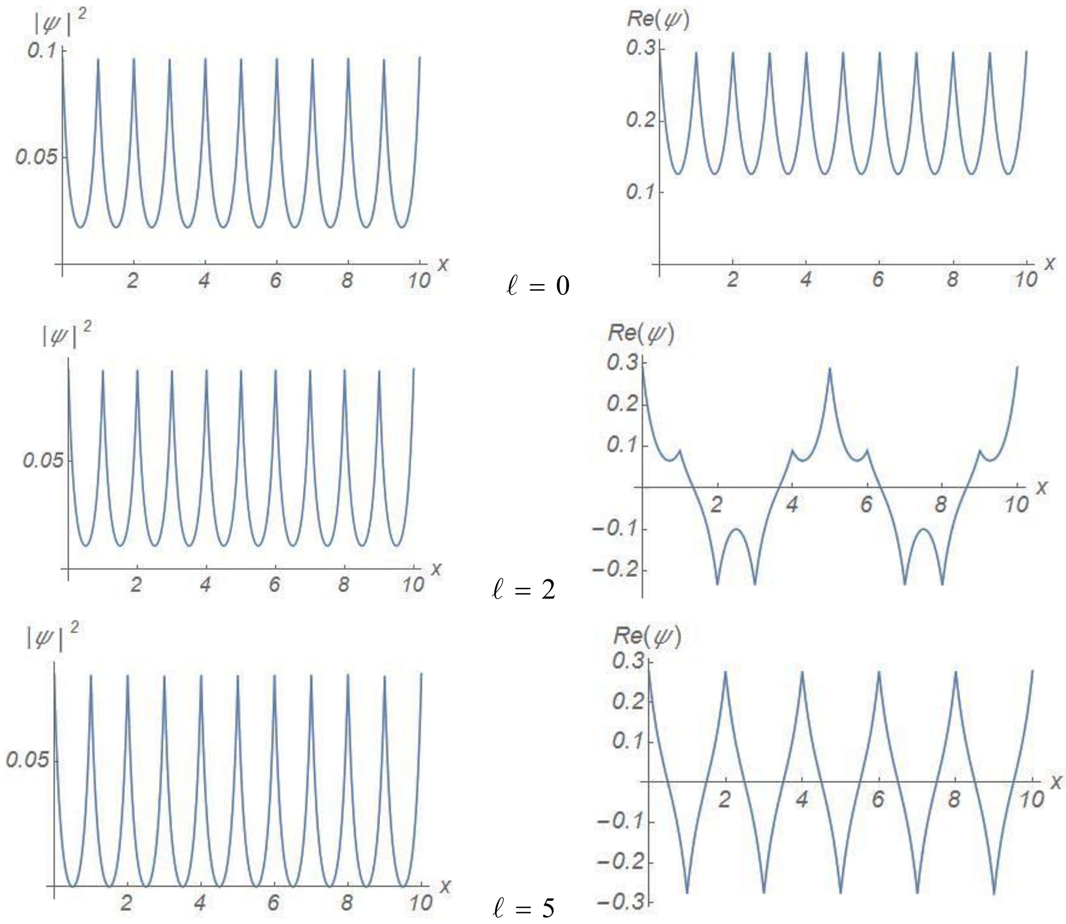
$$E_n(k) = E_n^{(0)} - \beta_n - 2\sum_{m=1}^{\infty}\Gamma_n(ma)\cos(mka) \qquad \text{(6.7.20א)}$$

(הגורם 2 נובע מ- $m = \pm|m|$). מאחר ש- $\Gamma_n(ma)$ דועך מהר עם המרחק בין זוג יונים ma, נזניח את כל המחוברים בסכום פרט לשכנים הקרובים ונסמן $\Gamma_n(a) = \Gamma_n$:

$$E_n(k) \approx E_n^{(0)} - \beta_n - 2\Gamma_n\cos(ka) = \bar{E}_n + 2\Gamma_n[1-\cos(ka)]. \qquad \text{(6.7.20ב)}$$

פרט לקבוע $\bar{E}_n = E_n^{(0)} - \beta_n - 2\Gamma_n$, שמזיז רק את מיקום הפס על ציר האנרגיה, האיבר האחרון בביטוי הזה נראה בדיוק כמו משוואה (5.1.5) עבור ריבוע קשר הנפיצה של תנודות אורכיות של שרשרת חד-אטומית חד-ממדית עם אינטראקציה בין שכנים קרובים. משוואה (5.1.5) נתנה את ריבוע התדירות, ולכן איור 5.1.2 מראה את השורש של הביטוי שמופיע בה. במקרה שלנו אין שורש כזה, ולכן – פרט לחלק הקבוע $\bar{E}_n$ – האנרגיה בכל פס מתכונתית ל- $1-\cos(ka) = 2\sin^2(ka/2)$. איור 6.4.1(א) מראה שלוש דוגמאות לפסים שמתוארים על ידי הביטוי הזה. בפס הראשון והשלישי בחרנו $\Gamma_n > 0$, ואילו בפס האמצעי $\Gamma_n < 0$. מעניין לציין שליד תחתית הפס התחתון האנרגיה היא בקירוב $E_1(k) \approx \bar{E}_1 + \Gamma_1 k^2 a^2$. ההתנהגות היא פרבולית ב- k, כמו עבור החלקיק החופשי [$E = (\hbar k)^2/(2m)$], אבל עם מקדם שיכול להיות שונה מאוד מהמקדם של חלקיק חופשי. כפי שנראה בהמשך, מקובל לסמן $\Gamma_1 = \hbar^2/(2m^* a^2)$, כאשר m^* נקראת "**המסה האפקטיבית**" של האלקטרון. המשמעות של ה"מסה" הזאת תידון בהמשך הפרק.

פונקציית הגל: מעניין גם להסתכל על פונקציית הגל שמתאימה לכל אחת מהאנרגיות בפס. ממשוואה (6.7.8), $\varphi_k(\mathbf{r}) = A_k \sum_m e^{ikma}\varphi^{(0)}(\mathbf{r}-m\mathbf{a})$, כאשר הסכום הוא על תאי היחידה, $\mathbf{R}=m\mathbf{a}$. להדגמה, נסתכל על שרשרת לינארית מחזורית של יוני מימן ונניח כי $\phi^{(0)}(\mathbf{r})=\psi_{100}$. מאחר שבסכום הפונקציה הזאת מוכפלת בגורם פאזה מתנודד, ברור שהסכום יקבל ערכים גדולים יותר עבור מספרי גל קטנים יותר. איור 6.7.1 מראה את החלק הממשי של פונקציית הגל ואת ערכה המוחלט על ציר-x (שעליו "יושבים" היונים), עבור כמה ערכים של $k_\ell = 2\pi\ell/(Na)$, עבור סריג של 10 יונים. עבור $\ell = 0$, פונקציית הגל ממשית ומתנודדת בין ערכה על היונים לבין ערכה בין היונים. עבור $\ell \neq 0$ החלק הממשי והחלק המדומה של פונקציית הגל מתנודדים ומחליפים סימנים, אבל הערך המוחלט של פונקציית הגל (ולכן גם הסיכוי למצוא את האלקטרון) ממשיכים להתנודד באופן מחזורי. כפי שרואים מהאיור, יש סיכוי שווה (קרוב ל-0.1) למצוא את האלקטרון ליד כל אחד מהיונים. הסיכוי למצוא את האלקטרון באמצע המרחק בין יונים שכנים הוא מרבי עבור מצב היסוד, $\ell = 0$, קטן כש-ℓ גדל, ומתאפס באמצע הפס ($\ell = 5$), כאשר פונקציית הגל מחליפה סימנים בין יונים שכנים (השווה עם איור 4.3.2, שדומה למקרה $N = 2$).

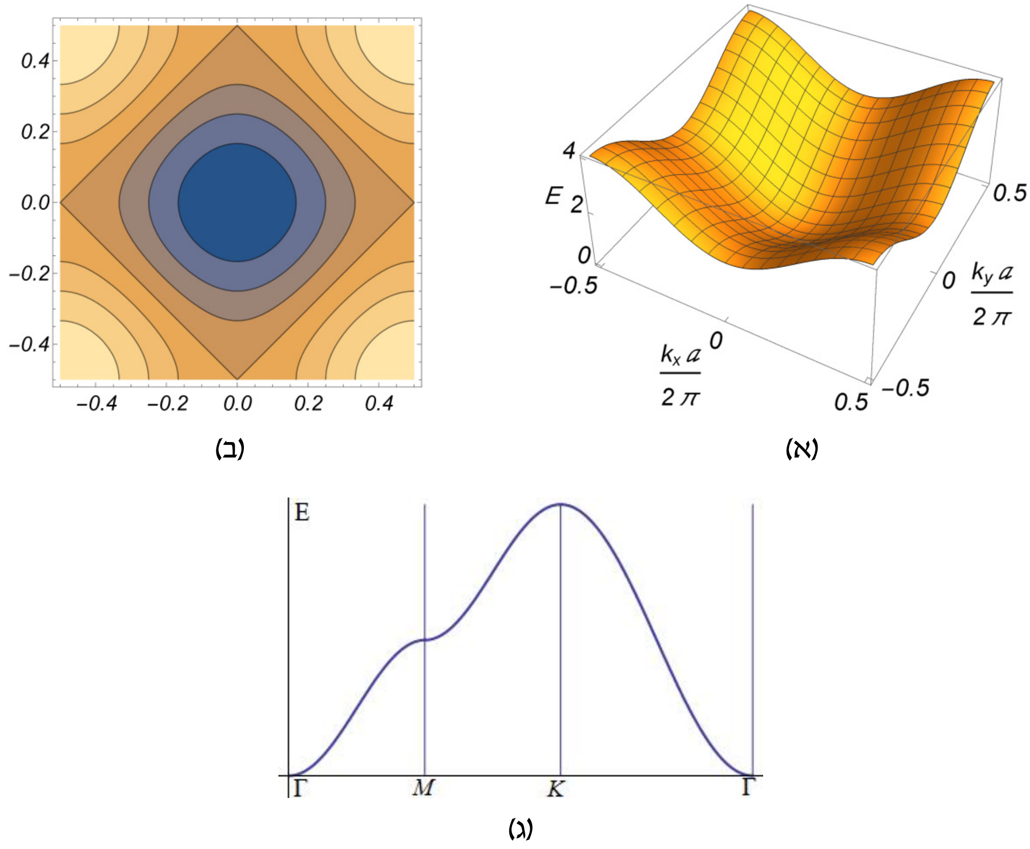


איור 6.7.1: פונקציות הגל (חלק ממשי וערך מוחלט בריבוע) של אלקטרון בודד על ציר הסריג עבור כמה ערכים של מספר הגל $k_\ell = 2\pi\ell/(Na)$. בסריג יש $N = 10$ יוני מימן (עם תנאי שפה מחזוריים), וקבוע הסריג (לצורך ההדגמה) הוא $a = 3a_B$.

סריג ריבועי: אם כוללים רק חפיפה של פונקציות הגל בין שכנים קרובים על הסריג הריבועי, אזי משוואה (6.7.18) נותנת

$$E_n(\mathbf{k}) \approx \bar{E}_n + 4\Gamma_n(a)[\sin^2(k_x a/2) + \sin^2(k_y a/2)], \qquad (6.7.21)$$

כאשר $\bar{E}_n = E_n^{(0)} - \beta_n - 4\Gamma_n(a)$ (בדקו!). שוב, מעניין להשוות את משוואה (6.7.21) עם המשוואה האחרונה ב-(5.2.7), שמתארת את קשר הנפיצה לתנודות ניצבות למישור בסריג הריבועי. איור 6.4.1(ב) מראה שלושה פסי אנרגיה שמתוארים על ידי משוואה (6.7.21) כפונקציה של שני מרכיבי הוֶקטור $\mathbf{k}$. כאשר $\Gamma_1 > 0$, גם כאן יש התנהגות פרבולואידית ליד מרכז אזור ברילואן, $E_1(\mathbf{k}) = \bar{E}_1 + \Gamma_1 \mathbf{k}^2 a^2 \equiv \bar{E}_1 + (\hbar\mathbf{k})^2/(2m^*)$. הקווים שווי-האנרגיה עבור כל פס דומים לקווים שהוצגו באיור 5.4.5(א): עיגולים ליד מרכז אזור ברילואן וליד הפינות שלו, וריבוע שמחבר בין אמצעי הפיאות של האזור בין שני התחומים הללו, ראו איור 6.7.2(ב) [באמצע הפס, הקו שווה-האנרגיה מקיים $\cos(k_x a) + \cos(k_y a) = 0$, כלומר $k_y a = \pm\pi - k_x a$. אלה המשוואות של הקווים הישרים שבונים את הריבוע שצלעותיו מחברות את אמצעי הפאות של אזור ברילואן.] באנלוגיה לאיור 6.6.7, האנרגיה של האלקטרון לאורך הקווים $\Gamma \to M \to K \to \Gamma$ מוצגת באיור 6.7.2(ג).



איור 6.7.2: (א) פס בסריג הריבועי, לפי משוואה (6.7.21) (עם חפיפה בין פונקציות הגל של שכנים קרובים). (ב) קווים שווי-אנרגיה עבור אותו פס. (ג) האנרגיות לאורך המסלול $\Gamma \to M \to K \to \Gamma$ באזור ברילואן.

מעניין להשוות את איור 6.7.2(א) עם איור 6.6.3(ב), שתיאר את פס האנרגיה התחתון של חלקיק חופשי. כשמתרחקים ממרכז האזור, הקו שווה-האנרגיה מתעוות ומקבל את הסימטריה הריבועית של הסריג. עיוות דומה התקבל גם בקירוב החלקיק הכמעט חופשי, כפי שחישבנו בשאלה 6.6.5: המקסימה החדים שהתקבלו שם ליד הפינות של אזור ברילואן יורדים ומתעגלים בגלל הפוטנציאל המחזורי, וכך מתקבלת התנהגות פרבולואידית גם ליד השיאים של אנרגיית הפס. התנהגות דומה הופיעה גם עבור התדירויות של תנודות הסריג, ראו סעיף 5.2. בפרט, התלות של האנרגיה בוֶקטור $\mathbf{k}$ תלויה בכיוון הוֶקטור הזה. מאיור 6.7.2 רואים גם את הפרטים האלה: (1) הנגזרת של האנרגיה לפי המרכיב של $\mathbf{k}$ בכיוון ניצב לשפה של אזור ברילואן מתאפסת על השפה הזאת. (2) באמצע השפה של אזור ברילואן יש לאנרגיה נקודת אוכף: יש לה מינימום בכיוון מקביל לשפה, אבל מקסימום בכיוון הניצב לה. (3) בפינות של אזור ברילואן יש לאנרגיה מקסימום, והאנרגיה ליד הפינות ניתנת לכתיבה בצורה הריבועית $E \approx E_{\max} - \Gamma_1(\mathbf{k}-\mathbf{G}_{11})^2 a^2$, כאשר $\mathbf{G}_{11} = (\pm\pi/a, \pm\pi/a)$. תוצאות דומות התקבלו גם בקירוב האלקטרון הכמעט חופשי, שאלה 6.6.5.

שאלה 6.7.2

אלקטרון נמצא על סריג חד-ממדי, עם קבוע הסריג a ועם מקדמי החפיפה $\Gamma_1 > 0$ ו-$\Gamma_2 = -\zeta\,\Gamma_1$ עבור שכנים קרובים ועבור השכנים הבאים. נתון כי תחתית הפס נמצאת באנרגיה $\bar{E}_0 = \Gamma_1$.

א. שרטטו באופן סכמטי את האנרגיה של האלקטרון באזור ברילואן הראשון עבור $\zeta = 1/8$ ועבור $\zeta = 1/4$.

ב. כמו במשוואה (6.3.5), צפיפות המצבים של האנרגיות של האלקטרון מוגדרת כך ש-$Lg(E)dE$ שווה למספר הרמות האלקטרוניות הבדידות שנמצאות בין E לבין $E + dE$ [בניגוד לפרק 5, למשל, אחרי משוואה (5.4.10), כאן הגדרנו צפיפות מצבים ליחידת אורך]. רשמו ביטוי כללי עבור $g(E)$ ושרטטו את הפונקציה הזאת עבור המקרה הנוכחי באופן סכמטי.

ג. הניחו עתה כי רמת פרמי של גז האלקטרונים, E_F, מקיימת $E_F - \Gamma_1 << \Gamma_1$. מצאו את האנרגיה הכללית של גז האלקטרונים בטמפרטורה אפס והשוו למקרה של גז אלקטרונים חפשי.

שאלה 6.7.3

א. מהי פונקציית מצב היסוד של אלקטרון בתוך בור פוטנציאל חד-ממדי בודד שמתואר על ידי פונקציית דלתא, $U(x) = -u_0\delta(x)$ ($u_0 > 0$)?

ב. מערכת חד-ממדית מתוארת על ידי פוטנציאל קרוניג-פני מחזורי, $U(x) = -u_0\sum_m \delta(x - ma)$ (שימו לב לסימן ההפוך לעומת הדוגמאות הקודמות). השתמשו בקירוב הקשר החזק ובתוצאה של החלק הקודם כדי לקבל את רוחב פס האנרגיה הנמוך ביותר.

מצבים אחדים בתא היחידה: עד כאן חישבנו את האנרגיות בתוך פס אנרגיה יחיד, כשהתחלנו ממצב קוונטי יחיד על כל אטום ומתא יחידה שמכיל אטום בודד. הסברנו גם כי אותו חישוב נותן פס אנרגיה נפרד עבור כל מצב קוונטי אטומי. עם זאת, בהרבה מקרים קיים ניוון של רמות האנרגיה האטומיות. למשל, ב״קליפה״ האטומית $2p$ יש שלושה מצבים מסלוליים מנוונים בגלל הערכים השונים של המספר הקוונטי m, וכל מצב כזה יכול להתאכלס על ידי שני אלקטרונים בשני מצבי הספין. לכן כל אנרגיה כזאת מנוונת שש פעמים. יתרה מזאת, ראינו בפרק 4 שהמצבים $2s$ קרובים למצבים $2p$, ולכן לפעמים נוצרות היברידיזציות שלהם, שמשלבות בסך הכול את כל שמונת המצבים ב״קליפה״ השנייה. כמו כן בהרבה מקרים תא היחידה מכיל יותר מאטום אחד.

כדי לטפל במצבים אטומיים מנוונים כאלה נסמן את פונקציות הגל שדרושות לתיאור כל המצבים בתוך תא יחידה בודד, שמרכזו בנקודת הסריג $\mathbf{R}$, על ידי $\varphi_{i\lambda}^{(0)}(\mathbf{r}-\mathbf{R})$, כאשר האינדקס λ מייצג את המצבים המנוונים (או הכמעט מנוונים) על האטום שנמצא בנקודה $\mathbf{r}_i$ בתא היחידה. האנרגיות העצמיות האטומיות המתאימות הן $E_{i\lambda}^{(0)}$. בהכללה של משוואה (6.7.3), נחפש עכשיו פתרונות וריאציוניים למשוואת שרדינגר מהצורה

$$.\ \varphi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}}\sum_{i\lambda} a_{i\lambda}(\mathbf{R})\varphi_{i\lambda}^{(0)}(\mathbf{r}-\mathbf{R}) \tag{6.7.22}$$

הצבה במשוואת שרדינגר, $\hat{H}\varphi(\mathbf{r}) = E\varphi(\mathbf{r})$, הכפלה משמאל על ידי $[\varphi_{i'\lambda'}^{(0)}(\mathbf{r}-\mathbf{R}')]^*$ ואינטגרציה על המרחב נותנים

$$,\ (E-E_{i'\lambda'}^{(0)})\left\{\sum_{\mathbf{R},i\lambda}\alpha_{i'\lambda',i\lambda}(\mathbf{R}'-\mathbf{R})a_{i\lambda}(\mathbf{R})\right\} = -\sum_{\mathbf{R},i\lambda}\gamma_{i'\lambda',i\lambda}(\mathbf{R}'-\mathbf{R})a_{i\lambda}(\mathbf{R}) \tag{6.7.23}$$

כאשר $\left\langle\varphi_{i'\lambda'}^{(0)}(\mathbf{r}-\mathbf{R}')\middle|\Delta U_i(\mathbf{R})\middle|\varphi_{i\lambda}^{(0)}(\mathbf{r}-\mathbf{r})\right\rangle = -\gamma_{i'\lambda',i\lambda}(\mathbf{R}'-\mathbf{R})$, כש-$\Delta U_i(\mathbf{r})$ כולל את כל האינטראקציות של אלקטרון ליד $\mathbf{R}$ עם יונים אחרים, וכאשר אינטגרלי החפיפה הם $\left\langle\varphi_{i'\lambda'}^{(0)}(\mathbf{r}-\mathbf{R}')\middle|\varphi_{i\lambda}^{(0)}(\mathbf{r}-\mathbf{R})\right\rangle \equiv \alpha_{i'\lambda',i\lambda}(\mathbf{R}'-\mathbf{R})$ (לשם קיצור כללנו כאן גם את האיברים עם $\mathbf{R}=\mathbf{R}'$, שטופלו קודם בנפרד). אם יש n_B אטומים בתא היחידה, ואם לכל אחד מהם יש n_S מצבים, אזי צריך לפתור Nn_Bn_S משוואות לינאריות עבור כל המקדמים $\{a_{i\lambda}(\mathbf{R})\}$, ויש פתרון רק כאשר דטרמיננטת המקדמים מתאפסת. בהכללה של הדיון הקודם, משפט בלוך דורש שיתקיים $a_{i\lambda}(\mathbf{R}) = A_{i\lambda}e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}$. הצבה נותנת

$$.\ (E-E_{i'\lambda'}^{(0)})\left\{\sum_{\mathbf{R},i\lambda}\alpha_{i'\lambda',i\lambda}(\mathbf{R}'-\mathbf{R})A_{i\lambda}e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}-\mathbf{R}')}\right\} = -\sum_{\mathbf{R},i\lambda}\gamma_{i'\lambda',i\lambda}(\mathbf{R}'-\mathbf{R})A_{i\lambda}e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}-\mathbf{R}')} \tag{6.7.24}$$

קיבלנו משוואות נפרדות עבור n_Bn_S המקדמים $\{A_{i\lambda}\}$. כאשר $n_B=n_S=1$, מתקבלת משוואה בודדת שמשחזרת את משוואה (6.7.15).

שאלה 6.7.4

חשבו את פסי האנרגיה של אלקטרון על **סריג חד-ממדי עם שני אטומים בתא היחידה**, A בראשית הצירים ו-B בנקודה $x = a/2$, כשאורך תא היחידה הוא a. לכל אחד מהאטומים ה"חופשיים" יש רמת אנרגיה אחת, $E_A^{(0)}$ ו-$E_B^{(0)}$, ופונקציית גל אחת, $\varphi_A^{(0)}(x-ma)$ ו-$\varphi_B^{(0)}(x-ma-a/2)$. הזניחו את אינטגרלי החפיפה α בין אטומים שונים ושמרו רק על תרומות של γ בין שכנים קרובים.

שאלה 6.7.5

א. חשבו את פסי האנרגיה של גרפן שקשורים למצב האטומי מטיפוס π (פונקציות הגל מאונכות למישור הסריג), כשמזניחים את אינטגרלי החפיפה α וכשמתחשבים רק בשכנים קרובים.

ב. הראו שליד כל פינה של אזור ברילואן, למשל ליד הנקודה שסומנה ב-K באיור 5.2.4(א), האנרגיות של שני הפסים מתוארות על ידי שני חרוטים הפוכים שנפגשים בקודקודיהם.

שאלה 6.7.6

דרך חלופית לקבל את משוואה (6.7.18): ההמילטוניאן של אלקטרון יחיד על סריג מתואר על ידי המטריצה הבאה: איברי האלכסון הם $\left\langle \mathbf{R}\middle|\hat{H}\middle|\mathbf{R}\right\rangle = \bar{E}^{(0)} = E^{(0)} - \beta$, והאיברים הלא אלכסוניים הם ממשיים ותלויים רק במרחק בין האטומים, $\left\langle \mathbf{R}'\middle|\hat{H}\middle|\mathbf{R}\right\rangle = \left\langle \mathbf{R}\middle|\hat{H}\middle|\mathbf{R}'\right\rangle = -\gamma(|\mathbf{R}'-\mathbf{R}|)$ עבור $\mathbf{R} \neq \mathbf{R}'$.

א. באילו הנחות משקפת המטריצה הזאת את ההמילטוניאן של הקשר החזק?

ב. שרשרת חד-ממדית מכילה N אטומים, בנקודות $\mathbf{R}_n = na\hat{\mathbf{x}}$, $n = 1,2,3,\ldots,N$, ומתקיים $\gamma(n-m) = \gamma\delta_{n-m,1}$. מניחים תנאי שפה מחזוריים, $\psi(n) = \psi(n+N)$. הראו כי המצבים העצמיים והערכים העצמיים של המטריצה הזאת הם $\psi_\ell(n) = e^{ink_\ell a}/\sqrt{Na}$, $E(k_\ell) = \bar{E}^{(0)} - 2\gamma\cos(k_\ell a)$, כאשר $k_\ell = 2\pi\ell/(Na)$, $\ell = 0,1,2,\ldots,N-1$. התוצאה הזאת זהה למשוואה (6.7.20ב).

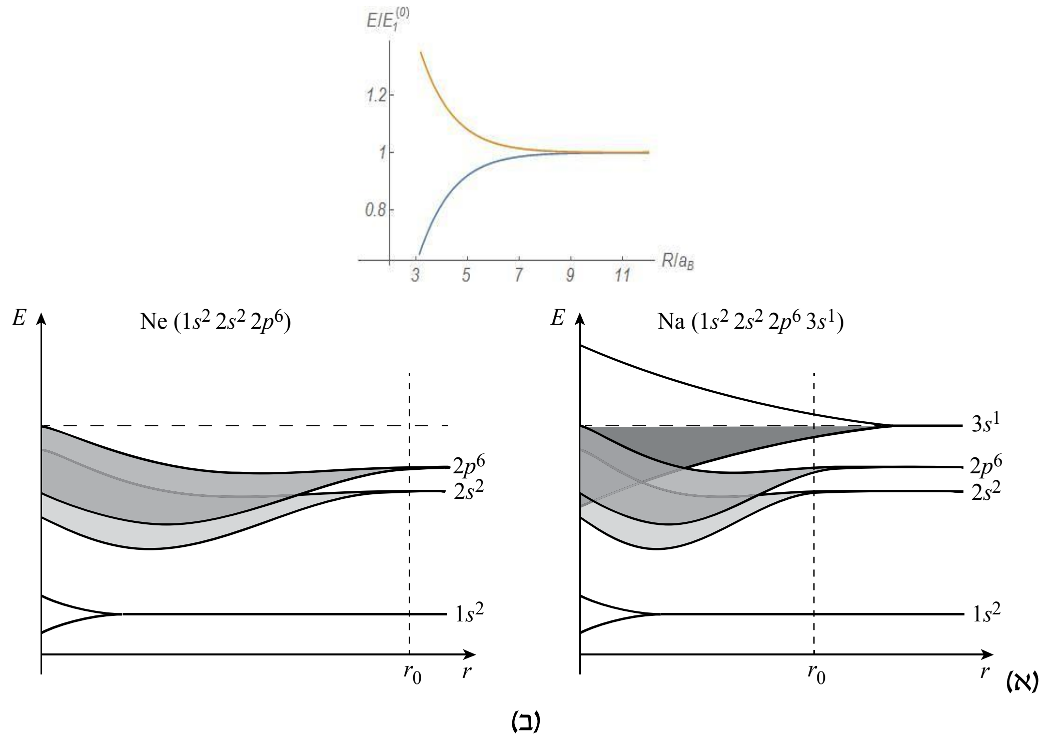
ג. אטום "זר" נמצא בראשית הצירים ($n = 0$) של הסריג החד-ממדי שנדון בחלק (ב), ונניח כי השרשרת אינסופית, $N \to \infty$ (ראו גם סעיף 5.6). אלמנטי המטריצה של ההמילטוניאן זהים לאלמנטים שבחלק (ב), פרט לאלמנטים $\left\langle 0\middle|\hat{H}\middle|0\right\rangle = \bar{E}_{imp}^{(0)}$, $\left\langle \pm1\middle|\hat{H}\middle|0\right\rangle = \left\langle 0\middle|\hat{H}\middle|\pm1\right\rangle = -\gamma_{imp}$. הראו כי בנוסף לפתרונות הגליים, למשוואת שרדינגר יכול עכשיו להיות גם פתרון ממוקם, מהצורה $\psi(n) = Ae^{-\kappa|n|}$ עבור $1 \le |n|$, כאשר $|e^\kappa| > 1$, ומצאו את התנאים לקיומו של פתרון כזה.

6.8: מתכות, מבודדים ומוליכים למחצה

מבוא: שלושת הסעיפים הקודמים כללו דוגמאות שונות לחישוב מבנה הפסים של אלקטרונים בפוטנציאל מחזורי. בסעיף 6.5 הוצג פתרון מדויק של מודל קרוניג-פני. היתרון של המודל הזה הוא שאפשר באמצעותו לחשב את פסי האנרגיה עבור **כל** הערכים האפשריים של חוזק הפוטנציאל שקושר את האלקטרון אל כל אחד מהיונים בסריג, U_0. בגבול של הסריג הריק התקבל איור 6.5.4(א), שבו פסי אנרגיה נגעו זה בזה, ללא שום פערי אנרגיה. עבור U_0 קטן יחסית התקבל איור 6.5.5(א), עם פערי אנרגיה קטנים בין הפסים. תוצאה דומה התקבלה גם באיור

6.6.1(ב), בקירוב האלקטרון הכמעט חופשי או הקשר החלש. כש-U_0 גדל, פערי האנרגיה גדלים, ורוחב פסי האנרגיה הולך וקטן. מצב ביניים תואר באיור 6.5.2(ב). עבור U_0 גדול מאוד התקבלו פסים צרים מאוד, איור 6.5.5(ב). פסים כאלה התקבלו גם בקירוב הקשר החזק, בסעיף 6.7. לבסוף, בגבול של U_0 אינסופי רוחב הפסים שאף לאפס, איור 6.5.4(ב).

בקירוב הקשר החלש חושבו פערי האנרגיה בין הפסים, והוסבר מדוע הפערים הללו גדלים עם חוזק הפוטנציאל המושך של היונים. לעומת זאת, בקירוב הקשר החזק התמקדנו בחישוב הפסים עצמם, וראינו כי רוחב הפסים גדל עם הגידול בחפיפה בין פונקציות הגל של שכנים קרובים על הסריג. הרוחב הזה מוגדר כהפרש בין האנרגיה המקסימלית לאנרגיה המינימלית של הפס, $W_n = E_n(\max) - E_n(\min)$. בממד אחד עם שכנים קרובים בלבד, משוואה (6.7.20ב) נותנת $W_n = 4\Gamma_n$, וראינו ש-Γ_n דועך אקספוננציאלית עם המרחק בין היונים השכנים. באופן דומה, בסריג ריבועי עם שכנים קרובים משוואה (6.7.21) נותנת $W_n = 8\Gamma_n(a)$, ובמקרה הכללי [משוואה (6.7.18)] רוחב הפס גדל עם מספר השכנים שכלולים בסכום וקטן עם המרחקים אליהם. איור 6.8.1(א) מציג את קצות הפס עבור שרשרת חד-ממדית של אטומי מימן, משוואה (6.7.20ב) עם $ka = 0$ ועם $ka = \pi$, כאשר השתמשנו בביטויים המפורשים ממשוואות (6.7.10א) ו-(6.7.16). האיור מאשר את האמור לעיל: הפס הולך וצר, כשהמרחק בין האטומים השכנים הולך וגדל.



איור 6.8.1: (א) הגבולות של פס האנרגיה עבור שרשרת חד-ממדית של אטומי מימן במצב היסוד, עם חפיפה בין שכנים קרובים, כפונקציה של המרחק בין השכנים הקרובים. המרחק ביחידות של רדיוס בוהר, והאנרגיה ביחידות של אנרגיית מצב היסוד של אטום מימן בודד. (ב) תיאור סכמטי של פסי האנרגיה עבור ניאון ועבור נתרן. הקווים המקווקוים האנכיים מציינים את המרחק בין אטומים שכנים בסריג המוצק. הקווים המקווקוים האופקיים מציינים את רמת פרמי.

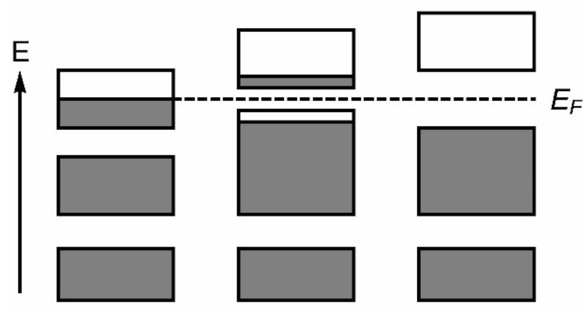
בממדים גבוהים יותר האנרגיות תלויות בכל מרכיבי הוֶקטור **k**, ראו למשל באיור **6.4.1**(ב). גם כאן האנרגיות אינן תלויות ב-**k** בגבול של אטומים בודדים עם מרחק אינסופי ביניהם, והפסים מתרחבים בהדרגה (כשהאטומים מתקרבים זה לזה) עד שהם נוגעים זה בזה, ולפעמים גם "חודרים" זה "לתוך" זה, כמו שקורה עבור הסריג הריבועי עם פוטנציאל חלש [ראו דיון בסוף סעיף **6.6**]. איור **6.8.1**(ב) מציג באופן סכמטי את כל הפסים, עבור ניאון ועבור נתרן בשלושה ממדים, כפונקציה של המרחק בין אטומים שכנים בסריג. כפי שניתן לראות, הפסים צרים, ויש ביניהם פערים סופיים עבור מרחקים גדולים בין האטומים, אבל כשהאטומים מתקרבים זה לזה, חלק מהפערים נסגרים, ואפילו נוצרת חפיפה בין הפסים. חפיפה כזאת איננה אפשרית בממד אחד, אבל יכולה להופיע בממדים גבוהים יותר. בפרט, החפיפה בין הפס $2s$ לפס $2p$ קשורה להיברידיזציה בין שני סוגי המצבים האלה, שנדונה בהרחבה בסעיף **4.3**.

מילוי פסי האנרגיה: בטמפרטורה אפס (כלומר ברמת היסוד של גז האלקטרונים) האלקטרונים ממלאים בהדרגה את רמות האנרגיה (שני אלקטרונים בכל רמה) עד שמגיעים לרמת האנרגיה הגבוהה ביותר שמאוכלסת, שנקראת **רמת פרמי**. בניגוד למודל זומרפלד שנדון בסעיף **6.3**, שבו רמות האנרגיה הצפופות עולות עם עליית מספר הגל, במוצק המחזורי רמות האנרגיה מתפצלות לפסים (שמכילים רמות צפופות), עם פערי אנרגיה ביניהם. כפי שראינו במשוואה (**6.3.2**), באזור ברילואן יש בדיוק $N = N_1N_2N_3$ ערכים בדידים של התנע הסריגי **k**. מספר הערכים של **k** שווה למספר המצבים הקוונטיים שיש בכל פס אנרגיה: לכל ערך בדיד של **k** מתאימה פונקציית גל ומתאימה אנרגיה עצמית בתוך הפס הנדון. מאחר שכל מצב קוונטי כזה יכול להכיל שני אלקטרונים, כל פס (שמבוסס על מצב אטומי בודד) יכול להתאכלס לכל היותר על ידי $2N$ אלקטרונים. בדוגמה של ניאון באיור **6.8.1**(ב), כל אטום ניאון "תורם" 10 אלקטרונים. הפס התחתון, שמסומן ב- $1s^2$, אכן מכיל $2N$ אלקטרונים, ולכן הוא מלא. באופן דומה, הפס שמסומן ב- $2s^2$, מכיל גם הוא $2N$ אלקטרונים, ולכן גם הוא מלא. מאחר ששלוש הרמות האטומיות ב"קליפה" האטומית $2p$ מנוונות זו עם זו, הפס שנוצר משלוש הרמות הללו יכול להכיל $6N$ אלקטרונים. בסך הכול, שלושת פסי האנרגיה התחתונים של סריג הניאון מלאים באלקטרונים, ורמת פרמי נמצאת בפער שבין הפס $2p^6$ לבין הפס הריק שמעליו, שמתאים לרמה האטומית $3s$. לעומת זאת, כל אטום של נתרן "תורם" 11 אלקטרונים. כמו בניאון, 10 אלקטרונים של כל אטום ימלאו את שלושת פסי האנרגיה התחתונים, ויישאר אלקטרון בודד מכל אטום. N האלקטרונים הבודדים הללו מאכלסים את הפס שנוצר מהמצבים $3s$, ולכן הפס הזה הוא חצי מלא. רמת פרמי, שמסומנת על ידי הקו האופקי המקווקו באיור **6.8.1**(ב), נמצאת באמצע הפס הזה. השטחים המוצללים באיור **6.8.1**(ב) מציינים את המצבים שמאוכלסים באלקטרונים.

מתכת ומבודד: נכליל עכשיו את שתי הדוגמאות שתוארו באיור **6.8.1**(ב). אם לכל אטום בסריג יש בסך הכול מספר אי-זוגי של אלקטרונים, למשל $(2M+1)$, אזי המספר הכללי של אלקטרונים בסריג הוא $N_e = (2M+1)N$. בהנחה שפסי האנרגיה אינם חופפים (כלומר אין ניוון בין מצבים אטומיים), כל פס יכול להכיל $2N$ אלקטרונים. במצב היסוד כל אחד מ-M פסי האנרגיה הנמוכים

ביותר יתמלאו. הפסים הללו נקראים "**פסי הערכיות**", והאלקטרונים שנמצאים בהם אינם תורמים לתהליכים הפיסיקליים שיתוארו בהמשך, בעיקר כי אין לידם מצבים ריקים שהם יכולים לעבור אליהם (בין כשמעלים את הטמפרטורה ורוצים לחשב את החום הסגולי ובין כשמפעילים שדה חשמלי ורוצים לחשב את המוליכות החשמלית). כפי שראינו בדוגמאות, האלקטרונים בפסי הערכיות קשורים בדרך כלל ל"קליפות" אטומיות פנימיות, ולכן הם נשארים קשורים בעיקר לאטומים ש"תרמו" אותם. החפיפה בין פונקציות הגל ה"פנימיות" של אטומים שכנים היא קטנה, והפסים המתאימים הם צרים. N האלקטרונים שנותרו יאכלסו את הפס ה-$(M+1)$. מאחר שהפס הזה יכול להכיל $2N$ אלקטרונים, הוא יתמלא רק עד מחציתו, כמו עבור נתרן באיור 6.8.1(ב). הפס העליון, שאיננו מלא באלקטרונים, נקרא "**פס ההולכה**". האלקטרונים שבו באים בדרך כלל מה"קליפה" האטומית העליונה. מאחר שהפס חצי מלא, ישנם מצבים ריקים ליד המצבים המלאים העליונים, ולכן ההתנהגות של החום הסגולי ושל המוליכות בחומר הזה דומה איכותית למה שחישבנו בסעיף 6.3. עם זאת, יש לתקן את החשבונות שנעשו שם כדי להתחשב בקשר הנפיצה החדש של האלקטרונים, $E(\mathbf{k})$, שניתן על ידי האנרגיות של הפס, וכן בצפיפות המצבים שמתאימה למבנה הפסים. החשבון הזה ייעשה בסעיף הבא. כפי שנסביר בהמשך, האלקטרונים בפס ההולכה נעים יחסית בחופשיות על הסריג, ולכן חומר כזה מתנהג כמו **מתכת**.

המצב שונה, אם מספר האלקטרונים בכל אטום בסריג הוא זוגי, $2M$. במקרה הזה יש במערכת $N_e = 2MN$ אלקטרונים, והם ממלאים בדיוק את M פסי הערכיות. נשאר פער אנרגטי בין האלקטרונים בחלק העליון של פס הערכיות העליון לבין הפס הבא, שהוא פס ההולכה. זהו המצב שמתואר באיור 6.8.1(ב) עבור סריג הניאון. מאחר שבטמפרטורה אפס אין מצבים פנויים שאליהם האלקטרונים יכולים לעבור, חומרים כאלה הם בדרך כלל **מבודדים**: המוליכות החשמלית שלהם שואפת לאפס בטמפרטורה אפס. פסי האנרגיה של המבודד ושל המתכת מתוארים באופן סכמטי בחלקים (א) ו-(ג) של איור 6.8.2.



(ג) מתכת (ב) מוליך למחצה (א) מבודד

איור 6.8.2: תיאור סכמטי של מילוי הפסים, שמתוארים על ידי מלבנים, בטמפרטורות נמוכות מאוד. האזורים הכהים מלאים באלקטרונים, והאזורים הלבנים ריקים. האנרגיה עולה מהפס התחתון אל הפס העליון. המלבנים העליונים מתארים את פס ההולכה, והמלבנים האחרים מתארים את פסי הערכיות. הקו המקווקו מראה את רמת פרמי.

מוליכים למחצה: בטמפרטורות סופיות יש סיכוי קטן לעורר אלקטרונים מהקצה העליון של פס הערכיות העליון אל תחתית פס ההולכה, והאלקטרונים הללו יכולים להוליך חשמל. מאחר שהאלקטרונים הללו מפנים מקומות ריקים בפס הערכיות, האלקטרונים שם יכולים גם הם לנוע אל המקומות הללו ולתרום למוליכות החשמלית. כפי שנראה בהמשך, אפשר לתאר את תנועת האלקטרונים בפס הערכיות כתנועה של ה"**חורים**" שמייצגים אתרים ריקים. עם זאת, כפי שנראה בסעיף הבא, בטמפרטורות נמוכות מספר האלקטרונים שעוברים בין הפסים מתכונתי ל- $e^{-E_g/(2k_BT)}$, כאשר $E_g = E_c - E_v$ הוא פער האנרגיה בין תחתית פס ההולכה E_c לבין המקסימום של פס הערכיות E_v. עבור **מבודדים** אופייניים, E_g הוא מסדר גודל של אלקטרון-וולטים אחדים, ולכן בטמפרטורת החדר מספר האלקטרונים בפס ההולכה זניח וגם המוליכות החשמלית זניחה. החומר ממשיך להיקרא "מבודד" גם בטמפרטורות סופיות. לעומת זאת, **מוליכים למחצה (semiconductors)** הם מבודדים שבהם E_g הוא יחסית קטן (חלקי אלקטרון-וולט לעומת אלקטרון-וולטים אחדים). בטמפרטורת החדר אפשר למצוא אלקטרונים בתחתית פס ההולכה, ש"עברו" לשם מראש פס הערכיות, כמו באיור 6.8.2(ב). נדון בפרטי המוליכות החשמלית של המקרה הזה בסעיף הבא. בניגוד לחוק של מתיאסן [משוואה (6.3.23)], שמראה כי המוליכות החשמלית של מתכות יורדת עם עליית הטמפרטורה, במוליך למחצה המוליכות עולה עם עליית הטמפרטורה, בגלל העלייה של מספר האלקטרונים בפס ההולכה ושל מספר החורים בפס הערכיות. ההבדל בין מבודד למוליך למחצה איננו חד: בשניהם המוליכות החשמלית מתאפסת בטמפרטורה אפס, ובשניהם המוליכות עולה עם עליית הטמפרטורה, אלא שבמבודד העלייה הזאת אִטית מאוד, כך שהמוליכות זניחה אפילו בטמפרטורת החדר.

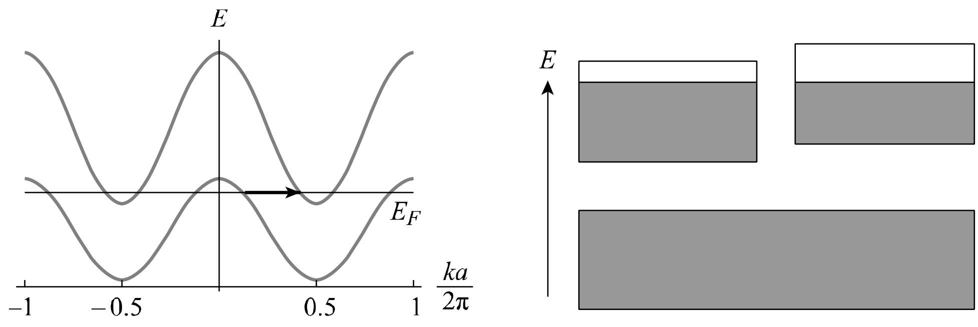
מוליכים למחצה אינטרינסיים ואקסטרינסיים: במוליך למחצה שתואר עתה מתחילים בטמפרטורה אפס מפס ערכיות מלא ומפס הולכה ריק, ואז מספר האלקטרונים שעוברים בטמפרטורה סופית לפס ההולכה שווה בדיוק למספר המקומות הריקים (ה"**חורים**") בפס הערכיות. מוליך למחצה כזה נקרא "**אינטרינסי**" **(intrinsic)**. אפשרות אחרת היא לספק למבודד (בעל $2M$ אלקטרונים בכל אטום) אלקטרונים נוספים, למשל, על ידי החלפת חלק קטן מהאטומים שבו על ידי אטומים אחרים ("זיהומים") שכל אחד מהם מכיל $(2M+1)$ אלקטרונים. אטומים כאלה נקראים "**תורמים**" **(donors)** כי הם מוסיפים למערכת אלקטרונים עודפים שיכולים לאכלס מצבים בפס ההולכה. מאחר שמוליכי המטען הנוספים הם שליליים (negative), המוליך למחצה הזה נקרא **מוליך למחצה מטיפוס *n* (*n*-type)**. לחלופין, אפשר להחליף חלק קטן מהאטומים על ידי אטומים שמכילים רק $(2M-1)$ אלקטרונים כל אחד. במקרה הזה אלקטרונים יכולים לעבור מפס הערכיות העליון אל הזיהומים הללו, ואז פס הערכיות הזה לא יהיה מלא. האטומים הזרים נקראים עכשיו "**מקבלים**" **(acceptors)**, כי כל אחד מהם יכול "ללכוד" אלקטרון ולהשאיר "**חור**" בפס הערכיות. כפי שנראה בהמשך, כל "חור" כזה מתנהג כמו נושא מטען חיובי (positive), ולכן המוליך למחצה הזה נקרא **מוליך למחצה מטיפוס *p* (*p*-type)**. שני המוליכים למחצה האחרונים נקראים "**אקסטרינסיים**" **(extrinsic)**. כפי שנראה

בסעיף הבא, רמות האנרגיה של התורמים (או המקבלים) קרובות לפס ההולכה (או לפס הערכיות), ומעברים של אלקטרונים ביניהם לבין הפסים מגדילה מאוד את המוליכות של המוליכים למחצה.

מתכות דו-ערכיות: התיאור האיכותי הנ"ל מספיק כדי להסביר מדוע גבישים שבנויים מאטומים חד-ערכיים, כמו המתכות האלקליות (נתרן, אשלגן), נחושת או כסף, מתנהגים כמו מתכת. כל אטום "תורם" אלקטרון אחד לפס ההולכה, והפס הזה חצי-מלא, כמו באיור 6.8.2(ג). האלקטרונים יכולים לעבור בקלות למצבים סמוכים, וכך לתרום למוליכות החשמלית ולחום הסגולי. התיאור הנ"ל נכון גם להרבה אטומים שתורמים מספר זוגי של אלקטרונים, כמו בסריגי היהלום של פחמן, צורן או גרמניום, שבהם פס ההולכה ריק, ויש פער אנרגטי סופי בינו לבין פס הערכיות שתחתיו. חומרים כאלה הם מבודדים (או מוליכים למחצה). עם זאת, המצב עם אטומים דו-ערכיים עשוי להיות מסובך יותר. איור 6.8.2 תיאר את המצב הפשוט ביותר, שבו אין חפיפה בין פסים (כפי שאכן קורה בממד אחד). בממדים גדולים מ-1, כשהמרחקים בין האטומים גדולים מאוד, פסי האנרגיה צרים מאוד (כמו בקירוב הקשר החזק), ואין חפיפה ביניהם. כשמקטינים את המרחקים בין האטומים, הפסים הולכים ומתרחבים. אפשר לכן לצפות למקרים שבהם שני פסים קרובים יתרחבו ויתחילו לחפוף זה לזה, כפי שאכן קורה באיור 6.8.1(ב). במקרה הזה הפער בין הפסים נסגר, ונוצרים ניוונים בין מצבים בשני הפסים, שיכולים לגרור היברידיזציה ביניהם. למשל, זה קורה במערכות מסוימות שמכילות פחמן, בגלל היברידיזציה בין המצבים מטיפוס $2s$ למצבים מטיפוס $2p$ (ראו סעיף 4.3). כמו כן בממדים גדולים מ-1, המצבים האטומיים בדרך כלל מנוונים (למשל, בגלל ערכים שונים של המספר הקוונטי שמתאר את התנע הזוויתי שלהם). בשני המקרים הללו מספר האלקטרונים שיכולים לאכלס את הפס המשותף עדיין יהיה זוגי, אבל יהיה שווה ל- $2Ng_M$, כאשר g_M הוא מספר המצבים המנוונים של כל רמת אנרגיה אטומית מקורית או מספר הפסים המקוריים שנוצרה ביניהם חפיפה. אם $g_M > 1$, אזי $2N$ האלקטרונים שזמינים לפס ההולכה מאטומים דו-ערכיים, כמו העפרות האלקליות (סידן, בריום, סטרונציום) או ברזל, עדיין ממלאים רק חלק מפס ההולכה, ולכן החומרים הללו מתנהגים כמתכות.

בממדים גבוהים מ-1 ייתכן גם מצב שבו שני פסים סמוכים אינם "נוגעים" זה בזה, אבל עדיין יכולים להכיל מצבים באותן אנרגיות, כמו שמתואר סכמטית באיור 6.8.3(א). מקרה היפותטי כזה נדון בשאלה 6.4.2. מצב כזה יכול להתקבל, למשל, עבור הסריג הריבועי, שבו ראינו כי בין הפס התחתון לבין הפס שמעליו יש פער אנרגטי באמצע הפאה של אזור ברילואן הראשון, למשל בנקודה $(\pi/a,\ 0)$, אבל לפס התחתון יש מצבים מותרים על האלכסון של אזור ברילואן, שם נוצר פער אנרגטי רק ליד הפינה $(\pi/a,\ \pi/a)$, ראו איורים 6.6.3, 6.6.5 ו-6.6.7. בקירוב הפוטנציאל החלש, הפס השני שמתואר באיור 6.6.5(ב) "חודר" לתוך "שקע" בפס הראשון לאורך כל צלע של אזור ברילואן. רמות האנרגיה לאורך צלע כזאת מתוארות סכמטית באיור 6.8.3(ב).

אם רמת פרמי מתוארת על ידי הקו האופקי באיור, אזי אלקטרונים מאכלסים מצבים בשני הפסים, ולכן נותרים מצבים ריקים בחלקים העליונים של שני הפסים. החומר הזה יתנהג כמתכת, אבל נהוג גם לכנותו בשם ״**חצי-מתכת**״ **(semi-metal)**.

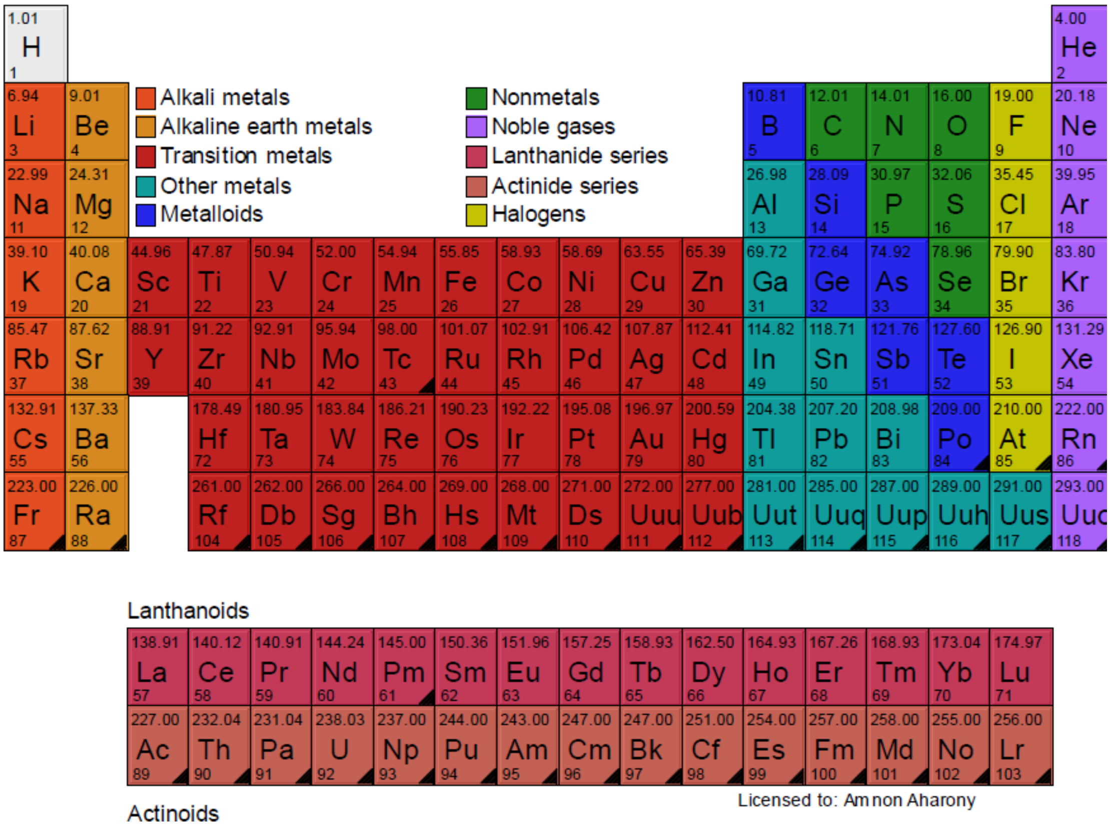


(ב) (א)

איור 6.8.3: תאור סכמטי של פסי אנרגיה עבור ״חצי-מתכת״. (א) הכללה של איור 6.8.2: שני הפסים העליונים חופפים בחלקם, ולכן שניהם אינם מלאים. (ב) רמות האנרגיה לאורך צלע של אזור ברילואן של סריג ריבועי עבור פוטנציאל מחזורי חלש יחסית. החץ מתאר מעבר של אלקטרון מראש הפס התחתון אל תחתית הפס העליון, ש״חודר״ לתוך הפס התחתון.

הטבלה המחזורית: איור 6.8.4 מציג את הטבלה המחזורית, כשהצבעים במשבצות השונות מזהים את אופי המוצקים שבנויים מהיסודות השונים, לפי המפתח שבטבלה. כאמור, האטומים האלקליים בטור הראשון של הטבלה המחזורית הם חד-ערכיים, והם יוצרים גבישים מתכתיים (חוץ ממימן, שבתנאים רגילים יוצר גז של מולקולות דו-אטומיות, ולכן הוא מבודד). העפרות האלקליניות בטור השני של הטבלה המחזורית הן דו-ערכיות, אבל יש להן חפיפה של פסים, ולכן גם הן יוצרות גבישים מתכתיים. אותו דבר נכון למתכות המעבר (transition metals), שממלאות את ה״קליפה״ האלקטרונית הפנימית nd אבל ״תורמות״ אלקטרוני $(n+1)s$ לפס ההולכה. בקצה השני של הטבלה הסריגים של הגזים האצילים הם מבודדים, כי לכל אטום יש מספר זוגי של אלקטרונים. האלקטרונים שלהם קרובים יחסית לגרעינים שלהם, והחפיפה של פונקציות הגל שלהם עם האטומים השכנים קטנה [ראו את הדוגמה של ניאון באיור 6.8.1(ב)]. לכן יש פערי אנרגיה גדולים בין הפסים, פסי הערכיות מלאים במספר זוגי של אלקטרונים, ופס ההולכה ריק. לפי הטבלה, האטומים במשולש הימני העליון שלה הם מבודדים. העובדה הזאת קשורה בדרך כלל לפרטי המבנה הגבישי שלהם, ולא רק למספר האלקטרונים ב״קליפה״ האטומית החיצונית שלהם. למשל, ההלוגנים (פלואור, כלור, יוד) הם מבודדים, כי תא היחידה במבנה הגבישי שלהם מכיל מספר זוגי של אטומים, ולכן גם מספר זוגי של אלקטרונים. פחמן הוא מקרה גבולי: לכאורה יש לו ארבעה אלקטרונים ב״קליפה״ החיצונית, ולכן הוא צריך להיות מבודד, אם הפסים אינם חופפים. אכן, יהלום הוא מבודד, כי יש לו פער אנרגטי גדול בין פס הערכיות לפס ההולכה. לעומת זאת, גרפיט הוא חצי-מתכת, כי פסי הערכיות שלו נוגעים זה בזה (כמו גם בגרפן,

ראו שאלה 6.7.5). היסודות שעל ה״אלכסון״ שמתחת למשולש הנ״ל (שמסומנים בכחול) הם ״**מטלואידים**״ (**metalloids**), עם תכונות אחדות מתכתיות ועם תכונות אחרות של מוליכים למחצה (למשל, צורן וגרמניום). יתר היסודות בטבלה מתכתיים מהסיבות השונות שנמנו לעיל.

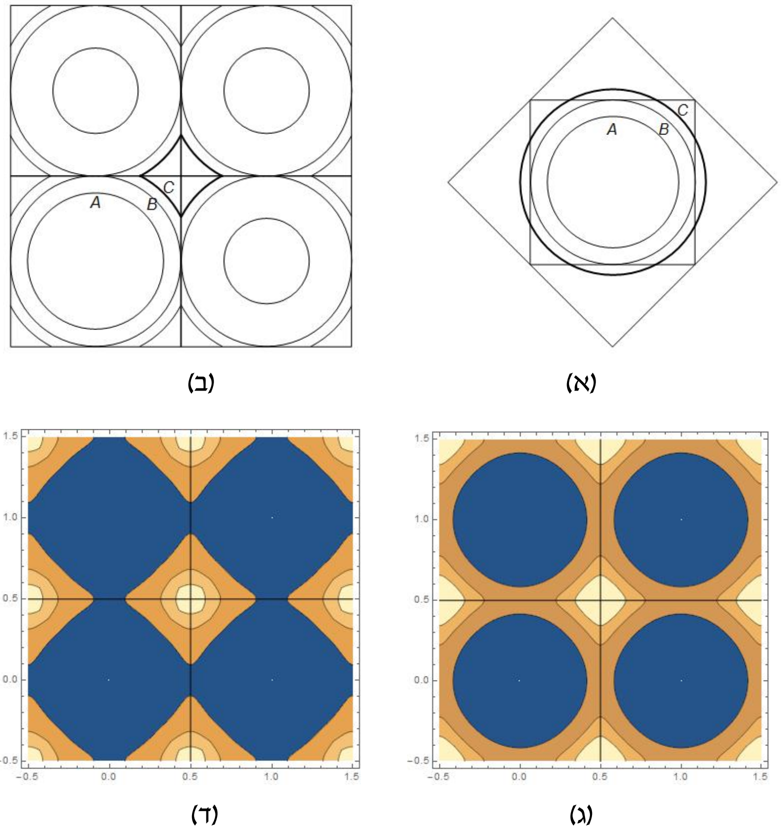


איור 6.8.4: הטבלה המחזורית. הצבעים מבחינים בין סוגי המתכות וסוגי המבודדים השונים. יוצר בתוכנת Atomic PC, ראו באתר
http://www.blackcatsystems.com/software/periodic-table-of-the-elements-software.html

משטח פרמי: איור 6.8.2 נתן רק תיאור סכמטי של הפסים השונים. בפועל, הן החום הסגולי והן המוליכות החשמלית תלויים במספר האלקטרונים שיכולים לעבור ממצב למצב ליד רמת פרמי. במרחב התנע הסריגי המצבים הללו נמצאים ליד משטח שווה-אנרגיה, עם אנרגיה ששווה לרמת פרמי. משטח זה נקרא **המשטח של פרמי**. במודל זומרפלד, שבו האלקטרונים חופשיים, **המשטח של פרמי** הוא תמיד כדור במרחב התנע (שנקרא בסעיף 6.3 ״הכדור של פרמי״). לעומת זאת, כאשר מוסיפים פוטנציאל מחזורי, הכדור הזה מוחלף במשטח שהגיאומטריה שלו יכולה להיות מסובכת מאוד (ונקבעת על ידי התלות של האנרגיה בתנע הסריגי). מאחר שפסי האנרגיה מתוארים באמצעות הספקטרום המצומצם, בתוך אזור ברילואן הראשון, נהוג לתאר גם את משטח פרמי בתוך אזור ברילואן הראשון.

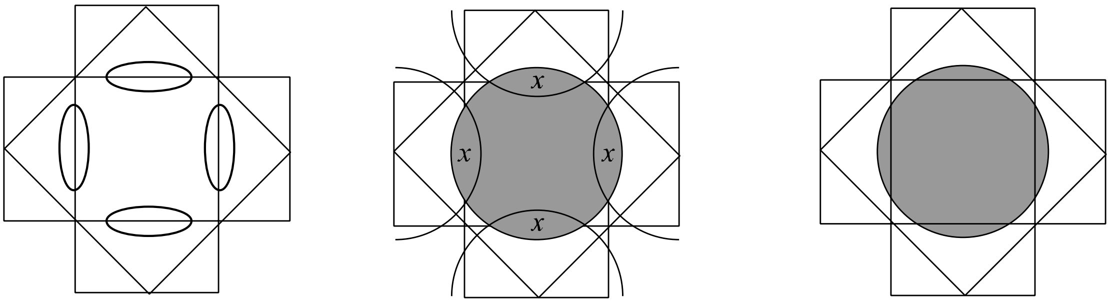
משטח פרמי לאלקטרונים חופשיים: נדגים תחילה את התיאור הזה עבור האלקטרון החופשי. ממשוואה (6.3.3), התנע של פרמי עבור חלקיק חופשי בשלושה ממדים מתקבל מתוך הקשר $n = k_F{}^3/(3\pi^2)$. משאלה 6.3.4, בשני ממדים מתקבל $n = k_F{}^2/(2\pi)$. לכן רדיוס הכדור (או העיגול) של פרמי, k_F, גדל, כשצפיפות האלקטרונים n גדלה. עבור צפיפויות קטנות, הכדור נשאר בתוך אזור ברילואן הראשון. כשהצפיפות גדלה, מגיע שלב שבו הכדור חוצה את הגבולות של אזור ברילואן הראשון ו"חודר" לאזור ברילואן השני. התופעה מודגמת עבור הסריג הריבועי באיור 6.8.5(א): אם הערכיות של כל אטום היא ℓ (כלומר הוא "תורם" ℓ אלקטרונים לפס ההולכה), אזי צפיפות האלקטרונים האלה היא $n = \ell/a^2$, ולכן $k_F a = \sqrt{2\pi\ell}$, כלומר $k_F a = \sqrt{2\pi} \approx 0.798\pi$ עבור $\ell = 1$ (הקו A באיור) ו- $k_F a = \sqrt{4\pi} \approx 1.128\pi$ עבור $\ell = 2$ (הקו C באיור). המעגל של פרמי חוצה לראשונה את הגבול של אזור ברילואן הראשון, כאשר $k_F a = \pi$ (זהו הקו B באיור), ולכן הקו A, שמתאים לחומר חד-ערכי, נשאר כולו באזור ברילואן הראשון, ואילו הקו C, שמתאים לחומר דו-ערכי, "גולש" לתוך אזור ברילואן השני. במקרה הראשון הקו של פרמי הוא עדיין מעגל, כמו עבור החלקיק החופשי. לעומת זאת, במקרה השני רק הקשתות של המעגל C, שנשארו בתוך אזור ברילואן הראשון, מייצגות מצבים ששייכים לפס האנרגיה הראשון. הקשתות באזור השני, שמייצגות מצבים בפס השני, יידונו בהמשך. כאשר מציירים גם את תאי היחידה השכנים בסריג ההופכי, אפשר לראות כי קו פרמי ששייך לחלקים של המעגל C באזור ברילואן הראשון, יוצר למעשה קו סגור שמקיף את הפינה של אזור ברילואן, כמו הקו העבה באיור 6.8.5(ב). היקפו של הקו הזה הולך ומצטמצם, כשרמת פרמי גדלה, עד שהקו הופך לנקודה בודדת, כאשר אנרגיית פרמי מגיעה לשיא האנרגיה של הפס הראשון, והפס התחתון מתמלא לגמרי.

רמת פרמי לאלקטרון כמעט חופשי: איור 6.8.5(ג) מתאר את הקווים שווי-האנרגיה של פס האנרגיה הראשון עבור אותם ארבעה אזורי ברילואן, הפעם בקירוב האלקטרון הכמעט חופשי, כלומר בתוספת פוטנציאל מחזורי חלש [ראו איור 6.6.3(ד)]. כפי שרואים, הפוטנציאל המחזורי מעוות את הקווים שווי-האנרגיה: הקו A, שרחוק מהגבולות של אזור ברילואן, נשאר בקירוב מעגלי, אבל הקווים B ו-C משתנים חזק בקרבת הגבולות הללו. כפי שהוסבר אחרי איור 6.6.3, הפוטנציאל המחזורי "מבטל" את הפינות החדות של הקו C באיור 6.8.5(ב), כי הקווים שווי-האנרגיה צריכים להיות ניצבים לקו הגבול בין אזורי ברילואן. הגדלת הפוטנציאל המחזורי באיור 6.8.5(ד) גורמת גם לקו A לחדור אל אזור ברילואן השני.



איור 6.8.5: (א) שלושה מעגלי פרמי (במישור $k_x - k_y$) עבור חלקיק חופשי על הסריג הריבועי. A – כל אטום ״תורם״ אלקטרון אחד. C – כל אטום ״תורם״ שני אלקטרונים. B – מעגל פרמי שמשיק לגבולות של אזור ברילואן הראשון, שאורך צלעותיו הוא $2\pi/a$. (ב) ארבעה אזורי ברילואן שמתקבלים מהזזה של חלק (א) בוֶקטורי הסריג ההופכי. (ג) כמו חלק (ב), אבל בקירוב האלקטרון הכמעט חופשי. (ד) כמו בחלק (ג), אבל עם פוטנציאל מחזורי חזק יותר.

משטח פרמי עבור פס האנרגיה השני: נחזור עכשיו אל המעגל השלם C באיור 6.8.5(א), שמשוחזר גם באיור 6.8.6(א). חלקי המעגל ש״חודרים״ אל אזור ברילואן השני מייצגים מצבים ששייכים לפס האנרגיה השני. הזזה של העיגול הזה בוֶקטורי סריג הופכי, כמו באיור 6.8.6(ב), יוצרת את ה״איים״ המסומנים ב-X, וגם ההיקפים של האיים הללו הם חלקים של משטח פרמי. הוספת פוטנציאל מחזורי חלש מזיזה את הקווים הללו, כמו באיור 6.8.6(ג), וגורמת לקווים לחצות את הגבול בין אזורי ברילואן באופן ״חלק״, בניצב לקו הגבול. בסופו של דבר, משטח פרמי מכיל את הקווים שסומנו ב-C באיור 6.8.5(ב) בפס הראשון ואת הקווים שמופיעים באיור 6.8.6(ג) בפס השני.



(ג) (ב) (א)

איור 6.8.6: (א) העיגול המוצלל מייצג נקודות במרחב התנע הסריגי שמאוכלסות על ידי אלקטרונים חופשיים, עבור אטומים דו-ערכיים על הסריג הריבועי. המעגל שמקיף אותו הוא ה״משטח״ של פרמי, שמורכב מהקשתות C באזור ברילואן הראשון, שמתייחסות לפס האנרגיה הראשון, ומהקשתות ש״חודרות״ לאזור ברילואן השני, ולכן מתייחסות לפס השני. (ב) המעגלים ה״עבים״ מתקבלים מהזזת המעגל מחלק (א) לאזורי ברילואן השכנים. השטחים שמסומנים באות X מייצגים מצבים מאוכלסים בפס האנרגיה השני, וההיקפים שלהם הם חלקים מ״משטח״ פרמי. (ג) החלקים הקודמים תיארו חלקיק חופשי. כאשר מוסיפים פוטנציאל מחזורי חלש, הקווים שווי-האנרגיה (ובפרט הקווים של פרמי) זזים מעט. השינוי העיקרי הוא ליד הפאות של אזור ברילואן, שם הקווים הללו ניצבים לפאות.

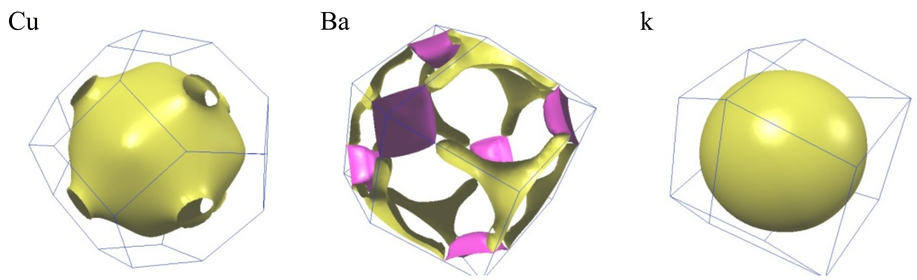
בקירוב האלקטרון הכמעט חופשי ראינו כי הפס השני של הסריג הריבועי ״חודר״ לאנרגיות של הפס הראשון, ולכן משטח פרמי מופיע בשני פסי האנרגיה החופפים: כשמוסיפים אלקטרונים, הם ״מצטרפים״ הן לפס הראשון והן לפס השני, ולכן חומר כזה מתנהג כמו **חצי-מתכת**. עם זאת, עבור פוטנציאל מחזורי חזק ראינו שהפערים בין הפסים גדולים, ואז האלקטרונים בחומרים הדו-ערכיים ״ימלאו״ לגמרי את הפס התחתון, ונקבל מבודד. לכן חומרים דו-ערכיים הם מתכות, כאשר האינטראקציה של האלקטרונים עם היונים בסריג חלשה, והם מבודדים, כאשר האינטראקציה הזאת חזקה. בגבול של הקשר החזק הקווים שווי-האנרגיה (ולכן גם הקו של פרמי) עבור פס בודד מתוארים באיור 6.7.2.

משטחי פרמי בשלושה ממדים: בשלושה ממדים פסי האנרגיה, ולכן גם משטחי פרמי, יכולים להיות מסובכים מאוד. תיאור מפורט שלהם חורג ממסגרת הקורס הנוכחי. נסתפק כאן בכמה דוגמאות, שמבוססות על קירוב האלקטרון הכמעט חופשי. נתחיל מ**המתכות האלקליות** בטור הראשון של הטבלה המחזורית. מאיור 2.6.1, לכל המתכות הללו יש מבנה קובי ממורכז גוף, BCC. בסריג BCC יש שני אטומים בתא יחידה, ולכן צפיפות האלקטרונים היא $n = 2/a^3$. שימוש בקשר $n = k_F{}^3/(3\pi^2)$ [משוואה (6.3.3)] נותן $k_F = (3\pi^2 n)^{1/3} = (6\pi^2)^{1/3}/a \approx 1.24\pi/a$. הסריג ההופכי של סריג BCC הוא סריג FCC, עם קבוע סריג $4\pi/a$. וקטורי הסריג ההופכי ניתנו בשאלה 3.4.5, $[\mathbf{G} = (2\pi/a)[h(\hat{\mathbf{y}} + \hat{\mathbf{z}}) + k(\hat{\mathbf{x}} + \hat{\mathbf{z}}) + \ell(\hat{\mathbf{x}} + \hat{\mathbf{y}})]$. וקטורי הסריג ההופכי שמחברים את מרכז אזור ברילואן אל 12 השכנים הקרובים שלו בסריג ההופכי הם $\mathbf{G} = (2\pi/a)(\pm\hat{\mathbf{y}} \pm \hat{\mathbf{z}})$, $\mathbf{G} = (2\pi/a)(\pm\hat{\mathbf{x}} \pm \hat{\mathbf{z}})$ או $\mathbf{G} = (2\pi/a)(\pm\hat{\mathbf{x}} \pm \hat{\mathbf{y}})$. אזור ברילואן הראשון הוא תא ויגנר-זייץ של סריג FCC, שמתואר באיור 2.5.5(א). המשטחים שמפרידים בין אזור ברילואן הראשון לשכניו הם האנכים האמצעיים לוֶקטורים הללו, וקל לראות כי המרחק מהראשית אל כל אחד מהמישורים הללו שווה למחצית האורך של כל וקטור כזה, כלומר $k_0 = \sqrt{2}\pi/a$ (בדקו!). במקרה שלנו,

$0.877 \approx k_F/k_0$, ולכן משטח פרמי נמצא בתוך אזור ברילואן הראשון ואיננו מתקרב לגבולות של האיור הזה. בקירוב האלקטרון הכמעט חופשי, המשטח הזה הוא בקירוב כדור (הדוגמה של אשלגן מוצגת באיור 6.8.7). מתברר שמשטחי פרמי של המתכות האלקליות, כפי שנצפו בניסיון, אכן קרובים מאוד לכדורים, ולכן ניתן לתאר את תכונותיהם על ידי מודל זומרפלד. מכאן אפשר להסיק שהפוטנציאל המחזורי בחומרים הללו הוא חלש יחסית.

נעבור עכשיו אל **העפרות האלקליניות** בטור השני של הטבלה המחזורית. האטומים בטור הזה הם דו-ערכיים. למשל, גם לבריום יש מבנה BCC, ועבורו $k_F = (12\pi^2)^{1/3}/a \approx 1.56\pi/a$. במקרה הזה כדורי פרמי של החלקיק החופשי "חודרים" אל אזורי ברילואן השכנים, כך שמשטחי פרמי עבור שני פסי האנרגיה מקיפים איים קטנים במרחב התנע הסריגי, בדומה לאיורים 6.8.5 ו-6.8.6 (ראו איור 6.8.7). לפיכך האלקלינים בטור השני של הטבלה המחזורית הם חצאי-מתכת.

כדוגמה שלישית נסתכל על **מתכות המעבר החד-ערכיות** נחושת, כסף וזהב. לכולן סריג FCC ומבנה אלקטרוני דומה. המבנה האלקטרוני של נחושת, למשל, הוא $[Ar]3d^{10}4s^1$ (כאשר $[Ar] = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ מציין את המבנה האלקטרוני של ארגון), כך שפסי האנרגיה שלו מורכבים מהיברידיזציות של מצבי-s עם מצבי-d. עם זאת, פס אנרגטי אחד גבוה מכל השאר, ולכן נתייחס אל נחושת כאל מתכת חד-ערכית, שבה הפס הזה חצי-מלא. בסריג FCC יש ארבעה אטומים בתא היחידה הקובי, ולכן $n = 4/a^3$. בקירוב האלקטרון הכמעט חופשי התנע של פרמי שמתאים לצפיפות הזאת הוא $k_F = (3\pi^2 n)^{1/3} = (12\pi^2)^{1/3}/a \approx 1.56\pi/a$. הסריג ההופכי הוא סריג BCC, עם קבוע סריג $4\pi/a$, ואזור ברילואן שלו מוצג באיור 2.5.5(ב) [וגם באיור 5.4.5(ב)]. כפי שרואים באיורים הללו, הגבולות של אזור ברילואן מכילים משושים וריבועים. המרחק ממרכז האזור אל מישור שפה משושה הוא רבע אלכסון הקובייה, $k_0 = \sqrt{3}\pi/a$, ולכן $1.084 \approx k_F/k_0$; הכדור של פרמי חוצה את המישורים האלה וחודר אל האזור השכן. לעומת זאת, המרחק ממרכז אזור ברילואן אל מישור שפה ריבועית הוא $k_0' = 2\pi/a$, ולכן $0.78 \approx k_F/k_0'$. בסך הכול המשטח של פרמי נשאר קרוב לכדור, פרט ל"שרוולים" צרים שמופיעים בשמונת הכיוונים ממרכז אזור ברילואן אל פינות תא היחידה הקובי ומחברים בין אזורי ברילואן שכנים, ראו איור 6.8.7.

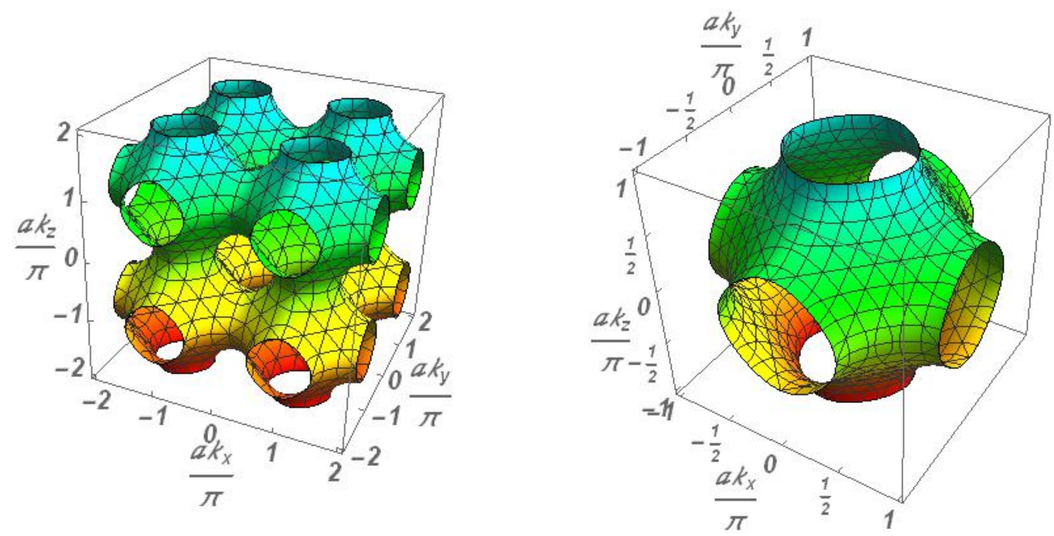


איור 6.8.7: משטחי פרמי של אשלגן, בריום ונחושת. נלקח מהאתר http://www.phys.ufl.edu/fermisurface, שמכיל דוגמאות רבות נוספות של משטחי פרמי.

בחומרים אחרים משטחי פרמי יכולים להיות מסובכים למדי. נסתכל, למשל, על **סריג קובי פשוט**, עם חפיפה של פונקציות גל רק בין שכנים קרובים, בקירוב הקשר החזק. הכללה של משוואות (6.7.18) ו-(6.7.21) נותנת

$$E_n(\mathbf{k}) \approx \bar{E}_n + 2\Gamma_n(a)[3 - \cos(k_x a) - \cos(k_y a) - \cos(k_z a)] \,. \tag{6.8.1}$$

עבור מתכת חד-ערכית, משטח פרמי נמצא באמצע הפס, שמתקבל עבור $E_n = \bar{E}_n + 6\Gamma_n$, כלומר עבור $\cos(k_x a) + \cos(k_y a) + \cos(k_z a) = 0$. משטח זה מוצג באיור 6.8.8. בניגוד לקירוב האלקטרון הכמעט חופשי, שבו משטח פרמי נשאר כולו בתוך אזור ברילואן הראשון [שאלה 6.8.2(א)], קירוב הקשר החזק נותן משטח ש"חודר" אל האזור השני. המצב דומה לאיור 6.8.5(ד), שגם בו פוטנציאל חזק יותר פותח "שרוולים" בין אזורי ברילואן.



(ב) (א)

איור 6.8.8: משטח פרמי עבור סריג קובי פשוט ומתכת חד-ערכית, בקירוב הקשר החזק. (א) באזור ברילואן הראשון. (ב) בשמונה אזורי ברילואן.

שאלה 6.8.1

אטומים דו-ערכיים נמצאים על האתרים של סריג ריבועי.

א. בגבול של פוטנציאל מחזורי חלש מאוד, מהן צפיפויות האלקטרונים שעבורן אלקטרונים מאכלסים רק מצבים באזור ברילואן הראשון? באיזו צפיפות האלקטרונים יתחילו למלא את אזור ברילואן השלישי?

ב. השתמשו בקירוב האלקטרון הכמעט חופשי ובתוצאות של שאלה 6.6.5(א) ואיור 6.6.7(ב) כדי לקבל את התנאי למעבר החומר מהתנהגות של חצי-מתכת להתנהגות של מבודד.

ג. איך נראים שני הפסים התחתונים בקירוב הקשר החזק (הניחו חפיפה של שכנים קרובים בלבד)? האם יש כאן אפשרות לחצי-מתכת?

שאלה 6.8.2

א. מתכת חד-ערכית יוצרת סריג קובי פשוט. עבור פוטנציאל חלש מאוד, מהו האחוז של אטומים דו-ערכיים שיש להוסיף כדי שמשטח פרמי יחצה את הגבול של אזור ברילואן הראשון?

ב. בקירוב הקשר החזק, האנרגיה של פס עבור אלקטרון על הסריג הקובי ניתנת במשוואה (6.8.1). עד איזו אנרגיה יש למלא את הפס כך שמשטח פרמי יישאר בתוך אזור ברילואן הראשון?

ג. מהי התשובה של חלק (א) עבור סריג BCC?

6.9: צפיפות המצבים, צפיפות נושאי המטען והחום הסגולי

מבוא: אִכלוס רמות האנרגיה על ידי אלקטרונים נקבע על ידי פונקציית ההתפלגות של פרמי-דיראק, $f(E)$ [משוואה (6.3.9)], שתלויה בטמפרטורה. תכונות פיסיקליות רבות יושפעו מהמיקום של רמת פרמי: האם היא נמצאת בתוך פס אנרגיה או שהיא נמצאת בתוך פער אנרגטי בין פסים? למשל, אם האלקטרונים ממלאים ב-$T = 0$ את כל המצבים בתוך פס מסוים, אזי בטמפרטורה אפס החומר מבודד, כי אין מצבים סמוכים זמינים לתנועה של האלקטרונים. בטמפרטורה סופית המצבים היחידים שזמינים הם המצבים בפס הבא. מאחר שהמרחק באנרגיה אל המצבים הללו יכול להיות גדול, פונקציית פרמי-דיראק עבורם יכולה להיות קטנה אקספוננציאלית, $f(E) \approx e^{-\beta(E-\mu)}$, וזה יקטין מאוד את המוליכות החשמלית, את החום הסגולי ועוד. לעומת זאת, אם האלקטרונים ממלאים רק חלק מפס, אזי יש מצבים זמינים קרוב מעל רמת פרמי, וההתנהגות בטמפרטורה סופית יכולה להיות דומה להתנהגות שתיארנו במודל זומרפלד.

צפיפות המצבים: כפי שראינו בסעיף 6.3, האנרגיה הכללית של גז האלקטרונים ניתנת על ידי משוואה (6.3.13),

$$\left\langle E_{tot} \right\rangle = V\int_0^\infty Eg(E)f(E)dE, \qquad (6.9.1)$$

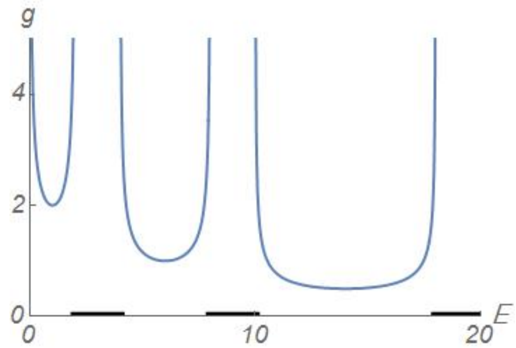
כאשר $g(E)$ היא צפיפות המצבים של רמות האנרגיה האלקטרוניות: $Vg(E)dE$ הוא מספר האנרגיות העצמיות של משוואת שרדינגר החד-אלקטרונית בטווח האנרגיות שבין E לבין $E + dE$. בניגוד לצפיפות המצבים של חלקיק חופשי [למשל, משוואה (6.3.6)], שהיא פונקציה מונוטונית פשוטה של האנרגיה, קיומם של הפסים יוצר פערי אנרגיה שבהם אין מצבי אנרגיה מותרים, ולכן צפיפות המצבים מתאפסת בהם. צפיפות המצבים מפסיקה גם לעלות באופן מונוטוני עם האנרגיה.

צפיפות המצבים בממד אחד: בממד אחד, מספר המצבים עם מספר גל בין k לבין $k + dk$ הוא $Lg(k) = 2 \times 2 \times dk/(2\pi/L)$, כאשר $(2\pi/L)$ הוא אורך הקטע על ציר-k שמכיל ערך בדיד יחיד של $k_\ell = 2\pi\ell/L$, ולכן $dk/(2\pi/L)$ הוא מספר המצבים בקטע dk. אם עוברים לצפיפות כפונקציה

של האנרגיה ומתייחסים רק לאנרגיות חיוביות, אזי צריך לכפול את מספר המצבים הנ"ל ב-2, כי עבור כל ערך חיובי של k יש מצב עצמי גם עבור $-k$. התוצאה מוכפלת שוב ב-2 בגלל שני מצבי הספין. פרט לגורם האחרון החישוב הזה זהה לחישוב שהופיע אחרי משוואה (5.4.10). הבדל נוסף הוא שעכשיו הגדרנו את **צפיפות המצבים ליחידת אורך**, ולכן צפיפות המצבים איננה מוכפלת ב-L. מעבר מאינטגרל על k לאינטגרל על E נותן לבסוף

$$g(E) = \frac{2}{\pi}\frac{1}{(dE/dk)}\,. \tag{6.9.2}$$

כדוגמה נחשב את צפיפות המצבים עבור הפסים באיור 6.4.1(א). הפסים הללו חושבו בקירוב הקשר החזק, משוואה (6.7.20ב). אלגברה פשוטה מראה כי בתחום $0 < E - \bar{E}_n < 4\Gamma_n$ מתקיים $dE/dk = 2a\Gamma_n \sin(ka)$. כשמחליפים משתנים מ-$k$ ל-E, מקבלים $dE/dk = a\sqrt{(E-\bar{E}_n)(4\Gamma_n - E + \bar{E}_n)}$. בין הפסים צפיפות המצבים מתאפסת. הצבה במשוואה (6.9.2) נותנת את איור 6.9.1. כמו בדוגמה של פונונים בממד אחד, גם כאן רואים את **הסינגולריות של ון הוב** ליד הקצוות של כל פס ואת פערי האנרגיה שבהם צפיפות המצבים מתאפסת.



איור 6.9.1: צפיפות המצבים [ביחידות של $1/(\pi a\Gamma_1)$] עבור פסי האנרגיה מאיור 6.4.1(א). האנרגיה ביחידות של $2\Gamma_1$.

צפיפות המצבים בממד כללי: ההכללה לממד כללי דומה גם היא לחישוב בפרק 5, משוואות (5.4.14) עד (5.4.19). צפיפות המצבים מתקבלת ממספר המצבים שבין משטחים [$(d-1)$-ממדיים] שווי-אנרגיה באנרגיות E ו-$(E+dE)$. מספר המצבים באלמנט נפח d^dk במרחב ה-$\mathbf{k}$-ים הוא $2d^dk/[(2\pi)^d/V]$, והגורם של 2 נוסף בגלל שני מצבי הספין. לכן, עבור פונקציה כללית $F[E_n(\mathbf{k})]$ מתקיים

$$2\sum_{n,\mathbf{k}} F[E_n(\mathbf{k})] = 2\frac{V}{(2\pi)^d}\sum_n \int d^dk F[E_n(\mathbf{k})] = \frac{V}{2^{d-1}\pi^d}\int d^dk \int dE \sum_n \delta[E - E_n(\mathbf{k})]F(E)\,,$$

ואפשר לרשום

$$2\sum_{n,\mathbf{k}} F[E_n(\mathbf{k})] = V\int dE g(E)F(E)\,, \tag{6.9.3}$$

כאשר

$$. g(E)=\frac{1}{2^{d-1}\pi^d}\int d^dk\sum_n\delta[E-E_n(\mathbf{k})]=\frac{1}{2^{d-1}\pi^d}\sum_n\int\frac{dS}{\left|\nabla_{\mathbf{k}}E_n(\mathbf{k})\right|} \quad (6.9.4)$$

$\nabla_{\mathbf{k}}E_n(\mathbf{k})$ הוא הגרדיאנט לפי $\mathbf{k}$ של האנרגיה בפס ה-n, כך ש-$\left|\nabla_{\mathbf{k}}E_n(\mathbf{k})\right|$ היא הנגזרת של האנרגיה לפי מרכיב-$\mathbf{k}$ שניצב למשטח שעליו האנרגיה קבועה ושווה ל-E, והאינטגרל הוא על המשטח הזה (ראו גם איור 5.4.4). כדי לקבל את התוצאה הזאת עברנו לאינטגרציה על הנפח שבין שני משטחי האנרגיה ורשמנו $d^dk=dS\Delta k_\perp$, כאשר $\Delta k_\perp$ הוא המרחק הלוקאלי בין שני המשטחים. משוואה (6.9.2) היא מקרה פרטי של הנוסחה הזאת.

ההתבדרות של ון הוב ליד שפות הפסים בממד אחד נבעה מהתאפסות הנגזרת dE/dk על השפה הזאת. נכליל עכשיו את התוצאה הזאת לממדים גבוהים יותר. להדגמה, נסתכל על הסריג הריבועי. הנקודה $\mathbf{k}_0=(\pi/a,\delta)$ נמצאת על הגבול בין שני אזורי ברילואן הראשונים, שהוא הקו שניצב לוֶקטור הסריג ההופכי $\mathbf{G}=(2\pi/a,0)$ באמצע שלו. משאלה 6.4.1, קיים $E_n(\mathbf{k})=E_n(-k_x,k_y)$, ולכן $\partial_{k_x}E_n(\mathbf{k})=-\partial_{k_x}E_n(-k_x,k_y)$. מצד שני, משוואה (6.4.15) נותנת את הקשר $\nabla_{\mathbf{k}}E_n(\mathbf{k})=\nabla_{\mathbf{k}}E_n(\mathbf{k}+\mathbf{G})$, ולכן $\frac{\partial}{\partial k_x}E_n(-\pi/a,\delta)=\frac{\partial}{\partial k_x}E_n(\pi/a,\delta)=-\frac{\partial}{\partial k_x}E_n(-\pi/a,\delta)$, ומכאן

$$. \frac{\partial}{\partial k_x}E_n(-\pi/a,\delta)=\frac{\partial}{\partial k_x}E_n(\mathbf{k}_0)=0 \quad (6.9.5)$$

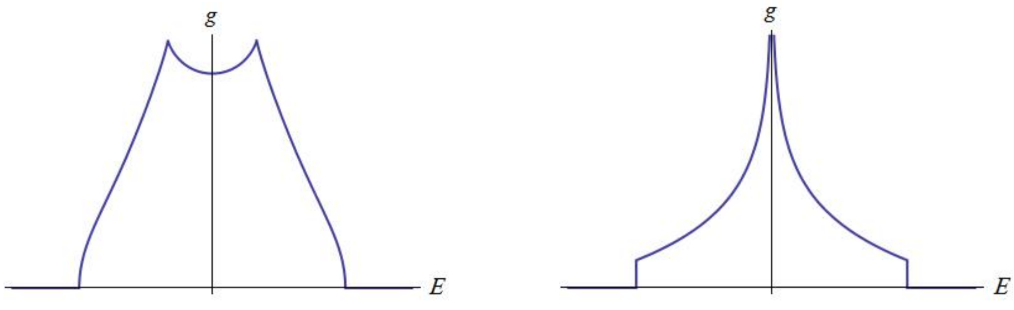
אכן, בשאלה 6.6.5 ראינו התנהגות פרבולית של האנרגיות, כאשר חוצים את המישור שמפריד בין שני אזורי ברילואן בכיוון ניצב אליו, ולכן במקרה הזה $\nabla_{\mathbf{k}}E_n$ מקביל למישור הזה, והמשטחים שווי-האנרגיה ניצבים אליו. באופן דומה, משוואה (6.7.21) נותנת שמרכיב הגרדיאנט שמקביל לוֶקטור $\mathbf{G}=(2\pi/a,0)$ (כלומר המרכיב שניצב לקו הגבול שבין אזורי ברילואן) הוא $\partial_{k_x}E_n(\mathbf{k})=2a\Gamma_n\sin(k_xa)$, וזה מתאפס בכל הנקודות על קו הגבול הזה, שעליו $k_xa=G_xa/2=\pi/2$.

צפיפות המצבים על סריג ריבועי: בממדים גבוהים מ-1 הגרדיאנט מופיע במכנה בתוך האינטגרל על המשטח שווה-האנרגיה במשוואה (6.9.4), והאינטגרציה בדרך כלל ממתנת את ההתבדרות ומותירה סינגולריות חלשה יותר של צפיפות המצבים. זה דומה לתוצאות שהתקבלו במקרה של פונונים. נמחיש זאת בדוגמה של מצבי אלקטרון על סריג ריבועי בקירוב הקשר החזק. ממשוואה (6.7.21), המשטחים שווי-האנרגיה ניתנים על ידי $E_n(\mathbf{k})\approx\bar{E}_n+4\Gamma_n(a)[\sin^2(k_xa/2)+\sin^2(k_ya/2)]$, והמכנה באינטגרל במשוואה (6.9.4) הוא $|\nabla_{\mathbf{k}}E_n|=|2\Gamma_na[\sin(k_xa)\hat{\mathbf{x}}+\sin(k_ya)\hat{\mathbf{y}}]|=2\Gamma_na\sqrt{\sin^2(k_xa)+\sin^2(k_ya)}$. ליד הראשית, $E_n(\mathbf{k})\approx\bar{E}_n+\Gamma_n(a)(\mathbf{k}a)^2$, ולכן צפיפות המצבים קופצת מ-0 אל הקבוע $g(E)\approx1/(2\pi\Gamma_na^2)$, כאשר האנרגיה עולה מעל $E_{\min}=\bar{E}_n$. באופן דומה, ליד המקסימום של אנרגיית הפס, בנקודה K

שבפינת אזור ברילואן, קיים $E_n(\mathbf{k}) \approx \bar{E}_n + 4\Gamma_n(a) - \Gamma_n(a)(\mathbf{k}-\mathbf{G}_{11})^2 a^2$, כאשר $\mathbf{G}_{11} = (\pi/a, \pi/a)$. קל לבדוק שצפיפות המצבים קופצת מ-0 אל אותו קבוע, כאשר האנרגיה יורדת מהקצה העליון של הפס, $E_{\max} \approx \bar{E}_n + 4\Gamma_n(a)$. כאשר עולים באנרגיה מתחתית הפס, או כאשר יורדים באנרגיה מהשיא של הפס, הקווים שווי-האנרגיה משנים את צורתם בהדרגה, ממעגלים אל הריבוע שמתקבל באמצע הפס [ראו דיון אחרי משוואה (6.7.21)]. כתוצאה מהשינוי הזה צפיפות המצבים עולה בהדרגה עד לאמצע הפס. באמצע הפס מתקיים $\cos(k_x a) + \cos(k_y a) = 0$, ולכן $k_y a = \pi - k_x a$. הקו שווה-האנרגיה הוא קו ישר, ולכן עבור הערך הזה של האנרגיה האינטגרל במשוואה (6.9.4) הוא

$$8 \int_0^{\pi/(2a)} dl/\sqrt{2\sin^2(k_x a)} = 8 \int_0^{\pi/(2a)} dk_x/\sin(k_x a) = 8\ln[\tan(k_x a/2)]/a \,\Big|_{k_x=0}^{k_x=\pi/(2a)},$$

כאשר השתמשנו בסימטריה של הקווים שווי-האנרגיה תחת סיבובים של מערכת הצירים ב-$45°$ (כל אינטגרל מכסה רק שמינית קו פרמי, כלומר מחצית הקו בתוך רביע אחד), וכן בביטוי $dl^2 = dk_x^2 + dk_y^2$ עבור אלמנט האורך על הקו שווה האנרגיה. האינטגרל מתבדר לוגריתמית ליד הגבול התחתון שלו, כלומר ליד חיתוך הקו של פרמי עם אמצע הפאה של אזור ברילואן. חשבון מסובך קצת יותר נותן כי צפיפות המצבים מתבדרת לוגריתמית ליד אמצע הפס, כמו $\ln[|E - \bar{E}_n - 2\Gamma_n(a)|]$, וזאת התבדרות חלשה בהרבה מההתבדרות שקיבלנו בממד אחד (ראו שאלה 6.9.1). איור 6.9.2(א) מתאר את צפיפות המצבים עבור המקרה הנדון.



(ב) (א)

איור 6.9.2: תיאור סכמטי של צפיפות המצבים בקירוב הקשר החזק. (א) עבור הסריג הריבועי. (ב) עבור הסריג הקובי.

שאלה 6.9.1

כאשר האנרגיה קרובה מאוד לאמצע הפס של סריג ריבועי, צפיפות המצבים נשלטת על ידי האינטגרל ממשוואה (6.9.4) בסביבה הקרובה של הנקודה $(0, \pi/a)$. השתמשו בפיתוח טיילור ליד הנקודה הזאת כדי להראות כי עבור אנרגיות ליד אמצע הפס מתקיים בקירוב $g(E) \propto \ln[|E - \bar{E}_n - 2\Gamma_n(a)|]$.

צפיפות המצבים על הסריג הקובי: בשלושה ממדים צפיפות המצבים לא מתבדרת, אבל נגזרתה מתבדרת. במקרה הזה ההתנהגות הפרבולית של האנרגיה כפונקציה של התנע הסריגי ליד קצות הפס נותנת צפיפות מצבים שמתכונתית ל- $\sqrt{|E-E_{\min}|}$ או ל- $\sqrt{|E-E_{\max}|}$, עם סינגולריות ון הוב בכל פעם שחוצים מישורים מיוחדים באזור ברילואן. למשל, צפיפות המצבים של הפס התחתון בסריג קובי מתוארת סכמטית באיור 6.9.2(ב), עם סינגולרויות חלשות עבור וקטורי התנע הסריגי $(\pi/a,\ 0,\ 0)$ (נקודות השיא באיור) ו- $(\pi/a,\ \pi/a,\ 0)$ (קצות פס האנרגיה).

שאלה 6.9.2

במקרים רבים (למשל, במוליכים למחצה) אפשר לתאר את האנרגיה של אלקטרונים בתחתית הפס, ליד המינימום של האנרגיה, על ידי הנוסחה

$$E(\mathbf{k}) = E_0 + \hbar^2\left[k_x{}^2/(2m_x^*) + k_y{}^2/(2m_y^*) + k_z{}^2/(2m_z^*)\right].$$

קשר נפיצה זה בין האנרגיה לבין התנע הסריגי נקרא "אליפסואידי" בגלל הצורה האליפסואידית של המשטחים שווי-האנרגיה. הגדלים $\{m_\alpha^*\}$ שמופיעים במקדמים נקראים "מסות אפקטיביות", ונדון בהם בסעיף הבא.

א. הראו כי זהו קשר הנפיצה בתחתית הפס בקירוב הקשר החזק עבור סריג אורתורומבי עם חפיפה בין שכנים קרובים.

ב. חשבו את צפיפות המצבים עבור המקרה הזה.

ג. בתחום שבו הקירוב הפרבולי הנתון מוצדק, חשבו את מספר המצבים בפס ההולכה ובטאו את צפיפות המצבים באמצעותו.

ד. גם ליד השיא של פס הערכיות (שבו נמצאים חורים במוליכים למחצה) מתקבלת בדרך כלל תלות אליפסואידית של האנרגיה בתנע הסריגי,

$$E(\mathbf{k}) = E_{\max} - \hbar^2\left[k_x{}^2/(2m_x^*) + k_y{}^2/(2m_y^*) + k_z{}^2/(2m_z^*)\right].$$

המסות האפקטיביות שמופיעות כאן שונות בדרך כלל מהמסות שמתארות את תחתית פס ההולכה. איך משתנות התשובות הקודמות עבור אלקטרונים באזור הזה?

החום הסגולי של מתכות: במתכות רמת פרמי היא בתוך פס ההולכה, ולכן צפיפות המצבים ברמת פרמי, $g(E_F)$, שונה מאפס. אפשר עכשיו לחזור על החשבון המקורב שקדם למשוואה (6.3.15): בטמפרטורות נמוכות השינוי באנרגיה לעומת מצב היסוד נובע מאלקטרונים שעברו מהטווח $-k_BT < E-E_F < 0$ אל הטווח $0 < E-E_F < k_BT$. מהגדרת צפיפות המצבים, ובהנחה שצפיפות המצבים רציפה ואיננה משתנה הרבה על הטווח הקטן הזה, מספר המצבים בכל טווח כזה הוא בערך $Vg(E_F)k_BT$. מאחר שכל אלקטרון "מעביר" אנרגיה מסדר גודל של k_BT, השינוי הכולל באנרגיה מתכונתי ל- $Vg(E_F)(k_BT)^2$, ולכן החום הסגולי לינארי בטמפרטורה. חישוב מדויק יותר, שמכליל את החישוב שהוביל אל משוואה (6.3.15) [ראו גם שאלה 6.3.3], נותן

$$C_V(electrons) \approx \frac{Vg(E_F)}{T}\int_0^\infty (E-\mu)^2\left[-\frac{\partial f(E)}{\partial E}\right]dE = \frac{\pi^2}{3}Vg(E_F){k_B}^2T \equiv \gamma T \quad (6.9.6)$$

החום הסגולי האלקטרוני של מתכות הוא עדיין לינארי בטמפרטורה, אבל המקדם γ של האיבר הלינארי יכול להיות שונה מאוד מהמקדם שמתקבל ממודל זומרפלד. המקדם הזה נותן מידע ישיר על צפיפות המצבים ברמת פרמי. בפרט, כמו לצפיפות המצבים גם למקדם γ יש מקסימום, בכל פעם שמשטח פרמי חוצה את הגבול של אזור ברילואן (ראו איור 6.9.2). אם יש אלקטרונים בכמה פסים, כמו באיור 6.8.3, אזי המקדם הנמדד יהיה הסכום של צפיפויות המצבים של הפסים התורמים ברמת פרמי. שינוי מספר האלקטרונים, למשל על ידי החלפת אטומים חד-ערכיים באטומים דו-ערכיים (כפי שתואר בשאלה 6.8.2), מאפשר שינוי ניסיוני של רמת פרמי. השינוי הזה גורם לשינוי של המקדם γ, ולכן מדידת המקדם הזה נותנת מידע על התלות של צפיפות המצבים באנרגיה. בטמפרטורות נמוכות החום הסגולי האלקטרוני עדיין נמוך מהחום הסגולי הפונוני, והחום הסגולי עדיין ניתן על ידי נוסחה (6.3.16).

אפילו בקירוב של אנרגיה פרבולית, כמו בשאלה 6.9.2, יכול להיות הבדל גדול בין החום הסגולי בפוטנציאל מחזורי לבין החום הסגולי במודל זומרפלד. בקירוב הזה מקבלים $\gamma = (3\pi^2 n m_x^* m_y^* m_z^*)^{1/3}{k_B}^2/(3\hbar^2)$. ביטוי זה דומה לביטוי שהופיע במשוואה (6.3.15), אבל המסה שם מוחלפת עכשיו ב- $(m_x^* m_y^* m_z^*)^{1/3}$, שהוא ממוצע גיאומטרי של המסות האפקטיביות שהופיעו בשאלה 6.9.2. מאחר שהמסות האפקטיביות הללו נובעות מהתלות של האנרגיה בוֶקטור התנע הסריגי ליד תחתית הפס (או ליד המקסימום שלו), בדרך כלל אין קשר בינן לבין המסה של האלקטרון החופשי. במקרים רבים המסה האפקטיבית של אלקטרונים ושל חורים במוליכים למחצה קטנה בהרבה מהמסה m_0 של אלקטרון חופשי (בגרמניום $m^*/m_0 \approx 0.04$).

ריכוז נושאי המטען במוליכים למחצה: בהנחה שריכוז האלקטרונים בפס ההולכה הוא קטן, והם נמצאים בתחתית הפס, האנרגיה שלהם בדרך כלל פרבולית בתנע הסריגי, ולכן צפיפות המצבים ניתנת על ידי התשובה לשאלה 6.9.2, $g(E) = C_e(E-E_c)^{1/2}$, כאשר E_c היא תחתית פס ההולכה, וכאשר $C_e = \sqrt{2m_x^* m_y^* m_z^*}/(\pi^2\hbar^3)$ (כולל שני מצבי הספין). שימוש בפונקציית פרמי-דיראק, עם ההנחה $E-\mu >> k_BT$, ובביטוי ל- N_e ממשוואה (6.3.10), נותנים את ריכוז האלקטרונים בפס ההולכה,

$$n_e = \int_0^\infty dEg(E)f(E) = C_e\sqrt{\pi}(k_BT)^{3/2}e^{-\beta(E_c-\mu)}/2 \equiv n_{0e}e^{-\beta(E_c-\mu)}, \quad (6.9.7)$$

כאשר השתמשנו באינטגרל $\int_0^\infty dx\sqrt{x}e^{-\beta x} = \sqrt{\pi}/(2\beta^{3/2})$. חישוב דומה נותן את מספר האלקטרונים שיצאו מפס הערכיות, ששווה למספר המצבים הריקים שנותרו בפס ההוא (שנקראים "חורים"). הסיכוי לקבל מקום ריק בפס הערכיות הוא

$$1-f(E) = 1-\frac{1}{1+e^{\beta(E-\mu)}} = \frac{1}{1+e^{-\beta(E-\mu)}} \approx e^{\beta(E-\mu)}, \quad (6.9.8)$$

כאשר עכשיו האנרגיה E נמצאת מתחת לשיא של פס הערכיות העליון, E_v, והנחנו כי $\mu - E >> k_BT$. שימוש בחלק (ג) של שאלה 6.9.2, $g(E) = C_h(E_v - E)^{1/2}$ (עכשיו יש להציב את המסות האפקטיביות של ה״חורים״), נותן את מספר החורים בפס הזה,

$$n_h = n_{0h}e^{\beta(E_v - \mu)} . \tag{6.9.9}$$

הכפלת שני הריכוזים נותנת

$$n_e n_h = n_{0e}n_{0h}e^{-\beta E_g} = \frac{1}{4}C_eC_h\pi(k_BT)^3 e^{-\beta E_g} \equiv n_i^2 , \tag{6.9.10}$$

כאשר $E_g = E_c - E_v$ הוא פער האנרגיה בין הפסים. התוצאה הזאת היא מקרה פרטי של **״חוק פעולת המסה״** (**law of mass action**), שמקשר בין הריכוזים של חלקיקים שונים שנמצאים בשיווי משקל. היא **איננה תלויה בפוטנציאל הכימי או במקור של האלקטרונים**, ולכן היא מאפשרת לזהות את אנרגיית הפער.

במוליך למחצה אינטרינסי קיים

$$n_e = n_h = n_i = \sqrt{n_{0e}n_{0h}}e^{-\beta E_g/2} = \sqrt{C_eC_h}\sqrt{\pi}(k_BT)^{3/2}e^{-\beta E_g/2}/2 . \tag{6.9.11}$$

הצבה של משוואה (6.9.7) נותנת

$$\mu = (E_v + E_c)/2 + k_BT\ln[C_h/C_e]/2 = E_F + O(k_BT) . \tag{6.9.12}$$

בטמפרטורות נמוכות רמת פרמי נמצאת באמצע הפער בין שני הפסים. היחס C_h/C_e נקבע על ידי היחס בין המסות האפקטיביות של החורים ושל האלקטרונים.

האנרגיה של אלקטרון באטום תורם: לפני שנטפל במוליכים למחצה אקסטרינסיים, נעריך את רמות האנרגיה של האלקטרונים באטומים התורמים או המקבלים. בדרך כלל האלקטרון ה״נתרם״ נמצא ב״קליפה״ החיצונית של האטום התורם. במצב היסוד האלקטרון הזה קשור אל היון שמורכב מהגרעין ומיתר האלקטרונים באטום. מאחר שהאטום הזה נמצא בתוך הגביש, אפשר להניח כי האנרגיה הפוטנציאלית הקולומבית שפועלת על האלקטרון הזה ניתנת בקירוב על ידי $U_D \approx -ze^2/(\varepsilon r)$, כאשר ze הוא המטען של הגרעין ושל האלקטרונים האחרים שנמצאים לידו, ו- ε הוא המקדם הדיאלקטרי של החומר (הקירוב הזה טוב כמובן רק כשהאלקטרון רחוק יחסית מהגרעין, כך שהוא ״מרגיש״ את המקדם הדיאלקטרי שנובע ממיצוע על הרבה אטומים. כפי שנראה, ההנחה הזאת מוצדקת). משוואת שרדינגר עבור האלקטרון הזה היא $[E_c - \hbar^2\nabla^2/(2m^*) + U_D]\psi = E\psi$ (הנחנו כי המסה האפקטיבית איזוטרופית), והכללה של התוצאות של אטום המימן נותנת את רמות האנרגיה, $E(n) - E_c = -z^2R_ym^*/(m\varepsilon^2n^2)$, כאשר $R_y = 13.6eV$ הוא הקבוע של רידברג, והאנרגיה הזאת נמדדת ביחס לתחתית פס ההולכה. להלן נתייחס רק למצב היסוד של האלקטרון הנדון, עם אנרגיית הקשר $E_D = E_c - E(1)$. מפתרון משוואת שרדינגר עבור האטום דמוי המימן (עם $z = 1$) מקבלים כי הסיכוי למצוא את האלקטרון במרחק r מהאטום התורם מתכונתי ל- e^{-r/r_0}, כאשר $r_0 = a_B\varepsilon m/m^*$ (ראו פרקים

בפיסיקה מודרנית, יחידה 8, סעיף 1.4). מאחר שהמקדם הדיאלקטרי של מוליכים למחצה הוא בדרך כלל גבוה, והמסה האפקטיבית בדרך כלל קטנה, המרחק האופייני הזה בדרך כלל גדול מאוד מהרדיוס של בוהר $a_B = 0.53\text{Å}$ (ולכן גם מקבוע הסריג, וזה מצדיק את השימוש במקדם הדיאלקטרי הממוצע). גם אנרגיית הקשר E_D בדרך כלל קטנה (מסדר גודל של $0.001 - 0.005 meV$), וקל יחסית ליונן את האטום ולשחרר את האלקטרון. אנרגיות דומות מתקבלות עבור אלקטרונים באטומים המקבלים ביחס ל- E_v.

צפיפות נושאי המטען במוליכים למחצה אקסטרינסיים: במשוואה (6.9.12) קיבלנו כי במוליך למחצה אינטרינסי ובטמפרטורה אפס רמת פרמי נמצאת באמצע הפער בין הרמה המלאה הגבוהה ביותר ובין הרמה הריקה הנמוכה ביותר [איור 6.9.3(א)]. במקרה הכללי הפוטנציאל הכימי נקבע על ידי הדרישה של **ניטרליות חשמלית**: מספר המטענים השליליים החופשיים צריך להיות שווה למספר המטענים החיוביים של היונים ש"תרמו" אותם. כפי שראינו, לאלקטרון ה"חיצוני" של אטום "תורם" יש אנרגיה שנמצאת בתוך הפער בין שני הפסים, במרחק E_D מתחת לתחתית סף ההולכה (כך שקל לאלקטרונים הללו "להתעורר" אל פס ההולכה). הסיכוי למצוא אלקטרון על האטום התורם הוא $f(E_c - E_D)$. אם ריכוז האטומים התורמים (donors) הוא x_D, וכל אחד מהם תורם אלקטרון יחיד, אזי ריכוז האלקטרונים שיגיעו מהתורמים אל פס ההולכה הוא $x_D[1 - f(E_c - E_D)] = x_D[1 - 1/(1 + e^{\beta(E_c - E_D - \mu)})] = x_D/(1 + e^{-\beta(E_c - E_D - \mu)})$. באופן דומה, האנרגיה שהאלקטרון ה"חיצוני" באטום "מקבל" היא $E_v + E_A$, והאנרגיה הזאת נמצאת קצת מעל לשיא של פס הערכיות, כך שקל לאלקטרונים מהפס הזה לעלות אליה ולהשאיר חורים בפס הערכיות. אם x_A הוא ריכוז האטומים המקבלים, וכל אטום מקבל אלקטרון יחיד, אזי ריכוז האלקטרונים עליהם הוא $x_A f(E_v + E_A) = x_A/(1 + e^{\beta(E_v + E_A - \mu)})$. מספר האלקטרונים הכללי חייב לכן לקיים

$$n_e + x_A/(1 + e^{\beta(E_v + E_A - \mu)}) = n_h + x_D/(1 + e^{-\beta(E_c - E_D - \mu)}), \tag{6.9.13}$$

כאשר n_e ו- n_h ניתנים במשוואות (6.9.7) ו-(6.9.9).

במוליך למחצה אקסטרינסי יש למצוא את הפוטנציאל הכימי μ מתוך משוואה (6.9.13). למשל, נסתכל על מוליך למחצה מטיפוס n. בטמפרטורות נמוכות מאוד אפשר לפתח את האיבר השני באגף ימין ולקבל $n_{0e}e^{-\beta(E_c - \mu)} = n_e \approx n_{0h}e^{\beta(E_v - \mu)} + x_D e^{\beta(E_c - E_D - \mu)}$ (אנחנו מניחים שכל הפרשי האנרגיה גדולים לעומת k_BT). אם מזניחים את מספר החורים, מתקבל בקירוב

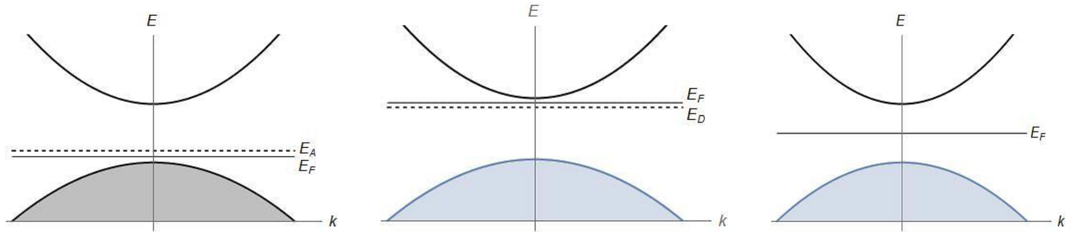
$$\mu \approx E_c - E_D/2 + k_BT\ln(x_D/n_{0e})/2. \tag{6.9.14}$$

הצבה של התוצאה הזאת במשוואה (6.9.9) נותנת $n_h \approx n_{0h}e^{\beta(E_g - E_D/2)}$, ולכן היה מוצדק להזניחו (אנרגיית הפער גדולה לעומת k_BT). שוב, רמת פרמי $E_F = E_c - E_D/2$ נמצאת באמצע המרחק בין הרמה המלאה של התורם לבין הרמה הריקה בתחתית פס ההולכה, איור 6.9.3(ב). מאחר שהאנרגיה E_D (שמוגדרת ביחס לתחתית פס ההולכה) בדרך כלל קטנה לעומת הפער בין הפסים, רמת פרמי קרובה מאוד לסף פס ההולכה, ואפשר לבדוק שהקירובים שעשינו מוצדקים,

כאשר $k_BT << E_D$. אחרת, יש לפתור משוואה ריבועית בנעלם $e^{\beta(\mu-E_c)}$, ראו שאלה 6.9.3. הצבה של התוצאה (6.9.14) במשוואה (6.9.7) נותנת לבסוף

$$n_e \cong \sqrt{n_{0e}x_D}\,e^{-\beta E_D/2} \quad (6.9.15)$$

תוצאות דומות מתקבלות עבור מוליך למחצה מטיפוס p, איור 6.9.3(ג). גם כאן, הרבה אלקטרונים מאכלסים את האטומים המקבלים, וכך נוצרים חורים בפס הערכיות שתורמים למוליכות (בדקו!).



איור 6.9.3: (א) רמת פרמי באמצע המרחק בין פס הערכיות המלא לבין פס ההולכה הריק. (ב) רמת פרמי באמצע המרחק בין האנרגיה של האלקטרונים באטומים התורמים לבין תחתית פס ההולכה. (ג) רמת פרמי באמצע המרחק בין האנרגיה של האלקטרונים באטומים המקבלים לבין המקסימום של פס הערכיות.

שאלה 6.9.3

א. מצאו את הפוטנציאל הכימי שנובע ממשוואה (6.9.13), כאשר יש רק אטומים "תורמים" בטמפרטורה שמקיימת $k_BT << E_g$, ללא קירובים נוספים, ודונו בפתרון עבור טמפרטורות שונות.

ב. מהי התשובה, כאשר יש רק אטומים "מקבלים"?

שאלה 6.9.4

עבור צורן (סיליקון) נמדדו הערכים הבאים בטמפרטורה של $300K$: $n_{0e} = 2.8\times10^{19}\,\text{cm}^{-3}$, $n_{0h} = 1.04\times10^{19}\,\text{cm}^{-3}$. פער האנרגיה הוא $1.14eV$.

א. מהו הפוטנציאל הכימי, אם ריכוז האלקטרונים בפס ההולכה הוא $n_e = 10^{17}\,\text{cm}^{-3}$? מהו ריכוז החורים בפס הערכיות במצב הזה?

ב. מהו הפוטנציאל הכימי, אם ריכוז החורים בפס הערכיות הוא $n_h = 10^{14}\,\text{cm}^{-3}$? מהו ריכוז האלקטרונים בפס ההולכה?

החום הסגולי של מוליכים למחצה: נתחיל מ**מוליכים למחצה אינטרינסיים**. ממשוואה (6.9.11), בטמפרטורות נמוכות מספר האלקטרונים שעברו מפס הערכיות לפס ההולכה מתכונתי ל-$e^{-\beta E_g/2}$, וכל אלקטרון כזה "מעביר" אנרגיה מסדר גודל של E_g בין הפסים. מכאן, גם החום הסגולי מתכונתי ל-$e^{-\beta E_g/2}$, ולכן הוא קטן מאוד ביחס לחום הסגולי הפונוני. בחשבון מדויק יותר, התרומה של האלקטרונים בפס ההולכה לאנרגיה הממוצעת (ליחידת נפח) היא

$$\langle E\rangle/V = \int_{E_e}^{\infty} dEg(E)f(E)E = E_c n_e + C_e e^{-\beta(E_c-\mu)}\int_0^{\infty} dxx^{3/2}e^{-\beta x} = (E_c + 3k_BT/2)n_e \quad (6.9.16)$$

כאשר השתמשנו באינטגרל $\int_0^{\infty} dxx^{3/2}e^{-\beta x} = 3\sqrt{\pi}/(4\beta^{5/2})$ ובמשוואה (6.9.7). בטמפרטורות נמוכות, האיבר המוביל בחום הסגולי הוא $C_V \approx E_c(\partial n_e/\partial T) \propto \beta^{1/2}e^{-\beta E_g/2}$. תרומה דומה מתקבלת מהחורים בפס הערכיות. שתי התרומות קטנות מאוד לעומת החום הסגולי הפונוני, אבל אפשר למדוד אותן, כאשר פער האנרגיה בין פסי הערכיות וההולכה איננו גדול מדי.

נעבור ל**מוליכים למחצה אקסטרינסיים**. במוליך למחצה מטיפוס n, צפיפות המצבים היא

$$g(E) = \begin{cases} x_D\sum_{\ell} g_\ell \delta[E-E(\ell)], & E < E_c \\ C_e\sqrt{E-E_c}, & E > E_c \end{cases} \quad (6.9.17)$$

כאשר g_ℓ הוא הניוון של הרמה $E(\ell)$, שנמצאת בתוך הפער. לכן האנרגיה הממוצעת היא

$$\begin{aligned}\langle E\rangle/V = \int dEg(E)f(E)E &= \sum_{\ell} g_\ell f[E(\ell)]E(\ell) + E_c n_e + C_e e^{-\beta(E_c-\mu)}\int_0^{\infty} dxx^{3/2}e^{-\beta x} \\ &= \sum_{\ell} g_\ell f[E(\ell)]E(\ell) + (E_c + 3k_BT/2)n_e\end{aligned} \quad (6.9.18)$$

כאשר השלב השני נובע מהצבה של (6.9.7) ושל האינטגרל שהוזכר לעיל. התוצאה הזאת זהה לאנרגיה הממוצעת של מוליך למחצה אינטרינסי, בתוספת איברים שנובעים מהאִכלוס של האטומים התורמים.

6.10: משוואות התנועה החצי-קלאסיות של אלקטרונים בפוטנציאל מחזורי

התנע הסריגי ומהירות האלקטרון: בהינתן פסי האנרגיה שנדונו עד כה, נבדוק עכשיו מהם השינויים הנדרשים לתיאור התנועה של האלקטרונים בסריג, בהשוואה לחישוב הפשוט של מודל זומרפלד שהופיע בסעיף 6.3. נתחיל בחישוב המהירות הממוצעת של האלקטרון. כידוע מהמכניקה הקוונטית, האופרטור הקוונטי שמייצג את התנע של אלקטרון הוא $\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla$ [סעיף 3.4, יחידה 6, "פרקים בפיסיקה מודרנית"]. ערך התוחלת שלו במצב הקוונטי שמקיים את משפט בלוך, $\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ [משוואה (6.4.3)], הוא

$$\langle\mathbf{p}\rangle_{n\mathbf{k}} = \langle\psi_{n\mathbf{k}} \mid -i\hbar\nabla \mid \psi_{n\mathbf{k}}\rangle = \int d^3r[e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})]^*(-i\hbar\nabla)[e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})] \quad (6.10.1)$$

גזירה נותנת $(-i\hbar\nabla) \mid [e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})] = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}[\hbar\mathbf{k} - i\hbar\nabla]u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, ולכן

$$\langle\mathbf{p}\rangle_{n\mathbf{k}} = \hbar\mathbf{k} + \int d^3r[u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})]^*(-i\hbar\nabla)[u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})] \quad (6.10.2)$$

כשהשתמשנו בנורמליזציה של פונקציית הגל. מכאן רואים ש- $\hbar\mathbf{k}$ **איננו התנע של החלקיק** (פרט למקרה הפרטי של חלקיק חופשי, שעבורו האיבר השני מתאפס). עם זאת, תיכף נגלה כי הגודל $\hbar\mathbf{k}$ כן מתפקד במובנים מסוימים כמו תנע, ולכן (כפי שכבר הזכרנו) נהוג לכנותו בשם "**תנע סריגי**".

כדי לחשב את התנע המלא של האלקטרון נתחיל ממשוואה (6.4.13). נבדוק עכשיו איך הפתרונות של המשוואה הזאת משתנים, כששמשנים מעט את הוֶקטור $\mathbf{k}$. פיתוח טיילור של האנרגיה נותן

$$E_n(\mathbf{k}+\boldsymbol{\delta}) = E_n(\mathbf{k}) + \boldsymbol{\delta}\cdot\nabla_{\mathbf{k}}E_n(\mathbf{k}) + O(\delta^2)\,. \tag{6.10.3}$$

מצד שני, אופרטור ההמילטוניאן באגף שמאל של משוואה (6.4.13) הוא

$$\hat{H}(\mathbf{k}+\boldsymbol{\delta}) = \hat{H}(\mathbf{k}) + \boldsymbol{\delta}\cdot\frac{\hbar^2}{m}(-i\nabla+\mathbf{k}) + \frac{\hbar^2\delta^2}{2m}\,. \tag{6.10.4}$$

אם מתייחסים אל האיבר השני כאן כאל הפרעה, אזי משוואה (4.2נ) עבור האנרגיות העצמיות של $\hat{H}(\mathbf{k}+\boldsymbol{\delta})$ נותנת כי התיקון הראשון של האנרגיה הוא ערך התוחלת של ההפרעה,

$$E_n(\mathbf{k}+\boldsymbol{\delta}) = E_n(\mathbf{k}) + \boldsymbol{\delta}\cdot\frac{\hbar^2}{m}\left\langle u_{n\mathbf{k}}\right|-i\nabla+\mathbf{k}\left|u_{n\mathbf{k}}\right\rangle + O(\delta^2)\,, \tag{6.10.5}$$

והשוואה בין שני הביטויים נותנת $\frac{\hbar^2}{m}\left\langle u_{n\mathbf{k}}\right|-i\nabla+\mathbf{k}\left|u_{n\mathbf{k}}\right\rangle = \nabla_{\mathbf{k}}E_n(\mathbf{k})$. הצבה במשוואה (6.10.2) נותנת לבסוף את המהירות הממוצעת של האלקטרון,

$$\langle\mathbf{v}\rangle_{n\mathbf{k}} \equiv \frac{1}{m}\langle\mathbf{p}\rangle_{n\mathbf{k}} = \frac{1}{\hbar}\nabla_{\mathbf{k}}E_n(\mathbf{k})\,. \tag{6.10.6}$$

הביטוי הזה זהה לביטוי המוכר עבור **מהירות החבורה** של חבילת גלים במכניקה הקוונטית [ראו גם משוואה (5.1.10), וכן הערות לפני משוואה (6.3.17).]

עבור חלקיק חופשי, משוואה (6.10.6) משחזרת את התוצאה $\langle\mathbf{p}\rangle_{n\mathbf{k}}=\hbar\mathbf{k}$ [ראו גם משוואה (6.10.2)]. במקרה הזה התנע של האלקטרון הוא קבוע בזמן, ומתקיים חוק שימור התנע. כאשר מצבי האלקטרון נמצאים בפסי אנרגיה, שנובעים מהפוטנציאל המחזורי של היונים בגביש, משוואה (6.10.6) יכולה לתת תוצאות שונות מאוד. בפרט, התנע כבר איננו "מספר קוונטי טוב", ולכן איננו מקיים חוק שימור. במשוואה (6.9.5) ראינו כי המרכיב של $\nabla_{\mathbf{k}}E_n(\mathbf{k})$ שניצב לדפנות של אזורי ברילואן, מתאפס שם, ולכן גם מהירות האלקטרון היא אפס על הדפנות הללו, אף שהתנע הסריגי אינו מתאפס שם. זה קשור ישירות לעובדה שפונקציית הגל של האלקטרון על הדפנות מתארת גל עומד, כפי שראינו בדוגמאות בסעיפים הקודמים. בפרט, ההתאפסות הזאת נובעת מפיזור בראג של האלקטרון מהפוטנציאל המחזורי של היונים בסריג (סעיף 6.6). האיבר השני במשוואה (6.10.2) מייצג את התנע שהאלקטרון מחליף עם הסריג המחזורי בפיזורי בראג שלו [הצבה של $u_{n\mathbf{k}}$ ממשוואה (6.6.10) במשוואה (6.10.2) נותנת סכום משוקלל של וקטורי הסריג ההופכי].

משוואות התנועה: למעשה האלקטרון ה"קוונטי" מתואר על ידי **חבילת גלים**, כמו במשוואה (5.1.9). חבילת הגלים מרוכזת בקירוב במרחב התנע סביב התנע הממוצע, ובמרחב הרגיל סביב

המיקום הממוצע של האלקטרון. משפט אהרנפסט במכניקה הקוונטית קובע כי הגדלים הממוצעים האלה מקיימים את משוואות התנועה הקלאסיות (זהו עקרון ההתאמה). בנוכחות הפוטנציאל המחזורי חבילות הגלים שמתארות את האלקטרון מורכבות מקומבינציות של פונקציות בלוך, שכבר מכילות את ההשפעה של הפוטנציאל המחזורי שמופעל על ידי היונים בגביש. אם קיים רק הפוטנציאל המחזורי, אזי האנרגיה של האלקטרון מתוארת על ידי האנרגיה שלו בפס, $E_n(\mathbf{k})$, והתנע הסריגי $\hbar\mathbf{k}$ הוא מספר קוונטי טוב, שמקיים חוק שימור. גם המהירות הממוצעת של האלקטרון (שמתואר על ידי חבילת הגלים), משוואה (6.10.6), נשארת קבועה בזמן. השינוי היחיד בזמן של התנע הזה (או של המהירות) יבוא רק כאשר על האלקטרון פועלים כוחות נוספים, כגון שדה חשמלי חיצוני. כשהכוחות האלה חלשים, אזי הרוחב של חבילת הגלים שמתארת את האלקטרון, δk, קטן לעומת הגודל של אזור ברילואן, חבילת הגלים נשארת בפס אנרגיה יחיד, ואיננה מכילה תרומות מפסים שונים (במילים אחרות, האינדקס n של פס האנרגיה נשאר מספר קוונטי טוב, שאיננו משתנה גם בהתנגשויות). במקרה זה פונקציית הגל של החבילה פרושה במרחב ה"רגיל" על פני אזור שגדול בהרבה מקבוע הסריג (מסדר גודל של $1/\delta k$), ומיקום החלקיק, שיסומן להלן ב- $\mathbf{r}$, מתייחס לממוצע על האזור הזה, שכולל הרבה תאי יחידה. במקרה הזה אפשר לחשב את התלות בזמן של הממוצעים הקוונטיים של $\mathbf{k}$ ושל $\mathbf{r}$ ממשוואות התנועה הקלאסיות, שבהן מחליפים את האנרגיה הקינטית ב- $E_n(\mathbf{k})$. הקירוב הזה נקרא "**חצי-קלאסי**", כי השפעת הפוטנציאל המחזורי של היונים, שפועל על האלקטרון במרחקים קטנים, מסדר גודל של קבוע הסריג, נכללה כבר בחשבון קוונטי מלא ומדויק, אבל השפעת הכוחות הנוספים, במרחקים גדולים יותר, מטופלת באופן קלאסי (תוך הזנחת תיקונים קוונטיים). כפי שנראה, בהרבה מקרים הקירוב החצי-קלאסי מתאר היטב את הניסיון. במקרים אחרים (כמו אפקט הול הקוונטי, שיידון בסעיף הבא), יש להוסיף תיקונים קוונטיים.

בנוכחות פוטנציאל חשמלי קבוע בזמן, האנרגיה של האלקטרון בקירוב החצי-קלאסי ניתנת על ידי

$$E = E_n(\mathbf{k}) - e\phi\,, \qquad (6.10.7)$$

כאשר ϕ הוא הפוטנציאל החשמלי שקשור לשדה החיצוני, $\mathbf{E} = -\nabla_{\mathbf{r}}\phi$. מאחר שחבילת הגלים היא צרה, האנרגיה הזאת איננה משתנה הרבה בין מרכיבי חבילת הגלים. גזירה לפי הזמן נותנת

$$\dot{E} = \dot{E}_n(\mathbf{k}) - e\dot{\phi} = \nabla_{\mathbf{k}}E_n(\mathbf{k})\cdot\dot{\mathbf{k}} - e\nabla_{\mathbf{r}}\phi\cdot\dot{\mathbf{r}} = \langle\mathbf{v}\rangle_{n\mathbf{k}}\cdot(\hbar\dot{\mathbf{k}} - e\nabla_{\mathbf{r}}\phi)\,, \qquad (6.10.8)$$

כאשר השתמשנו ב-(6.10.6) ובהגדרה המקורבת $\mathbf{v} = \dot{\mathbf{r}}$. מחוק שימור האנרגיה, אגף שמאל מתאפס (כי האנרגיה קבועה בזמן), ולכן

$$\hbar\dot{\mathbf{k}} = e\nabla_{\mathbf{r}}\phi = -e\mathbf{E}\,. \qquad (6.10.9)$$

משוואת התנועה הזאת דומה למשוואת התנועה הקלאסית $\dot{\mathbf{p}} = -e\mathbf{E}$, שהייתה הבסיס למשוואה (6.2.3) בתורת דרודה או למשוואה (6.3.18) בתורת זומרפלד. ההבדל היחיד הוא שבמשוואת התנועה הנוכחית **התנע מוחלף על ידי התנע הסריגי** $\hbar\mathbf{k}$. אף ש-$\hbar\mathbf{k}$ איננו התנע האמיתי של

האלקטרון, הוא ממלא את התפקיד של תנע במשוואת התנועה החצי-קלאסית, ולכן גם בכל המשוואות שנובעות משימור התנע, למשל בהתנגשויות. ההבדל היחיד לעומת חוקי השימור הקלאסיים הוא שהתנע הסריגי מוגדר רק עד כדי וקטור סריג הופכי, ולכן אחרי התנגשות הוא יכול "לקפוץ" בוֶקטור סריג הופכי. התהליך הזה נקרא Umklapp [ראו גם דיון אחרי משוואה (5.8.4)]. התנע העודף נבלע על ידי הגביש כולו.

אם מתעלמים מהתנגשויות, אזי בשדה חשמלי קבוע התנע הסריגי גדל לינארית בזמן, $\hbar\mathbf{k}(t) = \hbar\mathbf{k}(0) - e\mathbf{E}t$, בדיוק כמו במשוואה (6.3.18). הצבה באגף ימין של משוואה (6.10.6) נותנת לכן

$$.\left\langle \mathbf{v}(t) \right\rangle = \frac{1}{\hbar}\nabla_{\mathbf{k}} E_n[\mathbf{k}(0) - e\mathbf{E}t/\hbar] \qquad (6.10.10)$$

מאחר שהאנרגיה של הפס מתנדנדת באופן מחזורי כפונקציה של $\mathbf{k}$, מתקבל שהמהירות של האלקטרון מתנדנדת כפונקציה של הזמן. שדה חשמלי קבוע גורם לאלקטרונים לנוע בתנודה מחזורית בזמן. התנודה המחזורית הזאת נקראת על שמו של בלוך (**Bloch oscillations**). בפרט, אם $\mathbf{k}(t)$ מתקרב לגבול בין שני אזורי ברילואן, אזי המהירות במשוואה (6.10.10) קטנה לאפס [משוואה (6.9.5)] ומחליפה את סימנה כפונקציה של הזמן. ההתנהגות המפתיעה הזאת, ששונה מאוד מהגידול הלינארי של המהירות עם הזמן של חלקיק חופשי, נובעת ישירות מהפוטנציאל המחזורי ומההתאבכות של הגלים שמתארים את האלקטרון כתוצאה של הפיזור שלהם מנקודות הסריג. שילוב של התוצאה הזאת עם תורת דרודה, שבה תנועת האלקטרון נמשכת בממוצע עד לזמן הרלקסציה $t = \tau$, יוצר בשיווי משקל מהירות ממוצעת, $.\left\langle \mathbf{v} \right\rangle = \frac{1}{\hbar}\nabla_{\mathbf{k}} E_n[\mathbf{k}(0) - e\mathbf{E}\,\tau/\hbar]$ עבור זמן רלקסציה מספיק ארוך ייתכן שלמהירות הזאת יש כיוון הפוך לכיוון של השדה החשמלי. כפי שנראה בשאלה 6.10.1, בדרך כלל זמני הרלקסציה קצרים יותר מזמן המחזור של אוסצילציות בלוך, ולכן לא מגיעים למצב הזה.

משוואה (6.10.10) מראה כי שדה חשמלי קבוע גורם לאלקטרונים לנוע בתנודה מחזורית בזמן. מאחר שהמטענים החיוביים על היונים נשארים קבועים במקומם, יוצא ששדה חשמלי קבוע יוצר מומנט דיפול חשמלי מתנודד (בתנאי שזמן הרלקסציה מספיק ארוך). בפועל, מומנט הדיפול הכללי מתקבל כסכום של מומנטי הדיפול של כל האלקטרונים בפס ההולכה. אלקטרונים בחלקים שונים של הפס נעים בכיוונים שונים, ולכן מומנט הדיפול הכללי מתאפס עבור פס מלא. חישוב מפורט ניתן בשאלה 6.10.1.

שאלה 6.10.1

א. הוכיחו כי אם השדה החשמלי $\mathbf{E}$ הוא בכיוון של וקטור סריג הופכי בסיסי $\mathbf{b}$, אזי האלקטרון מבצע תנועה מחזורית במרחב, עם זמן מחזור $\mathrm{T} = \hbar b/(e\mathrm{E})$, כאשר $\mathrm{E} = |\mathbf{E}|$.

ב. העריכו את זמן המחזור עבור סריג קובי פשוט, עם קבוע סריג $a = 1\text{Å}$ ושדה חשמלי $\mathrm{E} = 10^4 V/\mathrm{cm}$. השוו את התוצאה עם זמן הרלקסציה האופייני, כפי שהוערך בסעיפים 6.2 ו-6.3. האם ייתכנו תנאים שבהם ניתן למדוד את אוסצילציות בלוך?

ג. במוליך למחצה חד-ממדי בעל אורך L וקבוע סריג a, פס ההולכה מתואר על ידי $E(k) = E_0 - \Gamma\cos(ka)$. בטמפרטורה אפס הפס מלא עד רמת פרמי. חשבו את מומנט הדיפול החשמלי שמושרה על ידי שדה חשמלי קבוע בכיוון הסריג.

התאוצה והמסה האפקטיבית: בהינתן משוואה (6.10.6), אפשר לחשב את התאוצה הממוצעת של האלקטרון:

$$\langle \mathbf{a} \rangle_{n\mathbf{k}} = \frac{d}{dt}\langle \mathbf{v} \rangle_{n\mathbf{k}} = \frac{1}{\hbar}\frac{d}{dt}[\nabla_{\mathbf{k}} E_n(\mathbf{k})]\,. \tag{6.10.11}$$

מרכיב-α של התאוצה הוא לכן

$$\langle a_\alpha \rangle_{n\mathbf{k}} = \frac{1}{\hbar}\sum_\beta \frac{\partial}{\partial k_\beta}\left[\frac{\partial}{\partial k_\alpha}E_n(\mathbf{k})\right]\frac{d}{dt}k_\beta = -\sum_\beta \left(\frac{1}{m^*}\right)_{\alpha\beta} e\mathrm{E}_\beta\,, \tag{6.10.12}$$

כאשר השתמשנו במשוואה (6.10.9), וכאשר הטנזור של המקדמים,

$$\left(\frac{1}{m^*}\right)_{\alpha\beta} \equiv \frac{1}{\hbar^2}\frac{\partial^2 E_n(\mathbf{k})}{\partial k_\alpha \partial k_\beta}\,, \tag{6.10.13}$$

מחליף את המסה שמופיעה בחוק השני של ניוטון, $\mathbf{a} = -(1/m)e\mathbf{E}$. הסימון קצת מבלבל: הטנזור m^* מוגדר כמטריצה ההפוכה של המטריצה שמופיעה באגף ימין של (6.10.13). הטנזור הזה מוגדר כטנזור של **המסה האפקטיבית של האלקטרון**. בקירוב האלקטרון הכמעט חופשי מתקיים בקירוב $E_1(\mathbf{k}) \approx E^{(0)}(\mathbf{k}) = \hbar^2\mathbf{k}^2/(2m)$, ולכן שם מתקיים בקירוב $(m^*)_{\alpha\beta} \approx m\delta_{\alpha\beta}$, כאשר m שווה בקירוב למסה של האלקטרון החופשי, כמו במשוואות שמוכרות לנו מהמכניקה הקלאסית. בכל מקום אחר, ובפרט ליד נקודות המינימום של הפסים האחרים, אין קשר בין המסה האפקטיבית לבין המסה של האלקטרון החופשי. משוואה (6.10.12) נוגדת את כל הכללים האינטואיטיביים של המכניקה הקלאסית: אם הטנזור של המקדמים איננו אלכסוני, אזי שדה חשמלי בכיוון אחד גורם לתאוצה של האלקטרון בכיוון ניצב אליו! גם אם הטנזור אלכסוני, ייתכן מצב שבו מרכיבים שונים של השדה יוצרים תאוצות שונות. בהרבה מקרים הטנזור אלכסוני, ואז מתקבל קשר הנפיצה שנדון בשאלה 6.9.2.

שאלה 6.10.2

השתמשו בסדר השני של תורת ההפרעות [משוואה (נ4.3)] כדי לבטא את הטנזור ההפוך של המסה האפקטיבית באמצעות אינטגרלים שמכילים את פונקציות בלוך המחזוריות $u_{n\mathbf{k}}$.

שאלה 6.10.3

השתמשו בתוצאות עבור האנרגיות של האלקטרון ליד פער אנרגטי בקירוב האלקטרון הכמעט חופשי (למשל, שאלה 6.6.5) כדי לקבל את טנזור המסה האפקטיבית.

המוליכות של אלקטרונים וחורים: בקירוב של דרודה, המהירות הממוצעת המתקבלת ממשוואה (6.10.12) עבור שדה חשמלי קבוע היא

$$\langle v_\alpha \rangle_{n\mathbf{k}} = -e\sum_\beta \left(\frac{1}{m^*_{n\mathbf{k}}}\right)_{\alpha\beta} \mathrm{E}_\beta \tau_{n\mathbf{k}}, \tag{6.10.14}$$

כאשר הרשינו גם זמני רלקסציה שונים עבור פסים שונים ועבור ערכי תנע סריגי שונים. בהכללה של משוואה (6.2.4), צפיפות הזרם הכללי תתקבל מהסכום על כל המצבים שמכילים אלקטרונים, בכל הפסים:

$$\mathbf{j} = -\frac{e}{V}\sum_{n\mathbf{k}} \langle \mathbf{v} \rangle_{n\mathbf{k}}, \tag{6.10.15}$$

כאשר V הוא נפח הדגם [הסכום שמחולק בנפח מחליף את צפיפות האלקטרונים n שהופיעה במשוואה (6.2.4). נא לא להתבלבל בין שתי המשמעויות של n שם וכאן]. הגדרנו את פסי הערכיות כפסים שכל המצבים בהם מלאים באלקטרונים. לכל אלקטרון עם מהירות מסוימת יש בפס אלקטרון אחר עם המהירות ההפוכה (בגלל הסימטריה $\mathbf{k} \Leftrightarrow -\mathbf{k}$), והסכום על מהירויות כל האלקטרונים בפס כזה נותן זרם ששווה לאפס. לכן, המוליכות נובעת רק מהאלקטרונים שבפסים שאינם מלאים (כלומר פסי ההולכה). מכאן,

$$\mathbf{j} = \vec{\boldsymbol{\sigma}} \cdot \mathbf{E}, \tag{6.10.16}$$

כאשר **טנזור המוליכות הסגולית** הוא

$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{e^2}{V}\sum_{n\mathbf{k}} \left(\frac{1}{m^*_{n\mathbf{k}}}\right)_{\alpha\beta} \tau_{n\mathbf{k}}, \tag{6.10.17}$$

והסכום הוא רק על פסים שאינם מלאים. שתי המשוואות האלה מכלילות את משוואות (6.2.5) ו- (6.2.6) של דרודה.

בתחתית פס ההולכה יש לאנרגיה מינימום כפונקציה של התנע הסריגי, בתנע סריגי $\mathbf{k}_c$ ובאנרגיה E_c. אם נניח שטנזור המסה האפקטיבית אלכסוני ואיזוטרופי, $E(\mathbf{k}) \approx E_c + [\hbar^2/(2m^*_c)](\mathbf{k}-\mathbf{k}_c)^2$, נקבל $\langle \mathbf{v} \rangle_c = -e\mathbf{E}\,\tau_c/m^*_c$. האלקטרונים נעים בכיוון הפוך לכיוון השדה החשמלי, כפי שמצופה ממטענים שליליים. לעומת זאת, בחלק העליון של פס הערכיות יש לאנרגיה מקסימום, בתנע סריגי $\mathbf{k}_v$ ובאנרגיה E_v. בהנחה שהמקסימום איזוטרופי, האנרגיה ניתנת על ידי $E(\mathbf{k}) \approx E_v - [\hbar^2/(2m^*_v)](\mathbf{k}-\mathbf{k}_v)^2$, כאשר $0 < m^*_v$. המסה האפקטיבית שהוגדרה במשוואה (6.10.13) היא שלילית ושווה ל- $-m^*_v$. משוואת התנועה נותנת עכשיו $\langle \mathbf{v} \rangle_v = -(\hbar/m^*_v)[\mathbf{k}(\tau_v)-\mathbf{k}_v] = e\mathbf{E}\,\tau_v/m^*_v$. לכן, האלקטרונים נעים בכיוון הפוך לכיוון התנע הסריגי, ובאותו הכיוון של השדה החשמלי. במילים אחרות, הם מתנהגים כמו חלקיקים בעלי מטען חיובי! מהסיבה הזאת מתייחסים אל נושאי המטען בפס הערכיות כאל "חורים" בעלי מטען חיובי. ניתן להבין זאת גם באופן אינטואיטיבי: כשאלקטרון נע בגלל השדה החשמלי, הוא ממלא

מקום ריק בפס הערכיות (שהיה מאוכלס על ידי חור). המקום שממנו האלקטרון יצא מתרוקן עכשיו, ולכן החור "נע" בכיוון הפוך לכיוון שבו נע האלקטרון.

במוליכים למחצה אינטרינסיים יש תרומה גם מהאלקטרונים בפס ההולכה וגם מהחורים בחלק העליון של פס הערכיות העליון. לאלקטרונים בתחתית פס ההולכה יש מסות אפקטיביות חיוביות, ותרומתם לטנזור המוליכות יכולה להירשם בקירוב בצורה $n_e \tau_e e^2 (1/m_c^*)_{\alpha\beta}$. לעומת זאת, כפי שכבר ראינו לעיל, לאלקטרונים בחלק העליון של פס הערכיות יש מסות אפקטיביות שליליות, והם מתנהגים כמו חלקיקים עם מטען חיובי. אפשר לראות זאת גם באופן הבא: אילו הפס היה מלא, אזי הזרם הכללי היה שווה לאפס. לכן, אפשר לבטא את צפיפות זרם האלקטרונים בפס הערכיות הכמעט מלא בצורה הבאה:

$$\mathbf{j} = \mathbf{j}_{full} - \mathbf{j}_{edge} = -\mathbf{j}_{edge} = n_h e \langle \mathbf{v} \rangle \,, \tag{6.10.18}$$

כאשר $\mathbf{j} = \sum_{electrons} (-e\langle \mathbf{v} \rangle) / V$ היא צפיפות זרם האלקטרונים בפס, $\mathbf{j}_{full} = 0$ היא צפיפות הזרם אילו הפס היה מלא, ו-$\mathbf{j}_{edge} = -n_h e \langle \mathbf{v} \rangle$ היא צפיפות הזרם של האלקטרונים החסרים בקצה העליון של הפס. מספר האלקטרונים הללו שווה למספר המצבים שמהם יצאו אלקטרונים אל פס ההולכה, והזרם שהיה צריך להיות לכל אחד מהם הוא $-e\langle \mathbf{v} \rangle$. אגף ימין של (6.10.18) נראה כמו זרם של חלקיקים שלכל אחד מהם יש מטען $+e$, שנע במהירות $\langle \mathbf{v} \rangle$. בסך הכול נקבל

$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{e^2}{V} \sum_{n\mathbf{k}} \left(\frac{1}{m_{n\mathbf{k}}^*} \right)_{\alpha\beta} \tau_{n\mathbf{k}} = e^2 \left[n_e \tau_e \left(\frac{1}{m_c^*} \right)_{\alpha\beta} + n_h \tau_h \left(\frac{1}{m_v^*} \right)_{\alpha\beta} \right] , \tag{6.10.19}$$

כאשר המסות האפקטיביות של החורים הוגדרו בהיפוך סימן, כך שהן חיוביות.

נזכיר שוב כי מספרי האלקטרונים והחורים, n_e ו-n_h, תלויים אקספוננציאלית בטמפרטורה, ראו למשל את הדיון על מוליכים למחצה בסעיף 6.8 או משוואות (6.9.11) ו-(6.9.15). אם מתעלמים מהתלות בטמפרטורה של זמני הרלקסציה, אזי במוליכים למחצה אינטרינסיים מתקיים $\sigma \propto T^{3/2} e^{-\beta E_g/2}$. לכן, המוליכות של מוליכים למחצה כאלה עולה עם עליית הטמפרטורה, בניגוד למוליכות של מתכות, שיורדת עם עליית הטמפרטורה בגלל הירידה של זמן הרלקסציה [חוק מתיאסן (6.3.23)]. עם זאת, במוליכים למחצה אקסטרינסיים מספר מוליכי המטען משתווה די מהר למספר התורמים (או המקבלים), ואז הוא נשאר קבוע, והמוליכות יורדת עם עליית הטמפרטורה בגלל הירידה של זמני הרלקסציה עם עליית הטמפרטורה.

6.11: אלקטרונים בשדה מגנטי

המשוואות החצי-קלאסיות: מהדיון אחרי משוואה (6.10.9) ראינו שהגודל $\hbar\mathbf{k}$ ממלא את מקומו של התנע במשוואות התנועה החצי-קלאסיות. בשדה מגנטי קבוע ואחיד $\mathbf{B}$, ובהיעדר התנגשויות, משוואת התנועה החצי-קלאסית (6.2.8) מקבלת את הצורה

$$\frac{d}{dt}\hbar\mathbf{k}(t) = -\frac{e}{c}[\langle\mathbf{v}\rangle \times \mathbf{B}] = -\frac{e}{\hbar c}[\nabla_{\mathbf{k}}E(\mathbf{k}) \times \mathbf{B}], \quad (6.11.1)$$

כאשר השתמשנו גם במשוואה (6.10.6). לכן, השינוי בזמן של הוֶקטור $\mathbf{k}$ נמצא במישור שמאונך לשדה המגנטי. בתוך אותו המישור השינוי הזה מאונך גם ל- $\nabla_{\mathbf{k}}E$. מאחר שגרדיאנט האנרגיה לפי $\mathbf{k}$ מאונך למשטח שווה-אנרגיה (שהוא משטח דו-ממדי במרחב התנע הסריגי התלת-ממדי), מתקבל כי הוֶקטור $\mathbf{k}$ נע על קו החיתוך של המשטח שווה-האנרגיה עם המישור שמאונך לשדה המגנטי. אם השדה המגנטי הוא בכיוון ציר-z, אזי הוֶקטור $\mathbf{k}$ נע במישור-XY. מאחר שבטמפרטורות נמוכות האלקטרונים יכולים לנוע רק על משטח פרמי, מתקבל ש**האלקטרון נע על חיתוכים של משטח פרמי עם מישורים שמאונכים לשדה המגנטי**.

התנועה המחזורית על משטח פרמי: כפי שראינו בסעיף 6.8, ליד נקודות הקיצון של הפסים המשטח של פרמי קרוב לכדור, ולכן החתכים שלו עם מישור הם בקירוב מעגלים. בתחתית הפס נעים אלקטרונים, וליד המקסימום שלו נעים חורים. בכל מקרה, אם החתך הוא קו סגור, אזי התנועה של החלקיק סביבו היא מחזורית. ממשוואה (6.11.1), התלות בזמן של מרכיב התנע הסריגי המשיק למסלול היא $dk_{||}/dt = [e\mathrm{B}/(\hbar^2 c)] \mid \nabla_{\mathbf{k}}E \mid$, ולכן זמן המחזור הוא

$$\mathrm{T} = \int_0^{\mathrm{T}} dt = \frac{\hbar^2 c}{e\mathrm{B}}\oint\frac{dk_{||}}{\mid \nabla_{\mathbf{k}}E \mid} = \frac{\hbar^2 c}{e\mathrm{B}}\frac{dA(E,k_{\perp})}{dE}, \quad (6.11.2)$$

כאשר $\oint$ הוא אינטגרל על פונקציה סקלרית לאורך ההיקף של המסלול הסגור שנוצר מחיתוך משטח פרמי עם המישור המאונך לשדה המגנטי. בשלב האחרון זיהינו כי האינטגרל שווה להפרש בין השטחים שמוקפים על ידי שני מסלולים באנרגיות E ו- $E + dE$, שמסומן על ידי dA, שמחולק על ידי dE, כאשר שומרים על מרכיב התנע הסריגי שמקביל לשדה המגנטי (ולכן מאונך למישור התנועה) קבוע.

שאלה 6.11.1

קבלו את התוצאה (6.11.2) ישירות ממשוואות התנועה $\dot{k}_x = \frac{e\mathrm{B}}{\hbar^2 c}\frac{\partial E}{\partial k_y}$, $\dot{k}_y = -\frac{e\mathrm{B}}{\hbar^2 c}\frac{\partial E}{\partial k_x}$ (השדה המגנטי הוא בכיוון ציר-z).

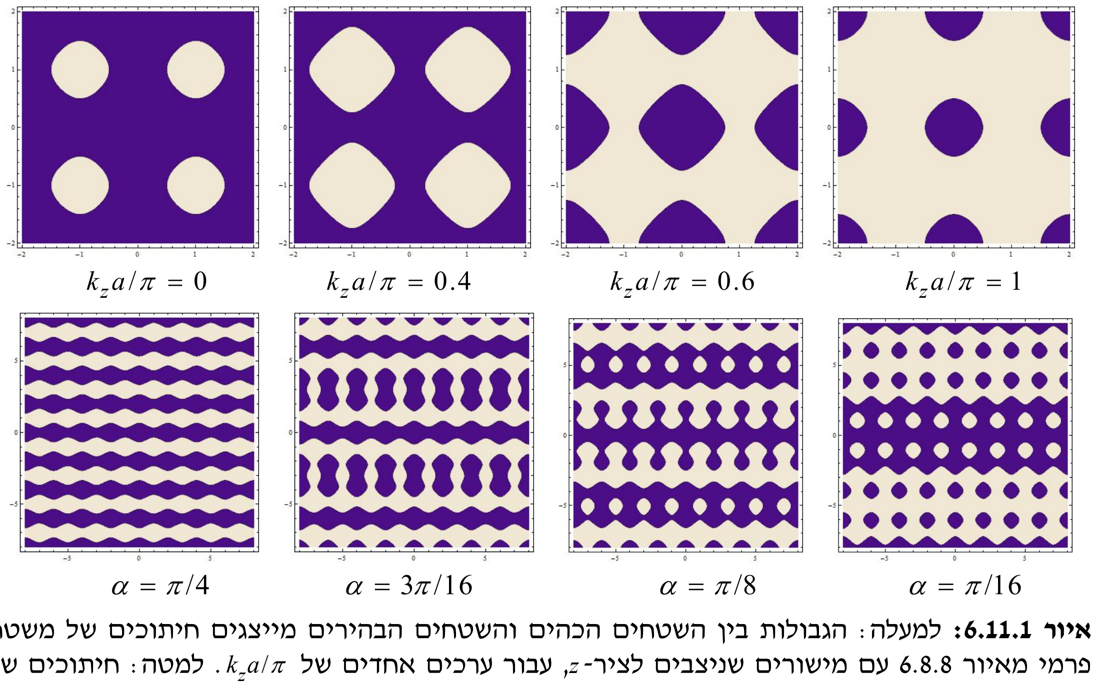
בסריג דו-ממדי, החלקיקים נעים על הקו של פרמי. כאשר האנרגיה היא פרבולואיד, $E = \hbar^2\mathbf{k}^2/(2m^*)$, הקו הזה הוא מעגל (קרוב לנקודות הקיצון של הפס), והמהירות קבועה, $\left|\nabla_{\mathbf{k}}E\right| = \hbar v_F = \hbar^2 k_F/m^*$. היקף המעגל הוא $2\pi k_F$ ולכן $\mathrm{T} = 2\pi/\omega_c$, כאשר $\omega_c = e\mathrm{B}/(m^* c)$ היא **תדירות הציקלוטרון** המוכרת מהתנועה של חלקיק חופשי בשדה מגנטי [משוואה (6.2.9) ושאלה 6.2.3], כשהמסה מוחלפת במסה האפקטיבית. עבור חורים יש להחליף את הסימן של המסה האפקטיבית, ולכן הם ינועו במגמה הפוכה סביב אותו קו.

בשאלה 6.11.2 נראה כי עבור האנרגיה האליפסואידית שנדונה בשאלה 6.9.2, עם שדה מגנטי קבוע בכיוון כללי $\mathbf{B} = \mathrm{B}\hat{\mathbf{n}}$, תדירות הציקלוטרון היא

$$\omega_c = e\mathrm{B}\sqrt{m_x^*\hat{\mathbf{n}}_x{}^2 + m_y^*\hat{\mathbf{n}}_y{}^2 + m_z^*\hat{\mathbf{n}}_z{}^2}\Big/\left[c\sqrt{m_x^* m_y^* m_z^*}\right]. \qquad (6.11.3)$$

מדידה של תדירות הציקלוטרון של אלקטרונים וחורים על סריג מחזורי (למשל, על ידי בליעה רזוננטית של קרינה בתדירות הזאת) עבור כיוונים שונים של השדה המגנטי נותנת מידע רב על המשטח של פרמי בכלל ועל המסות האפקטיביות בפרט.

בשלושה ממדים החיתוכים של מישורים עם המשטח של פרמי יכולים לקבל צורות רבות. כאשר הפס כמעט ריק (או כמעט מלא), משטחי פרמי קרובים לכדורים, וכל החיתוכים שלהם עם מישורים הם קווים סגורים (שקרובים למעגל או לאליפסה). בכל המקרים הללו מתקבלת תנועה מחזורית סביב הקווים הללו, כפי שתואר לעיל. עם זאת, ככל שהפס מתמלא, ומשטחי פרמי מגיעים עד לגבולות של אזורי ברילואן, המצב מסתבך. נסתכל, למשל, על משטח פרמי שהוצג באיור 6.8.8, עבור מתכת חד-ערכית על הסריג הקובי הפשוט. השורה העליונה באיור 6.11.1 מציגה חיתוכים של המשטח הזה עם מישורים שניצבים לשדה המגנטי, שמקביל לציר-z. כפי שניתן לראות, כל המסלולים הם קווים סגורים, והתנועה עליהם מחזורית, כפי שתיארנו לעיל. לעומת זאת, השורה התחתונה באיור מתארת מה קורה כשמסובבים את השדה המגנטי סביב ציר-x במישור YZ. בזוויות קטנות מאוד מתקבלים מסלולים סגורים, כמו קודם. כשהזווית גדלה, נוספים גם מסלולים פתוחים, שעליהם האלקטרונים יכולים לנוע ללא הגבלה.



איור 6.11.1: למעלה: הגבולות בין השטחים הכהים והשטחים הבהירים מייצגים חיתוכים של משטח פרמי מאיור 6.8.8 עם מישורים שניצבים לציר-z, עבור ערכים אחדים של $k_z a/\pi$. למטה: חיתוכים של אותו משטח עם מישורים שעוברים דרך ציר-z ויוצרים זווית α עם ציר-y.

שאלה 6.11.2

הוכיחו את משוואה (6.11.3).

שאלה 6.11.3

משוואה (6.11.1) נותנת את המסלול של תנועת האלקטרון במרחב התנע הסריגי. השתמשו במשוואה הזאת כדי להוכיח כי המסלול במרחב הרגיל הוא

$$\mathbf{r}(t) = \mathbf{r}(0) - l_B{}^2\hat{\mathbf{B}} \times [\mathbf{k}(t) - \mathbf{k}(0)] + v_B t\hat{\mathbf{B}},$$

כאשר $\hat{\mathbf{B}} = \mathbf{B}/\mathrm{B}$, $l_B{}^2 = \hbar c/(e\mathrm{B})$ הוא ריבוע **"האורך המגנטי"**, ו- $v_B = \dot{\mathbf{r}} \cdot \hat{\mathbf{B}}$ הוא מרכיב המהירות שמקביל לשדה המגנטי (שאינו משתנה עם הזמן). הראו כי השלכת המסלול הזה על מישור ניצב לשדה המגנטי מתקבלת מסיבוב המסלול במרחב התנע הסריגי וכיול של הקואורדינטות בגורם הכפלי $l_B{}^2$.

שאלה 6.11.4

א. מצאו את מקדם הול, כאשר בזרם משתתפים גם אלקטרונים וגם חורים. שמרו רק על איברים לינאריים בשדה המגנטי.

ב. בצורן (סיליקון), שהוא מוליך למחצה אינטרינסי, מתקיים $n_i = 1.5 \times 10^{10}\mathrm{cm}^{-3}$, $\mu_e = 3\mu_h = 1450\mathrm{cm}^2 V^{-1}\sec^{-1}$. שרטטו את התלות של מקדם הול בריכוז האלקטרונים בפס ההולכה. לאיזה ריכוז של אלקטרונים בפס ההולכה מקדם הול מתאפס? לאיזה ריכוז מקדם הול מקסימלי/מינימלי?

ג. הכלילו גם איברים מסדר ריבועי בשדה המגנטי והראו כי – בניגוד למשוואה (6.2.12) – ההתנגדות הסגולית ρ_{xx} תלויה בשדה המגנטי. התלות הזאת נקראת **מגנטו-התנגדות (magnetoresistance)**. דונו במיוחד במקרים $n_e = n_h$ ו- $n_e \neq n_h$.

רמות לנדאו: נניח עכשיו שהשדה המגנטי מצביע בכיוון ציר-z. במישור שניצב לשדה המגנטי, החשבון החצי-קלאסי שתואר לעיל הראה כי חלקיק "חופשי" עם מסה אפקטיבית m^* נע על מסלול סגור בתנועה מחזורית, עם תדירות הציקלוטרון $\omega_c = e\mathrm{B}/(m^* c)$. כפי שראינו במקרים אחרים, המכניקה הקוונטית של תנועה מחזורית מחייבת קוונטיזציה של רמות האנרגיה שמתארות את התנועה הזאת, כך שההפרש בין רמות עוקבות שווה ל- $E_{\ell+1} - E_\ell = \hbar\omega_c$. חשבון קוונטי מלא (ראו בנספח לפרק זה) אכן מראה שהתנועה המחזורית במישור דומה לתנועה של אוסצילטור הרמוני, עם רמות האנרגיה הבדידות

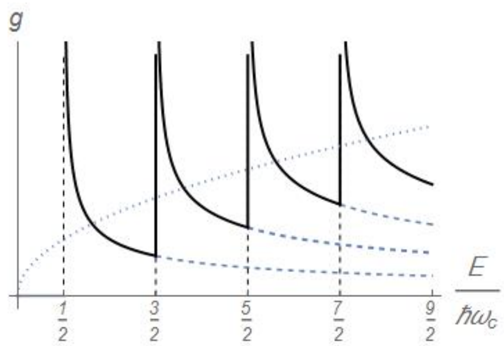
$$E_\ell = (\ell + 1/2)\hbar\omega_c. \qquad (6.11.4)$$

רמות אלה נקראות **רמות לנדאו**. בשלושה ממדים האנרגיה הכללית של האלקטרון היא $E(\ell, k_z) = E_\ell + \hbar^2 k_z{}^2/(2m^*)$, כשהאיבר השני מתקבל מהתנועה במקביל לשדה המגנטי, שאיננה מושפעת ממנו (k_z הוא מרכיב התנע בכיוון השדה המגנטי).

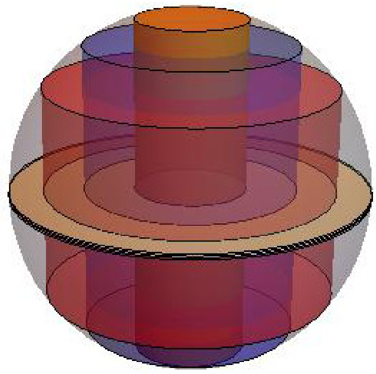
נסמן את השטח במרחב התנע שמוקף על ידי המסלול שמתאים לרמת האנרגיה ה- ℓ ב- A_ℓ. עבור ℓ גדול אפשר להשתמש במשוואה (6.11.2), $\frac{A_{\ell+1}-A_\ell}{E_{\ell+1}-E_\ell}=\frac{dA}{dE}=\frac{\mathrm{TeB}}{\hbar^2 c}$. הצבת $E_{\ell+1}-E_\ell=\hbar\omega_c$ נותנת $A_{\ell+1}-A_\ell=2\pi e\mathrm{B}/(\hbar c)$, ולכן – עד כדי קבוע אדיטיבי – $A_\ell=\ell 2\pi e\mathrm{B}/(\hbar c)+const.$ שאלה 6.11.5 מוכיחה כי

$$A_\ell=(\ell+1/2)2\pi e\mathrm{B}/(\hbar c)\,. \qquad (6.11.5)$$

עבור חלקיק "חופשי" (עם אנרגיה פרבולית במספרי הגל), ועבור ℓ נתון, האנרגיות המותרות נמצאות על גליל במרחב התנע, ששטח בסיסו הוא A_ℓ. המצבים על כל גליל כזה מתמלאים בכיוון האנכי עד שהאנרגיה מגיעה אל רמת פרמי, כאשר הגליל חותך את כדור פרמי, וגובהו k_{zF} מתקבל מהמשוואה $E(\ell,k_{zF})=E_F$. איור 6.11.2(א) מראה את הגלילים הללו בתוך הכדור של פרמי שמתאים לאלקטרון החופשי (ללא שדה מגנטי). ככל שרמת לנדאו עולה, רדיוס הגליל גדל וגובהו קטן. השטח שמוקף במסלול המחזורי של תנועת האלקטרון על משטח פרמי הוא $A_F=(\ell+1/2)2\pi e\mathrm{B}/(\hbar c)=E_F 2\pi m^*/\hbar^2$ (בדקו!).



(ב)



(א)

איור 6.11.2: (א) הנקודות במרחב התנע שמתאימות לרמות האנרגיה של אלקטרון "חופשי" עם שדה מגנטי בכיוון האנכי. כל רמה של לנדאו מתאימה למצבים על אחד הגלילים, והחיתוך המעגלי של הגליל עם הכדור המקורי של פרמי מתאר את רמת פרמי המתאימה. (ב) צפיפות המצבים שמתוארים בחלק (א), משוואה (6.11.6). הקו המנוקד מראה את צפיפות המצבים של חלקיק חופשי בשלושה ממדים בהיעדר השדה המגנטי, $g\propto\sqrt{E}$.

שאלה 6.11.5

עבור אלקטרון "חופשי" בשדה מגנטי, רדיוס הגליל ה- ℓ באיור 6.11.2(א), K_ℓ, נקבע על ידי השוויון $E_\ell=\hbar^2 K_\ell^2/(2m^*)$. בטאו את A_ℓ באמצעות K_ℓ והוכיחו את משוואה (6.11.5).

צפיפות המצבים בשלושה ממדים: הערכים של מספר הגל בכיוון שמקביל לשדה המגנטי מקבלים ערכים בדידים בגלל האורך הסופי L_z של הדגם בכיוון השדה, $k_z=2\pi n_z/L_z$ (עם n_z שלם), ומתארים "רצף בדיד" עבור דגם גדול. מאחר שהתנועה בכיוון הזה היא "חופשית" בממד

אחד, צפיפות המצבים שלה מתוארת על ידי $C[E-(\ell+1/2)\hbar\omega_c]^{-1/2}$ (שאלה 6.3.4). בכל פעם ש- ℓ עולה ב-1, "נפתח" המילוי של רמת לנדאו נוספת, ולכן צפיפות המצבים הכללית היא

$$g(E)=\sum_{\ell=0}^{\infty}C[E-(\ell+1/2)\hbar\omega_c]^{-1/2}\,\Theta[E-(\ell+1/2)\hbar\omega_c]\,, \tag{6.11.6}$$

כאשר $\Theta(x)$ היא פונקציית המדרגה, ששווה ל-0 כאשר $x<0$ ול-1 כאשר $x>0$, ראו איור 6.11.2(ב). רמות לנדאו המאוכלסות חייבות לקיים $(\ell+1/2)\hbar\omega_c\le E_F$, כאשר E_F היא רמת פרמי. כאשר מגדילים את השדה המגנטי, המרווח ביו רמות לנדאו גדל, ומספר הרמות המאוכלסות קטן (הגליל בעל הרדיוס הגדול ביותר יוצא מהכדור של פרמי). בכל פעם שהערך של $\ell_F+1/2=E_F/(\hbar\omega_c)=E_Fm^*c/(\hbar e\mathrm{B})$ יורד ב-1, רמת לנדאו העליונה שהייתה מאוכלסת מתרוקנת, וצפיפות המצבים "קופצת" מהענף העליון שלה לענף שתחתיו [על אחד הקווים האנכיים באיור 6.11.2(ב)].

האפקטים של דה האס-ון אלפן ושובניקוב-דה האס: הסוסצפטיביליות המגנטית של ביסמות (Bi) מתכתי נמדדה ב-1930 על ידי **דה האס וון אלפן** (de Haas and van Alphen), והם מצאו שבשדות מגנטיים גדולים ובטמפרטורות נמוכות התוצאות הן פונקציה מחזורית של המשתנה $1/\mathrm{B}$ (B הוא גודל השדה המגנטי). כפי שראינו בסעיפים קודמים, הרבה תכונות פיסיקליות של החומר נקבעות על ידי צפיפות המצבים ברמת פרמי. צפיפות המצבים הזאת נקבעת על ידי הגיאומטריה של הגליל באיור 6.11.2(א): שטחים זהים שמוקפים על ידי המסלול של האלקטרון על משטח פרמי במישור שמאונך לשדה המגנטי, ייתנו אותה צפיפות מצבים, ולכן אותן תכונות פיסיקליות. עבור השטח A_F, נסמן ב- B_ℓ את השדה שמקיים $A_F=(\ell+1/2)2\pi e\mathrm{B}_\ell/(\hbar c)$. באופן דומה, נסמן ב- $\mathrm{B}_{\ell+1}$ את השדה שמקיים $A_F=(\ell+3/2)2\pi e\mathrm{B}_{\ell+1}/(\hbar c)$ (עם אותו השטח!). התכונות הפיסיקליות שנמדדות בשני השדות הללו צריכות להיות זהות, ולכן הן פונקציות מחזוריות של $1/\mathrm{B}$ עם המחזור $\Delta(1/\mathrm{B})=1/\mathrm{B}_{\ell+1}-1/\mathrm{B}_\ell=2\pi e/(\hbar cA_F)=e\hbar/(m^*cE_F)$ (בדקו!). מחזוריות דומה נמדדה גם בהתנגדות החשמלית בנוכחות שדה מגנטי, בתופעה שנקראת אפקט **שובניקוב-דה האס** (Shubnikov-de Haas). התוצאה הנ"ל נכונה גם עבור משטחי פרמי שאינם כדוריים, כמו המשטחים שהוצגו באיור 6.8.7. כשמשנים את כיוון השדה המגנטי, השטח A_F משתנה בהתאם לגיאומטריה של משטח פרמי, וכך ניתן למפות את המשטח כולו.

ההשפעה של אפקט זימן: התיאור הנ"ל דורש תיקון, כאשר מתחשבים גם בספין של האלקטרון. לכל אלקטרון יש גם שני מצבי ספין, שהאנרגיה שלהם בשדה המגנטי ניתנת על ידי אפקט זימן, ולכן כל רמת לנדאו מתפצלת לשתי רמות, $E_\ell-\mathbf{B}\cdot\boldsymbol{\mu}=E_\ell\pm g^*\mu_B\mathrm{B}$, כאשר $\boldsymbol{\mu}=\pm g^*\mu_B\hat{\mathbf{z}}$ הם שני הערכים האפשריים של מרכיב המומנט המגנטי של האלקטרון בכיוון השדה המגנטי; μ_B הוא המגנטון של בוהר ו- g^* הוא היחס הגירומגנטי המתאים (ראו סעיפים 2.10, 4.7). צפיפות המצבים האלה, שמכלילה את צפיפות המצבים שמתוארת באיור 6.11.2(ב), היא

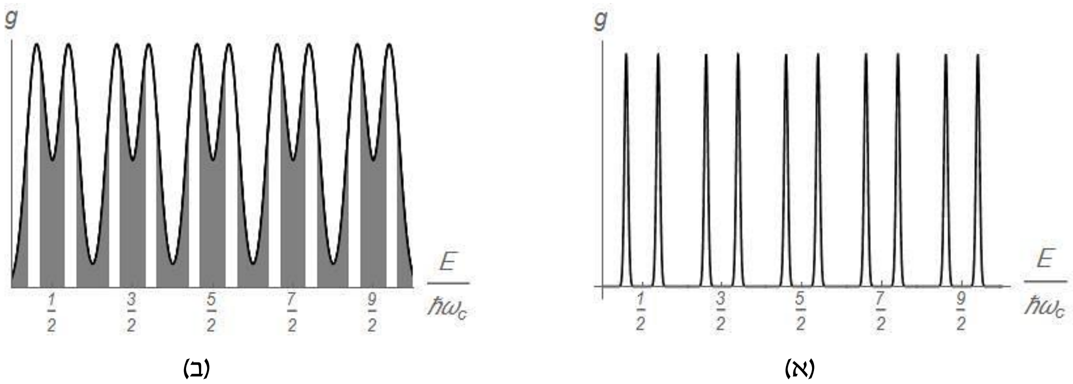
$$. g(E) = \sum_{\ell=0}^{\infty} C[(E - E_\ell + g^* \mu_B \mathrm{B})^{-1/2} + (E - E_\ell - g^* \mu_B \mathrm{B})^{-1/2}] \quad \text{(6.11.6א)}$$

כל קו אנכי באיור 6.11.2(ב) מתפצל לכן לשני קווים כאלה, שהמרחק ביניהם גדל עם גידול השדה המגנטי. במוצק מחזורי המסה של האלקטרון מוחלפת במסה האפקטיבית, ולכן $\omega_c = e\mathrm{B}/(m^* c)$. במוליכים למחצה קיים $m^* << m$ ולכן $\mu_B \mathrm{B} << \hbar\omega_c$, כך שאפשר למדוד את הפיצול של זימן רק בשדות גדולים יחסית.

צפיפות המצבים בשני ממדים: בדגם דו-ממדי, כשהשדה המגנטי ניצב למישור, רמות האנרגיה זהות לרמות לנדאו. בניגוד למצב בשלושה ממדים, הרמות בדידות. אם מתחשבים גם בשני המצבים של אפקט זימן, צפיפות המצבים היא

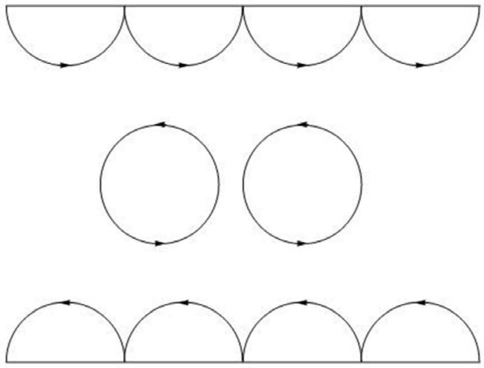
$$, g(E) = \sum_{\ell=0}^{\infty} g_\ell [\delta(E - E_\ell + g^* \mu_B \mathrm{B}) + \delta(E - E_\ell - g^* \mu_B \mathrm{B})] \quad \text{(6.11.7)}$$

כאשר g_ℓ הוא הניוון (ליחידת שטח) של רמת לנדאו ה- ℓ ללא הספין. צפיפות המצבים הזאת מתוארת באיור 6.11.3(א). בהיעדר השדה המגנטי היו למערכת N_e רמות אנרגיה מאוכלסות (N_e הוא מספר האלקטרונים במישור). צפיפות המצבים הללו (ללא הספין), ליחידת שטח של המישור, הייתה $g^{(2d)} = m^*/(2\pi\hbar^2)$ (שאלה 6.3.4). בנוכחות השדה המגנטי יש מתחת לרמת פרמי רק מספר סופי ν של רמות לנדאו, ולכן כדי שהמספר הכללי של מצבים לא ישתנה בגלל השדה המגנטי – לכל אחת מהרמות הללו צריך להיות ניוון (מקרוסקופי) גדול. במילים אחרות, כל מצבי החלקיק ה"חופשי" שהיו עם אנרגיות רציפות בין $E_\ell - \hbar\omega_c/2$ לבין $E_\ell + \hbar\omega_c/2$, עוברים עכשיו אל הרמה הבודדת E_ℓ. מספר המצבים הזה (ליחידת שטח וללא ספין) שווה למכפלת צפיפות המצבים הדו-ממדית בטווח האנרגיות הזה, $g_\ell = g^{(2d)}\hbar\omega_c = e\mathrm{B}/(hc)$. אם שטח הדגם המישורי הוא A, אזי מספר המצבים בכל אחת מהרמות (לספין בודד) הוא $N_\Phi = g_\ell \mathrm{A} = (\mathrm{AB})/(hc/e) \equiv \Phi/\Phi_0$, כאשר $\Phi \equiv \mathrm{AB}$ הוא **השטף המגנטי** הכללי שעובר דרך המסלול הסגור, ואילו $\Phi_0 \equiv hc/e$ הוא **הקוונטום של השטף המגנטי**. לכן, מספר המצבים בכל רמה שווה למספר היחידות הקוונטיות של שטף מגנטי ש"נכנסות" לשטח הנדון, N_Φ. הצבת האורך המגנטי משאלה 6.11.3 נותנת גם את השוויון $N_\Phi = \mathrm{A}/(2\pi l_B{}^2)$, ולכן הקוונטום של השטף המגנטי מכסה שטח בסיסי ששווה ל- $2\pi l_B{}^2$. מהביטוי בשאלה 6.11.3, $l_B = \sqrt{\hbar c/(e\mathrm{B})} = 257\text{Å}/\sqrt{\mathrm{B}(Tesla)}$ (בדקו!). הנספח לפרק זה מכיל חישוב חלופי של הניוון של כל רמת לנדאו. אם הדגם מכיל N_e אלקטרונים, אזי מספר הרמות המאוכלסות בטמפרטורה אפס הוא $\nu \equiv N_e/N_\Phi = N_e/(g_\ell \mathrm{A}) = n_e/g_\ell$, כאשר $n_e = N_e/\mathrm{A}$ היא צפיפות האלקטרונים במישור. המספר ν נקרא "**גורם המילוי**" (filling factor).



איור 6.11.3: צפיפות המצבים של אלקטרון בשני ממדים, עם שדה מגנטי שניצב למישור. (א) רמות לנדאו שמפוצלות בגלל אפקט זימן. (ב) כמו (א) אבל בנוכחות אי-סדר. השטחים הבהירים מייצגים מצבים פרושים, והשטחים הכהים מתארים מצבים ממוקמים, שאינם תורמים למוליכות החשמלית.

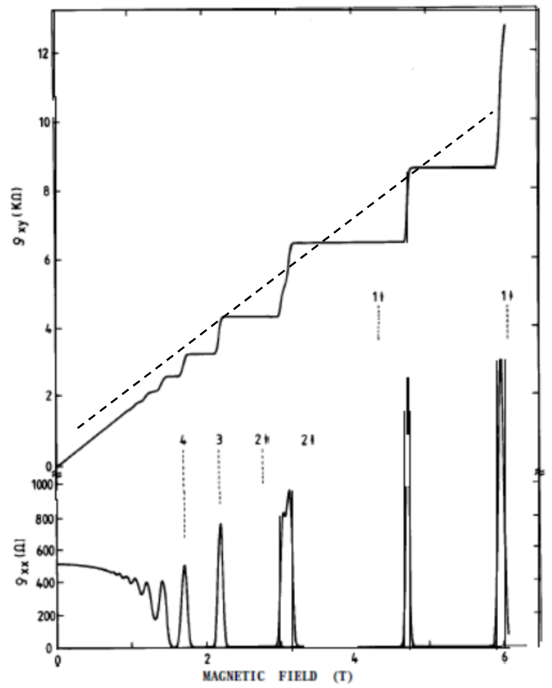
ניוון רמות לנדאו ומצבי שפה – מבודדים טופולוגיים: בגבול החצי-קלאסי כל אחד מהמצבים העצמיים שמתאימים לרמת לנדאו (פרט לאחד) מתאר תנועה מחזורית מעגלית, שמקיפה שטח $2\pi l_B{}^2$. שתי דוגמאות למסלולים כאלה מופיעות באמצע איור 6.11.4. בגלל עקרון פאולי כל מעגל כזה מקיף נקודה אחרת במישור, כך שהמישור מכוסה במסלולים מעגליים, שמספרם מתאים לניוון הרמה. אלקטרון במצב מעגלי כזה ממוקם סביב מרכז המעגל ואיננו חופשי לזוז משם, ולכן אינו תורם למוליכות החשמלית. בניגוד למצבים הממוקמים האלה, המצב ליד הדפנות של הדגם הוא שונה. אלקטרון שנע במסלול מעגלי שמרכזו על הדופן מתנגש בדופן בניצב אליה ומוחזר ממנה עם מהירות הפוכה, כך שהוא ממשיך שוב בתנועה מעגלית חדשה (ראו באיור). התנועה ליד הדופן, שנקראת "**מסלול מדלג**" (skipping orbit), היא שנושאת את הזרם. גם הטיפול הקוונטי המלא נותן מצבים שממוקמים ליד הדופן, "**מצבי שפה**" (edge states), שנושאים את הזרם ליד הדופן. פרטים על החישוב הקוונטי של מצבי השפה כלולים בנספח לפרק זה. מאחר שהאלקטרונים ליד השפה נעים רק בכיוון אחד, שמוצג על ידי החִצים באיור, הם אינם יכולים להיות מפוזרים לכיוון ההפוך, ולכן ההתנגדות החשמלית מתאפסת. מצבי השפה הם **טופולוגיים**: הם "פרושים" ליד השפה בין הדגם לבין הוואקום, ומספרם איננו תלוי בצורת השפה הזאת (למשל, מדידת אפקט הול הקוונטי על מלבן או על עיגול תיתן אותה תוצאה). חומרים כאלה, שבהם הנפח מבודד אבל השפה מוליכה, נקראים "**מבודדים טופולוגיים**".



איור 6.11.4: מסלולים מעגליים ומסלולים מדלגים ברמת פרמי של אלקטרונים בשדה מגנטי חזק שניצב למישור.

אפקט הול הקוונטי: משוואה (6.2.12) מראה כי התנגדות הול ה"קלאסית" היא לינארית בשדה המגנטי, $\rho_{xy} = -R_H \mathrm{B}$. בשנת 1980 ביצע **קלאוס פון קליצינג** (עם עמיתיו) מדידות של אפקט הול על אלקטרונים בשכבה דקה של גליום ארסניד [מבנה רב-שכבתי (heterostructure), סעיף 2.9, שכלל שכבה דקה של $GaAs$ שגודלה אפיטקסיאלית בין שתי שכבות של $Al_xGa_{1-x}As$, שהוא מוליך למחצה מטיפוס n ולכן תורם אלקטרונים לשכבה הדקה]. בשדה מגנטי גבוה [מסדר גודל של $(1-40)Tesla = (10-400)kGauss$], הוא מצא להפתעתו מדרגות של התנגדות הול בערכים בדידים $\left|\rho_{xy}\right| = h/(\nu e^2)$, כאשר ν הוא מספר שלם ($h = 2\pi\hbar$ הוא הקבוע של פלנק). המדידות הללו משוחזרות בחלק העליון של איור 6.11.5. כאשר התנגדות הול קבועה על מדרגה כזאת, ההתנגדות ה"רגילה" קטנה מאוד, כפי שרואים בחלק התחתון של האיור. ברווחים הצרים שבין המדרגות ההתנגדות הזאת גדולה. התופעות שמתוארות באיור 6.11.5 נקראות "**אפקט הול הקוונטי**", והן זיכו את פון קליצינג בפרס נובל לשנת 1985. התופעה מדהימה במיוחד כי האפקט מאפשר למדוד תופעות קוונטיות על סקאלות אורך מקרוסקופיות.

מאז נעשו הרבה מדידות דומות (לרבות על גרפן), והתברר כי התוצאות הן **אוניברסליות**, כלומר אינן תלויות בפרטי השכבה הדקה, בהרכבה או בצורתה. כפי שנסביר בהמשך, הקוונטיזציה של התנגדות הול בשכבה הדקה קשורה ישירות לקוונטיזציה של רמות לנדאו. בשכבה דקה העובי L_z של הדגם בכיוון הניצב לשכבה הוא קטן, ולכן וקטור הגל $k_z = 2\pi n_z/L_z$ הוא גדול, כך שבטמפרטורות נמוכות (התוצאות באיור 6.11.5 התקבלו ב-$8mK$) רק המצבים עם $k_z = 0$ מתאכלסים, כמו במערכת דו-ממדית. חוק אוהם [משוואה (6.2.7)] קובע כי ההתנגדות של קובייה d-ממדית בגודל L שווה ל- $R = \rho L^{2-d}$. בשני ממדים ההתנגדות שווה להתנגדות הסגולית, $R = \rho$.



איור 6.11.5: מדידות של מוליכות הול על שכבה מישורית של $GaAs$ שגודלה על $Al_xGa_{1-x}As$. החלק העליון מראה את התנגדות הול, $R_H\mathrm{B} = |\rho_{xy}|$. הקו המקווקו מראה את אפקט הול הקלאסי. החלק התחתון מראה את ההתנגדות החשמלית, $R = \rho_{xx}$. נלקח מהרצאת פרס נובל של קלאוס פון קליצינג.
Reprinted figure with permission from Klaus von Klitzing, "The quantized Hall effect", *Rev. Mod. Phys.* **58**, 519, 1986. Copyright (2018) by the American Physical Society.

אם רמת פרמי נמצאת בין שתי רמות, כלומר בין שני שיאים באיור 6.11.3(א), אזי כל הרמות מתחתיה מלאות, ואז גורם המילוי ν הוא מספר שלם. אם גורם המילוי הזה זוגי, אזי רמת לנדאו המתאימה מלאה, ואם הוא אי-זוגי, אזי היא "חצי מלאה" (בגלל המספר הקוונטי של הספין). בשני המקרים צפיפות האלקטרונים במערכת היא $n_e = \nu g_\ell = \nu\mathrm{B}e/(hc)$. הצבה במשוואות (6.2.11-12) נותנת

$$\rho_{xy} = -R_H\mathrm{B} = -\mathrm{B}/(n_e ec) = -h/(\nu e^2) \,. \qquad (6.11.8)$$

אם מספר האלקטרונים בדגם קבוע, אזי רמת לנדאו ה- ν מתמלאת בדיוק, כאשר השדה המגנטי שווה ל- $\mathrm{B}_\nu = n_e hc/(e\nu)$, ואז תופיע מדרגה באיור 6.11.5. המדרגה הבאה תופיע, כאשר השדה שווה ל- $\mathrm{B}_{\nu+1} = n_e hc/[e(\nu+1)]$. מכאן ההפרש $1/\mathrm{B}_{\nu+1} - 1/\mathrm{B}_\nu = e/(n_e hc)$ הוא קבוע, בדומה לאפקט שובניקוב-דה האס שהוזכר לעיל.

כפי שנמצא בניסיון, כאשר הפוטנציאל הכימי (רמת פרמי) נמצא בפער האנרגטי שבין הרמות, החומר הוא מבודד [איור 6.8.2(א)], המוליכות ה"אורכית" היא אפס, ולכן $\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = 0$. משאלה 6.11.6, היפוך המטריצה של המוליכות נותן $\rho_{xx} = \rho_{yy} = 0$. למרבה ההפתעה הן האיברים האלכסוניים בטנזור המוליכות והן האיברים האלכסוניים בטנזור ההתנגדות

מתאפסים בעת ובעונה אחת! גם התוצאה הזאת מתאימה לניסיון. היפוך המטריצה נותן גם $\rho_{xy} = -\rho_{yx} = 1/\sigma_{yx}$, ולכן בסך הכול

$$\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = 0 \qquad , \sigma_{xy} = -\sigma_{yx} = \nu(e^2/h)$$

$$. \rho_{xx} = \rho_{yy} = 0 \qquad , \rho_{xy} = -\rho_{yx} = 1/\sigma_{yx} = -h/(\nu e^2) \tag{6.11.9}$$

בתוך כל פער אנרגטי המוליכות של הול, σ_{xy}, מקבלת ערכים קבועים ובדידים, שהם כפולות שלמות של המוליכות הבסיסית (e^2/h). לעומת זאת, כאשר הפוטנציאל הכימי (רמת פרמי) שווה בדיוק לאחת הרמות, הרמה הזאת איננה מלאה, האלקטרונים שבה חופשיים להוליך מטען, ומתקבל גודל סופי של המוליכויות $\sigma_{xx} = \sigma_{yy}$, שמתכונתי למספר המצבים שמאכלסים את הרמה. אלה השיאים הצרים שנראים בחלק התחתון של איור 6.11.5.

שאלה 6.11.6

חשבו את הטנזור של ההתנגדות מתוך טנזור המוליכות והוכיחו כי $\rho_{xx} = \rho_{yy} = 0$ וכי $\sigma_{xy} = -\sigma_{yx} = \nu(e^2/h)$.

בנסיונות הראשונים שלו פון קליצינג שמר על שדה מגנטי קבוע, ושינה את מספר האלקטרונים בשכבה הדקה בעזרת שינוי הפוטנציאל החשמלי שפועל עליה (כך שיותר או פחות אלקטרונים נמשכו לתוכה מהשכבות השכנות). בטמפרטורות נמוכות השינוי הזה שקול לשינוי רמת פרמי. כאשר אחת מהרמות באיור 6.11.3(א) מלאה, והרמה שמעליה עדיין ריקה, רמת פרמי "קופצת" לאמצע הפער בין הרמות, כמו באיור 6.9.3(א). עבור הערך המתאים של צפיפות האלקטרונים התנגדות הול צריכה לקבל את הערך הבדיד שבמשוואה (6.11.8), וההתנגדות ה"רגילה" צריכה להתאפס, כפי שאכן התקבל בניסיון. עם זאת, אם החומר נקי ומסודר, אזי תוספת של אלקטרון בודד "מקפיצה" את רמת פרמי לתוך הרמה הבדידה הבאה, והערך הבדיד מתקבל רק לערך בודד של הצפיפות. בניסוי שמתואר באיור 6.11.5 נשמרה צפיפות אלקטרונים קבועה, אבל הגדלת השדה המגנטי הגדילה את רמות לנדאו (וגם את הפיצול הספיני של כל רמה), וכך הרמה המאוכלסת העליונה "חצתה" את רמת פרמי והתרוקנה (האלקטרונים עברו אל כל הרמות שמתחתיה). לכן, גם כאן מצופה לקבל את הערך הבדיד של התנגדות הול רק לערכים בודדים של השדה המגנטי. בניגוד לתוצאות הללו, הניסיון מראה קטעים סופיים (של רמת פרמי או של השדה המגנטי) שבהם מתקבלים הערכים הבדידים של התנגדות הול (אלה המדרגות בחלק העליון של איור 6.11.5). אחת הדרכים להסביר את המדרגות הללו היא הוספת מצבים קוונטיים עם אנרגיות בין רמות לנדאו. אם המצבים הללו מייצגים מצבים אלקטרוניים ממוקמים (localized), שמרוכזים סביב נקודות בודדות במרחב, אזי האלקטרונים המאכלסים אותם אינם תורמים למוליכות החשמלית האורכית, שנשארת נמוכה מאוד. לעומת זאת, צפיפות האלקטרונים ש"משתתפים" במוליכות הול נשארת ללא שינוי, כך שהתנגדות הול נשארת קבועה, כמו במשוואה (6.11.8).

עד כה הספר הזה דן רק במצבי בלוך של אלקטרונים בפוטנציאל מחזורי, ופונקציות הגל של אלקטרונים כאלה "פרושות" (extended) על פני הדגם כולו. הטיפול באלקטרונים בנוכחות פוטנציאל אקראי, שנובע מאי-סדר, חורג ממסגרת הספר הזה. נזכיר רק בקיצור כי בנוכחות אי-סדר, הפוטנציאל שפועל על אלקטרונים משתנה ממקום למקום, ואלקטרונים יכולים ל"היתפס" על ידי מינימום מקומי של הפוטנציאל במצב ממוקם [ראו, למשל, שאלה 6.7.6(ג), וכן סעיף 6.12]. איור 6.11.3(ב) מראה את צפיפות המצבים של איור 6.11.3(א) בנוכחות אי-סדר. כל רמה מתרחבת, ויש מצבים מותרים לכל אנרגיה (ברצף בדיד). עם זאת, המצבים עם אנרגיות ליד כל אחת מהרמות המקוריות (באזורים הבהירים באיור) ממשיכים להיות פרושים על כל המישור, ולכן הם תורמים למוליכות. לעומת זאת, המצבים שנמצאים בשטחים המוצללים באיור ממוקמים ליד מינימה של הפוטנציאל האקראי. האלקטרונים במצבים הממוקמים אינם תורמים למוליכות (בטמפרטורה אפס), כי אינם יכולים לנוע בהשפעת שדה חשמלי. המוליכות נשארת אפס, ומוליכות הול נשארת קבועה. כשמקטינים את השדה המגנטי באזורים המוצללים, אלקטרונים עוברים מהמצבים הפרושים למצבים הממוקמים, אבל המוליכות ממשיכה להיות אפס, ומוליכות הול נשארת בערכה הבדיד, ללא שינוי, עד שמגיעים אל המצבים הפרושים ליד רמת לנדאו הבאה, ואז המוליכות עולה, ומוליכות הול עוברת אל המדרגה הבאה.

מתברר שמדידה של אפקט הול הקוונטי נותנת את הערך המדויק ביותר של ההתנגדות הבסיסית $h/e^2 = 25812.807557(18)\Omega \cong 26k\Omega$. הגודל הזה, שנקרא גם "**קליצינג**" אחד (מסיבות ברורות), משמש כיום **התקן (הסטנדרט) העולמי של יחידות ההתנגדות**. תקנים כאלה הם הבסיס לתחום החשוב של **מטרולוגיה** (**metrology**), שבו קובעים את היחידות של כל הגדלים הפיסיקליים. המדידה המדויקת מאוד (דיוק של 10 ספרות!) של הקליצינג רלוונטית גם לבדיקת התאוריות שמחשבות את **קבוע המבנה הדק** בתורת האלקטרודינמיקה הקוונטית, $\alpha = e^2/(\hbar c)$.

אפקט הול הקוונטי השבור: האפקט שנדון עד כה, עם גורמי מילוי שלמים, נקרא גם "**אפקט הול הקוונטי השלם**" (IQHE, integer quantum Hall effect). ב-1982 גילו צוי, שטרמר וגוסארד (Tsui, Störmer and Gossard) מערכות דו-ממדיות שבהן מופיעות מדרגות של התנגדות הול גם לערכים רציונליים לא-שלמים של גורם המילוי, למשל $\nu = 3/7$, 2/5, 1/3, ועוד. התופעה נקראת "**אפקט הול הקוונטי השבור**" (FQHE, fractional quantum Hall effect). ההסבר לתופעה, שניתן בין היתר על ידי לפלין (Laughlin), כולל התחשבות באינטראקציות בין האלקטרונים, שגורמות להיווצרות קוואזי-חלקיקים (שמשלבים אלקטרון עם כמה יחידות של שטף מגנטי) בעלי מטען שבור (למשל $e/3$) ובעלי סימטריה שנמצאת בין הסימטריות של הבוזונים ושל הפרמיונים. חלקיקים עם סימטריה כזאת נקראים **אניונים** (anyons). צוי, שטרמר ולפלין קיבלו את פרס נובל על גילוי זה בשנת 1998. התופעות המרתקות הללו חורגות מההיקף של הספר הזה.

6.12: מתכת או מבודד?

פרט לדיון על אפקט הול הקוונטי, כל הסעיפים הקודמים התייחסו ל**מצבים אלקטרוניים חד-אלקטרוניים בסריג מחזורי**. מצאנו שחומר נתון הוא מבודד, אם (בטמפרטורה אפס) פס הערכיות שלו מלא ופס ההולכה שלו ריק, וקיים פער אנרגטי בין הפסים. אף שהתיאור הזה מתאים להרבה מוצקים בטבע, יש מקרים חשובים אחרים שבהם חומר הוא מבודד, אף שפס האנרגיה החד-אלקטרוני העליון שלו איננו מלא. הטיפול במקרים הללו קשה יותר וחורג מההיקף של הספר הזה. לכן, מוצג כאן רק תיאור איכותי קצר שלהם.

מבודד אנדרסון (Anderson insulator): כשהפוטנציאל שבו נעים האלקטרונים איננו מחזורי, פונקציות הגל האלקטרוניות שלו אינן מקיימות את משפט בלוך. בפרט, אם הפוטנציאל הפועל על האלקטרון הוא אקראי, עם תנודות חזקות של הערכים שלו במקומות שונים בסריג (למשל, בגלל זיהומים, כלומר אטומים שונים באתרי סריג שונים, או פגמים במבנה הסריגי), אזי ייתכנו מצבים אלקטרוניים שמרוכזים ליד מקומות שבהם הפוטנציאל המקומי מושך יותר לעומת מקומות אחרים. מצבים כאלה נקראים **מצבים ממוקמים** (localized states). הסיכוי למצוא אלקטרון במצב ממוקם כזה דועך אקספוננציאלית, כשמתרחקים מהמינימום המקומי של הפוטנציאל. מצב דומה תואר בסעיף 5.6 עבור מצב ממוקם של תנודות הסריג. הדמיון בין שני המקרים מומחש בשאלה 6.7.6(ג).

בטמפרטורה אפס, אלקטרון ממוקם איננו יכול לנוע בהשפעת שדה חשמלי. עבור אי-סדר חזק כל המצבים ממוקמים, והחומר מבודד. מבודדים כאלה נקראים על שמו של פיליפ אנדרסון (שכבר הוזכר קודם). במקרים אחרים המצבים ליד קצות הפס ממוקמים, אבל המצבים שבאמצע הפס משתרעים (extended) על כל הסריג, ולכן ניתן לדבר על מעבר בין מבודד למוליך, כאשר בטמפרטורה אפס רמת פרמי עוברת בין שני התחומים הללו ("מעבר אנדרסון"). זהו בדיוק המעבר שמתרחש במדרגות של אפקט הול הקוונטי. כל מעבר בין אזור בהיר לאזור מוצלל באיור 6.11.3(ב) מייצג מעבר כזה.

מעבר אנדרסון תלוי בממד. בממד אחד ובשני ממדים (בהיעדר השדה המגנטי) גם אי-סדר חלש מאוד גורם למיקום כל האלקטרונים, ולכן להתנהגות מבודדת בטמפרטורה אפס. בשלושה ממדים ועבור אי-סדר חלש, המצבים באמצע פסי האנרגיה ממשיכים להיות פרושים, אבל המצבים שהיו בקצות הפסים הופכים להיות ממוקמים, כמו באיור 6.11.3(ב). כשמגדילים את אי-הסדר, מעבר אנדרסון בין שני סוגי המצבים נע לעבר אמצע הפס עד שבשלב מסוים כל המצבים הופכים להיות ממוקמים, והחומר תמיד מבודד.

מבודד מוט (Mott insulator): פרט לתזכורת קצרה בהקשר של אפקט הול הקוונטי השבור התעלמנו עד כאן מ**האינטראקציות הקולומביות בין האלקטרונים**. כפי שהוסבר על ידי לנדאו,[1] האינטראקציות הללו הופכות את גז האלקטרונים לנוזל, שנקרא "**הנוזל של פרמי**". בנוזל הזה

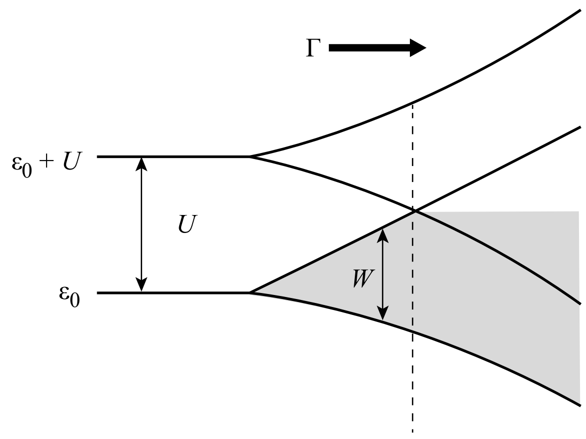
1 פרס נובל בפיסיקה, 1962, על תאוריות חדשניות בתאוריה של החומר המעובה.

התנועה של כל אלקטרון משפיעה על התנועה של האלקטרונים שסובבים אותו, כך שהאלקטרונים האחרים יוצרים **סיכוך** שמקטין את הדחייה הקולומבית שפועלת על האלקטרון הזה. בנוזל כל אלקטרון מוחלף ב"**קוואזי-חלקיק**" שכולל את האלקטרון ואת ה"חור" בענן האלקטרונים שנוצר סביבו. באנרגיות נמוכות הקוואזי-חלקיקים הללו מתנהגים כמו פרמיונים בלתי-תלויים, עם פונקציות גל שמקיימות את משפט בלוך ועם אנרגיות פרבוליות ליד קצות כל פס.

נניח שכל אטום תורם אלקטרון אחד לפס ההולכה. כאשר קבוע הסריג גדול מאוד, עדיף המצב שבו כל אלקטרון נשאר במצב האטומי שבו הוא "צמוד" ליון מסוים בסריג (כמו בצד שמאל של איור 4.6.1), עם אנרגיה ε_0. המצב הזה מתאים לפס אנרגיה צר מאוד, כמו באיור 6.5.4(ב), או כמו בגבול של מרחק בין-אטומי גדול באיור 6.8.1. אם מוסיפים למצב הזה אלקטרון נוסף, הוא "חייב" להצטרף לאחד האטומים האלה, אבל אז האנרגיה הכללית גדלה בשיעור אנרגיית הדחייה בין שני האלקטרונים, U (שנקראת "**האנרגיה של הברד**, **Hubbard**"). כשקבוע הסריג גדול, האנרגיה של האלקטרון השני תהיה $\varepsilon_0 + U$, והאלקטרונים הללו ייצרו פס אנרגטי חדש, כשפער האנרגיה בין שני הפסים הוא U (ראו צד שמאל באיור 6.12.1). פס האנרגיה המקורי, שיכול להכיל $2N$ אלקטרונים, מתפצל לשני פסים, שכל אחד מהם יכול להכיל רק N אלקטרונים. משמעות הפער הזה היא שמצב היסוד הוא מבודד, שבו כל אלקטרון נשאר "צמוד" לאחד היונים בסריג. המבודד הזה נקרא על שמו של **נוויל מוט** (Neville Mott).[2] במקרים מסוימים המצבים הממוקמים הללו "אחראים" ל**אינטראקציית העל-חילוף** שהוזכרה בסעיף 4.7, ולכן המומנטים המגנטיים שלהם מסודרים בסידור אנטיפרומגנטי.

הקטנת המרחק בין האטומים בסריג (למשל, כתוצאה מהפעלת לחץ על הדגם) מגדילה את הרוחב של כל אחד מפסי האנרגיה, W (שמתכונתי לאינטגרל החפיפה בין השכנים, Γ), כפי שרואים כשנעים מימין לשמאל באיור 6.8.1, ולכן הפער ביניהם קטן, ויכולה להיווצר חפיפה ביניהם. זה גורר מעבר פאזה בין המבודד למוליך. מעבר זה נקרא "**מעבר מוט**". התלות של שני הפסים באינטגרל החפיפה מתוארת סכמטית באיור 6.12.1. המעבר קורה על הקו המקווקו באיור.

2 מוט חלק את פרס נובל בפיסיקה עם אנדרסון ועם ון ולק (Van Vleck) ב-1977 על תרומותיהם להבנת ההתנהגות של אלקטרונים בחומרים מגנטיים ובחומרים לא מסודרים.



איור 6.12.1: משמאל: האנרגיות של אלקטרון בודד ושל שני אלקטרונים (עם אנרגיית דחייה U) במצב האנרגטי החד-חלקיקי על אתר סריג בודד (או על סריג עם קבוע סריג גדול מאוד). כשמגדילים את אינטגרל החפיפה בין שכנים קרובים, Γ, (מתקדמים משמאל לימין באיור), כל אנרגיה כזאת מתרחבת לפס, שרוחבו W גדל. כשהפסים חופפים (מימין לקו המקווקו), מתקבל מעבר ממבודד למוליך.

מוליכות-על: תופעה קוונטית נוספת שתלויה ב**אינטראקציות בין האלקטרונים** היא **מוליכות-על**. התופעה התגלתה בכספית על ידי קמרלינג-אונס (Kamerlingh Onnes)[3] ב-1911. מתחת ל-4 מעלות קלווין, הכספית מאבדת את התנגדותה החשמלית. עקרונית, כמעט כל המתכות הופכות למוליכות-על בטמפרטורות מספיק נמוכות. התופעה הוסברה בין היתר על ידי ברדין, קופר ושריפר (Bardeen, Cooper and Shrieffer),[4] בתאוריה שנקראת על שמם, **BCS**. כאשר אלקטרונים נעים במוצק, הם מושכים אליהם את היונים החיוביים. ההזזות של היונים (הפונונים) בגלל המשיכה הזאת הן בעלות זמן תגובה ארוך יחסית (בגלל המסות הגדולות של היונים), ולכן האזור החיובי שנוצר מושך אלקטרונים אחרים, ונוצרת משיכה אפקטיבית בין האלקטרונים. כשהמשיכה האפקטיבית הזאת גדולה מהדחייה הקולומבית בין האלקטרונים, נוצרים זוגות קשורים של אלקטרונים (עם תנע כללי אפס וספין כללי אפס). בטמפרטורה אפס כל הזוגות מאכלסים את מצב היסוד. בפאזה מוליכת-העל קיים פער אנרגטי בין מצב היסוד לבין המצבים המעוררים. כפי שראינו בסעיף 6.2, התנגדות חשמלית נובעת מפיזור של אלקטרונים על ידי גורמים שונים. כדי לפזר אלקטרון צריך קודם לפרק את הזוג שהוא שייך אליו, וזה דורש השקעה של אנרגיה ששווה לאנרגיית הפער אל המצב המעורר. לכן, במצב היסוד אין פיזורים, וההתנגדות החשמלית מתאפסת.

3 פרס נובל בפיסיקה, 1913.
4 פרס נובל בפיסיקה, 1972.

מקובל להניח שכל כוח משיכה בין האלקטרונים יכול ליצור זוגות ולכן לגרום לתופעת מוליכות-העל. כפי שהזכרנו בהקשר עם איור 2.5.7, הקופראטים, כמו לנתנום קופראט, הם מוליכי-על בטמפרטורות גבוהות. בשנים האחרונות התגלו גם משפחות נוספות של מוליכי-על, למשל מגנזיום דיבורייט (MgB_2) ותרכובות שמכילות ברזל, כגון $LaO_{1-x}F_xFeAs$ או $Sr_{0.5}Sm_{0.5}FeAsF$, שנקראים פניקטידים (pnictides). כמו הקופראטים, גם החומרים האלה שכבתיים, אבל עדיין אין הבנה מלאה של מקור הכוח המושך בין האלקטרונים שלהם. טיפול מפורט במוליכות-על חורג ממסגרת הספר הזה.

נספח: משוואת שרדינגר עבור אלקטרונים בשדה מגנטי

משוואות התנועה של המילטון במכניקה קלאסית: בשלב הראשון נתעלם מהספין של האלקטרון. בסעיף 6.2 פתרנו משוואות תנועה קלאסיות עבור המקום והמהירות של האלקטרון תוך שימוש בחוק השני של ניוטון. דרך חלופית לתאר את התנועה הקלאסית של חלקיק מבוססת על **משוואות התנועה של המילטון**. הנושא הזה מוסבר בפרוטרוט בקורס "מכניקה אנליטית". לצרכים שלנו מספיק להבהיר כי בדרך הזאת משויך לכל קואורדינאטה של החלקיק, $\mathbf{r}$, **תנע קנוני** שצמוד אליה, $\mathbf{p}$. לכל מערכת יש לזהות פונקציה של $\mathbf{r}$ ושל $\mathbf{p}$, $H(\mathbf{p},\mathbf{r})$, כך שמשוואות התנועה של החלקיק הן

$$\dot{\mathbf{r}} = \nabla_{\mathbf{p}} H \quad , \dot{\mathbf{p}} = -\nabla_{\mathbf{r}} H \, . \tag{נ6.1}$$

הפונקציה $H(\mathbf{p},\mathbf{r})$ היא **ההמילטוניאן של החלקיק**, ומשוואות (נ6.1) נקראות **משוואות התנועה של המילטון**. בהיעדר שדה מגנטי ההמילטוניאן של אלקטרון בפוטנציאל חשמלי (שאיננו תלוי בזמן) $\varphi(\mathbf{r})$ שווה לאנרגיה הכללית של החלקיק, $H = \dfrac{\mathbf{p}^2}{2m} - e\phi(\mathbf{r})$, ומשוואות (נ6.1) נותנות $\dot{\mathbf{r}} = \nabla_{\mathbf{p}} H = \mathbf{p}/m$, $\dot{\mathbf{p}} = -\nabla_{\mathbf{r}} H = e\nabla_{\mathbf{r}}\varphi = -e\mathbf{E}$, כאשר $\mathbf{E} = -\nabla_{\mathbf{r}}\varphi$ הוא השדה החשמלי. במקרה הזה התנע הקנוני של המילטון מתלכד עם התנע המכני של החלקיק, $\mathbf{p} = m\mathbf{v} = m\dot{\mathbf{r}}$, ומשוואת התנועה של התנע הקנוני משחזרת את החוק השני של ניוטון, $m\ddot{\mathbf{r}} = m\dot{\mathbf{v}} = \dot{\mathbf{p}} = -e\mathbf{E}$. כאשר נוסף שדה מגנטי $\mathbf{B}$, הכוח של לורנץ תלוי גם במהירות של החלקיק, וזה גורם להבדל בין התנע הקנוני לבין התנע המכני. כדי שמשוואות התנועה של המילטון (נ6.1) ישחזרו את משוואות התנועה הקלאסיות, $m\dot{\mathbf{v}} = -e\left(\mathbf{E} + \dfrac{\mathbf{v}}{c} \times \mathbf{B}\right)$ [משוואה (6.2.8)], נראה עכשיו כי צריך להשתמש בהמילטוניאן

$$H = \frac{1}{2m}\left(\mathbf{p} + \frac{e}{c}\mathbf{A}\right)^2 - e\phi \, , \tag{נ6.2}$$

כאשר $\mathbf{A}$ הוא **הפוטנציאל הוֶקטורי** (שתלוי במקום ובזמן). השדה החשמלי והשדה המגנטי הם $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$, $\mathbf{E} = -\nabla\phi - \mathbf{A}/c$ [ראו סעיף 6.3 בקורס "חשמל ומגנטיות"]. ממשוואה (נ6.1), מהירות האלקטרון לפי המילטון היא $\mathbf{v} = \dot{\mathbf{r}} = \nabla_{\mathbf{p}} H = [\mathbf{p} + (e/c)\mathbf{A}]/m$, ולכן $\mathbf{p} = m\mathbf{v} - (e/c)\mathbf{A}$; **התנע הקנוני** $\mathbf{p}$ שונה מהתנע המכני $m\mathbf{v}$. גזירה לפי הזמן של התוצאה הזאת עבור התנע הקנוני נותנת $\dot{\mathbf{p}} = m\dot{\mathbf{v}} - (e/c)[\partial\mathbf{A}/\partial t + (\mathbf{v}\cdot\nabla)\mathbf{A}]$ (האיבר השני מכיל גזירה של התלות המפורשת בזמן וגזירת שרשרת של התלות בזמן בגלל התלות של הקואורדינטות בזמן). מצד שני, המשוואה השנייה של המילטון נותנת

$$\dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial x_i} = e\frac{\partial\varphi}{\partial x_i} - \left(\frac{e}{mc}\right)[\mathbf{p} + (e/c)\mathbf{A}]\cdot\frac{\partial\mathbf{A}}{\partial x_i} = e\frac{\partial\varphi}{\partial x_i} - \mathbf{v}\cdot\left(\frac{e}{c}\right)\frac{\partial\mathbf{A}}{\partial x_i} \, .$$

השוואת שני הביטויים עבור $\dot{p}_i$ והצבת $\dot{v}_i = \ddot{x}_i$ נותנים

$$m\ddot{x}_i = (e/c)[\partial A_i/\partial t + \vec{v}\cdot\nabla A_i - \vec{v}\cdot\partial\vec{A}/\partial x_i] + e\partial\phi/\partial x_i \, . \tag{נ6.3}$$

שאלה נ6.1 מראה שהמשוואה הזאת זהה למשוואת התנועה הקלאסית (6.2.8).

שאלה 6.1נ

השתמשו בזהות $\mathbf{v}\times[\nabla\times\mathbf{A}]=\nabla(\mathbf{v}\cdot\mathbf{A})-(\mathbf{v}\cdot\nabla)\mathbf{A}$ (בדקו!) ובביטויים לשדה החשמלי ולשדה המגנטי כדי להראות כי משוואה (6.3נ) זהה למשוואת התנועה הקלאסית עם כוח לורנץ.

משוואת שרדינגר בשדה מגנטי קבוע: ההתנהגות הקוונטית של אלקטרונים מתקבלת מפתרון משוואת שרדינגר, $\hat{H}\psi=E\psi$, כאשר $\hat{H}$ הוא אופרטור ההמילטוניאן. אופרטור זה מתקבל מההמילטוניאן הקלאסי של האלקטרון, כפונקציה של התנע הקנוני $\mathbf{p}$ והמקום $\mathbf{r}$, כאשר מציבים במקום התנע הקנוני את האופרטור $\hat{\mathbf{p}}=-i\hbar\nabla$. אופרטור המקום הקוונטי שווה לקואורדינטות החלקיק, $\hat{\mathbf{r}}=\mathbf{r}$. בהיעדר שדה מגנטי מתקבל $\hat{H}=\dfrac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m}+\hat{V}(\mathbf{r})=-\dfrac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(\mathbf{r})$, וזהו ההמילטוניאן שבו השתמשנו במשוואת שרדינגר בכל הפרקים הקודמים. כאשר פועל גם שדה מגנטי, ההמילטוניאן הקוונטי מתקבל ממשוואה (6.2נ),

$$\hat{H}=\frac{1}{2m}\left(-i\hbar\nabla+\frac{e}{c}\mathbf{A}\right)^2-e\varphi\,. \qquad (6.4נ)$$

בשדה מגנטי קבוע בכיוון ציר-z ניתן לבחור את הפוטנציאל הוֶקטורי **בכיול של לנדאו**, $\mathbf{A}=-\mathrm{B}y\hat{\mathbf{x}}$ (בדקו כי אכן $\mathbf{B}=\nabla\times\mathbf{A}=\mathrm{B}\hat{\mathbf{z}}$). בהיעדר פוטנציאל חשמלי משוואת שרדינגר היא

$$\frac{1}{2m}\left[\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}-\frac{e}{c}\mathrm{B}y\right)^2-\hbar^2\left(\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\right]\psi(\mathbf{r})=E\psi(\mathbf{r})\,. \qquad (6.5נ)$$

הקואורדינטות x ו-z אינן מופיעות בהמילטוניאן, ולכן התנועה בכיוונים הללו היא של חלקיק חופשי. במילים אחרות, אפשר להציב במשוואה (6.5נ) את הפונקציה $\psi(\mathbf{r})=\chi(y)e^{i(k_x x+k_z z)}$, כאשר k_x ו-k_z הם מספרים קבועים (שייקבעו לפי תנאי השפה) ולקבל את המשוואה

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dy^2}\chi(y)+\frac{1}{2}m\omega_c^2(y-y_0)^2\chi(y)=\left[E-\frac{\hbar^2}{2m}k_z^2\right]\chi(y)\,, \qquad (6.6נ)$$

כאשר $\omega_c=e\mathrm{B}/(mc)$ היא תדירות הציקלוטרון [משוואה (6.2.9)]. קל לראות כי זאת משוואת שרדינגר עבור אוסצילטור הרמוני חד-ממדי, שמתנודד בכיוון ציר-y סביב הנקודה $y_0=c\hbar k_x/(e\mathrm{B})=l_B^2k_x$, כאשר $l_B^2=\hbar c/(e\mathrm{B})$ הוא ריבוע האורך המגנטי. לכן, רמות האנרגיה של החלקיק הן

$$E(\ell,k_z)=\frac{\hbar^2}{2m}k_z^2+\hbar\omega_c(\ell+1/2)\,. \qquad (6.7נ)$$

האיבר האחרון, שהתקבל מרמות האנרגיה של האוסצילטור ההרמוני, מייצג את **רמות לנדאו** ומוכיח את משוואה (6.11.4). האיבר הראשון מייצג תנועה קצובה של האלקטרון בכיוון מקביל לשדה המגנטי (גם במקרה הקלאסי תנועת האלקטרון בכיוון מקביל לשדה איננה מושפעת מהשדה, ראו שאלה 6.2.3). במקרה הדו-ממדי האיבר הראשון מתאפס. הפתרון של משוואה

(נ6.6) הוא $[(y-y_0)/l_B]$ $\chi_\ell(y)=\frac{1}{\sqrt{2^\ell \ell! l_B\sqrt{\pi}}}e^{-[(y-y_0)/l_B]^2/2}H_\ell[(y-y_0)/l_B]$, כאשר H_ℓ הוא הפולינום של הרמיט (מסדר ℓ) (ראו סעיף 4.1 ביחידה 7 בקורס "פרקים בפיסיקה מודרנית"). הפונקציה הזאת ממוקמת באזור שרוחבו מסדר גודל של האורך המגנטי l_B, סביב הנקודה y_0. במקרה הדו-ממדי מתקיים $k_z=0$, ולכן מתקבל גל מישורי בכיוון ציר-x, שמוכפל בפונקציה צרה בכיוון ציר-y.

ניוון של רמות לנדאו בתנועה דו-ממדית: נניח שהאלקטרון נע בדגם מישורי מלבני, שממדיו $L_x\times L_y$. תנאי שפה מחזוריים נותנים $k_xL_x=2\pi n_x$, עם n_x שלם, ולכן $y_0(n_x)=c\hbar 2\pi n_x/(e\mathrm{B}L_x)$. מאחר שמתקיים גם $0<y_0<L_y$, מתקבל $n_x<\frac{L_xL_y\mathrm{B}}{(ch/e)}=\frac{\Phi}{\Phi_0}$, כאשר $\Phi=L_xL_y\mathrm{B}$ הוא השטף המגנטי דרך שטח הדגם, ואילו $\Phi_0=ch/e$ הוא "**הקוונטום של השטף המגנטי**". זאת בדיוק התוצאה שהתקבלה לפני איור 6.11.3. לכן, הניוון של כל רמת לנדאו (מספר המצבים העצמיים של התנע בכיוון x) שווה למספר הקוונטים של השטף המגנטי ש"נכנסים" לשטח הדגם. הניוון הגדול איננו סותר את עקרון פאולי, כי פונקציות הגל שמתאימות לערכים שונים של המספר הקוונטי n_x מתארות אוסצילטורים שמתנודדים סביב נקודות שונות $y_0(n_x)$.

שאלה 6.2נ

א. הוכיחו כי הביטויים עבור השדה המגנטי, $\mathbf{B}=\nabla\times\mathbf{A}$, ועבור השדה החשמלי, $\mathbf{E}=-\nabla\varphi-\dot{\mathbf{A}}/c$, אינם משתנים, אם מזיזים את הפוטנציאל הוֶקטורי בגרדיאנט של פונקציה סקלרית כלשהי, $\mathbf{A}\to\mathbf{A}+\nabla f(\mathbf{r},t)$ ואת הפוטנציאל החשמלי בנגזרת הזמנית של אותה פונקציה, $\varphi\to\varphi-\dot{f}(\mathbf{r},t)/c$. זהו **חופש הכיול**.

ב. הוכיחו כי שדה מגנטי קבוע בכיוון ציר-z מתואר גם על ידי "**הכיול הסימטרי**", $\mathbf{A}_S=\frac{1}{2}\mathbf{B}\times\mathbf{r}$. הוכיחו גם כי ההפרש בין הפוטנציאלים הוֶקטוריים בכיול הסימטרי ובכיול של לנדאו מקיים את חלק (א), וכי שני הכיולים הנזכרים לעיל מקיימים את **תנאי הכיול של קולון**, $\nabla\cdot\mathbf{A}=0$.

ג. הוכיחו כי כאשר מתקיים $\nabla\cdot\mathbf{A}=0$, משוואה (נ6.4) נותנת

$$\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2-\frac{ie\hbar}{mc}\mathbf{A}\cdot\nabla+\frac{1}{2m}\left(\frac{e}{c}\right)^2\mathbf{A}^2-e\varphi\ .$$

הציבו את הכיול הסימטרי והראו כי $\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+\frac{e\mathrm{B}}{2mc}\hat{L}_z+\frac{m}{8}\omega_c{}^2(x^2+y^2)-e\varphi$. האיבר השני כאן מייצג את אפקט זימן ה"נורמלי", כלומר את הצימוד של המומנט המגנטי המסלולי $\mu_z=-eL_z/(2mc)$ עם השדה המגנטי. האיבר השלישי מייצר פוטנציאל הרמוני דו-ממדי.

ד. בכיול הסימטרי רשמו את ההמילטוניאן בקואורדינאטות גליליות, $\mathbf{r}=(\rho\cos\theta,\rho\sin\theta,z)$, והראו כי המצבים העצמיים של משוואת שרדינגר עבור $\varphi=0$ הם מהצורה $\psi_{nMk_z}(\mathbf{r})=R_{nM}(\rho)e^{iM\theta}e^{ik_zz}$, כאשר $\hbar M$ הוא הערך העצמי של מרכיב התנע הזוויתי

שניצב למישור, $\hat{L}_z = -i\hbar\frac{\partial}{\partial\theta}$, וכאשר $R_{nM}(\rho)$ היא פונקציית הגל הרדיאלית של אוסצילטור הרמוני במישור. קבלו את המשוואה הדיפרנציאלית עבור $R_{nM}(\rho)$ והראו שמתקיים $R \sim \rho^{|M|}$ ליד הראשית, וכן $R \sim e^{-(\rho/l_B)^2/4}$ במרחקים גדולים מהראשית. הסבירו לכן מדוע הפונקציה הזאת מתארת את התנועה המחזורית המעגלית הקלאסית, כמו באיור 6.11.4.

אפקט הול הקוונטי: אפקט הול מתייחס לגיאומטריה שהוצגה באיור 6.2.1: האלקטרונים נעים בכיוון ציר-x, וישנם שדה מגנטי בכיוון ציר-z ושדה חשמלי בכיוון ציר-y (קבועים במרחב ובזמן). מהמשוואה $\mathbf{E} = -\nabla\varphi$ נובע כי $\varphi = -\mathrm{E}y$, ולכן יש להוסיף להמילטוניאן במשוואה (ג6.4) את האיבר $V(y) = e\mathrm{E}y$. ההשלמה לריבוע במשוואה (ג6.6),

$$\frac{1}{2}m\omega_c^2(y-y_0)^2 + e\mathrm{E}y = \frac{1}{2}m\omega_c^2[y-y_0+e\mathrm{E}/(m\omega_c^2)] + e\mathrm{E}[y_0 - e\mathrm{E}/(2m\omega_c^2)],$$

מראה שהפתרון הוא עדיין זה של אוסצילטור הרמוני, אלא שעכשיו מרכז האוסילטור מוזז מ-y_0 אל $y_0 - e\mathrm{E}/(m\omega_c^2)$, והאנרגיה היא

$$E(\ell,k_z,k_x) = \frac{\hbar^2}{2m}k_z^2 + \hbar\omega_c(\ell+1/2) - e\mathrm{E}y_0 + O(\mathrm{E}^2). \tag{ג6.8}$$

רמות לנדאו, שלא היו תלויות ב-k_x, הופכות עכשיו להיות לינאריות ב-$y_0 = c\hbar k_x/(e\mathrm{B})$, ולכן ב-$k_x$. שימוש במשוואה החצי-קלאסית $v_x = \partial E/\partial p_x = (\partial E/\partial k_x)/\hbar$ [משוואה (6.10.6)] נותן עכשיו $v_x = -\mathrm{E}c/\mathrm{B}$, ולכן צפיפות הזרם בכיוון ציר-x היא $j_x = -nev_x = (nec/\mathrm{B})\mathrm{E} = \sigma_{xy}\mathrm{E}$, בהתאמה עם התוצאה הקלאסית (6.2.15). באופן דומה מתקבל $v_y = (\partial E/\partial k_y)/\hbar = 0$, ולכן המוליכות האורכית מתאפסת, $\sigma_{yy} = 0$.

מצבי שפה: עד כה הנחנו כי השדה החשמלי קבוע במרחב. למעשה, לדגם באיור 6.2.1 יש רוחב סופי בכיוון שניצב לזרם, כלומר בכיוון ציר-y. בחלק ה"פנימי" של הדגם אפשר להתעלם מהשפה, וכל רמת לנדאו E_ℓ מתוארת על ידי פונקציות גל $\psi_\ell(k_x)$ שממוקמות בכיוון ציר-y סביב המרכזים $y_0(k_x)$. ליד השפה מופיע פוטנציאל נוסף, $U(y)$, שדוחה את האלקטרון מהשפה. בקירוב הנמוך ביותר של תורת ההפרעות, האנרגיה של מצב שהיה ממוקם בקרבת השפה תזוז מרמת לנדאו,

$$E_\ell \to E(\ell,k_x) \approx E_\ell + \langle\psi_\ell(k_x)|U(y)|\psi_\ell(k_x)\rangle \approx E_\ell + U[y_0(k_x)], \tag{ג6.9}$$

כאשר הנחנו כי הרוחב של $\psi_\ell(k_x)$ (שהוא מסדר גודל של האורך המגנטי l_B) קטן לעומת השינוי של הפוטנציאל, והשתמשנו בנרמול של הפונקציה הזאת. מהירות האלקטרונים במצב הזה, בכיוון משיק לדופן, היא עכשיו

$$v_x(\ell,k_x) = \frac{1}{\hbar}\frac{\partial E(\ell,k_x)}{\partial k_x} \approx \frac{1}{\hbar}\frac{\partial U[y_0(k_x)]}{\partial y_0}\frac{\partial y_0}{\partial k_x} = \frac{c}{e\mathrm{B}}\frac{\partial U}{\partial y_0}. \tag{ג6.10}$$

המהירות הזאת חיובית ליד הדופן ה״ימנית״ של הדגם, שבה הפוטנציאל גדל, כשמתקרבים אל הדופן (בכיוון החיובי של ציר-y), ושלילית ליד הדופן ה״שמאלית״ של הדגם, שבה הפוטנציאל קטן כשזזים מהדופן לכיוון החיובי של ציר-y. כאשר רמת פרמי של האלקטרונים נמצאת בין רמות לנדאו, מאוכלסים רק המצבים שבהם $E_F = E(\ell, k_x)$. מצבים אלה ממוקמים ליד השפות הנגדיות של הדגם, ולכן הם מייצגים את מצבי השפה הקלאסיים שתוארו באיור 6.11.4. כמו באיור הזה, כל מצב כזה מכיל אלקטרונים שנעים בכיוון אחד בלבד. אם הדפנות הנגדיות רחוקות זו מזו, אזי החפיפה בין פונקציות הגל המתאימות קטנה מאוד, ולכן יש סיכוי אפסי לפיזורים מהמצב שנע ״ימינה״ ליד דופן אחת אל המצב שנע ״שמאלה״ ליד הדופן הנגדית, גם בנוכחות אי-סדר שמיוצג על ידי אטומים ״זרים״ בדגם. לכן ההתנגדות החשמלית מתאפסת, כפי שאכן מתקבל בניסיון.

טרנספורמציית הכיול על משוואת שרדינגר, אפקט אהרונוב-בוהם: שאלה 6.2נ הגדירה את טרנספורמציות הכיול עבור הפוטנציאלים והראתה שהשדות החשמלי והמגנטי אינם משתנים אחרי הטרנספורמציות הללו. נבחן עכשיו את השינויים בפונקציות הגל הקוונטיות אחרי אותן טרנספורמציות. נתחיל ממשוואת שרדינגר התלויה בזמן עבור $\psi(\mathbf{r},t)$,

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = \left[\frac{1}{2m}\left(-i\hbar\nabla + \frac{e}{c}\mathbf{A}\right)^2 - e\varphi\right]\psi \; . \qquad \text{(6.11נ)}$$

נפעיל עכשיו את הטרנספורמציות $\mathbf{A} \to \mathbf{A} = \mathbf{A}' + \nabla f(\mathbf{r},t)$, $\varphi \to \varphi = \varphi' - \dot{f}(\mathbf{r},t)/c$ ונסמן את הפתרון שמתקבל עם הפוטנציאלים החדשים ב-$\psi'(\mathbf{r},t)$. הפונקציה הזאת צריכה לקיים את המשוואה

$$i\hbar\frac{\partial\psi'}{\partial t} = \left[\frac{1}{2m}\left(-i\hbar\nabla + \frac{e}{c}\mathbf{A}'\right)^2 - e\varphi'\right]\psi' \; . \qquad \text{(6.12נ)}$$

שאלה 6.3נ מוכיחה כי

$$\psi'(\mathbf{r},t) = \psi(\mathbf{r},t)e^{ief(\mathbf{r},t)/(c\hbar)} \; . \qquad \text{(6.13נ)}$$

שאלה 6.3נ

הוכיחו כי הפונקציה במשוואה (6.13נ) אכן פותרת את משוואה (6.12נ).

משוואה (6.13נ) מראה כי האפקט היחיד של טרנספורמציית הכיול הוא שינוי הפאזה של פונקציית הגל. הטרנספורמציה איננה משפיעה על צפיפות ההסתברות למצוא את האלקטרון, $|\psi|^2 = |\psi'|^2$. הדרך היחידה למדוד את הפאזה הזאת היא במצב שבו יש התאבכות בין פונקציית הגל לבין פונקציית גל אחרת. אהרונוב ובוהם הציעו ב-1959 דרך לבצע את המדידה הזאת. נניח שהאלקטרון נע על מסלול קווי סגור, שמקיף אזור שבתוכו פועל שדה מגנטי. השדה הזה יוצר פוטנציאל וקטורי שפועל בכל המרחב, גם באזורים שבהם השדה המגנטי מתאפס. למשל, שדה מגנטי של סולנואיד גלילי אינסופי פועל רק בתוך הגליל, אבל הפוטנציאל הוֶקטורי שהוא יוצר

קבוע על מסלולים מעגליים שמקיפים את הגליל בכל המרחב. כפי שנראה עוד מעט, אף שהאלקטרון נע באזור שבו השדה המגנטי מתאפס, הוא עדיין חש את הפוטנציאל הוֶקטורי (ש״נולד״ במקור רק כאמצעי עזר לפתרון תרגילים באלקטרומגנטיות). התופעות שנתאר עכשיו הן קוונטיות טהורות, ואין להן שום אנלוג קלאסי.

נניח שהפתרון ψ' מתאים למצב שבו $\mathbf{A}' = 0$. נניח שגם הפוטנציאל החשמלי שווה לאפס, ושאין תלות בזמן. הפוטנציאל הוֶקטורי בנוכחות השדה המגנטי הוא לכן $\mathbf{A} = \nabla f$, ואפשר לקבל את הפונקציה f על ידי אינטגרציה על מסלול קווי במרחב, ״1״, שעובר בין שתי נקודות,

$$. f_1(\mathbf{r}) = \int_{\mathbf{r}_0}^{\mathbf{r}} d\mathbf{r}' \cdot A(\mathbf{r}') \equiv \int_1 d\mathbf{r}' \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}') \qquad (\text{נ}6.14)$$

נתאר עכשיו את ניסוי שני הסדקים: האלקטרון יוצא מהנקודה S, עובר דרך שני סדקים על שני מסלולים, 1 ו-2, ופוגע במסך, איור נ6.1. בתוך העיגול שבין שני המסלולים עובר שדה מגנטי, שיוצר שדה וקטורי בכל המישור. בפרט, השדה המגנטי יוצר פוטנציאל וקטורי שונה על שני המסלולים. פונקציות הגל של האלקטרון בשני המסלולים הן לכן

$$, \psi_2(\mathbf{r}) = \psi'(\mathbf{r}) e^{ief_2(\mathbf{r})/(\hbar c)} \quad \text{או} \quad \psi_1(\mathbf{r}) = \psi'(\mathbf{r}) e^{ief_1(\mathbf{r})/(\hbar c)} \qquad (\text{נ}6.15)$$

כאשר הפונקציה f_1 ניתנת על ידי משוואה (נ6.14), והפונקציה f_2 ניתנת באופן דומה. ההסתברות למצוא את האלקטרון בנקודה $\mathbf{r}$ על המסך היא

$$, |\psi(\mathbf{r})|^2 = |\psi_1 + \psi_2|^2 = |\psi_1(\mathbf{r})|^2 + |\psi_2(\mathbf{r})|^2 + 2\,\mathrm{Re}[\psi_1(\mathbf{r})^* \psi_2(\mathbf{r})] = 2|\psi'(\mathbf{r})|^2 [1 + \cos(\phi)] \qquad (\text{נ}6.16)$$

כאשר

$$. \phi = \frac{e}{\hbar c}\left[\int_2 d\mathbf{r}' \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}') - \int_1 d\mathbf{r}' \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}')\right] = \frac{e}{\hbar c} \oint d\mathbf{r}' \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}') \qquad (\text{נ}6.17)$$

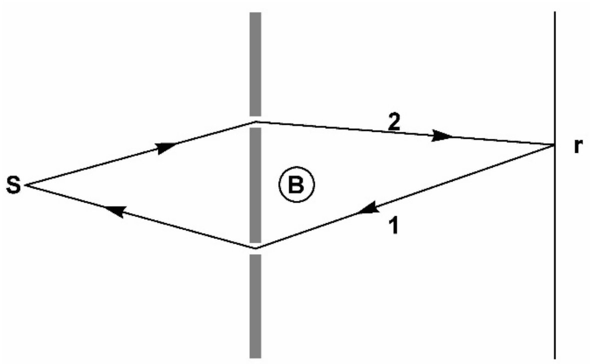
ההפרש בין שני האינטגרלים המסלוליים באיבר האמצעי שווה לאינטגרל סביב המסלול הסגור שמסומן באיור על ידי חִצים. ממשפט סטוקס אפשר להפוך את האינטגרל הזה לאינטגרל על השטח הכלול בתוך המסלול הסגור,

$$, \oint d\mathbf{r}' \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}') = \int_S d^2 r\, \hat{\mathbf{n}}(\mathbf{r}) \cdot [\nabla \times \mathbf{A}] = \int_S d^2 r\, \mathrm{B}_\perp(\mathbf{r}) = \Phi$$

כאשר $\hat{\mathbf{n}}(\mathbf{r})$ הוא וקטור יחידה שניצב למשטח שעליו מחשבים את האינטגרל, ו- $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$. לכן, $\mathrm{B}_\perp(\mathbf{r})$ הוא מרכיב השדה המגנטי שניצב למשטח. האינטגרל השטחי על המרכיב הניצב למשטח של השדה המגנטי שווה לשטף המגנטי הכולל שעובר דרך המשטח, Φ. מאחר שהשדה פועל רק בתוך העיגול המסומן באיור, האינטגרל השטחי ייתן תוצאה זהה עבור כל מסלול שמקיף את העיגול הזה. הצבה ב-(נ6.17) נותנת לבסוף

$$\phi = \frac{e}{\hbar c}\Phi = 2\pi\frac{\Phi}{\Phi_0}, \qquad (\text{נ}6.18)$$

כאשר $\Phi_0 \equiv hc/e$ הוא **הקוונטום של השטף המגנטי**, שהוזכר קודם לכן בהקשר עם אפקט הול הקוונטי. תמונת ההתאבכות על המסך בניסוי שני הסדקים מציגה לכן תלות מחזורית של העוצמה בשטף המגנטי ש"חודר" דרך המסלול הסגור, ומשלימה מחזור שלם בכל פעם שהשטף גדל בקוונטום שלם של השטף, משוואה (נ6.16). אוסצילציות אלה, כפונקציה של השטף המגנטי, נקראות על שם אהרונוב ובוהם. הן מופיעות בהרבה מערכות מזוסקופיות ומהוות כלי חשוב לזיהוי הקוהרנטיות של פונקציות הגל במערכות אלה (אין אוסצילציות כשאין קוהרנטיות, כי אז אין התאבכות של הגלים).



איור נ6.1: ניסוי שני הסדקים עבור אלקטרון בנוכחות שדה מגנטי.

שאלה נ6.4

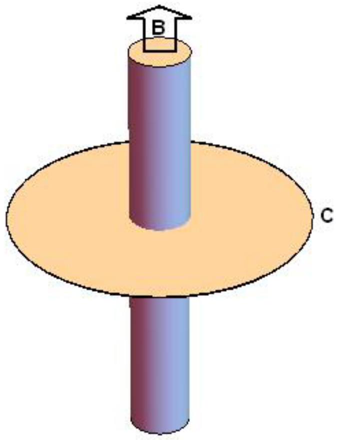
איור נ6.2 מתאר טבעת מתכתית שמקיפה סולנואיד.

א. חשבו את הפוטנציאל הוֶקטורי בכיוון שמשיק לטבעת ורשמו את משוואת שרדינגר עבור פונקציית הגל של אלקטרון שנע על הטבעת.

ב. מצאו את הפונקציות העצמיות ואת האנרגיות העצמיות של משוואת שרדינגר.

ג. עבור מצב עצמי עם אנרגיה E_n, הראו כי זרם המטען סביב הטבעת הוא $\langle j_\theta \rangle = -c\frac{\partial E_n}{\partial \Phi}$. הסבירו את התוצאה הזאת באמצעות הקשר בין הזרם לבין המומנט המגנטי המושרה.

ד. כאשר הטבעת מלאה באלקטרונים עד לרמת פרמי, חשבו את האנרגיה הכללית שלהם. חשבו גם את הזרם הכללי סביב הטבעת, כפונקציה של השטף המגנטי דרך הטבעת, והראו כי הוא שונה מאפס וקבוע בזמן כל עוד יש שדה מגנטי בתוך הסולנואיד. הזרם הזה נקרא **"הזרם המתמיד"** (persistent current). לאילו ערכים של השטף הזרם הזה מתאפס?



איור 6.2נ: הגליל הפנימי מתאר סולנואיד בעל רדיוס a, שבתוכו קיים שדה מגנטי קבוע בכיוון הציר, B. המעגל C מתאר טבעת בעלת רדיוס b שמכילה אלקטרונים.

תשובות לשאלות בגוף הפרק

תשובה 6.2.1

א. הסיכוי לכך שהאלקטרון יתנגש במרווח זמן dt שווה ל- dt/τ. לכן, הסיכוי לכך שהאלקטרון לא יתנגש במשך זמן $(t + dt)$ שווה למכפלת הסיכויים $P(t + dt) = P(t)(1 - dt/\tau)$. מכאן, $dP/dt = -P/\tau$, ולכן $P(t) = e^{-t/\tau}$ (כאשר השתמשנו גם בתנאי ההתחלה $P(0) = 1$).

ב. הסיכוי להתנגשות בדיוק במרווח בין הזמנים t ו-$(t + dt)$ הוא $P(t)(dt/\tau)$. לכן, הזמן הממוצע בין התנגשויות עוקבות הוא

$$\langle t \rangle = \frac{\int_0^\infty tP(t)dt/\tau}{\int_0^\infty P(t)dt/\tau} = \tau .$$

תשובה 6.2.2

המרכיב של המהירות החדשה $\mathbf{v}'$ שניצב לכיוון המהירות המקורית עדיין יתמצע לאפס, אבל המרכיב שלה בכיוון המהירות המקורית יהיה שווה להיטל שלה באותו כיוון, וההיטל הזה חייב לקיים $\langle \mathbf{v}'_{\|} \rangle \geq \langle v(\tau) \rangle \cos\beta$, כי הזווית בין המהירות החדשה למהירות המקורית קטנה או שווה ל- β. הצבה במשוואה $\langle \mathbf{v} \rangle = \langle \mathbf{v}' \rangle - e\mathbf{E}\tau/m$ נותנת לכן $\left|\langle \mathbf{v} \rangle\right|(1 - \cos\beta) \geq -e\mathrm{E}\tau/m$. אפשר להציג את התוצאה הזאת על ידי זמן רלקסציה מוכלל, שמקיים $\tau' \geq \tau(1 - \cos\beta)$. לכן, זמן הרלקסציה האפקטיבי גדל ככל שזווית הפיזור קטנה ומתבדר לאינסוף כשהזווית שווה לאפס – כשלא מתרחש שום פיזור.

תשובה 6.2.3

כשהשדה המגנטי מקביל לציר- z, משוואות התנועה הקלאסיות הן $\dot{p}_x = -\omega_c p_y$, $\dot{p}_y = \omega_c p_x$, $\dot{p}_z = 0$. לכן, p_z קבוע בזמן, ומתקבלת תנועה קצובה בכיוון ציר- z , $z(t) = z(0) + p_z(0)t/m$.

גזירת המשוואה השנייה והצבת המשוואה הראשונה נותנות $\ddot{p}_y = \omega_c \dot{p}_x = -\omega_c^2 p_y$, עם הפתרון $p_y(t) = p_y(0)\cos(\omega_c t)$.

מהמשוואה $\dot{x} = p_x/m = \dot{p}_y/(m\omega_c) = -[p_y(0)/m]\sin(\omega_c t)$

מתקבל לכן $x(t) = x(0) + [p_y(0)/(m\omega_c)][\cos(\omega_c t) - 1]$.

באופן דומה, מהמשוואה $\dot{y} = p_y/m$ מתקבל $y(t) = y(0) + [p_y(0)/(m\omega_c)]\sin(\omega_c t)$.

שתי המשוואות האחרונות מתארות תנועה מעגלית במישור XY, עם רדיוס $p_y(0)/(m\omega_c)$ ועם תדירות זוויתית ששווה לתדירות הציקלוטרון ω_c.

תשובה 6.2.4

הצפיפויות של אטומי הליתיום והנחושת (ביחידות CGS) הן

$n_{Li} = 2/(3.49 \times 10^{-8}\,\mathrm{cm})^3 = 4.7 \times 10^{22}\,\mathrm{cm}^{-3}$,

$n_{Cu} = 4/(3.6.1\times10^{-8}\,\text{cm})^3 = 8.45\times10^{22}\,\text{cm}^{-3}$. הצבת $e = 4.8\times10^{-10} esu$ ו- $c = 3\times10^{10}\,\text{cm/sec}$ נותנת $R_H(Li) = -1.48\times10^{-24}(\text{CGS})$, $R_H(Cu) = -0.82\times10^{-24}(\text{CGS})$.

תשובה 6.2.5

א. נתחיל ממשוואות התנועה (6.2.8). באופן מפורש, המשוואות עבור מרכיבי התנע בתוך המישור זהות למשוואות שנדונו אחרי המשוואה (6.2.8), ואליהן יש להוסיף את המשוואה $\langle\dot{p}_z\rangle = -e\text{E}_z - \langle p_z\rangle/\tau$. נציב $\langle\mathbf{p}(t)\rangle = \mathbf{p}_0 e^{-i\omega t}$ ונקבל

$$-i\omega p_{0x} = -e\text{E}_{0x} + \omega_c p_{0y} - p_{0x}/\tau\,,$$
$$-i\omega p_{0y} = -e\text{E}_{0y} + \omega_c p_{0x} - p_{0y}/\tau\,,$$
$$-i\omega p_{0z} = -e\text{E}_{0z} - p_{0z}/\tau\,.$$

ממשוואה (6.2.4), צפיפות הזרם היא $\langle\mathbf{j}(t)\rangle = \mathbf{j}_0 e^{-i\omega t}$, עם $\mathbf{j}_0 = -(en/m)\mathbf{p}_0$. הצבה במשוואות הנ"ל נותנת

$$\begin{pmatrix}\text{E}_{0x}\\ \text{E}_{0y}\\ \text{E}_{0z}\end{pmatrix} = \frac{1}{\sigma_0}\begin{pmatrix}1-i\omega\tau & \omega_c\tau & 0\\ -\omega_c\tau & 1-i\omega\tau & 0\\ 0 & 0 & 1-i\omega\tau\end{pmatrix}\begin{pmatrix}j_{0x}\\ j_{0y}\\ j_{0z}\end{pmatrix},$$

כאשר $\sigma_0 = ne^2\tau/m$. מטריצת המקדמים היא טנזור ההתנגדות הסגולית, $\vec{\vec{\rho}}$. היפוך המטריצה הזאת נותן את טנזור המוליכות החשמלית,

$$\vec{\vec{\sigma}}_0 = \vec{\vec{\rho}}^{-1} = \sigma_0\begin{pmatrix}\dfrac{1-i\omega\tau}{(1-i\omega\tau)^2+(\omega_c\tau)^2} & \dfrac{-\omega_c\tau}{(1-i\omega\tau)^2+(\omega_c\tau)^2} & 0\\ \dfrac{\omega_c\tau}{(1-i\omega\tau)^2+(\omega_c\tau)^2} & \dfrac{1-i\omega\tau}{(1-i\omega\tau)^2+(\omega_c\tau)^2} & 0\\ 0 & 0 & \dfrac{1}{1-i\omega\tau}\end{pmatrix}.$$

ב. בתדירויות גבוהות,

$$\vec{\vec{\sigma}} \Rightarrow \sigma_0\begin{pmatrix}\dfrac{i\omega}{\tau(\omega^2-\omega_c^2)} & \dfrac{\omega_c}{\tau(\omega^2-\omega_c^2)} & 0\\ \dfrac{-\omega_c}{\tau(\omega^2-\omega_c^2)} & \dfrac{i\omega}{\tau(\omega^2-\omega_c^2)} & 0\\ 0 & 0 & \dfrac{1}{\omega\tau}\end{pmatrix}.$$

עבור $\omega \approx \omega_c$ נוצרים במישור הניצב לשדה המגנטי זרמים חזקים מאוד, גם אם עוצמת השדה החשמלי איננה גבוהה. המערכת נכנסת לתהודה ומאפשרת העברה יעילה של אנרגיה אלקטרומגנטית לאנרגיה קינטית של האלקטרונים.

תשובה 6.2.6

א. אם גרדיאנט הטמפרטורה הוא בכיוון החיובי של ציר-x, אזי לאלקטרונים שמגיעים אל ראשית הצירים מצד שמאל, מהנקודה $-|v_x|\tau$, יש מהירות "תרמית" $\left|v_x\left[T(-|v_x|\tau)\right]\right|$. מהירות האלקטרונים שמגיעים מהכיוון ההפוך היא $-\left|v_x\left[T(|v_x|\tau)\right]\right|$. לכן, בהנחה של גרדיאנט קטן, המהירות התרמית הממוצעת היא

$$\begin{aligned}\langle v_{Ex}\rangle &= \{|v_x[T(-|v_x|\tau)]| - |v_x[T(|v_x|\tau)]|\}/2 \approx -|v_x|\tau(d|v_x|/dT)(dT/dx)\\ &= -(\tau/m)[d(mv_x^2/2)/dT](dT/dx) = -[\tau/(3m)](du/dT)(dT/dx)\\ &= -[\tau c/(3m)](dT/dx)\end{aligned}$$

הצבה במשוואה (6.2.4) נותנת עבור זרם המטען $\mathbf{j}_Q = -ne\langle\mathbf{v}_E\rangle = \dfrac{\sigma c}{3e}\nabla T$.

ב. אם אין זרם חשמלי, צריך להתקיים שדה חשמלי שיוצר זרם $\mathbf{j}_E$ נגדי לזרם שחושב לעיל, באופן שהזרם השקול מתאפס, $\mathbf{j}_E + \mathbf{j}_Q = 0$. שימוש במשוואה (6.2.5) נותן את הזרם ש"נגרם" על ידי השדה החשמלי החיצוני, $\mathbf{j}_E = \sigma\mathbf{E}$. האיזון בין שני הזרמים נותן לבסוף $\mathbf{E} = Q\nabla T$, כש**המקדם של זיבק** ניתן על ידי $Q = -c/(3e)$. שימוש בחוק החלוקה השווה, $c = 3k_B/2$, נותן $Q = -k_B/(2e)$. תוצאה זאת האחרונה גדולה פי 100 בערך מהערכים שנמדדים בניסיון, וגם זה יתוקן כשנדון בתיקונים לתורת דרודה.

תשובה 6.3.1

ממשוואה (6.3.3), $k_F = (3\pi^2 n)^{1/3} = 1.4(\text{Å})^{-1}$. לכן, אנרגיית פרמי היא $E_F = (\hbar k_F)^2/(2m) = 1.25\times10^{-11}erg$, ומכאן $T_F = 90500\text{K}$. טמפרטורת החדר נמוכה בהרבה מטמפרטורת פרמי.

תשובה 6.3.2

א. מאחר שהחלקיקים זהים, כל הסידורים שלהם בין g_i המצבים המנוונים נותנים אותה תוצאה. מספר הסידורים הזה שווה למספר התמורות של n_i האלקטרונים בין g_i המצבים, ולכן הוא שווה ל-$\{g_i!/[n_i!(g_i-n_i)!]\}$. מספר האפשרויות הכולל W שווה למכפלה של המספרים הללו.

ב. לכן, $\log W = \sum_i\left\{\log[g_i!] - \log[n_i!] - \log\left[(g_i-n_i!)!\right]\right\}$, ונוסחת סטירלינג נותנת $\log W = \sum_i\left\{g_i\log g_i - g_i - n_i\log n_i + n_i - (g_i-n_i)\log(g_i-n_i) + (g_i-n_i)\right\}$, ומכאן $F = E - TS = \sum_i\left\{n_i\varepsilon_i + k_BT\left[n_i\log n_i + (g_i-n_i)\log(g_i-n_i) - g_i\log g_i\right]\right\}$.

ג. שינוי האנרגיה החופשית בגלל העברת δn אלקטרונים מהמצב m למצב ℓ הוא $\delta F = (\partial F/\partial n_\ell - \partial F/\partial n_m)\delta n$. השוואה ל-0 נותנת $\partial F/\partial n_m = \partial F/\partial n_\ell$, ולכן לנגזרת הזאת יש ערך זהה לכל המצבים, ואפשר לסמנה על ידי $\mu \equiv \partial F/\partial n_m$.

ד. גזירה של הביטוי שקיבלנו עבור F לפי n_i נותנת

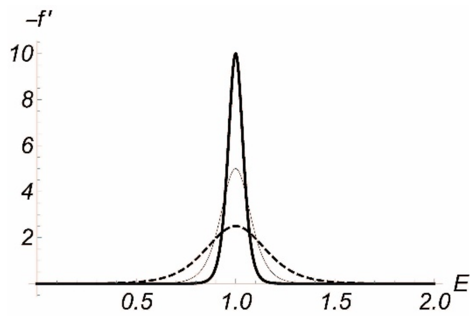
$$\mu = \frac{\partial F}{\partial n_i} = \varepsilon_i + k_B T \log\left[\frac{n_i}{g_i - n_i}\right].$$

פתרון המשוואה הזאת עבור n_i נותן $n_i = \frac{g_i}{1 + e^{\beta(\varepsilon_i - \mu)}}$, כמו במשוואה (6.3.9) כאשר $g_i = 1$.

תשובה 6.3.3

א. גזירה של משוואה (6.3.9) נותנת $-f' = -\partial f(E)/\partial E = \beta e^{\beta(E_i - \mu)}/[1 + e^{\beta(E_i - \mu)}]^2$. הפונקציה הזאת מוצגת באיור להלן עבור $\beta = 10, 20, 40$, כשהאנרגיות נמדדות ביחידות של μ. הפונקציה $-f'$ מרוכזת סביב הערך $E = \mu$. קל לבדוק כי הפונקציה סימטרית סביב הנקודה הזאת, כי $-f'(\mu - E) = \beta e^{-\beta(E - \mu)}/[1 + e^{-\beta(E - \mu)}]^2 = -f'(E + \mu)$. גובהה בנקודה הזאת הוא $-f'(E = \mu) = \beta/4$. הגובה גדל והרוחב קטן כשהטמפרטורה יורדת. בטמפרטורה אפס הגובה שואף לאינסוף, והרוחב שואף לאפס.

אפשר להעריך את רוחב הפונקציה בכמה אופנים. למשל, חצי הגובה מתקבל מפתרון המשוואה $f'(E_{1/2})/f'(\mu) = 1/2$, כלומר כאשר $4x/(1 + x)^2 = 1/2$, עם $x = e^{\beta(E_{1/2} - \mu)}$. פתרון המשוואה הריבועית נותן $x = 3 \pm 2\sqrt{2}$, ולכן $E_{1/2} - \mu = k_B T \log\left[3 \pm 2\sqrt{2}\right] = \pm 1.76 k_B T$. הרוחב $\Delta E_{1/2} = 3.52 k_B T$ מתכונתי לטמפרטורה וקטן, כשהטמפרטורה יורדת. עם זאת, האינטגרל על הפונקציה הוא $\int_{-\infty}^{\infty} dE\left[-f'(E)\right] = -f(E)\Big|_{-\infty}^{\infty} = f(-\infty) - f(\infty) = 1$, בלי תלות בטמפרטורה. בגבול $T \to 0$, $f'(E) = 0$ עבור כל $E \neq \mu$, ו-$f'(E = \mu) = \infty$ בנקודה הזאת עצמה. מאחר שהאינטגרל סביב המקסימום שווה לאחד, הפונקציה $-f'(E)$ מקיימת את כל התכונות של של פונקציית הדלתא, ולכן $-f'(E) \to \delta(E - \mu)$.



ב. הממוצע (פר חלקיק) של התכונה הכללית $A(E)$ עבור גז האלקטרונים בטמפרטורה כללית הוא $\langle A(E)\rangle = V\int_{-\infty}^{\infty} dE g(E) A(E) f(E)/\langle N_e\rangle$. המכנה הוא $\langle N_e\rangle = V\int_{-\infty}^{\infty} dE g(E) f(E)$.

נגדיר פונקציה $B(E) = V\int_{-\infty}^{E} dE' g(E') A(E')$. אינטגרציה בחלקים נותנת

$$\int_{-\infty}^{\infty} dEg(E)A(E)f(E) = B(E)f(E)\Big|_{-\infty}^{\infty} - \int_{-\infty}^{\infty} dEB(E)f'(E) = \int_{-\infty}^{\infty} dEB(E)\left[-f'(E)\right].$$

האיבר הראשון בשלב האמצעי מתאפס בשני הגבולות $[B(-\infty) = 0 \, , \, f(\infty) = 0]$.

מאחר שהפונקציה $-f'(E)$ צרה ומרוכזת ליד רמת פרמי, האינטגרל באגף ימין תורם בעיקר מהטווח $|E-\mu| \le k_B T$. בטמפרטורה מספיק נמוכה אפשר להציב את הפיתוח $B(E) = B(\mu) + B'(\mu)(E-\mu) + B''(\mu)(E-\mu)^2/2 + \dots$ (תגים מייצגים נגזרות לפי האנרגיה) ולקבל $\int_{-\infty}^{\infty} dEB(E)\left[-f'(E)\right] = B(\mu) + B''(\mu)(\delta E)^2/2 + \dots$. האיבר הראשון באגף ימין נותן את התוצאה המצופה בטמפרטורה אפס. האיבר השני מכיל את $(\delta E)^2 = \int_{-\infty}^{\infty} dE(E-\mu)^2\left[-f'(E)\right]$, שהוא ריבוע "סטיית התקן" של האנרגיה מהפוטנציאל הכימי עם פונקציית המשקל $-f'(E)$. כפי שראינו בחלק הקודם, רוחב פונקציית המשקל הזאת מתכונתי ל- T, ולכן התיקון המוביל לאינטגרל בטמפרטורות נמוכות מתכונתי ל- T^2 [ואכן חישוב מדויק של האינטגרל נותן $(\delta \mathrm{E})^2 = (\pi^2/3)(k_B T)^2$]. תיקון כזה יופיע גם באינטגרל שנותן את $\langle N_e \rangle$, ולכן כל גודל ממוצע שמחושב עם התפלגות פרמי-דיראק בטמפרטורות נמוכות מכיל תיקונים שמתכונתיים ל- T^2. האיברים הבאים בפיתוח הנ"ל ייתנו חזקות גבוהות יותר של T.

תשובה 6.3.4

א. הנפח של כדור פרמי ב- d ממדים הוא $S_d k_F^d/d$, והנפח שמתאים לערך בדיד "מותר" של התנע הוא $(2\pi)^d/V$. בכל מצב כזה יש שני אלקטרונים.

לכן, הכללה של משוואה (6.3.3) נותנת

$$N_e = \frac{2S_d k_F^d/d}{(2\pi)^d/V} = \frac{2S_d(2mE_F)^{d/2}}{d(2\pi\hbar)^d}V \equiv nV.$$

מהמשוואה הנ"ל, $k_F = 2\pi\left[nd/(2S_d)\right]^{1/d}$, ואנרגיית פרמי היא

$$E_F = (2\pi\hbar)^2\left[nd/(2S_d)\right]^{2/d}/(2m).$$

מכאן הקשר בין צפיפות האלקטרונים לרמת פרמי,

$$n = 2S_d\left[k_F/(2\pi)\right]^2/d = 2S_d(2mE_F)^{d/2}/\left[d(2\pi\hbar)^2\right].$$

ב. באופן דומה, הכללה של משוואה (6.3.5) לממד כללי נותנת

$$Vg(E)\mathrm{dE} = \frac{2S_d k^{d-1}dk}{(2\pi)^2/V} = V\frac{nd}{(2E_F)^{d/2}}E^{d/2-1}dE.$$

האנרגיה הכוללת של האלקטרונים בטמפרטורה אפס היא לכן

$$E_{tot} = V\int_0^E Eg(E)dE = \frac{d}{d+2}VnE_F \; .$$

ג. המספר הממוצע של האלקטרונים הוא $\langle N_e\rangle = V\int_0^\infty dEg(E)f(E)$. השוואה של הערך הזה ל- $N = Vn$ והצבה של $g(E)$ מהסעיף הקודם, נותנים $1 = \frac{d}{2(E_F)^{d/2}}\int_0^\infty \frac{dEE^{d/2-1}}{1+e^{\beta(E-\mu)}}$. פתרון האינטגרל נותן את μ כפונקציה של β ושל E_F. החלפת משתנים נותנת $1 = \frac{d(k_BT)^{d/2}}{2(E_F)^{d/2}}\int_0^\infty \frac{dyy^{d/2-1}}{1+e^{y-\beta\mu}}$. בטמפרטורות גבוהות המקדם לפני האינטגרל שואף לאינסוף, ולכן האינטגרל צריך לשאוף לאפס. זה יקרה רק אם $e^{-\beta\mu} \to \infty$. בגבול הזה אפשר להזניח את ה-1 במכנה ולקבל שפונקציית ההתפלגות היא בקירוב $f(E) \to e^{-\beta(E-\mu)}$, עם הנרמול המתאים.

האינטגרל במשוואה לעיל הוא עכשיו $\int_0^\infty \frac{dyy^{d/2-1}}{e^{y-\beta\mu}} = e^{\beta\mu}\Gamma(d/2)$, כאשר $\Gamma(z)$ היא פונקציית הגמא, $\Gamma(3/2) = \sqrt{\pi/2}$, $\Gamma(1) = 1$, $\Gamma(1/2) = \sqrt{\pi}$. המשוואה עבור הפוטנציאל הכימי נותנת כי המכפלה $(k_BT)^{d/2}e^{\mu/(k_BT)}$ איננה תלויה בטמפרטורה, ולכן ההתנהגות המובילה בטמפרטורות גבוהות היא $\mu \approx -(d/2)(k_BT)\log(k_BT)$.

המקדם $e^{\beta\mu}$ בפונקציית ההתפלגות מצטמצם בכל חישוב של ממוצע משוקלל, ולכן בגבול של טמפרטורות גבוהות מתקבלות התוצאות הרגילות של התפלגות מקסוול-בולצמן, למשל

$$\frac{\langle E_{tot}\rangle}{\langle N_e\rangle} = \frac{\int_0^\infty E^{d/2}f(E)dE}{\int_0^\infty E^{d/2-1}f(E)dE} = \frac{k_BT\int_0^\infty x^{d/2}e^{-x}dx}{\int_0^\infty x^{d/2-1}e^{-x}dx} = \frac{dk_BT}{2} \; .$$

זהו חוק החלוקה השווה, שנותן גם את חוק דולון-פטי.

ד. בשני ממדים המשוואה עבור הפוטנציאל הכימי מהחלק הקודם נותנת

$$1 = \int_0^\infty dEg(E)f(E) = \frac{1}{E_F}\int_0^\infty dE\frac{1}{e^{\beta(E-\mu)}+1} = \frac{1}{E_F\beta}\ln\left[1+e^{\beta\mu}\right],$$

ולכן $\mu = \ln[e^{\beta E_F}-1]/\beta$.

ה. השיקולים לקבלת החום הסגולי האלקטרוני אינם משתנים: מספר האלקטרונים המעוררים אל מעל לרמת פרמי מתכונתי ל- T, וכל אחד מהם נושא אנרגיה מסדר גודל של k_BT. לכן החום הסגולי האלקטרוני עדיין מתכונתי ל- T. עם זאת, ראינו אחרי משוואה (5.4.22) כי החום הסגולי הפונוני מתכונתי ל- T^d, ולכן ההכללה של משוואה (6.3.16), כאשר מתחשבים גם בפונונים, היא $C_V \approx \gamma_dT + A_dT^d$.

תשובה 6.3.5

א. צפיפות האלקטרונים ניתנת על ידי $n = 6.022\times10^{23}z\rho_m/A$, כאשר z הוא מספר אלקטרוני ההולכה ש"נתרמים" על ידי כל אטום, A היא המסה האטומית (בגרמים) והמקדם הוא מספר אבוגדרו (מספר האטומים במול אחד). עבור נחושת, $z = 1$ ו- $A \approx 64$. לכן, $n = 0.84\times10^{29}\,\mathrm{m}^{-3}$. שימוש בביטויים שהופיעו אחרי משוואה (6.2.6) נותן $\tau = m/(\rho ne^2) = 2.7\times10^{-14}\,\mathrm{sec}$. ממשוואה (6.3.3), $k_F = (3\pi^2 n)^{1/3} = 1.35\times10^8\,\mathrm{cm}^{-1}$. לכן, $v_F = \hbar k_F/m = 1.56\times10^8\,\mathrm{cm/sec}$, $E_F = mv_F^2/2 = 13.8eV$, $T_F = E_F/k_B = 1.6\times10^5\,\mathrm{K}$, $\ell = v_F\tau = 4.2\times10^{-6}\,\mathrm{cm} = 420\text{Å}$.

ב. זמן הרלקסציה הוא $\tau_{imp} = m/(\rho ne^2) = 0.6\times10^{-14}\,\mathrm{sec}$. מהביטוי שהופיע לפני משוואה (6.3.22), $\sigma_{imp} = 1/(\tau_{imp}v_F N_{imp}) = 12.5(\text{Å})^2$.

תשובה 6.4.1

א. הפונקציה $\psi_{n\mathbf{k}}$ מקיימת את משוואה (6.4.10),

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}+\mathbf{R}) = \hat{T}(\mathbf{R})\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}).$$

צימוד קומפלקסי נותן $\hat{T}(\mathbf{R})\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})^* = \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}+\mathbf{R})^* = e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})^*$. לכן $\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})^*$ היא פונקציה עצמית של $\hat{T}(\mathbf{R})$, עם הערך העצמי $e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}$. גם הפונקציה $\psi_{n-\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ היא פונקציה עצמית של $\hat{T}(\mathbf{R})$, עם אותו ערך עצמי. מאחר שהערכים העצמיים של $\hat{T}(\mathbf{R})$ עבור ערך מסויים של n אינם מנוונים, חייב להתקיים $\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})^* = \psi_{n-\mathbf{k}}(\mathbf{r})$. צימוד קומפלקסי של משוואת שרדינגר נותן $\hat{H}(\mathbf{r})\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})^* = E_n(\mathbf{k})\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})^*$. כמו כן, ההחלפה $\mathbf{k}\to-\mathbf{k}$ במשוואת שרדינגר נותנת $\hat{H}(\mathbf{r})\psi_{n-\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = E_n(-\mathbf{k})\psi_{n-\mathbf{k}}(\mathbf{r})$. השוואת שתי המשוואות נותנת $E_n(\mathbf{k}) = E_n(-\mathbf{k})$.

ב. נסמן $\mathbf{k}' = (-k_x, k_y, k_z)$. ממשוואה (6.4.10),

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\hat{\mathbf{r}}+\mathbf{a}_1) = \hat{T}(\mathbf{a}_1)\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathrm{k}_x\mathrm{a}_1}\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}).$$

צימוד קומפלקסי נותן $\psi_{n\mathbf{k}}(\hat{\mathbf{r}}+\mathbf{a}_1)^* = \hat{T}(\mathbf{a}_1)\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})^* = e^{-i\mathrm{k}_x\mathrm{a}_1}\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})^*$. מצד שני, $\psi_{n\mathbf{k}'}(\hat{\mathbf{r}}+\mathbf{a}_1)^* = \hat{T}(\mathbf{a}_1)\psi_{n\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) = e^{-i\mathrm{k}_x\mathrm{a}_1}\psi_{n\mathbf{k}'}(\mathbf{r})$. מאחר שהערכים העצמיים של $\hat{T}(\mathbf{a}_1)$ אינם מנוונים, מתקבל $\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})^* = \psi_{n\mathbf{k}'}(\mathbf{r})$. צימוד של משוואת שרדינגר עבור $\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ והשוואה עם אותה משוואה עבור $\psi_{n\mathbf{k}'}(\mathbf{r})$ נותנים $E_n(\mathbf{k}) = E_n(\mathbf{k}')$.

תשובה 6.4.2

ממשפט בלוך, מספיק להסתכל על הפתרונות בתוך אזור ברילואן הראשון, $-\pi/a \le k < \pi/a$ (בין הקווים האנכיים באיור). למשוואת שרדינגר בממד אחד עם תנאי שפה מחזוריים יש רק שני פתרונות בלתי-תלויים לכל אנרגיה $E_n(k)$. בשאלה 6.4.1 ראינו ששני הפתרונות האלה הם

$\psi_{nk}(x)$ ו-$\psi_{n,-k}(x)$ (שקשורים זה לזה על ידי המשוואה $\psi_{nk}(x) = \left[\psi_{n,-k}(x)\right]^*$). עבור האנרגיה שמיוצגת על ידי הקו האופקי באיור הנתון נראה שישנם ארבעה פתרונות בלתי-תלויים עבור אותה אנרגיה באזור ברילואן הראשון, וזה סותר את הדרישה שיהיו רק שניים כאלה. כפי שהוסבר אחרי משוואה (6.4.13), בממדים גבוהים יותר יש יותר פתרונות בלתי-תלויים לכל אנרגיה ולכן חפיפה כזאת של פסים כן אפשרית.

תשובה 6.5.1

א. בגבול המבוקש כל מדרגת פוטנציאל הופכת להיות גבוהה מאוד וצרה מאוד, כך שהשטח תחתה הוא $\int_b^a dxU(x) = U_0(a-b) = u_0$. למדרגה הזאת יש בדיוק אותן תכונות שיש לפונקציה $u_0\delta(x-a)$, ומכאן פונקציית המסרק. בהנחה שהאנרגיה של האלקטרון נשארת סופית, $E \ll U_0$, אפשר להזניח את K^2 לעומת $Q^2 \approx -2mU_0/\hbar^2$, ולכן משוואה (6.5.9) הופכת להיות $\cos(ka) = \cos(Ka) - \left[Q^2(a-b)/(2k)\right]\sin(Ka)$, ומכאן

$$\cos(ka) = F(K) = \cos(Ka) + \phi\frac{\sin(Ka)}{Ka}.$$

כאשר $\phi = 0$, משוחזר הפתרון של חלקיק חופשי, $ka = Ka + 2\ell\pi$.

גבולות הפסים מתקבלים, כאשר $F(K) = \pm 1$. קל לראות כי $F(K) = (-1)^n$ עבור $Ka = n\pi$, לכל n שלם. לכן, הנקודות הללו הן תמיד גבולות של פסי אנרגיה.

ב. בגבול $\phi \gg 1$, פסי האנרגיה הם צרים, כי $F(K)$ משתנה באופן תלול כפונקציה של K [ולכן גם כפונקציה של $E = \hbar^2K^2/(2m)$] בתוך כל פס. לכן, ליד כל אחד מהגבולות שמצאנו זה עתה חייב להימצא גבול שני, שבו הפונקציה צריכה לקבל את הערך $(-1)^{n+1}$. בהנחה שהגבולות קרובים זה לזה, נציב $Ka = n\pi + \kappa$ ונפתח בטור חזקות במשתנה הקטן κ. המשוואה המתקבלת עבור הגבול השני היא

$$\begin{aligned}(-1)^{n+1} &= \cos(n\pi+\kappa) + \phi\sin(n\pi+\kappa)/(n\pi+\kappa) = (-1)^n[\cos\kappa + \phi\sin\kappa/(n\pi+\kappa)] \\ &\approx (-1)^n\left[1 - \kappa^2/2 + \ldots + \phi(\kappa - \kappa^3/6 + \ldots)/(n\pi+\kappa)\right] \approx (-1)^n\left[1 + \phi\kappa/(n\pi)\right]\end{aligned} \qquad (*)$$

לכן, בסדר המוביל מתקבל $\kappa \approx -2n\pi/\phi$, והפסים הנוצרים נמצאים בתחומים

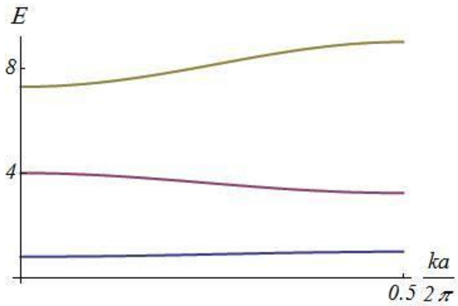
$$n\pi(1-2/\phi) < Ka < n\pi \text{ , עבור } n = 1,2,3,\ldots$$

אם נסמן $K_{n,\max} = n\pi/a$ ו-$K_{n,\min} = n\pi(1-2/\phi)/a$, נקבל כי רוחב הפס ה-$n$ הוא $\triangle E_n = \hbar^2(K^2_{n,\max} - K^2_{n,\min})/(2m) \approx 2\hbar^2n^2\pi^2/(m\phi)$, ולכן הפסים הולכים ומתרחבים כאשר עולים באנרגיה.

בתוך כל פס נרשום $Ka = n\pi(1-x)$, כאשר $0 < x < 2/\phi$. הצבה במשוואה עבור $F(K)$, $\cos(ka) = F(K) \approx (-1)^n(1-\phi x)$, נותנת $x \approx \left[1 - (-1)^n\cos(ka)\right]/\phi$, ומכאן האנרגיה בפס, $E = \hbar^2K^2/(2m) = \hbar^2(n\pi)^2(1-x)^2/(2ma^2)$.

האנרגיות שמתקבלות מצוירות באיור להלן, עבור $\phi = 20$. בגבול $\phi \to \infty$ אלה האנרגיות הבדידות של בור פוטנציאל אינסופי עם רוחב a, והתיקון המוביל מתכונתי ל- x :

$$E = \frac{\hbar^2 K^2}{2m} = \frac{\hbar^2 (n\pi)^2}{2ma^2}\left[1 - \frac{2}{\phi}\left(1 - (-1)^n \cos(ka)\right)\right].$$



ג. כאשר $\phi \ll 1$, האיבר השני במשוואה המסומנת ב-(*) הוא תיקון קטן לפתרון של החלקיק החופשי, שבו $ka = Ka + 2\ell\pi$. ראינו כבר שקיים גבול של פס בכל נקודה $ka = n\pi$, כאשר אגף ימין שווה ל- $(-1)^n$. נחפש נקודה נוספת ליד הנקודה הזאת שגם בה יתקבל אותו הערך. נציב $Ka = n\pi + y$ ונדרוש שיתקיים

$$(-1)^n = \cos(n\pi + y) + \phi\sin(n\pi + y)/(n\pi + y) \approx (-1)^n\left[1 - y^2/2 + \phi y/(n\pi)\right].$$

מכאן, $y \approx 2\phi/(n\pi)$. לכן, ההפרש בין האנרגיות משני צדי הפער הוא $\triangle E = \hbar^2\left[(Ka + y)^2 - (Ka)^2\right]/(2ma^2) \approx 2\hbar^2\phi/(ma^2) = 2u_0/a$. תחתית הפס הנמוך ביותר תתקבל מפתרון המשוואה $1 = \cos(Ka) + \phi\sin(Ka)/(Ka) \approx 1 - (Ka)^2/2 + \phi\left[1 - (Ka)^2/6\right]$, ולכן $(Ka)^2 \approx 2\phi$, ומכאן $E_{\min} \approx \hbar^2(Ka)^2/(2ma^2) \approx \hbar^2\phi/(ma^2) = u_0/a$.

תשובה 6.6.1

אם הפוטנציאל המחזורי $U(\mathbf{r})$ חלש, אזי אפשר להתייחס אליו כאל הפרעה קטנה. ללא הפוטנציאל, ההמילטוניאן של המערכת מתאר חלקיק חופשי, $\hat{H}_0 = -\hbar^2\nabla^2/(2m)$, שנדון בסעיף 6.3. עבור תנאי שפה מחזוריים, הפונקציות העצמיות של $\hat{H}_0$ הן $\Psi_{\mathbf{k}}^{(0)}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}/\sqrt{V}$, והאנרגיות העצמיות המתאימות הן $E^0(\mathbf{k}) = \hbar^2\mathbf{k}^2/(2m)$ [עם הערכים הבדידים של וקטורי הגל ממשוואה (5.3.10), כמו במשוואה (6.3.2)]. נשתמש עכשיו בתורת ההפרעות כדי לקבל את התיקונים לרמות האנרגיה ולפונקציות הגל. כפי שהוסבר בנספח לפרק 4, צריך לחשב את המטריצה של המילטוניאן ההפרעה, $\left\langle\Psi_{\mathbf{k}'}^{(0)}\middle|U\middle|\Psi_{\mathbf{k}}^{(0)}\right\rangle$. כפי שראינו בסעיף 6.6, כאשר וקטור הגל של האלקטרון רחוק מהגבולות של אזורי ברילואן, אזי המצבים ה"מקוריים" (ללא ההפרעה) אינם מנוונים, ואז משוואה (4.3נ) נותנת

$$E(\mathbf{k}) = E^{(0)}(\mathbf{k}) + \left\langle \Psi_{\mathbf{k}}^{(0)} \middle| U \middle| \Psi_{\mathbf{k}}^{(0)} \right\rangle - \sum_{\mathbf{k}'\neq\mathbf{k}} \frac{\left| \left\langle \Psi_{\mathbf{k}'}^{(0)} \middle| U \middle| \Psi_{\mathbf{k}}^{(0)} \right\rangle \right|^2}{E^{(0)}(\mathbf{k}') - E^{(0)}(\mathbf{k})} .$$

אלמנטי מטריצת ההפרעה ניתנים על ידי

$$\left\langle \Psi_{\mathbf{k}'}^{(0)} \middle| U \middle| \Psi_{\mathbf{k}}^{(0)} \right\rangle = \frac{1}{V}\int d^3 r e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{r}} U(\mathbf{r}) \equiv \tilde{U}(\mathbf{k}'-\mathbf{k}) .$$

התיקון מסדר ראשון ניתן על ידי האיבר האלכסוני, $\left\langle \Psi_{\mathbf{k}}^{(0)} \middle| U \middle| \Psi_{\mathbf{k}}^{(0)} \right\rangle = \frac{1}{V}\int d^3 r U(\mathbf{r})$. זהו הממוצע של פוטנציאל ההפרעה על כל נפח הגביש. מאחר שזה קבוע, שאיננו תלוי ב- $\mathbf{k}$, אפשר להחסירו מכל רמות האנרגיה (כלומר להזיז את האפס של האנרגיה) ולהתעלם ממנו בהמשך. כפי שהוסבר בסעיף 3.8, מקדמי פורייה היחידים של פונקציה מחזורית הם המקדמים שעבורם וקטור הגל שווה לאחד הוֶקטורים של הסריג ההופכי, $\mathbf{G}$. לכן, הסכום במשוואה עבור $E(\mathbf{k})$ מכיל רק את האיברים שעבורם $\mathbf{k}' - \mathbf{k} = \mathbf{G}$:

$$E(\mathbf{k}) = E^{(0)}(\mathbf{k}) - \sum_{\mathbf{G}=0} \frac{\left|\tilde{U}(\mathbf{G})\right|^2}{E^{(0)}(\mathbf{k}'-\mathbf{G}) - E^{(0)}(\mathbf{k})} + \ldots ,$$

וכך שחזרנו את משוואה (6.6.13).

באופן דומה, שימוש בנספח לפרק 4 נותן את התיקון לפונקציית הגל,

$$\Psi_{\mathbf{k}}^{(1)} = \sum_{\mathbf{G}} \left\langle \Psi_{\mathbf{k}-\mathbf{G}}^{(0)} \middle| \Psi_{\mathbf{k}}^{(1)} \right\rangle \Psi_{\mathbf{k}-\mathbf{G}}^{(0)} = \sum_{\mathbf{G}\neq 0} \frac{\tilde{U}(\mathbf{G})}{E^{(0)}(\mathbf{k}'-\mathbf{G}) - E^{(0)}(\mathbf{k})} \Psi_{\mathbf{k}-\mathbf{G}}^{(0)} + \ldots .$$

כאשר קיים ניוון בין המצבים הבלתי-מופרעים (או כאשר ההפרש בין שתי אנרגיות "מקוריות" איננו גדול מספיק), ראינו בנספח לפרק 4 כי יש לטפל במצבים המנוונים בנפרד ולבחור תחילה קומבינציות לינאריות שלהם שהן מצבים עצמיים של המילטוניאן ההפרעה. החשבון הזה נותן את התיקונים לאנרגיה בסדר ראשון בהפרעה. במקרה החד-ממדי שנדון בסעיף 6.6, קיים ניוון כפול רק ליד כל וקטור סריג הופכי. ליד הנקודה הזאת מטריצת ההפרעה היא $\begin{pmatrix} E^{(0)}(k) - E^{(0)}(G/2) & \tilde{U}(G) \\ \tilde{U}(-G) & E^{(0)}(k-G) - E^{(0)}(G/2) \end{pmatrix}$, ומשוואת המצבים העצמיים שלה זהה למשוואה (6.6.14).

תשובה 6.6.2

התמרת פורייה של הפוטנציאל היא $\tilde{U}(G) = (1/a)\int_{-a/2}^{a/2} dx e^{-iGx} U(x) = u_0/a$.

לכן, המשוואה עבור מקדמי פורייה של פונקציית הגל היא

$$\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - E\right)\tilde{\psi}(k) + \frac{u_0}{a}\sum_{\mathbf{G}} \tilde{\psi}(k-G) = 0 .$$

האיבר השני במשוואה מכיל את הפונקציה $f(k) = \sum_G \tilde{\psi}(k-G)$.

לכן, $\tilde{\psi}(k) = -\frac{u_0}{a} f(k)/\left[\hbar^2 k^2/(2m) - E\right]$, וההצבה $k \to k - G$ נותנת

$$\tilde{\psi}(k-G) = -\frac{u_0}{a} f(k-G)/\left[\hbar^2 (k-G)^2/(2m) - E\right].$$

מאחר שהסכום בפונקציה $f(k)$ הוא על כל וקטורי הסריג ההופכי, אפשר להזיז את המשתנה ה"אילם" בסכום ולהוכיח כי $f(k-G') = \sum_G \tilde{\psi}(k-G'-G) = \sum_{G''} \tilde{\psi}(k-G'') = f(k)$, ולכן,

$$\tilde{\psi}(k-G) = -\frac{u_0}{a} f(k)/\left[\hbar^2 (k-G)^2/(2m) - E\right].$$

סכימה על G נותנת $f(k) = -\frac{u_0}{a} f(k) \sum_G \frac{1}{\hbar^2 (k-G)^2/(2m) - E}$, ומכאן שיש פתרון רק אם מתקיים $\sum_G \frac{1}{\hbar^2 (k-G)^2/(2m) - E} = -\frac{a}{u_0}$, או $\sum_G \frac{1}{(k-G)^2 - K^2} = -\frac{\hbar^2 a}{2mu_0}$, כאשר הצבנו $E = \hbar^2 k^2/(2m)$. המשוואה האחרונה נותנת את הקשר בין K לבין k .

כאשר u_0 קטן מאוד, אגף ימין גדול מאוד, ואז הסכום באגף שמאל נשלט על ידי האיברים עם המכנה הקטן ביותר. בגבול $u_0 \to 0$ זה נותן $E = \hbar^2 (k-G)^2/(2m)$. כצפוי, בגבול הזה מקבלים את הספקטרום המצומצם של החלקיק החופשי. כאשר ka רחוק מהגבולות של אזורי ברילואן, פיתוח בחזקות של u_0 משחזר את התיקון מסדר 2 שמתקבל גם בתורת ההפרעות (סעיף 6.6). על גבול של אזור ברילואן, למשל $ka = \pi$, הסכום נשלט על ידי שני איברים, עם $G = 0, 2\pi/a$, ומשוחזר הפער שמתכונתי ל- u_0 . בגבול הנגדי, $u_0 \to \infty$, אגף ימין מתאפס, ואיור של הסכום באגף שמאל כפונקציה של K (בדקו!) מראה שהסכום מתאפס עבור כל הערכים של k כאשר $ka = 2\pi n$, כך שמתקבלות רמות האנרגיה הבדידות של בור אינסופי.

נשחזר עכשיו את המשוואה שהתקבלה בשאלה 6.5.1. אפשר לרשום את המכנה באגף שמאל בצורה $(k-G)^2 - K^2 = (k-G-K)(k-G+K)$, ולכן,

$$\sum_G \frac{1}{(k-G)^2 - K^2} = \frac{1}{2K} \sum_G \left[\frac{1}{k-G-K} - \frac{1}{k+K-G}\right].$$

נציב $G = 2\pi n/a$ ונשתמש בזהות הנתונה ובעוד זהויות טריגונומטריות:

$$\begin{aligned}\sum_G \frac{1}{(k-G)^2 - K^2} &= \frac{a}{4K} \sum_G \left[\frac{1}{a(k-K)/2 - n\pi} - \frac{1}{a(k+K)/2 - n\pi}\right] \\ &= \frac{a}{4K} \left\{\cot\left[(ka - Ka)/2\right] - \cot\left[(ka + Ka)/2\right]\right\} = \frac{a}{2K} \frac{\sin(Ka)}{\cos(Ka) - \cos(ka)}\end{aligned}$$

המשוואה הזאת זהה לתוצאה של שאלה 6.5.1.

תשובה 6.6.3

פערי האנרגיה נקבעים על ידי התמרת פורייה של הפוטנציאל, משוואה (6.6.2): $\tilde{U}(G) = \frac{1}{a}\int_0^a dx e^{-iGx}U(x)$, כאשר האינטגרל הוא על תא יחידה. נציב את משוואה (6.5.1) ונקבל $\tilde{U}(G) = \frac{U_0}{a}\int_b^a dx e^{-iGx} = \frac{U_0}{iGa}(e^{-iGb} - e^{-iGa})$. פער האנרגיה בנקודה $k = G/2$ הוא $2|\tilde{U}(G)| = \frac{2U_0}{|G|a}\sqrt{2(1-\cos[G(a-b)])} = \frac{4U_0}{|G|a}|\sin[G(a-b)/2]|$, כאשר השתמשנו בזהות $|e^{i\alpha} - e^{i\beta}|^2 = 2 - 2\cos(\alpha-\beta) = 4\sin^2[(\alpha-\beta)/2]$. כפי שאפשר לצפות, וכפי שאכן מצאנו בסעיף 6.5, הפער הולך וקטן ככל ש- $|G|$ גדל, כלומר בין פסים יותר ויותר גבוהים.

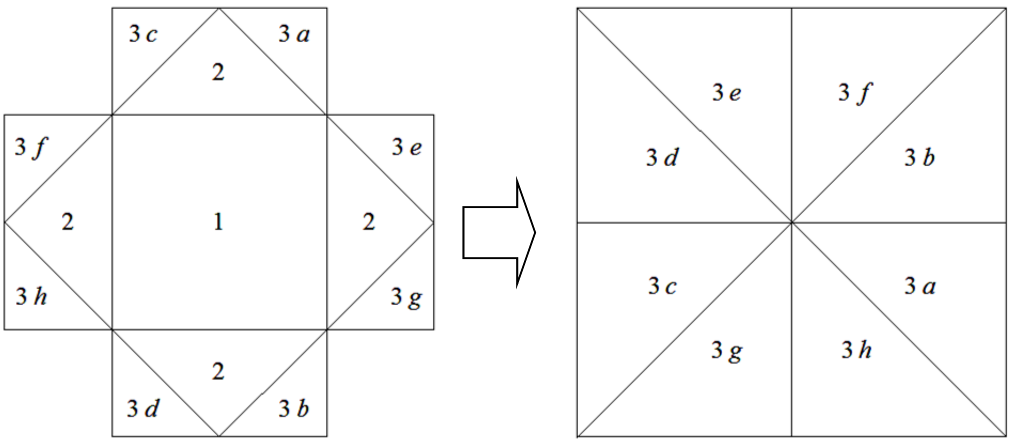
בגבול של פונקציות דלתא, $U_0(a-b) \to u_0$, מתקבל

$$2|\tilde{U}(G)| \approx \frac{4U_0}{|G|a}|[G(a-b)/2]| \to \frac{2u_0}{a},$$

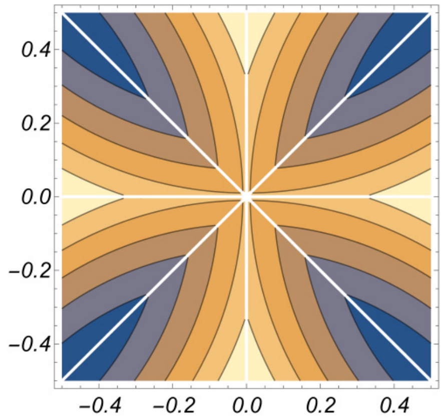
בהתאמה עם התוצאות של שאלה 6.5.1(א).

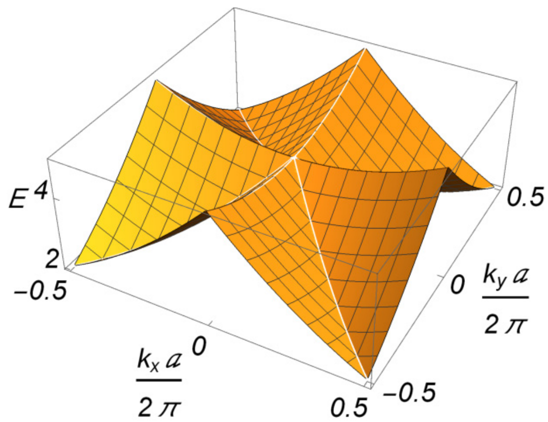
תשובה 6.6.4

הצד השמאלי של האיור להלן משחזר את איור 3.5.2, עם זיהוי של החלקים השונים של אזור ברילואן השלישי. הזזה שלהם בוֶקטורי סריג הופכי אל אזור ברילואן הראשון נותנת את הצד הימני באותו איור.

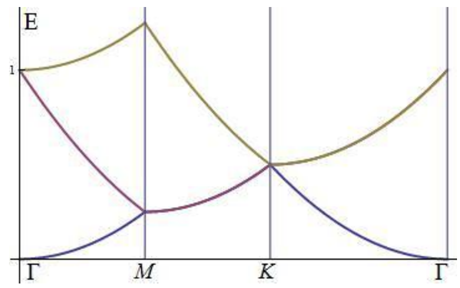


צד ימין של האיור להלן מראה את תלות האנרגיה של הפס השלישי במרכיבי **k** אחרי שמזיזים את האנרגיות לאזור ברילואן הראשון, וצד שמאל מראה את הקווים שווי האנרגיה המתאימים. כעת המינימה של האנרגיה נמצאים בפינות האזור, והמקסימה נמצאים באמצעי הפאות.





האיור להלן מסכם את התוצאות עבור שלושת הפסים לאורך המסלול המיוחד באזור ברילואן. כפי שאפשר לצפות, הפס השלישי והפס השני חופפים על אלכסון אזור ברילואן (בדיוק כפי שהפס השני והפס הראשון חפפו על הפאה של האזור).



תשובה 6.6.5

א. נניח כי הגבול בין שני אזורי ברילואן מתואר על ידי הוֶקטורים $\mathbf{q}_0$, שמקיימים את משוואה (3.5.2) (ראו גם איור 3.5.1), $2\mathbf{q}_0 \cdot \mathbf{G} = \mathbf{G}^2$, עבור וקטור הסריג ההופכי $\mathbf{G}$. במקרה התלת-ממדי, משוואה (6.6.16) החד-ממדית מוכללת לצורה

$$E_{\mathbf{q}\pm}^{(0)} = \left[E^{(0)}(\mathbf{q}) + E^{(0)}(\mathbf{q}-\mathbf{G}) \pm \sqrt{\left[E^{(0)}(\mathbf{q}) - E^{(0)}(\mathbf{q}-\mathbf{G})\right]^2 + 4\left|\tilde{U}(\mathbf{G})\right|^2}\, \right] \Big/ 2 \, .$$

כאשר $\mathbf{q} = \mathbf{q}_0$, המשוואה הזאת נותנת $E_{\mathbf{q}_0\pm}^{(1)} = E^{(0)}(\mathbf{q}_0) \pm \left|\tilde{U}(\mathbf{G})\right|$, ולכן פער האנרגיות בכל נקודה על מישור הגבול (או על קו הגבול) הוא קבוע ושווה ל- $2\left|\tilde{U}(\mathbf{G})\right|$.

ב. פיתוח ליד הנקודה $\mathbf{q}_0$, $\mathbf{q} = \mathbf{q}_0 + \boldsymbol{\delta}$, נותן

$$E_{\mathbf{q}\pm}^{(1)} \approx E_{\mathbf{q}_0\pm}^{(1)}(\mathbf{q}_0) \pm \left|\tilde{U}(\mathbf{G})\right| + \left[\hbar^2/(2m)\right]\left[\boldsymbol{\delta}^2 + \boldsymbol{\delta}\cdot(2\mathbf{q}_0 - \mathbf{G}) \pm \hbar^2(\boldsymbol{\delta}\cdot\mathbf{G})^2/(4m\left|\tilde{U}(\mathbf{G})\right|)\right] .$$

אם $\boldsymbol{\delta}$ מקביל לוֶקטור הסריג ההופכי $\mathbf{G}$, אזי קל לראות כי הוא ניצב למישור הגבול בין שני האזורים. בפרט, מתקיים השוויון $\boldsymbol{\delta}\cdot(2\mathbf{q}_0 - \mathbf{G}) = 0$, ואז מתקבל

$$E^{(1)}_{\mathbf{q}\pm} \approx E^{(1)}_{\mathbf{q}_0\pm}(\mathbf{q}_0) \pm \left|\tilde{U}(\mathbf{G})\right| + \left[\hbar^2/(2m)\right]\left[1 \pm \hbar^2\mathbf{G}^2/(2m\left|\tilde{U}(\mathbf{G})\right|)\right]\boldsymbol{\delta}^2 ,$$

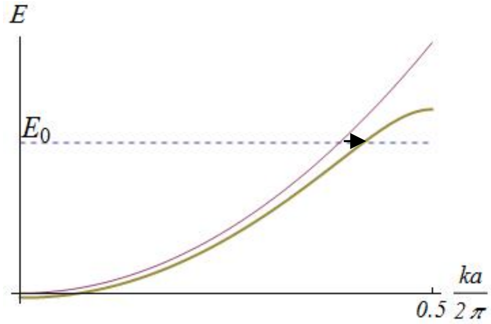
באנלוגיה מלאה למשוואה (6.6.17) שקיבלנו בממד אחד. עבור פוטנציאל מספיק חלש אפשר להניח כי $1 < \hbar^2\mathbf{G}^2/(2m\left|\tilde{U}(\mathbf{G})\right|)$. לכן, המקדם של האיבר הריבועי הוא חיובי עבור הפס העליון ושלילי עבור הפס התחתון. מאחר שהתלות ריבועית, לאנרגיה של הפס התחתון יש מקסימום על מישור הגבול בין האזורים, ומשטח שווה-אנרגיה פוגש את המישור הזה בניצב אליו (האנרגיה איננה משתנה כשחוצים את המישור), כפי שאכן רואים באיור 6.6.3(ג) ו-(ד). לאנרגיית הפס העליון יש מינימום באותו כיוון, וגם שם המשטחים שווי-האנרגיה ניצבים למישור הגבול.

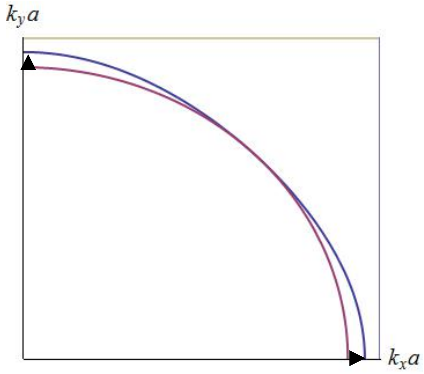
לעומת זאת, אם $\boldsymbol{\delta}$ נמצא על מישור הגבול, אזי גם $\mathbf{q} = \mathbf{q}_0 + \boldsymbol{\delta}$ נמצא על אותו מישור, ואז האנרגיות ניתנות על ידי $E^{(0)}(\mathbf{q}) \pm \left|\tilde{U}(\mathbf{G})\right|$. אלו שני פרבולואידים שמוזזים זה לעומת זה על ידי פער האנרגיה. לכן, במרכז הפאה של אזור ברילואן לפס העליון יש מינימום בכל הכיוונים, אבל עם מקדמים שונים של הפרבולות בכיוונים השונים. לעומת זאת, לפס התחתון יש נקודת אוכף: מקסימום בכיוון הניצב למישור ומינימום בתוך המישור.

ג. אפשר לקבל את איורים 6.6.3(ג) ו-(ד) בקירוב מתוך המשוואה שמופיעה בחלק (א), כשבכל רבע של אזור ברילואן [איור 6.6.4(ב)] מציבים את הוֶקטור $\mathbf{q}_0$ שמתאים לגבול שמפריד בין אותו רבע לבין האזור הקרוב אליו. כצפוי, רחוק מהגבולות של אזור ברילואן הגרפים דומים מאוד לחלקים (א) ו-(ב) באיור 6.6.3. ההבדלים מופיעים ליד הגבולות של האזור. ליד כל פאה של האזור, הנגזרת של האנרגיה בכיוון הניצב לפאה מתאפסת. מאחר שהאנרגיה של הפס התחתון שם קטנה לעומת האנרגיה שהייתה לאלקטרון החופשי, הקווים שווי-האנרגיה מוזזים כלפי חוץ, וכאשר הם חותכים את הפאה, הם ניצבים אליה, כפי שגם הוסבר כמותית בחלק הקודם של התשובה.

ללא הפוטנציאל המחזורי האנרגיה של האלקטרון ניתנת על ידי $E^{(0)} = \hbar^2\mathbf{k}^2/(2m)$, ולכן הקווים שווי-האנרגיה הם מעגלים במישור. פוטנציאל מחזורי חלש מאוד כמעט שאיננו משנה את הקווים הללו, פרט לנקודות שקרובות לשפה של אזור ברילואן. האיור הימני להלן מתאר את האנרגיה לאורך הקו שמחבר את מרכז אזור ברילואן עם אמצע אחת הפאות (למשל, M). כשמתקרבים אל הפאה הזאת, האנרגיה מושפעת על ידי הפער שעומד להיווצר שם, ולכן האנרגיה (שהייתה פרבולית) של הפס התחתון מוזזת כלפי מטה, מהקו הדק אל הקו העבה. נסתכל עכשיו על הקו האופקי באותו איור, באנרגיה ששווה ל- E_0. החיתוך של הקו הזה עם הפונקציה $E(k)$ מזהה את המיקום של הקו שווה-האנרגיה באנרגיה E_0. מהאיור רואים שנקודת החיתוך הזאת זזה ימינה, כשעוברים מהפונקציה הפרבולית המקורית אל האנרגיה החדשה, שכוללת את ההשפעה של הפער. לכן, הנקודות על הקווים שווי-האנרגיה, שהיו מעגליים עבור החלקיק החופשי, תזוזנה לכיוון אמצע הפאות של אזור ברילואן, כפי שמראים החִצים באיור השמאלי להלן. כתוצאה הקווים המעגליים מתעוותים בהדרגה עד שהקו הגבולי נהיה ריבוע שמסובב ב-45 מעלות לעומת אזור ברילואן. כשמעלים עוד את האנרגיה, הקו

שווה-האנרגיה מגיע אל המקסימום של הקו העבה באיור הימני להלן, ושם הוא ניצב לפאה של האזור.





ד. בפינות של אזור ברילואן קיים ניוון נוסף, כי קיימים וקטורי סריג הופכי נוספים שהזזה בהם נותנת אותה אנרגיה. למשל, בסריג ריבועי יש ניוון של האנרגיה של החלקיק החופשי בארבע הפינות של אזור ברילואן הראשון. בסריג קובי יש ניוון של שמונה מצבים בפינות הקובייה. כדי לחשב את הפיצול של הרמות במקרה הזה יש ללכסן את מטריצת ההפרעה בין **כל** המצבים המנוונים. בדוגמה של הסריג הריבועי, האנרגיות המנוונות של החלקיק החופשי על הפינות שוות ל- $e_0 = \hbar^2\pi^2/(ma^2)$, והמטריצה שצריך ללכסן, כאשר כוללים רק את מרכיבי פורייה שהוזכרו בשאלה, היא

$$\begin{pmatrix} e_0 & u & u & v \\ u & e_0 & v & u \\ u & v & e_0 & u \\ v & u & u & e_0 \end{pmatrix},$$

כאשר השורות והעמודים מייצגים את הפינות $(\pi/a)(-1,-1)$, $(\pi/a)(1,-1)$, $(\pi/a)(-1,1)$, $\mathbf{k} = (\pi/a)(1,1)$ וכאשר $u = \tilde{U}(\mathbf{k}_M) = 0.2$, $v = \tilde{U}(\mathbf{k}_K) = 0.15$. קל לבדוק כי למטריצה הזאת יש שני וקטורים עצמיים עם הערך העצמי $e_0 - v$, $(-1,0,0,1)$ ו- $(0,-1,1,0)$, וקטור עצמי עם הערך העצמי $e_0 - 2u + v$, $(1,-1,-1,1)$, ווֶקטור עצמי עם הערך העצמי $e_0 + 2u + v$, $(1,1,1,1)$. לכן, שניים מארבעת המצבים המנוונים ממשיכים להיות מנוונים בלי שינוי באנרגיה שלהם, ואילו השניים האחרים זזים כלפי מעלה וכלפי מטה. בהנחה ש- $u > v$, הפס התחתון יורד אל האנרגיה $e_0 - 2u + v$, והפס הבא יורד אל האנרגיה $e_0 - v$. לכן, פער האנרגיה בנקודה K הוא $2(u - v)$. פער זה קטן יותר מהפער בנקודה M, שהיה שווה ל- $2u$. איורים 6.6.3(ג)-(ד) ו-6.6.7(ב) חושבו מהכללה של הדטרמיננטה הנ״ל, כאשר על האלכסון הופיעו האנרגיות המתאימות לנקודה כללית באזור ברילואן. למשל, כאשר $k_x > 0$ ו- $k_y > 0$, האנרגיות על האלכסון היו

$$E^{(0)}(k_x,k_y),\ E^{(0)}(k_x - 2\pi/a,k_y),\ E^{(0)}(k_x,k_y - 2\pi/a)\ E^{(0)}(k_x - 2\pi/a,k_y - 2\pi/a).$$

ליד מרכז אזור ברילואן מתקבל קירוב טוב כששומרים רק על השורה הראשונה. ליד הנקודה M מספיק לשמור על שתי השורות הראשונות (כפי שעשינו בחלקים קודמים של השאלה), וליד הנקודה K צריך לשמור על כל ארבע השורות במטריצה.

תשובה 6.7.1

הזזה של $\mathbf{r}$ ב-$\mathbf{R}'$ במשוואה (6.7.8) נותנת $\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}+\mathbf{R}') = A_{\mathbf{k}}\sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\varphi^{(0)}(\mathbf{r}+\mathbf{R}'-\mathbf{R})$. הזזה של האינדקס האילם בסכום אל $\mathbf{R}'' = \mathbf{R}-\mathbf{R}'$ נותנת

$$\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}+\mathbf{R}') = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}'}A_{\mathbf{k}}\sum_{\mathbf{R}''} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}''}\varphi^{(0)}(\mathbf{r}-\mathbf{R}''),$$

כנדרש במשוואה (6.4.5).

כמו כן, קל לראות שהפונקציה $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = A_{\mathbf{k}}\sum_{\mathbf{R}''} e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{R})}\varphi^{(0)}(\mathbf{r}-\mathbf{R})$ מחזורית, כי הזזה של $\mathbf{r}$ ב-$\mathbf{R}'$ ושינוי אינדקס הסכימה האילם מ-$\mathbf{R}$ אל $\mathbf{R}-\mathbf{R}'$ נותנים

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}+\mathbf{R}') = e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}+\mathbf{R}')}\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}+\mathbf{R}') = A_{\mathbf{k}}\sum_{\mathbf{R}''} e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}+\mathbf{R}'-\mathbf{R})}\varphi^{(0)}(\mathbf{r}+\mathbf{R}'-\mathbf{R}) = e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}),$$

כנדרש במשוואה (6.4.4).

הזזה של $\mathbf{k}$ במשוואה (6.7.8) בוֶקטור סריג הופכי $\mathbf{G}$ ושימוש במשוואה (3.4.1) נותנים

$$\varphi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}(\mathbf{r}) = A_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}\sum_{\mathbf{R}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{R}}\varphi^{(0)}(\mathbf{r}-\mathbf{R}) = A_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}\sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\varphi^{(0)}(\mathbf{r}-\mathbf{R}).$$

מהנרמול, $\left|A_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}\right|^2 = \left|A_{\mathbf{k}}\right|^2$. מאחר שפונקציית הגל נקבעת ממילא עד כדי פאזה (שאינה משנה שום ממוצע קוונטי), נובע כי $\varphi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}(\mathbf{r}) = \varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$.

תשובה 6.7.2

א. האנרגיות בפס הן

$$E(k) = \Gamma_1\left\{1+2\left[1-\cos(ka)\right]-2\varsigma\left[1-\cos(2ka)\right]\right\} = \Gamma_1\left\{1+4\sin^2(ka/2)-4\varsigma\sin^2(ka)\right\}.$$

האיור הימני להלן מראה את האנרגיות הללו באזור ברילואן הראשון (ביחידות של Γ_1), עבור $\varsigma = 1/8$ (הקו העבה) ועבור $\varsigma = 1/4$ (הקו הדק). ההתנהגות המובילה בתחתית הפס היא $E(k)-\Gamma_1 \approx \Gamma_1(1-4\varsigma)(ka)^2 + O(k^4)$. לכן, ההתנהגות היא פרבולית עבור $\varsigma = 1/8$, אבל $E(k)-\Gamma_1 \propto k^4$ עבור $\varsigma = 1/4$. ערכים שליליים גדולים יותר של Γ_2 נותנים ארבעה פתרונות עבור אנרגיות שקרובות ל-0, וזה לא ייתכן [ראו שאלה 6.4.2)]. לכן הקירוב של הקשר החזק נשבר לערכים הללו.

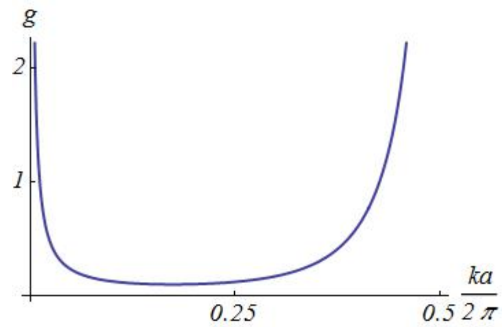
ב. בדומה למשוואה (5.4.10), צפיפות המצבים ליחידת אורך היא $g(E) = \dfrac{1}{\pi}\dfrac{dk}{dE}$. במקרה שלנו, $\dfrac{dE}{dk} = \Gamma_1\sin(ka)\left[1+4(1-\varsigma)-32\varsigma\sin^2(ka/2)\right]$, ולכן צפיפות המצבים מתבדרת ליד מרכז

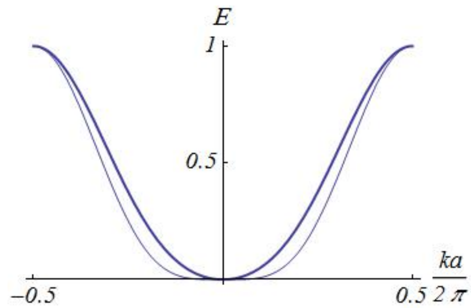
אזור ברילואן וליד קצהו. הסינגולריות של ון הוב מופיעה כאן בגלל התאפסות הנגזרת של האנרגיה לפי מספר הגל בשני הקצוות הללו. התוצאה [ביחידות של $1/(\Gamma_1 a)$] מוצגת עבור $\varsigma = 0.1$ באיור השמאלי להלן.

ג. בטמפרטורה אפס יתמלאו כל רמות האנרגיה עד לרמת פרמי, $E_{tot} = L\int_{\Gamma_1}^{E_F} dEg(E)E$. מאחר שנתון כי $E_F - \Gamma_1 \ll \Gamma_1$, קיים גם $E_F - \Gamma_1 \ll \Gamma_1$ לכל האלקטרונים, ואפשר להשתמש בקירוב הפרבולי, $E(k) - \Gamma_1 \approx \Gamma_1(1-4\varsigma)(ka)^2$. לכן $g(E) = \dfrac{1}{\pi}\dfrac{dk}{dE} \approx \dfrac{1}{\pi 2\Gamma_1(1-4\varsigma)ka^2}$, ומכאן

$$E_{tot} = N\Gamma_1 + L\int_{\Gamma_1}^{E_F} dE\frac{\sqrt{E-\Gamma_1}}{2\pi a\sqrt{\Gamma_1(1-4\varsigma)}} = N\Gamma_1 + N\frac{(E_F-\Gamma_1)^{3/2}}{3\pi\sqrt{\Gamma_1(1-4\varsigma)}}.$$

הדמיון לחלקיק חופשי בממד אחד ברור, כי גם כאן צפיפות המצבים מתכונתית הפוך לשורש האנרגיה (יחסית לתחתית הפס). ההבדל הוא במקדם המספרי.





תשובה 6.7.3

א. ננסה פתרון מהצורה $\varphi^{(0)}(x) = Ae^{-\kappa|x|}$, כאשר $\kappa > 0$ ממשי. הצבה במשוואת שרדינגר מראה כי זהו אמנם פתרון עבור כל $x \neq 0$, עם האנרגיה $E^{(0)} = -\hbar^2\kappa^2/(2m)$. ליד הנקודה $x = 0$, משוואת שרדינגר היא $-\dfrac{\hbar^2}{2m}\dfrac{d^2\varphi^{(0)}}{dx^2} - u_0\delta(x)\varphi^{(0)} = E^{(0)}\varphi^{(0)}$. אינטגרציה בין $-\varepsilon$ ל- ε נותנת בגבול $\varepsilon \to 0$ את התוצאה $-\dfrac{\hbar^2}{2m}\left[\dfrac{d\varphi^{(0)}}{dx}\bigg|_{x=0^+} - \dfrac{d\varphi^{(0)}}{dx}\bigg|_{x=0^-}\right] - u_0\varphi^{(0)}(0) = 0$, כלומר $-[\hbar^2/(2m)][-\kappa A - \kappa A] - u_0 A = 0$, ומכאן $\kappa = u_0 m/\hbar^2$. מדרישת הנרמול נקבל עוד $1 = \int_{-\infty}^{\infty} dx\left|\varphi^{(0)}(x)\right|^2 = |A|^2/\kappa$, ולכן $A = \sqrt{\kappa}$. התקבל איפוא פתרון יחיד מהצורה הזאת. מאחר שהאנרגיה שלו שלילית, $E^{(0)} = -mu_0^2/(2\hbar^2)$, זהו מצב היסוד.

ב. אינטגרל החפיפה בין שכנים קרובים הוא

$$\alpha = \int dx\left[\varphi^{(0)}(x)\right]^{*}\varphi^{(0)}(x-a) = \kappa\left[\int_{-\infty}^{0} e^{\kappa(2x-a)}dx + \int_{0}^{a} e^{-\kappa a}dx + \int_{a}^{\infty} e^{-\kappa(2x-a)}dx\right]$$
$$= \kappa a e^{-\kappa a} + \cosh(\kappa a)$$

באופן דומה, האינטגרל γ עבור שכנים קרובים הוא

$$\gamma = -\int dx\left[\varphi^{(0)}(x)\right]^{*}\triangle U\varphi^{(0)}(x-a) = -u_0\sum_{m\neq 0}\int dx\left[\varphi^{(0)}(x)\right]^{*}\delta(x-ma)\varphi^{(0)}(x-a)$$
$$= u_0\kappa\sum_{m\neq 0} e^{-\kappa|ma|}e^{-\kappa|(m-1)a|} - 2u_0\kappa\left[e^{-\kappa a} + 2e^{-3\kappa a} + e^{-5\kappa a} + \ldots\right] \approx -2u_0\kappa e^{-\kappa a}$$

כמו כן,

$$\beta = -\int dx\left[\varphi^{(0)}(x)\right]^{*}\triangle U\varphi^{(0)}(x) = -u_0\sum_{m\neq 0}\int dx\left[\varphi^{(0)}(x)\right]^{2}\delta(x-ma)$$
$$= u_0\kappa\sum_{m\neq 0} e^{-2\kappa|ma|} \approx -2u_0\kappa e^{-2\kappa a}$$

בקירוב הקשר החזק $\kappa a = u_0\, am/\hbar^2 \gg 1$, ולכן $|\beta| \ll |\gamma|$. אם מזניחים גם את התיקון לנרמול במכנה של משוואה (6.7.15), מקבלים $E(k) \approx E^{(0)} - 2\gamma\cos(\kappa a)$. לכן, רוחב הפס הזה הוא $4\gamma = 8u_0\kappa e^{-\kappa a}$.

תשובה 6.7.4

משוואה (6.7.24) נותנת עכשיו שתי משוואות,

$$(E - E_A^{(0)})A_A = -\tilde{\gamma}_{AA}(\mathbf{k})A_A - \tilde{\gamma}_{BA}(\mathbf{k})A_B\,,$$
$$(E - E_B^{(0)})A_B = -\tilde{\gamma}_{BB}(\mathbf{k})A_B - \tilde{\gamma}_{AB}(\mathbf{k})A_A\,,$$

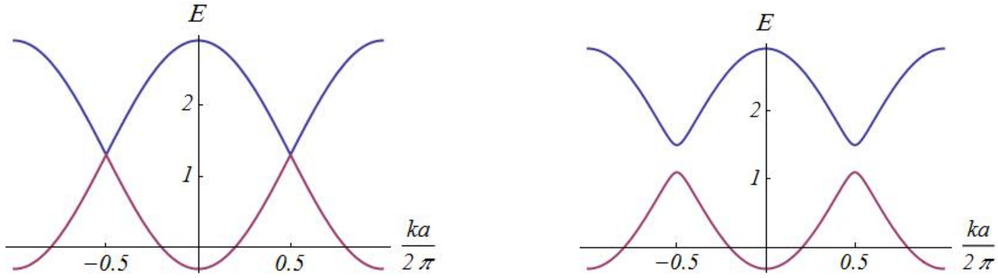
כאשר במקרה הכללי $\tilde{\gamma}_{ij}(\mathbf{k}) \equiv \sum_{\mathbf{R}}\gamma_{ij}(\mathbf{R})e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}$ וכאשר הזנחנו את כל אינטגרלי החפיפה פרט ל- $\alpha_{ii}(0) = 1$. למשוואות הללו יש פתרון רק אם דטרמיננטת המקדמים מתאפסת, ולכן

$$E = \frac{\left[E_A^{(0)} + E_B^{(0)} - \tilde{\gamma}_{AA} - \tilde{\gamma}_{BB} \pm \sqrt{(E_A^{(0)} + E_B^{(0)} - \tilde{\gamma}_{AA} - \tilde{\gamma}_{BB})^2 + 4|\tilde{\gamma}_{AB}|^2}\right]}{2}\,.$$

בשאלה נתבקשנו לשמור רק על שכנים קרובים, ולכן רק $\tilde{\gamma}_{AB}(\mathbf{k}) \equiv 2\gamma_{AB}\cos(ka/2)$ שונה מאפס, כאשר $\gamma_{AB} = \left\langle\varphi_A^{(0)}(x)|\triangle U|\varphi_A^{(0)}(x-a/2)\right\rangle$, ואילו $\tilde{\gamma}_{AA} = \tilde{\gamma}_{BB} = 0$. בקירובים הללו,

$$E = \frac{\left[E_A^{(0)} + E_B^{(0)} \pm \sqrt{(E_A^{(0)} + E_B^{(0)})^2 + 16|\gamma_{AB}|^2\cos^2(ka/2)}\right]}{2}\,.$$

האיור הימני מתאר את שני הפסים עבור אטומים שונים, והתמונה דומה איכותית לאיור 5.2.4 עם הפס האקוסטי והפס האופטי של תנודות גביש עם שני אטומים שונים בתא היחידה. כאשר שני האטומים זהים, תא היחידה קטן פי 2, ואזור ברילואן גדל פי 2, בדיוק כמו במקרה של תנודות הסריג (כפי שמודגם באיור השמאלי).



תשובה 6.7.5

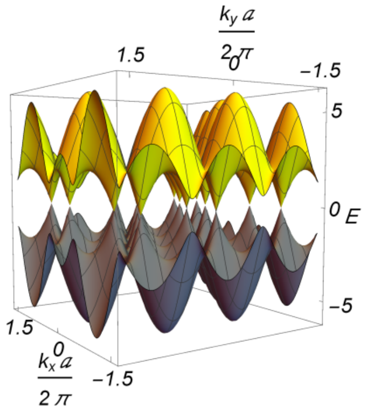
א. כזכור, גביש הגרפן מתואר על ידי סריג משולש עם שני אטומים בתא היחידה. אפשר לסמן את פונקציות הגל על האטומים השונים כמו באיור 5.2.5, כאשר u_{nm} ו- v_{nm} מייצגים את פונקציות הגל בשתי הנקודות בתוך תא היחידה שמסומן על ידי האינדקסים nm. כמו בשאלה 6.7.4, מקבלים שתי משוואות לינאריות עבור פונקציות הגל על שני האתרים בתא היחידה. מאחר שכל האטומים זהים, קיים $E_A^{(0)} = E_B^{(0)}$, והאנרגיות ניתנות על ידי $E_\pm - E^{(0)} \pm \left|\tilde{\gamma}_{AB}\right|$, כאשר $\tilde{\gamma}_{AB}(\mathbf{k}) \equiv \sum_{nn} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_{nn}} = \gamma_{AB}(e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_1} + e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_2} + e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{a}_1+\mathbf{a}_2)})$ וכאשר הסכום הוא על השכנים הקרובים, עם $\mathbf{a}_1 = (a, 0)$, $\mathbf{a}_2 = (a, \sqrt{3}a)/2$. [הביטוי הזה דומה למשוואה (5.2.14) בגלל הדמיון בין משוואות הקשר החזק למשוואות עבור תנודות הגביש.] תיאור תלת-ממדי של שני פסי האנרגיה ניתן באיור להלן (מוצגות שתי זוויות ראייה כדי להדגיש את הסימטריה המשולשת ואת קשרי הנפיצה הלינאריים ליד הנקודות מטיפוס K באזור ברילואן).

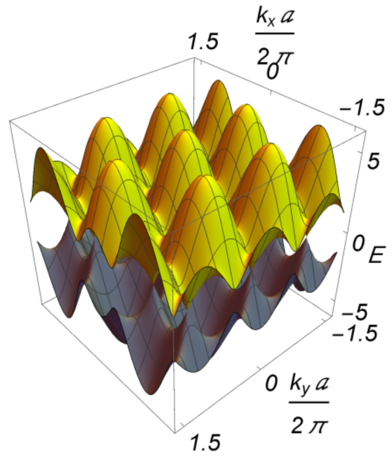
ב. כפי שרואים באיור, ובדומה לתוצאה שקיבלנו בפרק 5, שני הפסים נפגשים בשש הנקודות שסומנו על ידי K באיור 5.2.7.
נסתכל עכשיו על הסביבה של אחת מהנקודות הללו, $(4\pi/(3a), 0)$. ליד הנקודה הזאת, $\mathbf{k} = (4\pi/(3a) + \bar{k}_x, \bar{k}_y)$, ולכן

$$\tilde{\gamma}_{AB}(\mathbf{k}) = \gamma_{AB}(e^{-i(4\pi/3+\bar{k}_x a)} + e^{-i(2\pi/3+\bar{k}_y a/2)} + e^{-i(3\bar{k}_x a/2+\sqrt{3}\bar{k}_y a/2)}).$$

פיתוח בסטיות מהנקודה נותן $\tilde{\gamma}_{AB}(\mathbf{k}) = \gamma_{AB}(\sqrt{3} - 3i)(\bar{k}_x - i\bar{k}_y)a/4 + O(\mathbf{k}^2)$, ולכן האנרגיה לינארית בגודל וקטור הסטייה, $E = \pm\left|\tilde{\gamma}_{AB}(\mathbf{k})\right| \approx \pm(\gamma_{AB}\sqrt{3}/2)\left|\bar{k}\right|a$. כל אחד מהסימנים נותן משוואה של חרוט, עם סימטריה סיבובית סביב ציר- z, כפי שאכן רואים באיור. הערה: קשר נפיצה לינארי כזה אופייני גם לפתרונות של **משוואת דיראק**, שמתארים חלקיק ואנטי-חלקיק עם מסה אפס. ההתנהגות המיוחדת הזאת, שמאפשרת לחקור באופן

ניסיוני פתרונות של משוואת דיראק, גוררת התנהגות חשמלית ייחודית של גרפן ונמצאת בבסיס של הרבה מחקרים עכשוויים של החומר המרתק הזה.





תשובה 6.7.6

א. המטריצה הנתונה מתקבלת מההמילטוניאן הכללי של המערכת, אם מניחים כי אין חפיפה בין פונקציות גל על אטומים שונים,

$$\alpha(\mathbf{R}'-\mathbf{R}) = \left\langle \varphi^{(0)}(\mathbf{r}-\mathbf{R}') \middle| \varphi^{(0)}(\mathbf{r}-\mathbf{R}) \right\rangle = \delta(\mathbf{R}'-\mathbf{R}),$$

וכן "בולעים" את הגודל β [משוואה (6.7.17)] בתוך האיבר האלכסוני, $\bar{E}^{(0)} = E^{(0)} - \beta$.

ב. משוואת שרדינגר, $\hat{H}\psi = E\psi$, מקבלת את הצורה $\sum_m \left\langle n \middle| \hat{H} \middle| m \right\rangle \psi(m) = E\psi(n)$. במקרה הנתון, מתקבלות N משוואות הומוגניות ולינאריות ב-N נעלמים,

$$\bar{E}^{(0)}\psi(n) - \gamma\psi(n-1) - \gamma\psi(n+1) = E\psi(n).$$

הדמיון בין המשוואה הזאת לבין משוואה (5.1.4) מאפשר להשתמש בכל השיקולים ששימשו לפתרון של המשוואה ההיא. בפרט, הצבת ה"ניחוש" של פתרון גלי, $\psi(n) = Ae^{inka}$, וצמצום של שני האגפים על ידי Ae^{inka} נותנים כי זהו אכן פתרון, בתנאי שמתקיים

$$E = \bar{E}^{(0)} - \gamma(e^{ika} + e^{ika}).$$

תנאי השפה המחזורי מחייב שיתקיים $\psi(n) = \psi(n+N)$, ולכן e^{iNka}, ומכאן הערכים הבדידים של וקטורי הגל, $k_\ell = 2\pi\ell/(Na)$, $\ell = 0,1,2,\ldots,N-1$. התוצאה אכן משחזרת את משוואה (6.7.20ב).

ג. במקרה הזה יש לטפל בנפרד במשוואות עבור $n = 0$ ועבור $n = \pm 1$:

$$\bar{E}^{(0)}_{imp}\psi(0) - \gamma_{imp}\psi(-1) - \gamma_{imp}\psi(1) = \mathrm{E}\psi(0),$$

$$.\ \overline{E}^{(0)}\psi(\pm1) - \gamma_{imp}\psi(0) - \gamma\psi(\pm2) = \mathrm{E}\psi(\pm1)$$

כל יתר המשוואות, עבור $|n| > 1$, נשארות כמו בסעיף (ב). נבדוק עכשיו אם יש פתרון מהצורה $\psi(n) = Ae^{-\kappa|n|}$ עבור $|n| \geq 1$. מהמשוואות של חלק (א) מתקבל $E = \overline{E}^{(0)} - \gamma(e^{-\kappa} + e^{\kappa})$. הצבת אותו "ניחוש" עבור $n = \pm1$ נותנת $\overline{E}^{(0)}Ae^{-\kappa} - \gamma_{imp}\psi(0) - \gamma Ae^{-2\kappa} = EAe^{-\kappa}$, והמשוואה עבור $n = 0$ נותנת $\overline{E}_{imp}^{(0)}\psi(0) - 2\gamma_{imp}Ae^{-\kappa} = E\psi(0)$. הצבת הביטוי לאנרגיה במשוואה הראשונה נותנת $\gamma A = \gamma_{imp}\psi(0)$. הצבת התוצאה הזאת ואותו ביטוי לאנרגיה במשוואה השנייה נותנים לבסוף שיש פתרון רק כאשר מתקיים

$$.\ \overline{E}_{imp}^{(0)} - \overline{E}^{(0)} + \gamma(e^{-\kappa} + e^{\kappa}) = 2\gamma_{imp}^2 e^{-\kappa}/\gamma$$

זאת משוואה ריבועית בנעלם e^{κ}, $e^{2\kappa} + \left[(\overline{E}_{imp}^{(0)} - \overline{E}^{(0)})/\gamma\right]e^{\kappa} + 1 - 2(\gamma_{imp}/\gamma)^2 = 0$, עם הפתרונות $e^{\kappa} = b \pm \sqrt{b^2 + 2c - 1}$, כאשר $b = (\overline{E}^{(0)} - \overline{E}_{imp}^{(0)})/(2\gamma)$, $c = (\gamma_{imp}/\gamma)^2 > 0$. הפתרונות מרוכבים, כאשר $b^2 + 2c - 1 < 0$, אבל אז מתקיים $|e^{\kappa}|^2 = b^2 + (1 - 2c - b^2) = 1 - 2c < 1$, ולכן הפתרונות האלה אינם קבילים. כאשר $b^2 + 2c - 1 > 0$, יש שני פתרונות ממשיים. הפתרונות הללו חוצים את הערכים $e^{\kappa} = \pm1$, כאשר $c = 1 \pm b$ (הציבו $e^{\kappa} = \pm1$ במשוואה הריבועית). קל לבדוק שהתנאי $|e^{\kappa}| > 1$ מתקיים עבור פתרון אחד, כאשר $c > 1 - |b|$, ועבור שני הפתרונות כאשר $c > 1 + |b|$.

תשובה 6.8.1

א. מהפתרון לשאלה 6.3.4, בשני ממדים התנע של פרמי ניתן על ידי $k_F = \sqrt{2\pi n}$, כאשר n היא צפיפות האלקטרונים במישור. כפי שאפשר לראות מאיור 6.8.5(א), אזור ברילואן השני מתחיל להתמלא, כשהמעגל של פרמי משיק לפאה של אזור ברילואן הראשון. לכן, אלקטרונים יאכלסו רק את אזור ברילואן הראשון, כל עוד יתקיים $k_F < \pi/a$, כלומר $n < \pi/(2a^2)$. אם רושמים $n = \ell/a^2$, מתקבל $\ell < \pi/2 \approx 1.57$. מאותו איור רואים גם שאזור ברילואן השלישי מתחיל להתמלא כאשר המעגל של פרמי חוצה את הפינה של אזור ברילואן, כלומר כאשר $k_F > \sqrt{2}\pi/a$, או $n > \pi/a^2$, כלומר $\ell > \pi \approx 3.14$.

ב. בשאלה 6.6.5(א) קיבלנו פער קבוע, שגודלו $2\triangle = 2|\tilde{U}(\mathbf{G})|$, בין שני הפסים על הפאה של אזור ברילואן. לכן [אם מתעלמים מהתיקון של שאלה 6.6.5(ד)], האנרגיה בשיא של הפס התחתון (בנקודה K, בפינת אזור ברילואן) היא בקירוב $\hbar^2\pi^2/(ma^2) - \triangle$, והאנרגיה של הפס הזה באמצע הפאה (בנקודה M) היא בקירוב $\hbar^2\pi^2/(2ma^2) - \triangle$. תחתית הפס השני נמצאת גם היא בנקודה M, והאנרגיה שלה היא $\hbar^2\pi^2/(2ma^2) + \triangle$. לכן ההפרש בין תחתית הפס העליון לשיא הפס התחתון הוא $\left[\hbar^2\pi^2/(ma^2) - \triangle\right] - \left[\hbar^2\pi^2/(2ma^2) + \triangle\right] = \hbar^2\pi^2/(2ma^2) - 2\triangle$, והתנאי למעבר בין חצי מתכת (שבו יש חפיפה בין אנרגיות שני הפסים) למבודד (שבו יש פער סופי בין הפסים) הוא $\hbar^2\pi^2/(2ma^2) = 2\triangle$.

ג. בקירוב הקשר החזק, משוואה (6.7.21), אנרגיית הפסים היא $E_n(\mathbf{k}) \approx \bar{E}_n + 4\Gamma_n(a)\left[\sin^2(k_x a/2) + \sin^2(k_y a/2)\right]$. לכן, בקירוב הזה צורת הפסים תלויה רק בסימן של Γ_n. אם הסימנים של Γ_1 ושל Γ_2 זהים (וחיוביים), אזי לשני הפסים יש מקסימה ומינימה באותן נקודות. במקרה הזה החלק הנמוך ביותר של הפס העליון נמצא גם הוא במרכז אזור ברילואן (זה מצב הפוך למצב שהיה עבור החלקיק החופשי!). לכן, נקבל חצי מתכת כל עוד המינימום הזה, שערכו $E_2(0,0) \approx \bar{E}_2$, נמוך מהמקסימום של הפס התחתון, $E_1(\pi/a,\pi/a) \approx \bar{E}_1 + 8\Gamma_1(a)$. אם הסימנים של Γ_1 ושל Γ_2 הפוכים, כלומר $\Gamma_2 < 0$, אזי המינימום של הפס השני נמצא מעל למקסימום של הפס הראשון, ואז המצב דומה למצב שהיה בממד אחד: החומר מבודד אלא אם כן הפסים חופפים זה לזה ליד הפינות של אזור ברילואן. התנאי לכך הוא $\bar{E}_1 + 8\Gamma_1 \approx E_1(\pi/a,\pi/a) < E_2(\pi/a,\pi/a) \approx \bar{E}_2 - 8\left|\Gamma_2\right|$.

תשובה 6.8.2

א. הכדור של פרמי ישיק לשפה של אזור ברילואן, כאשר $k_F = \pi/a$. עבור אלקטרונים חופשיים בשלושה ממדים, $n = k_F^3/(3\pi^2)$ [משוואה (6.3.3)]. לכן, צפיפות האלקטרונים צריכה להיות $n = \pi/(3a^3)$. אם ריכוז האטומים הדו-ערכיים הוא x, אזי מספר האלקטרונים הממוצע ש"נתרם" על ידי תא יחידה הוא $\ell = 2x + 1(1-x) = 1 + x$, ואז צפיפות האלקטרונים במרחב היא $n = (1+x)/a^3$. לכן, $(1+x)/a^3 = \pi/(3a^3)$, ומכאן $x = \pi/3 - 1 \approx 4.72\%$.

ב. מאיור 6.8.8 החיתוך של משטח פרמי של סריג קובי פשוט עם הפאה של אזור ברילואן נראה בקירוב מעגלי. על מישור של הפאה מתקיים, למשל, $k_x = \pi/a$, ולכן האנרגיה היא $E_n(\mathbf{k}) \approx \bar{E}_n + 2\Gamma_n(a)\left[4 - \cos(k_y a) - \cos(k_z a)\right]$. ממשוואה (6.8.1), באמצע הפס מתקיים $\cos(k_x a) + \cos(k_y a) + \cos(k_z a) = 0$, ולכן על הפאה מתקיים $\cos(k_y a) + \cos(k_z a) = 1$, וזהו קו שנראה קרוב למעגל. רדיוס הקו הזה הולך ומצטמצם, אם מגדילים את הסכום $\left[\cos(k_y a) + \cos(k_z a)\right]$, והוא הופך לנקודה בודדת במרכז הפאה בדיוק כאשר הסכום הזה שווה ל- 2. עבור ערכים גדולים יותר של הסכום אין נקודות על הפאה, ומשטח פרמי נשאר בתוך אזור ברילואן הראשון. הצבת הערך 2 במשוואה (6.8.1) נותנת $E_n(\mathbf{k}) \approx \bar{E}_n + 4\Gamma_n(a)$, כלומר אנרגיה שנמצאת על שליש גובה הפס.

ג. בסריג קובי ממורכז גוף יש שני אטומים בתא יחידה, ולכן צפיפות האלקטרונים ניתנת על ידי $n = 2(1+x)/a^3$. הסריג ההופכי של סריג BCC הוא סריג FCC, עם קבוע סריג $4\pi/a$. וקטורי הסריג ההופכי ניתנו בשאלה 3.4.5, $\mathbf{G} = (2\pi/a)\left[h(\hat{\mathbf{y}} + \hat{\mathbf{z}}) + k(\hat{\mathbf{x}} + \hat{\mathbf{z}}) + \ell(\hat{\mathbf{x}} + \hat{\mathbf{y}})\right]$. וקטורי הסריג ההופכי שמחברים את מרכז אזור ברילואן אל 12 השכנים הקרובים שלו בסריג ההופכי הם הוֶוקטורים $\mathbf{G} = (2\pi/a)(\pm\hat{\mathbf{y}} \pm \hat{\mathbf{z}})$, $\mathbf{G} = (2\pi/a)(\pm\hat{\mathbf{x}} \pm \hat{\mathbf{z}})$ או $\mathbf{G} = (2\pi/a)(\pm\hat{\mathbf{x}} \pm \hat{\mathbf{y}})$. המישורים שמפרידים בין אזור ברילואן הראשון לשכניו הם האנכים האמצעיים לוֶקטורים הללו, וקל לראות כי המרחק מהראשית אל כל אחד מהמישורים הללו הוא $\sqrt{2}\pi/a$. מכאן, $n = k_F^3/(3\pi^2) = (\sqrt{2}\pi/a)^3/(3\pi^2)$, ולכן $x = \sqrt{2}\pi/3 - 1 \approx 4.8\%$.

תשובה 6.9.1

נרשום $k_y a = \pi - \eta$, $k_x a = \xi$ ונפתח במשתנים ξ ו- η:
$E_n(\mathbf{k}) \approx E_n^{(0)} - \beta_n - 2\gamma_n\left[\cos\xi + \cos(\pi - \eta)\right] \approx E_{(0)} + \gamma_n(\xi^2 - \eta^2)$ (עם $E_0 = E_n^{(0)} - \beta_n$).
מכאן רואים שהנקודה $(0, \pi/a)$ היא נקודת אוכף. על קו שווה-אנרגיה עם אנרגיה קבועה ששווה ל- $E_n(\mathbf{k}) \equiv \bar{E}$ מתקיים $dE_n = 2\gamma_n(\xi d\xi - \eta d\eta) = 0$. כמו כן, $\left|\nabla E_n\right| \approx 2\gamma_n a\sqrt{\xi^2 + \eta^2}$.
אלמנט האורך על הקו מקיים

$$(dl)^2 = (dk_x)^2 + (dk_y)^2 = a^2\left[(d\xi)^2 + (d\eta)^2\right] = a^2\left[1 + (\xi/\eta)^2\right](d\xi)^2,$$

ולכן האינטגרנד הוא

$$dl/\left(2\gamma_n a\sqrt{\xi^2 + \eta^2}\right) = d\xi/(2\gamma_n\eta) = d\xi/\left[2\gamma_n a\sqrt{\xi^2 - (\bar{E} - E_0)/\gamma_n)}\right].$$

מהדרישה $\xi^2 + \eta^2 > 0$ נובע כי $\xi > \xi_0 = \sqrt{(\bar{E} - E_0)/\gamma_n}$. מאחר שהאינטגרל נשלט על ידי הסביבה של $\xi \sim \xi_0$, התוצאה איננה רגישה לגבול השני של האינטגרל, ונחשב אותו בתחום $\xi_0 < \xi < \pi/2$. תרומה דומה תבוא משני הצדדים של ארבע הנקודות $(0, \pm\pi/a)$, $(\pm\pi/a, 0)$, ולכן התוצאה הסופית היא

$$g(\bar{E}) \approx 8\int_{\xi_0}^{\pi/2}\frac{d\xi}{2\gamma_n\sqrt{\xi^2(\bar{E} - E_0)/\gamma_n}} \approx -(4/\gamma_n)\ln\left[(\bar{E} - E_0)/(\gamma_n\pi)\right],$$

כאשר השתמשנו ב- $\int dx/\sqrt{x^2 - a} = \ln\left[x + \sqrt{x^2 - a}\right]$ והנחנו כי $\bar{E}$ קרוב מאוד לאמצע הפס, $\bar{E} - E_0 \ll \gamma_n$.

תשובה 6.9.2

א. נסמן את קבועי הסריג של הסריג האורתורומבי על ידי a_x, a_y, a_z ואת אינטגרלי החפיפה בין שכנים קרובים בכיוונים המתאימים על ידי $\Gamma_x, \Gamma_y, \Gamma_z$. הכללה פשוטה של הדיונים הקודמים נותנת את האנרגיות בפס,

$$E_n(\mathbf{k}) \approx \bar{E}_n + 4\Gamma_x\sin^2(k_x a_x/2) + 4\Gamma_y\sin^2(k_y a_y/2) + 4\Gamma_z\sin^2(k_z a_z/2).$$

פיתוח טיילור ליד הראשית נותן $E_n(\mathbf{k}) \approx \bar{E}_n + \Gamma_x(k_x a_x)^2 + \Gamma_y(k_y a_y)^2 + \Gamma_z(k_z a_z)^2$, ומכאן המשוואה שמופיעה בשאלה, כאשר מגדירים $\hbar^2/(2m_i^*) = \Gamma_i a_i^2$.

ב. ממשוואה (6.9.4) עבור פס בודד, $g(E) = \frac{1}{4\pi^3}\int d^3k\delta\left[E - E(\mathbf{k})\right]$. נחליף משתנים, נציב $\hbar k_\alpha/\sqrt{m_\alpha^*} = \bar{k}_\alpha$, ונקבל $g(E) = \frac{\sqrt{m_x^* m_y^* m_z^*}}{4(\pi\hbar)^3}\int d\bar{k}_x d\bar{k}_y d\bar{k}_z\delta\left[E - \bar{E}_0 - (\bar{k}_x^2 + \bar{k}_y^2 + \bar{k}_z^2)/2\right]$.
עכשיו אפשר לחזור לקואורדינטות כדוריות ולקבל

$$g(E)=\frac{\sqrt{m_x^*m_y^*m_z^*}}{4(\pi\hbar)^3}\int\bar{k}^2d\bar{k}\delta\left[E-\bar{E}_0-\bar{k}^2/2\right]=\frac{\sqrt{2m_x^*m_y^*m_z^*}}{\pi^2\hbar^3}\sqrt{E-\bar{E}_0}\,.$$

התוצאה הזאת דומה למשוואה (6.3.5), כשהמסה שם מוחלפת על ידי הממוצע הגיאומטרי של שלוש המסות האפקטיביות שמופיעות בביטוי הנוכחי לאנרגיה.

ג. צפיפות האלקטרונים בפס ההולכה ניתנת על ידי

$$n=N_e/V=\int_{E_0}^{E_F}dEg(E)=\frac{\sqrt{2m_x^*m_y^*m_z^*}}{\pi^2\hbar^3}\frac{2}{3}(E_F-\bar{E}_0)^{3/2},$$

ולכן, בהכללה של משוואה (6.3.6), $g(E)=\frac{3n(E-\bar{E}_0)^{1/2}}{2(E_F-\bar{E}_0)^{3/2}}$. כאמור, תוצאה זו רלוונטית עבור חורים בחלק העליון של פס הערכיות.

ד. אלגברה זהה לזו שהוצגה לעיל נותנת $g(E)=\frac{\sqrt{2m_x^*m_y^*m_z^*}}{\pi^2\hbar^3}\sqrt{E_{\max}-E}$, ולכן

$$n=N_e/V=\int_{E_0}^{E_F}dEg(E)=\frac{\sqrt{2m_x^*m_y^*m_z^*}}{\pi^2\hbar^3}\frac{2}{3}(E_{\max}-E_F)^{3/2}\,.$$

תשובה 6.9.3

א. המשוואה היא $n_{0e}e^{-\beta(E_c-\mu)}=n_{0h}e^{\beta(E_v-\mu)}+x_D/[1+e^{-\beta(E_c-E_D-\mu)}]$. נסמן $x=e^{-\beta(E_c-\mu)}$ ונקבל $n_{0e}x=n_{0h}e^{-\beta E_g}/x+x_D/[1+xe^{\beta E_D}]$. ההנחה $k_BT\ll E_g$ מצדיקה את הזנחת האיבר הראשון באגף ימין. מתקבלת משוואה ריבועית, עם הפתרון החיובי היחיד $x=\left[-1+\sqrt{1+4e^{\beta E_D}x_D/n_{0e}}\right]/(2e^{\beta E_D})$. עבור $k_BT\ll E_D$ מתקבל $x\approx e^{-\beta E_D/2}\sqrt{x_D/n_{0e}}$, ומכאן $\mu\approx E_c-E_D/2+k_BT\ln[x_D/n_{0e}]/2$, בהתאמה עם הפתרון בטקסט שלפני השאלה. לעומת זאת, עבור $E_D/\ln(x_D/n_{0e})<<k_BT<<E_g$ מתקבל $x\approx x_D/n_{0e}$, ואז $\mu\approx E_c+k_BT\ln[x_D/n_{0e}]$. בגבול הזה מתקבל $n_e\approx x_D$, כלומר שכל האלקטרונים עברו מהתורמים אל פס ההולכה. בטמפרטורות מספיק נמוכות קיים $x_D>n_{0e}$, כי $n_{0e}\propto T^{3/2}$. לכן, כשהטמפרטורה עולה, הפוטנציאל הכימי עולה בהדרגה מ- $\mu(T=0)=E_F=E_c-E_D/2$ לקראת E_c. כל עוד מתקיים $x_D>n_{0e}$, הפוטנציאל הכימי יכול גם לעבור את E_c. בטמפרטורות גבוהות יותר יהיה $x_D<n_{0e}$, והפוטנציאל הכימי ירד עם עליית הטמפרטורה. בכל מקרה, מאחר שקיים $E_D<<E_g$, הפוטנציאל הכימי נשאר בסביבת ספף פס ההולכה, וההזנחה של ריכוז החורים (האיבר הראשון באגף ימין של המשוואה המקורית) הייתה מוצדקת.

ב. כאשר $x_D=0$, משוואה (6.9.13) נותנת $n_{0e}e^{-\beta E_E}/x+x_A/[1+xe^{\beta E_A}]=n_{0h}x$, עם $x=e^{\beta(E_v-\mu)}$. הזנחת האיבר הראשון משמאל נותנת משוואה ריבועית, עם הפתרון

עבור $\mu \approx E_v + E_A/2 - k_B T \ln[x_A/n_{0h}]/2$ לכן, $x = \left[-1 + \sqrt{1 + 4e^{\beta E_A} x_A/n_{0h}}\right]/(2e^{\beta E_A})$. $E_A << k_B T$, ו- $\mu \approx E_v - k_B T \ln[x_A/n_{0h}]$ עבור $E_A/\ln(n_{0h}/x_A) << k_B T << E_g$. הפוטנציאל הכימי נשאר בסביבה הקרובה לשיא של פס הערכיות.

תשובה 6.9.4

א. הפוטנציאל הכימי מחושב ממשוואה (6.9.7),

$$E_c - \mu = k_B T \ln(n_{0e}/n_e) = 0.026(eV)\ln(2.8 \times 10^{19}/10^{17}) = 0.146eV\ .$$

ממשוואה (6.9.10),

$$n_i^2 = n_e n_h = n_{0e} n_{0h} e^{-\beta E_g} = 2.8 \times 10^{19} \times 1.04 \times 10^{19} e^{-1.14/0.026} = 2.6 \times 10^{19}\,\mathrm{cm}^{-6}\ ,$$

ולכן $n_h = n_i^2/n_e \approx 260\mathrm{cm}^{-3}$. אותה תוצאה מתקבלת מהחישוב הישיר, $n_h = n_{0h} e^{-\beta(\mu - E_v)}$.

ב. עכשיו $\mu - E_v = k_B T \ln(n_{0h}/n_h) = 0.026(eV)\ln(1.04 \times 10^{19}/10^{14}) = 0.31eV$, ולכן $n_e = n_i^2/n_h \approx 2.6 \times 10^5\,\mathrm{cm}^{-3}$.

תשובה 6.10.1

א. התנועה היא רק בכיוון ציר- $\mathbf{b}$, ולכן נרשום רק את מרכיבי הוֶקטורים בכיוון הזה. ממשוואה (6.10.6), $v_b = \frac{1}{\hbar}\frac{\partial E_n}{\partial k_b}$, ולכן $r_b(t) = r_b(0) + \frac{1}{\hbar}\int_0^t \frac{\partial E_n(\mathbf{k})}{\partial k_b} dt$. ממשוואה (6.10.9) אפשר להציב $dt = -\hbar dk_b/(e\mathrm{E})$, ולכן

$$r_b(t) = r_b(0) - \frac{1}{e\mathrm{E}} \int_{k_b(0)}^{k_b(t)} \frac{\partial E_n(\mathbf{k})}{\partial k_b} dk_b = r_b(0) - \left\{E_n\left[k_b(t)\right] - E_n\left[k_b(0)\right]\right\}/(e\mathrm{E})$$

(המרכיבים האחרים של $\mathbf{k}$ נשארים ללא שינוי.) האנרגיה מחזורית בוֶקטורי הסריג ההופכי, ולכן היא חוזרת אל אותו ערך כאשר $k_b(t) = k_b(0) + b$. זמן המחזור מתקבל על ידי אינטגרציה,

$$\mathrm{T} = \left|\int_0^{\mathrm{T}} dt\right| = \int_{k_b(0)}^{k_b(t)} \hbar dk_b/(e\mathrm{E}) = \frac{\hbar b}{e\mathrm{E}}\ .$$

ב. עבור סריג קובי, $b = 2\pi/a$, ולכן $\mathrm{T} = h/(e\mathrm{E}a)$. הצבה של $\mathrm{E} = 10^4 V$ ו- $a = 1\text{Å}$ נותנת $\mathrm{T} = 10^{-10}\,\mathrm{sec}$. לכן, $\mathrm{T} >> \tau \sim 10^{-14}\,\mathrm{sec}$, והאלקטרון יתפזר לפני שהוא יגיע אל שפת אזור ברילואן. כדי לראות את אוסצילציות בלוך יש להגדיל את קבוע הסריג, למשל על ידי שימוש בעל-סריגים, להגדיל את השדה החשמלי או להאריך את זמן הרלקסציה (למשל, על ידי שימוש בגבישים מאיכות גבוהה בטמפרטורות נמוכות מאוד).

ג. בשדה קבוע התנע הסריגי של כל אלקטרון יהיה $k(t) = k(0) = e\mathrm{E}t/\hbar$. לכן, מומנט הדיפול המושרה יהיה $P = -e\sum_{k(0)=-k_F}^{k_F} x[k(0),t] = -e(L/\pi)\int_{-k_F}^{k_F} dk(0)x[k(0),t]$, כאשר $x[k(0),t] = -\left(E[k(t)] - E[k(0)]\right)/(e\mathrm{E})$ הוא המיקום בזמן t של האלקטרון עם התנע ההתחלתי $k(0)$, והסכום הוא על כל האלקטרונים בפס ההולכה (שני אלקטרונים בכל מצב). מכאן,

$$\begin{aligned} P &= \frac{\Gamma L}{\pi a \mathrm{E}}\left[\sin(k_F a - e\mathrm{E}at/\hbar) + \sin(k_F a + e\mathrm{E}at/\hbar) - 2\sin(k_F a)\right] \\ &= \frac{4\Gamma L}{\pi a \mathrm{E}}\sin(k_F a)\sin^2\left[e\mathrm{E}at/(2\hbar\right] \end{aligned}$$

השדה הקבוע משרה מומנט דיפול מתנודד! המומנט הזה מתאפס לפס מלא, כאשר $k_F a = \pi$.

תשובה 6.10.2

מתחילים ממשוואה (6.10.4) ומתייחסים אל $\boldsymbol{\delta}\cdot\frac{\hbar^2}{m}(-i\nabla + \mathbf{k})$ כאל הפרעה. ממשוואה (נ4.3) מתקבלת הכללה של משוואה (6.10.5): עד לסדר השני בהפרעה מתקיים

$$\begin{aligned} E_n(\mathbf{k}+\boldsymbol{\delta}) = E_n(\mathbf{k}) &+ \boldsymbol{\delta}\cdot\frac{\hbar^2}{m}\left\langle u_{n\mathbf{k}}\left|-i\nabla + \mathbf{k}\right|u_{n\mathbf{k}}\right\rangle \\ &+ \frac{\hbar^2\boldsymbol{\delta}^2}{2m} + \sum_{n\neq n'}\frac{\left|\left\langle u_{n\mathbf{k}}\left|\boldsymbol{\delta}\frac{\hbar^2}{2m}\cdot(-i\nabla+\mathbf{k})\right|u_{n'\mathbf{k}}\right\rangle\right|^2}{E_n(\mathbf{k}) - E_{n'}(\mathbf{k})} \end{aligned}.$$

המשך הפיתוח של משוואה (6.10.3) נותן

$$E_n(\mathbf{k}+\boldsymbol{\delta}) = E_n(\mathbf{k}) + \boldsymbol{\delta}\cdot\nabla_{\mathbf{k}}E_n(\mathbf{k}) + \frac{1}{2}\sum_{\alpha\beta}\frac{\partial^2 E_n(\mathbf{k})}{\partial k_\alpha \partial k_\beta}\delta_\alpha\delta_\beta + \ldots.$$

השוואה בין המשוואות ושימוש במשוואה (6.10.13) נותנים לכן

$$\left(\frac{1}{m^*}\right)_{\alpha\beta} \equiv \frac{1}{\hbar^2}\frac{\partial^2 E_n(\mathbf{k})}{\partial k_\alpha\partial k_\beta} = \frac{1}{m}\delta_{\alpha\beta} + \sum_{n\neq n'}\frac{\left\langle u_{n\mathbf{k}}\left|-i\nabla_\alpha\right|u_{n'\mathbf{k}}\right\rangle\left\langle u_{n'\mathbf{k}}\left|-i\nabla_\beta\right|u_{n\mathbf{k}}\right\rangle + \{\alpha\Leftrightarrow\beta\}}{E_n(\mathbf{k}) - E_{n'}(\mathbf{k})},$$

כאשר השתמשנו בניצבות של פונקציות הגל עבור $n\neq n'$ עבור האיברים הקבועים עם $\boldsymbol{\delta}\cdot\mathbf{k}$, וכאשר $\{\alpha\Leftrightarrow\beta\}$ מציין את האיבר הקודם במונה, כשמחליפים בין האינדקסים של המרכיבים הקרטזיים.

תשובה 6.10.3

בפתרון לשאלה 6.6.5 קיבלנו עבור וקטור הגל $\mathbf{q} = \mathbf{q}_0 + \boldsymbol{\delta}$, כאשר $\mathbf{q}_0$ נמצא על הגבול בין שני אזורי ברילואן [כלומר $2\mathbf{q}_0\cdot\mathbf{G} = \mathbf{G}^2$], את האנרגיות

$$E^{(1)}_{\mathbf{q}\pm} \approx E^{(1)}_{\mathbf{q}_{0\pm}}(\mathbf{q}_0) \pm \left|\tilde{U}(\mathbf{G})\right| + \left[\hbar^2/(2m)\right]\left[\boldsymbol{\delta}^2 + \boldsymbol{\delta}\cdot(2\mathbf{q}_0 - \mathbf{G}) \pm \hbar^2(\boldsymbol{\delta}\cdot\mathbf{G})^2/\left(4m\left|\tilde{U}(\mathbf{G})\right|\right)\right].$$

הביטוי הזה ריבועי בתנע רק בנקודות המיוחדות $\mathbf{q}_0 = \mathbf{G}/2$. בנקודות אלה גזירה נותנת

$$\left(\frac{1}{m^*}\right)_{\alpha\beta} \equiv \frac{1}{\hbar^2}\frac{\partial^2 E_\pm(\mathbf{q})}{\partial q_\alpha \partial q_\beta} = \frac{1}{m}\left[\delta_{\alpha\beta} \pm \hbar^2 G_\alpha G_\beta (1+\delta_{\alpha\beta})/\left(8m\left|\tilde{U}(\mathbf{G})\right|\right)\right].$$

הסימנים השונים מתייחסים לשני הפסים.

תשובה 6.11.1

בשלב הראשון מציבים $dt = dk_x/\dot{k}_x$ וכן $\dot{k}_x = \frac{e\mathrm{B}}{\hbar^2 c}\frac{\partial E}{\partial k_y}$. מתקבל

$$\mathrm{T} = \int_0^{\mathrm{T}} dt = \frac{\hbar^2 c}{e\mathrm{B}}\oint\frac{dk_x}{\left|dE/\partial k_y\right|} = \frac{\hbar^2 c}{e\mathrm{B}}\oint\frac{dk_y}{dE}dk_x = \frac{\hbar^2 c}{e\mathrm{B}}\frac{d}{dE}\oint k_y dk_x,$$

והאינטגרל מזוהה כשטח שמוקף על ידי המסלול.

תשובה 6.11.2

האנרגיה היא $E(\mathbf{k}) = E_0 + \hbar^2\left[k_x^2/(2m_x^*) + k_y^2/(2m_y^*) + k_z^2/(2m_z^*)\right]$. מרכיב התנע בכיוון השדה נשאר קבוע בזמן, $\mathbf{k}\cdot\hat{\mathbf{n}} = k_0$. זוהי משוואה של חרוט שראשו בראשית הצירים, ששטח בסיסו האליפטי שווה ל- A ונפחו שווה ל- $\Omega = Ak_0/3$. נעבור לקואורדינטות חדשות, $\hbar k_\alpha/\sqrt{m_\alpha^*} = \bar{k}_\alpha$, ואז המשטח שווה האנרגיה ניתן על ידי הפרבולואיד $E(\mathbf{k}) = E_0 + \left[\bar{k}_x^2 + \bar{k}_y^2 + \bar{k}_z^2\right]/2$, ומשוואת החרוט היא $\bar{\mathbf{k}}\cdot\bar{\mathbf{n}} = k_0$, כאשר $\bar{n}_\alpha = n_\alpha\sqrt{m_\alpha^*}/\hbar$. בקואורדינטות החדשות, $\Omega = \Omega_c\sqrt{m_x^* m_y^* m_z^*}/\hbar^3$, כאשר Ω_c הוא נפח החרוט בקואורדינטות הכדוריות. בסיס החרוט הזה הוא חיתוך של מישור עם כדור בעל רדיוס $R = \sqrt{2(E-E_0)}$, וגובהו של החרוט שווה ל- $h = k_0/\left|\bar{n}\right| = k_0\hbar/\sqrt{m_x^*\hat{n}_x^2 + m_y^*\hat{n}_y^2 + m_z^*\hat{n}_z^2}$. לכן, רדיוס הבסיס של החרוט הוא $\sqrt{R^2 - h^2}$, ונפחו הוא $\Omega_c = \pi(R^2-h^2)h/3$.

מכאן, $A = 3\Omega/k_0 = \pi\sqrt{m_x^* m_y^* m_z^*}\left[2(E-E_0) - h^2\right](h/k_0)/\hbar^3$, ולכן

$$\frac{\partial A}{\partial E} = \frac{\mathbf{2}\pi\sqrt{m_x^* m_y^* m_z^*}}{\left[\hbar^2\sqrt{m_x^*\hat{n}_x^2 + m_y^*\hat{n}_y^2 + m_z^*\hat{n}_z^2}\right]}.$$

משוואה (6.11.2) נותנת את זמן המחזור, שמצוטט במשוואה (6.11.3). למשל, עבור שדה מגנטי בכיוון ציר- z מתקבל $\omega_c = e\mathrm{B}/\left[c\sqrt{m_x^* m_y^*}\right]$. בגבול של מסה אפקטיבית איזוטרופית משוחזרת התוצאה שניתנה לעיל עבור תדירות הציקלוטרון. במקרה הכללי מופיעה בתדירות הציקלוטרון מסה אפקטיבית משוקללת.

דרך אחרת: אם השדה הוא בכיוון ציר- z, אזי משוואות התנועה הן $\dot{k}_x = \frac{e\mathrm{B}}{m_y^* c}k_y$, $\dot{k}_y = -\frac{e\mathrm{B}}{m_x^* c}k_x$,

ולכן $\ddot{k}_x = -\frac{(e\mathrm{B})^2}{m_x^* m_y^* c^2}k_x$, וזאת משוואה של תנועה מחזורית עם תדירות הציקלוטרון $\omega_c = e\mathrm{B}/\left[c\sqrt{m_x^* m_y^*}\right]$.

תשובה 6.11.3

נכפול את משוואה (6.11.1), $\hbar\dot{\mathbf{k}} = -(e/c)\dot{\mathbf{r}} \times \mathbf{B}$, וקטורית ב- $\mathbf{B}$:

$$\hbar\mathbf{B} \times \dot{\mathbf{k}} = -(e/c)\mathbf{B} \times [\dot{\mathbf{r}} \times \mathbf{B}] = -(e/c)\left[\dot{\mathbf{r}}\mathrm{B}^2 - \mathbf{B}(\mathbf{B} \cdot \dot{\mathbf{r}})\right].$$

מכאן, $\dot{\mathbf{r}} = -\left[\hbar c/(e\mathrm{B})\right]\hat{\mathbf{B}} \times \dot{\mathbf{k}} + v_B\hat{\mathbf{B}}$ ואינטגרציה על הזמן נותנת את התוצאה המבוקשת. מהתוצאה הזאת ברור שהֶוקטור $\mathbf{r}_\perp(t) - \mathbf{r}_\perp(0) = -\left[\hbar c/(e\mathrm{B})\right]\hat{\mathbf{B}} \times \left[\mathbf{k}(t) - \mathbf{k}(0)\right]$ נמצא במישור שמאונך ל- $\mathbf{B}$. הוא מאונך גם לוֶקטור $\left[\mathbf{k}(t) - \mathbf{k}(0)\right]$, ואורכו הוא $\left|\mathbf{r}_\perp(t) - \mathbf{r}_\perp(0)\right| = l_B^2\left|\mathbf{k}(t) - \mathbf{k}(0)\right|$. לכן, המסלול $\left[\mathbf{r}_\perp(t) - \mathbf{r}_\perp(0)\right]$ מתקבל מהמסלול $\left[\mathbf{k}(t) - \mathbf{k}(0)\right]$ אחרי סיבוב ב- $90°$ והכפלה ב- l_B^2. התוצאה הזאת זהה לתוצאה של שאלה 6.2.3 (בדקו!).

תשובה 6.11.4

א. נכליל את משוואות (6.2.8) עבור חלקיקים עם מטען q_j (ששווה ל- $q_e = -e$ עבור אלקטרונים ול- $q_h = e$ עבור חורים), מסה אפקטיבית חיובית m_j^*, זמן רלקסציה τ_j, צפיפות n_j ומהירות ממוצעת $\mathbf{v}_j$: $m_j^*(\dot{\mathbf{v}}_j + \mathbf{v}_j/\tau_j) = q_j(\mathbf{E} + \mathbf{v}_j \times \mathbf{B}/c)$. השדה המגנטי הוא בכיוון ציר- z, ואילו השדה החשמלי ומהירויות החלקיקים הם במישור XY – . במצב סטציונרי מתקיים $m_j^* v_{jx}/\tau_j = q_j(\mathrm{E}_x + v_{jy}\mathrm{B}/c)$, $m_j^* v_{jy}/\tau_j = q_j(\mathrm{E}_y - v_{jx}\mathrm{B}/c)$.

מפתרון שתי המשוואות הללו והזנחת איברים ריבועיים בשדה המגנטי מקבלים

$$v_{jy} \approx (q_j\tau_j/m_j^*)\left[\mathrm{E}_y - (q_j\tau_j\mathrm{B}/(m_j^*c))\mathrm{E}_x\right],\ v_{jx} \approx (q_j\tau_j/m_j^*)\left[\mathrm{E}_x + (q_j\tau_j\mathrm{B}/(m_j^*c))\mathrm{E}_y\right].$$

צפיפות הזרם היא $\mathbf{j} = \sum_j n_j q_j \mathbf{v}_j$. בגיאומטריה של איור 6.2.1 קיים $j_y = 0$, ולכן $\sum_j n_j q_j^2(\tau_j/m_j^*)\mathrm{E}_y - \sum_j n_j q_j^3(\tau_j/m_j^*)\mathrm{B}\mathrm{E}_x/c = 0$. באופן דומה, הזרם בכיוון ציר- x הוא $j_x = \sum_j n_j q_j^2(\tau_j/m_j^*)\mathrm{E}_x + \sum_j n_j q_j^3(\tau_j/m_j^*)\mathrm{B}\mathrm{E}_y/c$. מאחר ש- $\mathrm{E}_y \propto \mathrm{E}_x\mathrm{B}$, האיבר השני בביטוי הזה ריבועי בשדה המגנטי, ואפשר להזניחו ולקבל

$$R_H = \frac{\mathrm{E}_y}{j_x\mathrm{B}} \approx \frac{\sum_j n_j q_j(q_j\tau_j/m_j^*)^2}{c\left[\sum_j n_j(q_j^2\tau_j/m_j^*)\right]^2} = \frac{n_h\mu_h^2 - n_e\mu_e^2}{ce(n_e\mu_e + n_h\mu_h)^2},$$

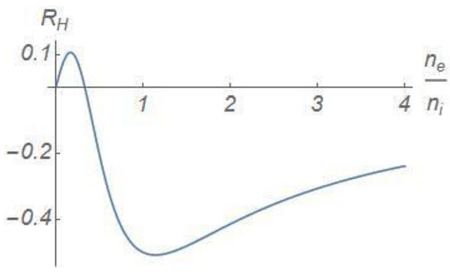
כאשר $\mu_j = e\tau_j/m_j^*$ הן המובילויות של שני סוגי החלקיקים.

כאשר אין חורים, זה משחזר את משוואה (6.2.11) $R_H = -1/(n_e ec)$. לעומת זאת, אם יש רק חורים, מתקבל $R_H = 1/(n_h ec)$, כפי שאפשר לצפות מנושאי מטען חיובי. למוליך למחצה אינטרינסי קיים $n_e = n_h$, ולכן הסימן של התוצאה תלוי בסימן של $\mu_h - \mu_e$. במקרה הכללי יכול להתקבל כל ערך (וכל סימן) של מקדם הול. זה פותר את אחד הקשיים הגדולים שהתעוררו עם התוצאה הפשוטה של דרודה.

ב. נסמן $b = \mu_e/\mu_h$, $x = n_e/n_i = \sqrt{n_e/n_h}$.
מחלק (א) מתקבל $R_H = x(1-b^2x^2)/\left[cen_i(1+bx^2)^2\right]$. הפונקציה הזאת משורטטת באיור להלן [ביחידות של $1/(cen_i)$]. מהביטוי הזה, $R_H = 0$ כאשר $n_e/n_i = x = 1/b = 1/3$, ומכאן $n_e = n_i/3 = 5\times10^9\,\mathrm{cm}^{-3}$. נקודות הקיצון של R_H מתקבלות, כאשר $dR_H/dx = 0$. גזירה נותנת את המשוואה $b^3x^4 - 3b(1+b)x^2 + 1 = 0$, ולכן

$$x^2 = \frac{\left[3b(1+b) \pm \sqrt{9b^2(1+b)^2 - 4b^3}\right]}{(2b^3)}.$$

לבסוף מתקבלים שני פתרונות, $n_e/n_i = x = 1.14,\ 0.17$, $n_h/n_i = 1/x = 0.88,\ 2.5$, שמתאימים למקסימום ולמינימום של R_H.



ג. אם לא מזניחים סדרים גבוהים בשדה המגנטי, אזי משוואה (6.2.13) מתקבלת בנפרד עבור כל סוג של חלקיק. הזרם הכללי הוא סכום הזרמים של החלקיקים השונים, ולכן משוואה (6.2.14) מוכללת, $\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \sum_j \frac{\sigma_j}{1+(\tau_j\omega_{cj})^2}$, $\sigma_{xy} = -\sigma_{yx} = \sum_j \frac{\sigma_j\tau_j\omega_{cj}}{1+(\tau_j\omega_{cj})^2}$, כאשר $\sigma_j = n_j q_j^2\tau_j/m_j^*$, $\omega_{cj} = q_j\mathrm{B}/(m_j^*c)$. היפוך טנזור המוליכות נותן את טנזור ההתנגדות, $\rho_{xx} = \rho_{yy} = \sigma_{xx}/[\sigma_{xx}^2 + \sigma_{xy}^2]$, $\rho_{yx} = -\rho_{xy} = \sigma_{xy}/[\sigma_{xx}^2 + \sigma_{xy}^2]$, כאשר הסכום כולל רק סוג אחד של חלקיקים, הביטויים האלה משחזרים את משוואה (6.2.12), והאיבר האלכסוני $\rho_{xx} = \rho$ איננו תלוי בשדה המגנטי. בכל מקרה אחר, הביטויים שתלויים בשדה אינם מצטמצמים, והאיברים האלכסוניים בטנזור ההתנגדות תלויים בשדה. בפרט, כשהשדה המגנטי חזק מאוד, ומציבים $q_e = -e$ עבור אלקטרונים ו-$q_h = e$ עבור חורים, מתקבל

$$\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = (n_e/\mu_e + n_h/\mu_h)ec^2/\mathrm{B}^2 \quad , \quad \sigma_{xy} = -\sigma_{yx} = (n_e - n_h)ec/\mathrm{B}.$$

כאשר $n_e = n_h$, כפי שקורה במוליכים למחצה אינטרינסיים, ההתנגדות האלכסונית מתכונתית לריבוע השדה המגנטי, $\rho_{xx} \propto \mathrm{B}^2$. במקרה הזה המגנטו-התנגדות גדולה מאוד. לעומת זאת, כאשר $n_e \neq n_h$, השדה המגנטי מצטמצם ו- ρ_{xx} שואף לקבוע סופי.

תשובה 6.11.5

חיתוך הגליל עם כדור פרמי הוא מעגל שרדיוסו K_ℓ, ושטחו $A_\ell = \pi K_\ell^2$. הצבת $K_\ell^2 = 2m^* E_\ell/\hbar^2$ נותנת $A_\ell = 2\pi m^* E_\ell/\hbar^2 = 2\pi m^* \omega_c(\ell + 1/2)/\hbar = 2\pi e\mathrm{B}(\ell + 1/2)/(\hbar c)$.

תשובה 6.11.6

היפוך של משוואה (6.2.13) נותן

$$\begin{pmatrix} \rho_{xx} & \rho_{xy} \\ \rho_{yx} & \rho_{yy} \end{pmatrix} = \frac{1}{\sigma_{xx}\sigma_{yy} - \sigma_{xy}\sigma_{yx}} \begin{pmatrix} \sigma_{yy} & -\sigma_{xy} \\ -\sigma_{yx} & \sigma_{xx} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1/\sigma_{yx} \\ 1/\sigma_{xy} & 0 \end{pmatrix}.$$

השלב הימני נובע מההצבה $\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = 0$. השוואת צד שמאל לצד ימין נותנת מיד $\rho_{xx} = \rho_{yy} = 0$ ו- $\rho_{xy} = \rho_{yx} = 1/\sigma_{yx}$.

תשובה נ6.1

מהזהות הוקטורית שבשאלה מתקבל

$$(\mathbf{v} \cdot \nabla)A_i = \nabla_i(\mathbf{v} \cdot \mathbf{A}) - \big(\mathbf{v} \times [\nabla \times \mathbf{A}]\big)_i = \mathbf{v} \cdot \nabla_i \mathbf{A} - (\mathbf{v} \times \mathbf{B}),$$

כאשר הצבנו גם $\nabla_i \mathbf{v} = 0$. הצבה במשוואה (נ6.3) נותנת לכן

$$m\ddot{\mathbf{x}}_i = \frac{e}{c}\left[\frac{\partial A_i}{\partial t} - (\mathbf{v} \times \mathbf{B})_i\right] + e\nabla_i \varphi = -e\mathrm{E}_i - \frac{e}{c}\big([\mathbf{v} \times \mathbf{B}]\big)_i,$$

וזאת משוואה (6.2.8) (ללא פיזורים).

תשובה נ6.2

א. נציב את ההזזות של הפוטנציאלים בביטויים לשדות ונקבל

$$\mathbf{B} \to \nabla \times [\mathbf{A} + \nabla f] = \nabla \times \mathbf{A} + \nabla \times [\nabla f] = \mathbf{B},$$
$$\mathbf{E} \to -\nabla(\varphi - \dot{f}/c) - (\dot{\mathbf{A}} + \nabla \dot{f})/c = -\nabla\varphi - \dot{\mathbf{A}}/c = \mathbf{E}.$$

ב. הכיול הסימטרי נותן $\mathbf{A}_S = \mathrm{B}[\hat{\mathbf{z}} \times \mathbf{r}]/2 = \mathrm{B}(-y\hat{\mathbf{x}} + x\hat{\mathbf{y}})/2$, והצבה ישירה מראה כי $\nabla \times \mathbf{A}_S = \nabla \times (-y\hat{\mathbf{x}} + x\hat{\mathbf{y}})\mathrm{B}/2 = \mathrm{B}\hat{\mathbf{z}}$. כמו כן, מתקיים $\nabla \cdot \mathbf{A}_S = \nabla \cdot (-y\hat{\mathbf{x}} + x\hat{\mathbf{y}})\mathrm{B}/2 = 0$.
כיול לנדאו הוא $\mathbf{A}_L = -\mathrm{B}y\hat{\mathbf{x}}$, ואכן מתקיים גם $\nabla \cdot \mathbf{A}_L = \nabla \cdot (-y\hat{\mathbf{x}}\mathrm{B}) = 0$. ההפרש בין הכיולים הוא $\mathbf{A}_S - \mathbf{A}_L = (y\hat{\mathbf{x}} + x\hat{\mathbf{y}})\mathrm{B}/2 = \nabla f$, כאשר $f = \mathrm{B}xy/2$.

ג. פיתוח של הריבוע במשוואה (ג6.4) נותן

$$\left[-i\hbar\nabla + (e/c)\mathbf{A}\right]^2 = -\hbar^2\nabla^2 - \frac{i\hbar e}{c}(\nabla\cdot\mathbf{A} + \mathbf{A}\cdot\nabla) + (e/c)^2\mathbf{A}^2 .$$

כשמפעילים את האיבר האמצעי על פונקציית גל כללית ψ, מתקבל $(\nabla\cdot\mathbf{A} + \mathbf{A}\cdot\nabla)\psi = \psi(\nabla\cdot\mathbf{A}) + 2(\mathbf{A}\cdot\nabla)\psi = 2(\mathbf{A}\cdot\nabla)\psi$, כאשר השתמשנו בתוצאה של חלק (ב), $\nabla\cdot\mathbf{A} = 0$. לכן, תרומת האיבר האמצעי הזה להמילטוניאן היא $-i\frac{\hbar e}{2mc}[\mathbf{B}\times\mathbf{r}]\cdot\nabla = \frac{e\mathrm{B}}{2mc}[\hat{\mathbf{z}}\times\mathbf{r}]\cdot\mathbf{p} = \frac{e\mathrm{B}}{2mc}\hat{\mathbf{z}}\cdot[\mathbf{r}\times\mathbf{p}] = \frac{e\mathrm{B}}{2mc}L_z$. עבור הכיול הסימטרי מתקיים גם $\mathbf{A}^2 = \mathrm{B}(x^2+y^2)/4$, ומכאן הוכחת הביטוי המבוקש.

ד. בקואורדינאטות גליליות מתקיים $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial\rho^2} + \frac{1}{\rho}\frac{\partial^2}{\partial\rho} + \frac{1}{\rho^2}\frac{\partial^2}{\partial\theta^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ ו- $\hat{L}_z = -i\hbar\frac{\partial}{\partial\theta}$. הצבה במשוואת שרדינגר נותנת לכן

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial\rho^2} + \frac{1}{\rho}\frac{\partial^2}{\partial\rho} + \frac{1}{\rho^2}\frac{\partial^2}{\partial\theta^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) - i\mu_B\mathrm{B}\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{8m}\left(\frac{e\mathrm{B}}{c}\right)^2\rho^2\right] = E\psi ,$$

כאשר $\mu_B = e\hbar/(2mc)$ הוא מגנטון בוהר. הצבה של $\psi(\rho,\theta,z) = R(\rho)\Theta(\theta)Z(z)$ מאפשרת הפרדת משתנים, שנותנת $-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2 Z}{\partial z^2} = E_z Z$, ולכן $Z = e^{ik_z z}$ ו- $E_z = \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m}$. הצבת $\Theta(\theta) = e^{iM\theta}$ נותנת גם $\hat{L}_z\Theta = -i\hbar\frac{\partial}{\partial\theta}\Theta = \hbar M\Theta$, ולכן נשארת המשוואה

$$\left[\left(\frac{\partial^2}{\partial\rho^2} + \frac{1}{\rho}\frac{\partial^2}{\partial\rho} - \frac{M^2}{\rho^2}\right) - \frac{1}{4l_B^4}\rho^2\right]R(\rho) = -\frac{2m}{\hbar^2}(E - E_z - \mu_B M)R(\rho) .$$

ה"ניחוש" של חוק החזקה $R \sim \rho^u$ עבור ρ קטן, עם $u \ge 0$, נותן $(u^2 - M^2)\rho^{u-2} + O(\rho^u) = 0$, ולכן צריך להתקיים $u = |M|$. עבור ρ גדול מאוד, "ננחש" $R \sim e^{-a\rho^2}$ ונקבל באגף שמאל $\left[(2a\rho)^2 - 2a - 2a - M^2/\rho^2 - \rho^2/(4l_B^4)\right]R$, כשאגף ימין מתכונתי ל- R, ולכן זה מתקיים, אם $a = 1/(4l_B^2)$, כלומר $R \sim e^{-(\rho/l_B)^2/4}$. לכן, הטווח שבו לפונקציית הגל יש ערכים משמעותיים הוא מסדר גודל של האורך המגנטי $\rho \sim l_B$. כאשר $M = 0$, הפונקציה מתחילה מערך סופי בראשית ודועכת במרחקים גדולים. עבור $M \neq 0$ פונקציית הגל מתאפסת בראשית, מגיעה למקסימום במרחק שהוא מסדר גודל של $\rho \sim l_B$ ואז דועכת, כך שמתקבל אזור מעגלי סביב הראשית שבו הפונקציה גדולה, בדומה למסלול הציקלוטרוני הקלאסי.

תשובה ג6.3

הצבה של משוואה (ג6.13) ושל טרנספורמציות הכיול במשוואה (ג6.12) נותנת

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}[\psi e^{ief/(\hbar c)}] = \left[\frac{1}{2m}\left(-i\hbar\nabla + \frac{e}{c}(\mathbf{A} - \nabla f)\right)^2 - e(\varphi + \dot{f}/c)\right][\psi e^{ief/(\hbar c)}] .$$

גזירה ישירה נותנת

$$\left[i\hbar\frac{\partial}{\partial t} + e(\varphi + \dot{f}/c)\right][\psi e^{ief/(\hbar c)}]$$
$$= e^{ief/(\hbar c)}[i\hbar\dot{\psi} + \psi i\hbar ie\dot{f}/(\hbar c) + \psi e(\varphi + \dot{f}/c)] = e^{ief/(\hbar c)}\left[i\hbar\frac{\partial}{\partial t} + e\varphi\right]\psi$$
$$[-i\hbar\nabla + e(\mathbf{A} - \nabla f)/c][\psi e^{ief/(\hbar c)}]$$
$$= e^{ief/(\hbar c)}[-i\hbar\nabla\psi - \psi i\hbar ie\nabla f/c + \psi e(\mathbf{A} - \nabla f)/c)] = e^{ief/(\hbar c)}[-i\hbar\nabla + e\mathbf{A}/c]\psi$$

הצבת הביטויים האלה במשוואה הראשונה אכן מראה כי היא מתקיימת כאשר $\psi(\mathbf{r},t)$ פותרת את משוואה (16.11נ).

תשובה 16.4נ

א. בגלל הסימטריה לסיבובים סביב הסולנואיד הפוטנציאל הוֶקטורי משיק לטבעת וקבוע סביב הטבעת. האינטגרל הקווי סביב הטבעת הוא לכן $\oint_C d\mathbf{r}\cdot\mathbf{A} = 2\pi bA_\theta$. מצד שני, האינטגרל הזה שווה לשטף המגנטי דרך הטבעת (משפט סטוקס), כלומר $2\pi bA_\theta = \Phi = \pi a^2\mathrm{B}$. מכאן, $A_\theta = \Phi/(2\pi b) = a^2\mathrm{B}/(2b)$. נציב במשוואה (16.4נ) ונקבל

$$\hat{H} = \frac{1}{2m}\left(-i\hbar\nabla_\theta + \frac{e}{c}A_\theta\right)^2 = \frac{1}{2m}\left(-i\hbar\frac{1}{b}\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{e\Phi}{2\pi cb}\right)^2,$$

כאשר θ היא הזווית שמתארת את מיקום האלקטרון על הטבעת. לכן המצבים העצמיים הם $\psi(\theta)e^{-iEt/\hbar}$, עם $\frac{1}{2m}\left(-i\hbar\frac{1}{b}\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{e\Phi}{2\pi cb}\right)^2\psi(\theta) = E\psi(\theta)$.

ב. ההצבה $\psi_n = e^{in\theta}/\sqrt{2\pi b}$ מראה שזהו אכן פתרון, עם הערך העצמי $E_n = \frac{\hbar^2}{2mb^2}\left(n + \frac{\Phi}{\Phi_0}\right)^2 \equiv e_0\left(n + \frac{\Phi}{\Phi_0}\right)^2$. דרישת רציפות הפונקציה סביב הטבעת, $\psi_n(\theta) = \psi_n(\theta + 2\pi)$, קובעת כי n חייב להיות מספר שלם.

ג. ממשוואות התנועה הקלאסיות של המילטון קיבלנו כי מהירות האלקטרון היא $\mathbf{v} = (\mathbf{p} + e\mathbf{A}/c)/m$ [ראו דיון אחרי משוואה (16.2נ)]. לכן, צפיפות זרם המטען של כל אלקטרון היא $\mathbf{j} = -e\mathbf{v} = -e(\mathbf{p} + e\mathbf{A}/c)/m$. במקרה שלנו יש תנועה רק בכיוון משיק לטבעת, צפיפות הזרם (פר אלקטרון) היא $j_\theta = -ev_\theta = -e(p_\theta + eA_\theta/c)/m$. במעבר לתיאור הקוונטי, $p_\theta \to \hat{p}_\theta = -i\hbar\frac{1}{b}\frac{\partial}{\partial\theta}$. הממוצע הקוונטי של צפיפות הזרם במצב $\psi_n = e^{in\theta}/\sqrt{2\pi b}$ הוא לכן $\langle j_\theta\rangle_n = -e\langle v_\theta\rangle = -e\langle\psi_n|\hat{p}_\theta + eA_\theta/c|\psi_n\rangle/m = -\frac{e\hbar}{2\pi mb^2}\left(n + \frac{\Phi}{\Phi_0}\right)$. מצד שני, גזירה ישירה מראה כי הביטוי הזה שווה גם ל- $-c\frac{\partial E_n}{\partial\Phi}$. הביטוי האחרון נובע מהקשר בין הזרם סביב הטבעת לבין המומנט המגנטי שקשור עם הזרם הזה: המומנט המגנטי הוא $M = -\frac{\partial E_n}{\partial \mathrm{B}}$, והזרם הוא $\langle j_\theta\rangle = cM/A$.

ד. בטמפרטורה אפס מתמלאות כל רמות האנרגיה עד לרמת פרמי, ולכן האנרגיה הכללית היא $E_{tot} = \sum_{E_n<E_F} E_n$, והזרם הכללי הוא $j = -c\dfrac{\partial E_{tot}}{\partial \Phi} = -2e_0\sum_n\left(n + \dfrac{\Phi}{\Phi_0}\right)$, כשכל איבר הוכפל ב-2 בגלל שני מצבי הספין, וכאשר הסכום הוא על כל הרמות שמקיימות $E_n \le E_F$. כאשר אין שטף מגנטי, אפשר לחבר זוגות של איברים, עם $n = \pm|n|$, ולכן הסכום הכללי מתאפס. הזרם המתמיד קיים רק בנוכחות שטף מגנטי. עם זאת, הזרם מתאפס גם בכל פעם שהשטף המגנטי שווה לכפולה שלמה או חצי שלמה של קוונטום השטף. למשל, אם $\Phi = N\Phi_0$, אזי $j = -2e_0\sum_n(n + N) = -2e_0\sum_n n'$, כאשר $-N_m \le n' = n + N \le N_m = \sqrt{E_F/e_0}$, ושוב התרומות של $n' = \pm|n'|$ מתקזזות. באופן דומה, אם $\Phi = (N + 1/2)\Phi_0$, אזי $j = -2e_0\sum_n(n + N + 1/2) = -2e_0\sum_{n'=-N_m-1}^{N_m}(n' + 1/2)$, כאשר $E_F = e_0(N_m + 1/2)^2$. שוב, התרומה של האיבר עם $n' = |n'|$ מתקזזת עם התרומה של האיבר עם $n' = -|n'| - 1$, והזרם הכללי מתאפס. לכן, קיים זרם קבוע סופי רק כאשר Φ/Φ_0 איננו שלם או חצי שלם. נסמן $\Phi/\Phi_0 = N + x$, כאשר $-1/2 < x < 1/2$, ונקבל שיש מצבים מאוכלסים, כאשר $-\sqrt{E_F/e_0} \le n + N + x \le \sqrt{E_F/e_0}$. אם $N_m - N$ הוא החלק השלם של $\sqrt{E_F/e_0}$, אזי $j = -2e_0\sum_n(n + N + x) = -2e_0\sum_{n'=-N_m}^{N_m}(n' + x)$. אפשר לסדר את המחוברים בזוגות עם $n' = \pm|n'|$ ולקבל $j = -2e_0 x(1 + 2N_m)$. לכן, הזרם הוא פונקציה מחזורית של השטף המגנטי, שיורדת לינארית בין $\Phi/\Phi_0 = N - 1/2$ לבין $\Phi/\Phi_0 = N + 1/2$, וחוזר חלילה סביב כל ערך שלם N.

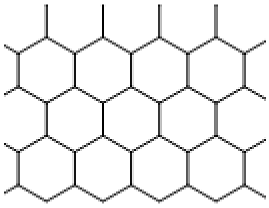
שאלות לחזרה ולהערכה עצמית

שאלה 6.1

השתמשו במודל דרודה כדי לחשב את האנרגיה הממוצעת שאלקטרון מאבד ביחידת זמן והשתמשו בתוצאה כדי להוכיח את חוק ג'אול עבור איבוד האנרגיה ליחידת נפח וליחידת זמן, $W = \sigma \mathrm{E}^2$.

שאלה 6.2

נתון סריג דו-ממדי משושה, עם קבוע סריג $a = 3\text{Å}$ (ראו איור). כל אטום בסריג תורם אלקטרון אחד, שחופשי לנוע במישור. מסת כל אלקטרון היא m. השטח הכללי של הדגם הוא A. במדידת המוליכות הסגולית של הדגם התקבלה התוצאה $\sigma = 10^{-2}/\Omega$.



א. כמה אלקטרונים חופשיים יש בדגם?

ב. מהי צפיפות המצבים?

ג. מהי אנרגיית פרמי?

ד. מהי האנרגיה הממוצעת של אלקטרון במערכת במצב היסוד?

ה. מהו החום הסגולי של המערכת בטמפרטורות נמוכות? בטמפרטורות גבוהות?

ו. מהו המהלך החופשי של האלקטרון?

ז. כמה אזורי ברילואן מאוכלסים על ידי האלקטרונים? מתי מתחיל להתמלא אזור ברילואן השני, אם כל אטום תורם ℓ אלקטרונים?

שאלה 6.3

נתון גז תלת-ממדי של אלקטרונים חופשיים בנפח V. על האלקטרונים פועל שדה מגנטי קבוע $\mathbf{B}$, ולכן האנרגיות של אלקטרונים עם מומנט מגנטי שמקביל (או אנטי-מקביל) לשדה הן $E - \mu_B \mathrm{B}$ (או $E + \mu_B \mathrm{B}$), כאשר μ_B הוא המומנט המגנטי שנובע מהספין של האלקטרון.

א. השתמשו במודל זומרפלד כדי לרשום ביטויים למספרי האלקטרונים בעלי מומנט מקביל ואנטי-מקביל לשדה.

ב. הוכיחו כי בטמפרטורה נמוכה ובשדה מגנטי חלש, המומנט המגנטי הכללי של המערכת הוא $M = \dfrac{3N\mu_B^2}{2E_F}$. [רמז: השתמשו בתוצאות של שאלה 6.3.3.]

שאלה 6.4

מחליפים את מדרגות הפוטנציאל של קרוניג ופני בבורות פוטנציאל בהנחה כי במשוואה (6.5.1) מתקיים $U_0 < 0$.

א. תארו את פונקציות הגל עבור אנרגיות בתחום $U_0 < E < 0$. מהי המשוואה שנותנת את הקשר בין האנרגיה לבין מספר הגל k במקרה הזה?

ב. בגבול של פונקציות דלתא, $U_0(a-b) \to u_0 < 0$, $U_0 \to -\infty$, $(a-b) \to 0$, מצאו את רוחב הפס הנמוך ביותר והשוו את התוצאה עם החישוב בקירוב הקשר החזק, שאלה 6.7.3.

שאלה 6.5

חומר חד-ממדי בנוי משלושה אטומים בכל תא יחידה פרימיטיבי, שאורכו a. הפוטנציאל שמשרים היונים על האלקטרונים הוא

$$U(x) = U_0 a \sum_n \left[2\delta(x-na) - \delta(x-(n+1/4)a) - \delta\left(x-(n+3/4)a\right)\right],$$

כאשר מתקיים $U_0 << \hbar^2\pi^2/(2ma^2)$ ו- m מסת האלקטרון.

א. מהו פער האנרגיה בקצה אזור ברילואן הראשון, בסביבת האנרגיה $\hbar^2\pi^2/(2ma^2)$?

ב. מהי המסה האפקטיבית של האלקטרונים בתחתית הפס הנמצא מעט מעל לאנרגיה $\hbar^2\pi^2/(2ma^2)$? מהי התשובה עבור חורים בראש הפס הנמצא מעט מתחת לאנרגיה הזאת?

ג. מהו פער האנרגיה במרכז אזור ברילואן הראשון, בסביבת האנרגיה $2\hbar^2\pi^2/(ma^2)$?

ד. כל אטום תורם ℓ אלקטרונים למערכת. לאילו ערכים של ℓ החומר מבודד? לאילו ערכים הוא מוליך?

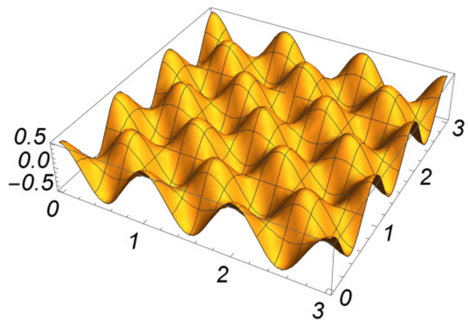
שאלה 6.6

אלקטרון חופשי שמסתו m נע בגביש ריבועי בעל קבוע סריג a.

א. חשבו את האנרגיה של האלקטרון בפינות ובאמצעי הצלעות של אזור ברילואן הראשון.

ב. בהנחה שכל אטום תורם ℓ אלקטרונים, חשבו את רדיוס המעגל של פרמי. כמה אזורי ברילואן מאוכלסים כאשר $\ell = 1$? כאשר $\ell = 2$? בשני המקרים הללו, האם מוליכי המטען הם אלקטרונים או חורים?

ג. על האלקטרון פועל פוטנציאל דו-ממדי חלש מהצורה $U(x,y) = -4U_0 \cos\frac{2\pi x}{a}\cos\frac{2\pi y}{a}$, ראו איור להלן. הפוטנציאל הזה דומה למגש של ביצים, ואפשר ליצור אותו במעבדה על ידי שילוב של שדות חשמליים מתנודדים שנוצרים על ידי לייזרים. הסריג שנוצר נקרא "**סריג אופטי**" (**optical lattice**). יש מעבדות ש"לוכדות" אטומים בפוטנציאל כזה וחוקרות את התנהגותם בפוטנציאל המחזורי. חשבו בקירוב את פערי האנרגיה שנוצרים בפינות ובאמצעי הצלעות של אזור ברילואן הראשון.



שאלה 6.7

אלקטרונים נעים על גביש חד-אטומי במבנה BCC.

א. השתמשו בקירוב הקשר החזק כדי לקבל את האנרגיות בפס יחיד כפונקציה של התנע הסריגי, בהנחה של חפיפה בין פונקציות הגל בין השכנים הקרובים (nn), עם אנרגיה נתונה γ_1 ובין השכנים הבאים (nnn), עם אנרגיה γ_2.

ב. מהי התאוצה בכיוון ציר- y שנגרמת על ידי שדה חשמלי חיצוני בכיוון ציר- x ?

ג. חשבו את טנזור המסה האפקטיבית בתחתית הפס הזה.

ד. נניח שהפס הנ"ל הוא פס ההולכה, ושכל הפסים מתחתיו מלאים. מהו טנזור המוליכות החשמלית בקירוב Drude, אם הצפיפות האפקטיבית (הנמוכה) של האלקטרונים בפס זה היא n וזמן הרלקסציה שלהם הוא τ ?

שאלה 6.8

האנרגיה של אלקטרונים בגביש תלת-ממדי בתחתית פס ההולכה ניתנת על ידי

$$E = E_0 + \frac{\hbar^2}{2m^*}\mathbf{k}^2 + \frac{\hbar\alpha}{4}\mathbf{k}^4 ,$$

כאשר המסה האפקטיבית m^* והמקדם α חיוביים. על החומר פועל שדה חשמלי בתדירות ω, $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0\cos(\omega t)$. בזמן $t = 0$ יש אלקטרון בתחתית הפס, עם $\mathbf{k} = 0$. השתמשו במודל הקלאסי למחצה (ללא התנגשויות) כדי למצוא את

א. מיקום האלקטרון בזמן t.

ב. התדירויות של תנודת האלקטרון והאמפליטודות שלהן.

ג. השדה $\mathbf{E}_0$ הנדרש כדי שתרומת האיבר מהמעלה הרביעית באנרגיה לאמפליטודה של תנודת האלקטרון בתדירות ω תהיה שווה לתרומה של האיבר הפרבולי.

שאלה 6.9

בצורן (סיליקון, שיש לו ערכיות 4) גבישי, אנרגיית הפער היא $1.14eV$, והמסות האפקטיביות של האלקטרונים ושל החורים הן $0.2m$ ו- $0.3m$, בהתאמה (m היא המסה של אלקטרון חופשי). מהו הריכוז x_D של אטומי ארסן, שהם תורמים חמש-ערכיים, שיש להוסיף לגביש כדי

שבטמפרטורת החדר המוליכות האקסטרינסית תהיה גדולה פי 10^4 מהמוליכות האינטרינסית?
הניחו כי אנרגיית הקשר של האלקטרון מקיימת $E_D << k_B T$.

שאלה 6.10

חומר מסוים מתואר על ידי סריג ריבועי עם קבוע סריג a. פס האנרגיה הראשון נתון על ידי $E(\mathbf{k}) = -\gamma \cos\left[\left(\left|k_x\right| + \left|k_y\right|\right) a/2\right]$, כאשר $0 < \gamma$. על החומר פועל שדה מגנטי $\mathbf{B} = \mathrm{B}\hat{\mathbf{z}}$. אנרגיית פרמי של האלקטרונים שווה ל- $E_F = \alpha\gamma$.

א. איך נראה הקו של פרמי?

ב. בקירוב הקלאסי למחצה, מהי מהירות אלקטרון עם אנרגיית פרמי?

ג. מהו הכוח שפועל על האלקטרון הנ"ל בשדה מגנטי כללי?

ד. כמה זמן יידרש לאלקטרון להשלים סיבוב סביב הקו של פרמי?

שאלה 6.11

א. חשבו את טנזור המסה האפקטיבית של אלקטרון על שני פסי האנרגיה בגרפן. השתמשו בקירוב הקשר החזק, עם קשרים בין שכנים קרובים בלבד. מהם ערכי המסה האפקטיבית בנקודות Γ (מרכז) ו- M (אמצע פאה של המשושה) באזור ברילואן?

ב. מהי צפיפות המצבים של גרפן ליד הנקודות Γ (מרכז) ו- K (פינת המשושה) באזור ברילואן?

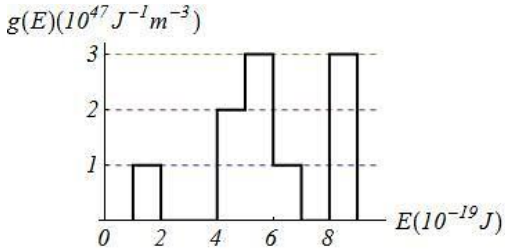
שאלה 6.12

האיור הבא מראה את צפיפות המצבים של חומר מסוים. צפיפות האלקטרונים בחומר הזה היא $5 \times 10^{28}\, m^{-3}$.

א. מהו הערך של רמת פרמי? האם החומר הוא מתכת, מבודד או מוליך למחצה? מדוע?

ב. מהו החום הסגולי של החומר בטמפרטורות נמוכות?

ג. איך ישתנו תשובותיך, אם צפיפות האלקטרונים היא $7 \times 10^{28}\, m^{-3}$?



שאלה 6.13

פונקציות הגל של אלקטרונים ב"קליפה" האטומית d דועכות חזק עם המרחק מהגרעין, ולכן אינטגרלי החפיפה של פונקציות גל שממוקמות על אטומים שכנים הם קטנים, ופס האנרגיה

שמתקבל בקירוב הקשר החזק הוא צר. הניחו כי מרכז הפס הוא ברמת האנרגיה האטומית, E_d, וכי צפיפות המצבים מקורבת על ידי פונקציה מלבנית, עם רוחב W.

א. מהו הערך של צפיפות המצבים בקירוב הזה?

ב. בטמפרטורה אפס, מהי האנרגיה הכללית של האלקטרונים בפס, כאשר כל אטום מכיל N אלקטרוני- d? התעלמו מהפסים האחרים.

ג. נניח כי האנרגיה שחושבה בחלק הקודם נותנת את אנרגיית הקשר של הסריג הנדון. מתי אנרגיית הקשר הזאת מקסימלית?

שאלה 6.14

המודל של סו, שריפר והיגר[5] הוא הכללה של שאלה 6.7.4: אלקטרונים נעים על סריג חד-ממדי. האטומים בכל אתרי הסריג זהים (עם אנרגיות אלקטרוניות ששוות לאפס), אבל אינטגרלי האנרגיה של מודל הקשר החזק בין שכנים קרובים משתנים לסירוגין: $\gamma_{2n-1,2n} = \gamma_{2n,2n-1} = \gamma_- = \gamma_0(1-\Delta)$, $\gamma_{2n+1,2n} = \gamma_{2n,2n+1} = \gamma_+ = \gamma_0(1+\Delta)$. מודל כזה עשוי, למשל, לתאר את הסריג של פוליין, איור 1.2.2(ב), שבו מופיעים שני סוגי קשרים, לסירוגין (סו, שריפר והיגר בנו את המודל עבור פוליאתילן, $[C_2H_2]_n$, שבו כל אטום פחמן על השרשרת מחובר גם לאטום מימן, והקשרים הקו-ולנטיים בין הפחמנים יכולים להיות יחידים או כפולים, לסירוגין. ראו דיון על פוליין בסעיף 4.3). הגודל Δ יכול גם לנבוע ממעוות אורכי אלסטי של הסריג, מהצורה $u_m = u_0 e^{i\pi m}$: כאשר $u_0 > 0$, אטומים עם $m = 2n$ זזים ימינה, ואטומים עם $m = 2n-1$ זזים שמאלה (זהו פונון סטטי בקצה של אזור ברילואן). מאחר שה- γ-ים תלויים חזק במרחק בין האטומים, מתקבל המודל שתואר. הזוגות שמתקרבים זה לזה נקראים "**דימרים**" (**dimers**).

א. הזניחו את אינטגרלי החפיפה בין פונקציות הגל האטומיות והראו כי קיים פער אנרגיה סופי לכל $\Delta \neq 0$.

ב. הניחו כי ה"רווח" באנרגיה האלסטית בגלל המעוות הנ"ל, כאשר יש בסריג $2N$ אטומים, הוא $\Delta E_{el} = Nx\Delta^2$ (x הוא מקדם שקשור לאנרגיית הצימוד בין האלקטרונים לבין תנודות הסריג) והראו כי כאשר כל אטום "תורם" אלקטרון אחד ("פס חצי מלא"), החומר המעוות הוא מבודד. הראו גם כי האנרגיה היא מינימלית עבור שתי אפשרויות, כאשר $\Delta = \pm\Delta_0$. לכן, המצב המוליך ($\Delta = 0$) איננו יציב, והחומר עובר דימריזציה למצב המבודד. אי-היציבות הזאת והמבודד שנובע ממנה נקראים על שמו של **פיירלס** (**Peierls instability**).

ג. מהם שני מצבי המערכת האינסופית, כאשר $|\Delta| = 1$? מה קורה במערכת סופית, עם $2N$ אטומים?

---

5 היגר חלק את פרס נובל בכימיה בשנת 2000 עם עמיתיו על הגילוי והפיתוח של פולימרים מוליכים.

תשובות לשאלות לחזרה ולהערכה עצמית

תשובה 6.1

בין התנגשויות האלקטרון מקיים $\mathbf{p}(t) = -e\mathbf{E}t$, ולכן בזמן t האנרגיה שלו היא $(e\mathrm{E}t)^2/(2m)$. הסיכוי להגיע לזמן t בלי התנגשות נוספת הוא $e^{-t/\tau}$, ולכן הסיכוי להתנגש ולאבד את כל האנרגיה בין הזמן t לזמן dt הוא $e^{-t/\tau}dt/\tau$. מכאן, האנרגיה הממוצעת שהאלקטרון מאבד בכל פיזור היא $\int_0^\infty \left[(e\mathrm{E}t)^2/(2m)\right]e^{-t/\tau}dt/\tau = (e\mathrm{E}\tau)^2/m$. כדי לקבל את איבוד האנרגיה ליחידת זמן וליחידת נפח יש לכפול בצפיפות האלקטרונים n ולחלק בזמן הממוצע τ, ולכן $W = (ne^2\tau/m)\mathrm{E}^2 = \sigma\mathrm{E}^2$.

תשובה 6.2

א. שטח כל משושה הוא $S = 6\times(\sqrt{3}a^2/4) = 3\sqrt{3}a^2/2$. כל משושה תורם שני אלקטרונים (כל אטום סביב המשושה משותף ל-3 משושים, ולכן יש שני אטומים לכל משושה). לכן צפיפות האלקטרונים במישור היא $n = 2/S = 4/(3\sqrt{3}a^2)$. מספר האלקטרונים הכללי בדגם הוא $nA = 2A/S = 4A/(3\sqrt{3}a^2)$. דרך אחרת: מאיור 2.3.2(ב), תא היחידה של הסריג המשושה הוא מעוין ששטחו $a_\Delta^2\sqrt{3}/2$, כאשר $a_\Delta = a\sqrt{3}$ הוא קבוע הסריג המשולש. תא היחידה הזה מכיל שני אטומים, ולכן $n = 2/[a_\Delta^2\sqrt{3}/2] = 4/(3\sqrt{3}a^2)$.

ב. נסתכל על עיגול עם רדיוס k. שטחו הוא πk^2, ולכן מספר המצבים בתוכו (כולל הספין) הוא $2\times(\pi k^2)/\left[(2\pi)^2/A\right] = Ak^2/(2\pi)$. נציב $E = \hbar^2k^2/(2m)$, ונקבל $AmE/(\pi\hbar^2)$. לכן, מספר המצבים ליחידת שטח בין האנרגיות E ו- $E+dE$ הוא $g(E)dE = mdE/(\pi\hbar^2)$.

ג. רמת פרמי מתקבלת מהשוויון $n = \int_0^{E_F} g(E)\,dE$, ולכן $n = mE_F/(\pi\hbar^2)$ או $E_F = n\pi\hbar^2/m$. הצבה בתשובה של חלק (ב) נותנת $g(E) = n/E_F$, בהתאמה עם התשובה בשאלה 6.3.4.

ד. האנרגיה הממוצעת לחלקיק היא

$$\langle E\rangle = A\int_0^{E_F} Eg(E)dE/N = (1/n)(n/E_F)E_F^2/2 = E_F/2,$$

בהתאמה עם התשובה הכללית בשאלה 6.3.4.

ה. משאלה 6.3.3, בטמפרטורות נמוכות החום הסגולי בכל ממד לינארי בטמפרטורה. בטמפרטורות גבוהות תמיד מקבלים את חוק דולון-פטי, $C_A = 2Nk_B$.

ו. ממשוואה (6.2.6), $\tau = m\sigma/(ne^2)$. המהלך החופשי הוא $\ell = v_F\tau = (\hbar k_F/m)\tau = \hbar k_F\sigma/(ne^2)$. נציב $\hbar k_F = \sqrt{2mE_F}$, וכן $E_F = n\pi\hbar^2/m$ ונקבל $\ell = \sqrt{2\pi\hbar^2/n}(\sigma/e^2)$. הצבת $n = 2/S = 4/(3\sqrt{3}a^2)$ נותנת לבסוף $\ell = \sqrt{3\pi\sqrt{3}/2}(\hbar a\sigma/e^2)$, והצבת הערכים הנתונים נותנת $\ell \approx 354\text{Å}$.

ז. מהביטויים הנ״ל, $k_F = \sqrt{2\pi n} = \sqrt{8\pi/(3\sqrt{3})}/a$. הנקודה הקרובה ביותר למרכז אזור ברילואן נמצאת במחצית וקטור הבסיס של הסריג ההופכי. האורך של וקטור סריג הופכי על הסריג המשולש הוא $b = 4\pi/(a\sqrt{3})$ (ראו למשל איור 3.4.2). לכן, כל המצבים המאוכלסים נמצאים בתוך אזור ברילואן הראשון, אם מתקיים $k_F < b/2$. במקרה הנדון זה אכן מתקיים, כי $2k_F/b = \sqrt{2/(\pi\sqrt{3})} < 1$. אם כל אטום תורם ℓ אלקטרונים, אזי $2k_F/b = \sqrt{2\ell/(\pi\sqrt{3})}$, ולכן המעגל של פרמי יחצה את הגבול של אזור ברילואן הראשון, כאשר $\ell = \pi\sqrt{3}/2 \approx 2.72$.

תשובה 6.3

א. מאחר שהאנרגיות של האלקטרונים מוזזות על ידי השדה המגנטי, פונקציות ההתפלגות של פרמי-דיראק [משוואה (6.3.9)] עבור שני סוגי האלקטרונים הן $f(E \mp \mu_B \mathrm{B})$, כאשר E היא האנרגיה הקינטית של האלקטרונים, משוואה (6.3.2). אם המספר הכללי של האלקטרונים הוא N, אזי צפיפות המצבים של כל סוג אלקטרונים היא $g(E)/2 = 3n\sqrt{E}/(4E_F^{3/2})$ [משוואה (6.3.6), כאשר $n = N/V$]. לכן, מספר האלקטרונים הממוצע מכל סוג הוא $N_\pm = \dfrac{V}{2}\int_0^\infty dE g(E) f(E \mp \mu_B \mathrm{B})$.

ב. עבור שדה מגנטי קטן, נשתמש בפיתוח טיילור, $f(E \mp \mu_B \mathrm{B}) \approx f(E) \mp f'(E)\mu_B \mathrm{B}$. בטמפרטורות נמוכות, $f'(E) \approx -\delta(E - E_F)$ [שאלה 6.3.3].

לכן, $N_\pm \approx \dfrac{V}{2}\int_0^\infty dE g(E)\left[f(E) \mp f'(E)\mu_B \mathrm{B}\right] \approx \dfrac{N}{2} \pm \dfrac{V}{2} g(E_F)\mu_B \mathrm{B}$. המומנט המגנטי הכללי הוא $M = (N_+ - N_-)\mu_B \approx V g(E_F)\mu_B^2 \mathrm{B}$, ושימוש במשוואה (6.3.6) נותן $M \approx \dfrac{3N}{2E_F}\mu_B^2 \mathrm{B}$. בסדר המוביל בשדה המגנטי, המומנט המגנטי לינארי בשדה. התופעה הזאת נקראת ״**הפרמגנטיות של גז האלקטרונים**״ (paramgnetism).

תשובה 6.4

א. ממשוואה (6.5.3), עכשיו $Q^2 > 0$, אבל $K^2 = 2mE/\hbar^2 = -\kappa^2$ שלילי. לכן, פונקציות הגל מתנודדות בתוך בורות הפוטנציאל, אבל בין הבורות הן דועכות (או גדלות) אקספוננציאלית, $Ae^{-\kappa x} + Be^{\kappa x}$. משוואה (6.5.9) עדיין נכונה, אבל עכשיו יש להציב בה $K = i\kappa$, ולכן

$$\cos(ka) = \cos\left[Q(a-b)\right]\cosh(\kappa b) - \frac{-\kappa^2 + Q^2}{2\kappa Q}\sin\left[Q(a-b)\right]\sinh(\kappa b).$$

ב. בגבול הנדון, המשוואה היא

$$\cos(ka) \approx \cosh(\kappa b) - \frac{Q^2}{2\kappa}(a-b)\sinh(\kappa b) \to \cosh(\kappa a) + \frac{mu_0 a}{\hbar^2}\frac{\sinh(\kappa a)}{\kappa a}.$$

בגבול של קשר חזק אפשר להשתמש בקירוב $\cosh(\kappa a) \approx \sinh(\kappa b) \approx e^{\kappa a}/2$. קצות הפס ניתנים על ידי הנקודות שבהן $\cos(ka) = \pm 1$. בשתי הנקודות הללו מתקיים

$\pm 1 \approx \frac{1}{2}e^{\kappa_\pm a}\left(1+\frac{mu_0}{\hbar^2\kappa_\pm}\right)$, כלומר $\kappa_\pm \approx \kappa_0(1 \pm 2e^{-\kappa_\pm a})$, כאשר $\kappa_0 \equiv -mu_0/\hbar^2$. רוחב הפס הוא ההפרש בין האנרגיות המתאימות,

$$\Delta E = \frac{\hbar^2}{2m}(\kappa_+^2 - \kappa_-^2) \approx \frac{\hbar^2\kappa_0}{m}(\kappa_+ - \kappa_-) \approx \frac{\hbar^2\kappa_0}{m}4\kappa_0 e^{-\kappa_0 a} = \frac{4\hbar^2\kappa_0^2}{m}e^{-\kappa_0 a}.$$

כאשר מציבים את $\kappa_0 \equiv m|u_0|/\hbar^2$, רואים שזהו בדיוק הפער שהתקבל בשאלה 6.7.3.

תשובה 6.5

התמרת פורייה של הפוטנציאל היא $\tilde{U}(G) = \frac{1}{a}\int_{-a}^{a} dx U(x)e^{-iGx}$, ולכן

$$\tilde{U}(G) = U_0 \int_{-a}^{a} dx \sum_n \left[2\delta(x-na) - \delta[x-(n+1/4)a] - \delta[x-(n+3/4)a]\right]e^{-iGx}.$$

שני האיברים הראשונים תורמים רק עבור $n = 0$, והאיבר השלישי תורם רק עבור $n = -1$. לכן, $\tilde{U}(G) = U_0[2 - e^{-iGa/4} - e^{iGa/4}] = 2U_0\left[1-\cos(Ga/4)\right]$.

א. הפער המבוקש מופיע בין שני הפסים הראשונים, בגלל הניוון $E^{(0)}(G_1/2) = E^{(0)}(-G_1/2)$, כאשר $G_1 = 2\pi/a$. ממשוואה (6.6.15), פער האנרגיה הוא $2\left|\tilde{U}(G_1)\right| = 4U_0$.

ב. ממשוואה (6.6.17), האנרגיות ליד גבול אזור ברילואן הראשון הן $E_\pm^{(1)} \approx \frac{\hbar^2 G_1^2}{8m} \pm \left|\tilde{U}(G_1)\right| + \frac{\hbar^2}{2m}\left(1 \pm \frac{\hbar^2 G_1^2}{2m\left|\tilde{U}(G_1)\right|}\right)\delta^2 + \ldots$. המקדם של $(\hbar\delta)^2/2$ באיבר האחרון מגדיר את $1/m^*$, ולכן $m_\pm^* = m/\left(1 \pm \frac{\hbar^2 G_1^2}{8mU_0}\right)$. הסימן העליון מתאים לאלקטרונים בפס ההולכה, והסימן התחתון מתאים לחורים בפס הערכיות. המסה האפקטיבית בפס הערכיות שלילית בגלל ההנחה ש-U_0 קטן.

ג. הפער הנדון מתקבל בין הפס השני לפס השלישי, וזה קורה בגלל הניוון $E^{(0)}(G_2/2) = E^{(0)}(-G_2/2)$, כאשר $G_2 = 4\pi/a$. עכשיו הפער הוא $2\left|\tilde{U}(G_2)\right| = 8U_0$.

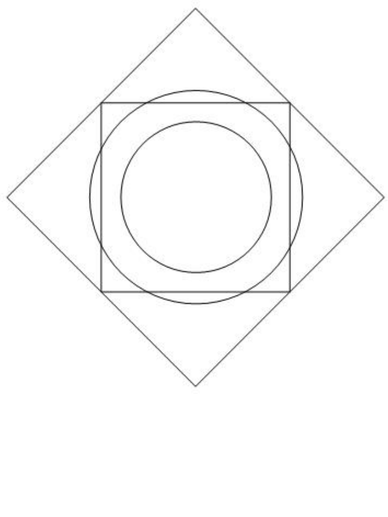
ד. צפיפות האלקטרונים היא $n = N_e/L = 3\ell/a$. מספר האלקטרונים הכללי קשור לתנע של פרמי, $N_e = 2(2k_F)/[2\pi/L] = 2k_F L/\pi$. מכאן, $k_F = \pi n/2 = 3\pi\ell/(2a)$. כאשר $\ell = 1$ מתקבל $k_F = 3\pi/(2a)$. הערך הזה נמצא באמצע אזור ברילואן השני, בין $G_1/2$ לבין $G_2/2$. לכן הפס הזה חצי מלא, והחומר הוא מתכת. כאשר $\ell = 2$ מתקבל $k_F = 3\pi/a$, וזהו בדיוק הגבול בין אזור ברילואן השלישי לאזור ברילואן הרביעי. לכן החומר מבודד. כללית, החומר הוא מתכת לכל ℓ אי-זוגי ומבודד לכל ℓ זוגי.

תשובה 6.6

א. אמצע הצלע של אזור ברילואן הראשון נמצא, למשל, בנקודה $(\pi/a,0)$, והפינה נמצאת, למשל, בנקודה $(\pi/a,\pi/a)$. האנרגיות המתאימות הן לכן $E(\pi/a,0) = (\hbar\pi/a)^2/(2m)$ ו-$E(\pi/a,\pi/a) = (\hbar\pi/a)^2/m$.

ב. התנע של פרמי ניתן בשני ממדים על ידי $k_F = \sqrt{2\pi n} = \sqrt{2\pi\ell}/a$. כאשר $\ell = 1$, מתקיים $k_F/(\pi/a) = \sqrt{2/\pi} < 1$, ולכן כל המצבים בתוך מעגל פרמי מוכלים באזור ברילואן הראשון. לעומת זאת, כאשר $\ell = 2$ מתקיים $1 < k_F/(\pi/a) = 2/\sqrt{\pi} < \sqrt{2}$, ולכן המעגל גולש לתוך אזור ברילואן השני, אבל איננו מגיע לאזור ברילואן השלישי. האיור להלן מראה את שני אזורי ברילואן ואת שני מעגלי פרמי. מהציור אפשר לראות כי במקרה הראשון, מעגל פרמי רחוק מדפנות האזור, ולכן מוליכי המטען הם אלקטרונים כמעט חופשיים. לעומת זאת, במקרה השני יש מקומות ריקים באזור ברילואן הראשון רק ליד הפינות שלו, שבהן יש לאלקטרונים בפס הראשון אנרגיה מקסימלית. לכן, מוליכי המטען הללו הם חורים. האלקטרונים ש״זולגים״ לאזור ברילואן השני נמצאים ליד אמצעי הצלעות של אזור ברילואן, ולכן הם קרובים למינימום האנרגיה של הפס השני. מכאן שהם מתנהגים כמו אלקטרונים, אבל עם מסה אפקטיבית מתאימה.

ג. המינימה של הפוטנציאל הם על סריג ריבועי עם קבוע סריג a. אם רושמים $U(x,y) = -U_0[e^{2\pi ix/a} + e^{-2\pi ix/a}][e^{2\pi iy/a} + e^{-2\pi iy/a}]$, רואים מיד כי קיים $\tilde{U}(G) = -U_0$ רק עבור ארבעת וקטורי הסריג ההופכי $\mathbf{G} = (\pm 2\pi/a, \pm 2\pi/a)$. בתוך אזור ברילואן הראשון הנקודות היחידות שאפשר לחבר על ידי אחד מהוֶקטורים הללו נמצאות בפינות נגדיות של האזור, למשל $(\pi/a,\pi/a)$ ו-$(-\pi/a,-\pi/a)$. הניוון בין זוגות של פינות כאלה ייצור פער אנרגטי בין שני הפסים הנמוכים ביותר. מהכללה של משוואה (6.6.16) שנדונה בשאלה 6.6.5 מתקבל $E^{(1)}_{\mathbf{q}_0\pm} = E^{(0)}(\pi/a,\pi/a) \pm \left|\tilde{U}(G_2)\right| = (\hbar\pi/a)^2/m \pm \left|U_0\right|$. לעומת זאת, האנרגיה בנקודות לאורך הצלעות של אזור ברילואן איננה מנוונת עם שום נקודה בתוך אותו אזור שמוזזת על ידי אחד הוֶקטורים $\mathbf{G} = (\pm 2\pi/a, \pm 2\pi/a)$, ולכן הפערים האנרגטיים שנוצרים שם הם קטנים, מסדר גודל של $\left|U_0\right|^2/\left[E(\mathbf{q}) - E(\mathbf{q}+\mathbf{G})\right]$.



תשובה 6.7

א. נשתמש בתאי היחידה הקוביים, עם שני אטומים בתא. יש שמונה שכנים קרובים, באתרים $(\pm a,\pm a,\pm a)/2$, ושישה שכנים שניים, באתרים $(\pm a,0,0),(0,\pm a,0),(0,0,\pm a)$. לכן, אנרגיית הפס ניתנת על ידי

$$\begin{aligned}E(\mathbf{k}) &= E_0-\beta-2\gamma_2\left[\cos(k_xa)+\cos(k_ya)+\cos(k_za)\right]-2\gamma_1\left\{\cos\left[(k_x+k_y+k_z)a/2\right]\right.\\ &\left.+\cos\left[(k_x+k_y-k_z)a/2\right]+\cos\left[(k_x-k_y+k_z)a/2\right]+\cos\left[(-k_x+k_y+k_z)a/2\right]\right\}\\ &= E_0-\beta-2\gamma_2\left[\cos(k_xa)+\cos(k_ya)+\cos(k_za)\right]-8\gamma_1\cos(k_xa/2)\cos(k_ya/2)\cos(k_za/2)\end{aligned}$$

ב. ממשוואות (6.10.12) ו-(6.10.13),

$\langle a_y\rangle=-(1/m^*)_{yx}e\mathrm{E}_x$, $(1/m^*)_{yx}=2\gamma_1a^2\sin(k_xa/2)\sin(k_ya/2)\cos(k_za/2)/\hbar^2$.

ג. בתחתית הפס, $E(\mathbf{k})\approx E_0-\beta-\gamma_2(6-a^2\mathbf{k}^2)-\gamma_1(8-a^2\mathbf{k}^2)=\tilde{E}_0+(\gamma_1+\gamma_2)\mathbf{k}^2a^2$. לכן, $\left(\frac{1}{m^*}\right)_{\alpha\beta}=\delta_{\alpha\beta}2(\gamma_1+\gamma_2)a^2/\hbar^2$.

ד. מנוסחת דרודה, $\sigma_{\alpha\beta}=ne^2\tau\left(\frac{1}{m^*}\right)_{\alpha\beta}=\delta_{\alpha\beta}2ne^2\tau(\gamma_1+\gamma_2)a^2/\hbar^2$.

תשובה 6.8

א. בקירוב הקלאסי למחצה, $\langle\mathbf{v}\rangle_{n\mathbf{k}}=\frac{1}{\hbar}\nabla_{\mathbf{k}}E_n(\mathbf{k})=\left[\frac{\hbar}{m^*}+\alpha\mathbf{k}^2\right]\mathbf{k}$. משוואות התנועה הן $\hbar\dot{\mathbf{k}}=-e\mathbf{E}_0\cos(\omega t)$, ולכן $\mathbf{k}(t)=-\frac{e}{\hbar\omega}\mathbf{E}_0\sin(\omega t)$, כאשר הצבנו $\mathbf{k}(t=0)=0$. הצבת הביטוי למהירות נותנת $\mathbf{v}(t)=-\frac{e}{m^*\omega}\mathbf{E}_0\sin(\omega t)-\frac{\alpha e^3}{\hbar^3\omega^3}\mathrm{E}_0^2\mathbf{E}_0\sin^3(\omega t)$. שימוש בזהות $\sin^3x=[3\sin x-\sin(3x)]/4$ נותן

$$\mathbf{v}(t)=-\frac{e}{m^*\omega}\mathbf{E}_0\left[\left(1+\frac{3\alpha e^2m^*\mathrm{E}_0^2}{4\hbar^3\omega^2}\right)\sin(\omega t)-\frac{\alpha e^2m^*}{4\hbar^3\omega^2}\mathrm{E}_0^2\sin(3\omega t)\right].$$

אינטגרציה על הזמן נותנת לבסוף, עד כדי קבוע,

$$\mathbf{r}(t)=\frac{e}{m^*\omega^2}\mathbf{E}_0\left[\left(1+\frac{3\alpha e^2m^*\mathrm{E}_0^2}{4\hbar^3\omega^2}\right)\cos(\omega t)-\frac{\alpha e^2m^*}{12\hbar^3\omega^2}\mathrm{E}_0^2\cos(3\omega t)\right].$$

ב. מתקבלות תנודות בתדירויות ω ו-3ω, עם האמפליטודות $\frac{e}{m^*\omega^2}\left[\left(1+\frac{3\alpha e^2m^*\mathrm{E}_0^2}{4\hbar^3\omega^2}\right)\right]$ ו-$\left[-\frac{\alpha e^3}{12\hbar^3\omega^4}\mathrm{E}_0^2\right]$ בהתאמה.

ג. תרומות האיבר מהמעלה הרביעית לתשובות הנ"ל מתכונתיות ל- α. לכן, התרומות של שני החלקים של קשר הנפיצה לאמפליטודה של תנודת האלקטרון בתדירות ω משתוות כאשר מתקיים $1 = \frac{3\alpha e^2 m^* \mathrm{E}_0^2}{4\hbar^3\omega^2}$, כלומר $\mathrm{E}_0^2 = \frac{4\hbar^3\omega^2}{3\alpha e^2 m^*}$.

תשובה 6.9

מניחים כי המוליכויות של האלקטרונים והחורים ניתנות על ידי נוסחת דרודה (6.2.6), עם הריכוזים והמסות המתאימות ועם אותו זמן רלקסציה. ריכוז האלקטרונים במוליך למחצה האקסטרינסי הוא x_D. לכן, $\sigma_{\text{int}} = (n_e/m_e + n_h/m_h)e^2\tau = n_e(1/m_e + 1/m_h)e^2\tau$, $\sigma_{\text{ext}} = x_D e^2\tau/m_e$. מהדרישה של השאלה צריך להתקיים

$$10^4 = \frac{\sigma_{\text{ext}}}{\sigma_{\text{int}}} = \frac{x_D}{n_e}\frac{m_h}{m_e + m_h} = \frac{3x_D}{5n_e}.$$

ממשוואה (6.9.11), $n_e = n_h = \sqrt{C_e C_h}\sqrt{\pi}(k_B T)^{3/2} e^{-\beta E_g/2}/2$, כאשר (מהביטויים המפורשים בשאלה 6.9.2) $C_e C_h = 2(m_e m_h)^{3/2}/(\pi^4\hbar^6)$. הצבת הפער הנתון, וכן $k_B T \approx (1/40)eV$ בטמפרטורת החדר, $m = 0.511 MeV/(3\times10^8 m/\sec)^2$ ו- $\hbar = 6.582 eV\sec$ נותנים $n_e = 3.62\times10^{14} m^{-3}$. מכאן, $x_D = 6\times10^{18} m^{-3}$.

תשובה 6.10

א. הקו של פרמי מורכב מהקווים הישרים שמשוואותיהם הן $(|k_x| + |k_y|)a/2 = \arccos(-\alpha)$. בפרט, ברביע הראשון משוואת הקו היא $(k_x + k_y)a/2 = \arccos(-\alpha)$. לכן, המשטח הוא ריבוע עם הקודקודים $(\pm 2\arccos(-\alpha)/a,\, 0)$, $(0,\, \pm 2\arccos(-\alpha)/a)$.

ב. ללא השדה המגנטי, ברביע הראשון המהירות היא $\mathbf{v} = \nabla_{\mathbf{k}} E/\hbar = \frac{a\gamma}{2\hbar}\sin\left[(k_x + k_y)a/2\right](1,1,0)$. על הקו של פרמי מתקיים $E_F = -\gamma\cos\left[(|k_{xF}| + |k_{yF}|)a/2\right]\alpha\gamma$, ולכן המהירות של האלקטרונים קבועה לאורך הקו, ושווה ל- $\left(\text{sign}(k_{xF}), \text{sign}(k_{yF}), 0\right)$ $\mathbf{v} = \frac{a\gamma}{2\hbar}\sqrt{1-\alpha^2}$. ברביע הראשון, $\mathbf{v} = \frac{a\gamma}{2\hbar}\sqrt{1-\alpha^2}\,(1,1,0)$ ניצבת לקו של פרמי. קל לבדוק שזה נכון גם ברביעים האחרים.

ג. משוואת התנועה היא $\hbar\dot{\mathbf{k}} = -\frac{e}{c}\mathbf{v}\times\mathbf{B}$. הצבה של המהירות מהסעיף הקודם נותנת $\hbar\dot{k} = -\frac{ea\gamma \mathrm{B}}{2\hbar c}\sqrt{1-\alpha^2}\,(-1,1,0)$. הכוח הקבוע הזה פועל במקביל לקו של פרמי, ולכן התנע הסריגי משתנה לינארית בזמן לאורך כל קטע של הקו הזה, בקצב $\hbar\dot{k} = -\frac{ea\gamma \mathrm{B}}{\sqrt{2}\hbar c}\sqrt{1-\alpha^2}$.

ד. זמן התנועה סביב הקו שווה לארבע פעמים הזמן של התנועה בכל רביע, $\mathrm{T} = 4\left[2\sqrt{2}\right]\arccos(-\alpha)/\left[ea\gamma\mathrm{B}\sqrt{1-\alpha^2/2}/(\hbar^2 c)\right] = 16\hbar^2 c\arccos(-\alpha)\left[ea\gamma\mathrm{B}\sqrt{1-\alpha^2}\right]$.
אותה תשובה מתקבלת גם ישירות ממשוואה (6.11.2).

תשובה 6.11

א. משאלה 6.7.5, האנרגיות של האלקטרון בשני פסי האנרגיה הן $E = E^{(0)} \pm \left|\tilde{\gamma}_{AB}\right|$, כאשר $\tilde{\gamma}_{AB}(\mathbf{k}) \equiv \sum_{nn}\gamma_{AB}e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_{nn}} = \gamma_{AB}\left(e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_1} + e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_2} + e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{a}_1-\mathbf{a}_2)}\right)$. לכן,

$$\begin{aligned} E &= E^{(0)} \pm \left|\gamma_{AB}\right|\sqrt{3 + 2\cos(\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_1) + 2\cos(\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_2) + 2\cos\left(\mathbf{k}\cdot(\mathbf{a}_1-\mathbf{a}_2)\right)} \\ &= E^{(0)} \pm \left|\gamma_{AB}\right|\sqrt{3 + 2\cos(k_x a) + 4\cos(k_x a/2)\cos(k_y a\sqrt{3}/2)} \, . \end{aligned}$$

לשם נוחיות, נבחר $E^{(0)} = 0$ ונסמן

$$\varepsilon = E/\left|\gamma_{AB}\right|, \quad u = 3 + 2\cos(k_x a) + 4\cos(k_x a/2)\cos(k_y a\sqrt{3}/2) \, .$$

גזירה נותנת

$$\varepsilon_x = \frac{\partial\varepsilon}{\partial k_x} = \frac{u_x}{2\varepsilon}, \quad \varepsilon_y = \frac{\partial\varepsilon}{\partial k_y} = \frac{u_y}{2\varepsilon},$$

$$\varepsilon_{xx} = \frac{\partial^2\varepsilon}{\partial k_x^2} = \frac{u_{xx}}{2\varepsilon} - \frac{(u_x)^2}{2\varepsilon^3}, \quad \varepsilon_{yy} = \frac{\partial^2\varepsilon}{\partial k_y^2} = \frac{u_{yy}}{2\varepsilon} - \frac{(u_y)^2}{4\varepsilon^3}, \quad \varepsilon_{xy} = \frac{\partial^2\varepsilon}{\partial k_x\partial k_y} = \frac{u_{xy}}{2\varepsilon} - \frac{u_x u_y}{4\varepsilon^3},$$

כאשר $u_\ell = \partial u/\partial k_\ell$, $u_{\ell m} = \partial^2/(\partial k_\ell \partial k_m)$,

$$\begin{aligned} u_x &= -2a\left[\sin(k_x a) + \sin(k_x a/2)\cos(k_y a\sqrt{3}/2)\right], \\ u_y &= -2a\sqrt{3}\cos(k_x a/2)\sin(k_y a\sqrt{3}/2), \\ u_{xx} &= -a^2\left[2\cos(k_x a) + \cos(k_x a/2)\cos(k_y a\sqrt{3}/2)\right], \\ u_{yy} &= -3a^2\cos(k_x a/2)\cos(k_y a\sqrt{3}/2), \\ u_{xy} &= -\sqrt{3}a^2\sin(k_x a/2)\sin(k_y a\sqrt{3}/2) \, . \end{aligned}$$

הצבה במשוואה (6.10.13) נותנת

$$\left(\frac{1}{m^*}\right)_{\alpha\beta} \equiv \pm\frac{\left|\gamma_{\alpha\beta}\right|}{\hbar^2} = \varepsilon_{\alpha\beta} \, .$$

בנקודה Γ, $\mathbf{k} = 0$, מתקבלת מטריצה אלכסונית שמתכונתית למטריצת היחידה, ולכן $(m^*)_{\alpha\beta} = \mp 2\hbar^2/(\left|\gamma_{\alpha\beta}\right|a^2)\delta_{\alpha\beta}$. המסה האפקטיבית בתחתית הפס התחתון חיובית, ולכן היא מתארת אלקטרונים, והמסה האפקטיבית ליד המקסימום של הפס העליון שלילית, כך שהיא מייצגת חורים.

בנקודה M, $\mathbf{k} = \left(\pi/a, -\pi/(a\sqrt{3})\right)$, מתקבל $\frac{1}{m^*} = \pm\frac{|\gamma_{\alpha\beta}|}{\hbar^2}a^2\begin{pmatrix} 1 & \sqrt{3}/2 \\ \sqrt{3}/2 & 0 \end{pmatrix}$, ולכן $m^* = \pm\frac{\hbar^2}{|\gamma_{\alpha\beta}|a^2}\begin{pmatrix} 0 & 2/\sqrt{3} \\ 2/\sqrt{3} & -4/3 \end{pmatrix}$.

הערכים העצמיים של המסה האפקטיבית הם $\mp\frac{\hbar^2}{|\gamma_{\alpha\beta}|a^2}$, $m^* = \pm\frac{\hbar^2}{3|\gamma_{\alpha\beta}|a^2}$, עם הוֶוקטורים העצמיים $(-1,\sqrt{3})/2$, $(\sqrt{3},1)/2$.

ב. ליד הנקודה Γ מתקיים $E = \hbar^2|\mathbf{k}|^2/(2m^*)$, ולכן אפשר לעקוב אחרי החשבון בשאלה 6.3.4 ולקבל $g(E) = 2m^*/(\pi\hbar^2)$.

משאלה 6.7.5, ליד הנקודה K מתקיים בקירוב $E = \pm|\tilde{\boldsymbol{\gamma}}_{AB}(\mathbf{k})| \approx \pm(\gamma_{AB}\sqrt{3}/2)|\bar{\mathbf{k}}|a$. לכן, הקווים שווי-האנרגיה הם מעגלים במישור התנע הסריגי. על כל קו כזה $|\nabla_{\mathbf{k}}E| = |\gamma_{AB}|a\sqrt{3}/2$. ממשוואה (6.9.4),

$$g(E) = \frac{2\pi|\bar{\mathbf{k}}|}{2\pi^2|\nabla E_{\mathbf{k}}|} = \frac{4E}{3\pi|\gamma_{AB}|^2 a^2}.$$

תשובה 6.12

א. אפשר לקבל את צפיפות האלקטרונים מהביטוי בטמפרטורה אפס, $n = \int_0^{E_F} dEg(E)$. ביחידות של האיור צפיפות האלקטרונים שממלאים את הפס הראשון היא $10^{28}m^{-3}$ (זהו השטח מתחת לצפיפות המצבים בפס הזה). המדרגה הראשונה של הפס השני מוסיפה $2\times10^{28}m^{-3}$, והמדרגה השנייה של הפס הזה יכולה להוסיף עוד $3\times10^{28}m^{-3}$. מאחר שנתון כי הצפיפות הכוללת היא $5\times10^{28}m^{-3}$, האלקטרונים ממלאים רק $2/3$ מהמדרגה האחרונה. מכאן שרמת פרמי היא $5.667\times10^{-19}J$. מאחר שרמת פרמי נמצאת בתוך הפס, החומר הוא מתכת.

ב. בטמפרטורות נמוכות נשתמש במשוואה (6.9.6): $c_V = \frac{\pi^2}{3}g(E_F)k_B^2T = 188T(Jm^{-3}K^{-1})$, כאשר הטמפרטורה נמדדת במעלות קלווין וכאשר השתמשנו ב-$k_B = 1.38\times10^{-23}JK^{-1}$.

ג. אם הצפיפות הכוללת היא $7\times10^{28}m^{-3}$ אזי הפס השני מלא לגמרי, ורמת פרמי נמצאת בינו לבין הפס השלישי. הפער בין הפס השני לפס השלישי הוא $1\times10^{-19}J$. פער זה גדול מאוד ביחס לטמפרטורת החדר, $k_BT \approx 4\times10^{-21}J$. לכן, זהו מבודד. בטמפרטורת החדר החום הסגולי עבור חומר תלת-ממדי נגזר ממשוואה (6.9.16). מתקבל חום סגולי קטן מאוד, $c_V \propto \beta^{1/2}e^{-\beta E_g/2}$, והמעריך בחזקה הוא $\beta E_g/2 \approx 25$.

תשובה 6.13

א. צפיפות המצבים שונה מאפס בטווח $E_d - W/2 < E < E_d + W/2$. מאחר שישנם חמישה מצבים מסלוליים בפס, וכל מצב יכול להכיל שני אלקטרונים, צפיפות המצבים (פר אטום) בתוך הטווח הזה היא $g = 10/W$.

ב. בטמפרטורה אפס הפס מתמלא עד לאנרגיה $E_{\max}$, כאשר

$$N = \int_{E_d - W/2}^{E_{\max}} dE g(E) = (10/W)(E_{\max} - E_d + W/2),$$

ולכן $E_{\max} = E_d + (N-5)W/10$.

התוספת לאנרגיה האטומית בגלל הרוחב הסופי של הפס היא

$$\Delta E = \int_{E_d - W/2}^{E_{\max}} dE g(E) E = (5/W)\left[(E_{\max}^2 - (E_d - W/2)^2\right] = NE_d - WN(N-10)/2.$$

ג. האיבר הראשון באגף ימין מייצג את התוספת לאנרגיה כאשר רוחב הפס מתאפס (כל אלקטרון מוסיף את האנרגיה שלו במצב האטומי). האיבר השני הוא שלילי, והוא מייצג את ה"רווח" האנרגטי בגלל קיומו של הפס, שמאפשר לאלקטרונים לנוע בין היונים בסריג. לכן, אנרגיית הקשר היא $-(\Delta E - NE_d) = -WN(N-10)/2$. אנרגיית הקשר מקסימלית כאשר $N = 5$.

תשובה 6.14

א. כמו בשאלה 6.7.4, תא היחידה ה-n (שאורכו a) מכיל שני אתרים; פונקציות הגל בשני האתרים הן ψ_{2n-1} ו-ψ_{2n}, ומשוואות הקשר החזק הן $E\psi_{2n-1} = -\gamma_-\psi_{2n} - \gamma_+\psi_{2n-2}$, $E\psi_{2n} = -\gamma_-\psi_{2n-1} - \gamma_+\psi_{2n+1}$. ננסה פתרון מהצורה $\psi_{2n-1} = Ae^{ikna}$, $\psi_{2n} = Be^{ikna}$ ונקבל

$$EA = -\gamma_+ Be^{-ika} - \gamma_- B = -B(\gamma_- + \gamma_+ e^{-ika}),$$
$$EB = -\gamma_- A - \gamma_+ Ae^{ika} = -A(\gamma_- + \gamma_+ e^{ika}).$$

יש פתרון רק אם דטרמיננטת המקדמים מתאפסת, כלומר $E^2 - (\gamma_- + \gamma_+ e^{-ika})(\gamma_- + \gamma_+ e^{ika}) = 0$, ומכאן

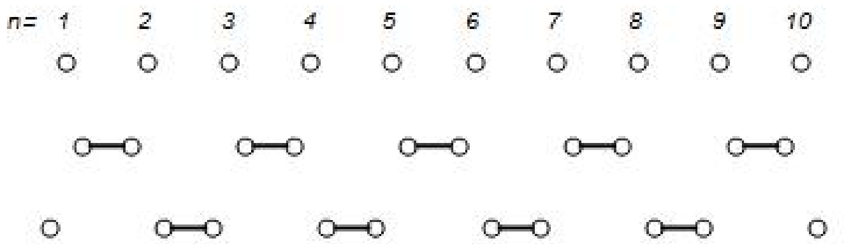
$$E_\pm = \pm\sqrt{\gamma_+^2 + \gamma_-^2 + 2\gamma_-\gamma_+ \cos(ka)} = \pm 2\gamma_0 \sqrt{\cos^2(ka/2) + \Delta^2 \sin^2(ka/2)}.$$

התוצאה דומה לתוצאה שבשאלה 6.7.4. קיימים שני פסי אנרגיה (חיובית ושלילית), ופער האנרגיה ביניהן מתאפס רק כאשר $\Delta = 0$.

ב. קל לראות כי תמיד מתקיים $E_-(\Delta) < E_-(\Delta = 0)$, ולכן בפס התחתון "מרוויחים" אנרגיה אלקטרונית כאשר $\Delta \neq 0$. כאשר הפס "חצי מלא", כל הרמות בפס התחתון (השלילי) מלאות,

ולכן האנרגיה האלקטרונית הכללית היא $E_{tot}(\Delta)=\sum_k E_-(k)=\frac{Na}{2\pi}\int_{-\pi/(2a)}^{\pi/(2a)}E_-(k)$. האנרגיה הכוללת היא $E_{tot}(\Delta)+E_{el}$, והיא תלויה רק ב-Δ^2, כך שיש ניוון בין המצבים $\pm\Delta$. הרווח יהיה מקסימלי כאשר $dE_{tot}/d(\Delta^2)=-Nx$. בדיקה מראה כי האינטגרל שנותן את $dE_{tot}/d(\Delta^2)$ מתבדר ב-$\Delta=0$ וגדל באופן מונוטוני מ-$-\infty$ ל-0, כאשר מגדילים את $|\Delta|$. לכן למשוואה הזאת יהיו תמיד שני פתרונות, $\Delta=\pm\Delta_0$.

ג. כאשר $|\Delta|=1$, מצב המערכת תלוי בסימן של Δ. כאשר $\Delta=-1$ מתקבל $\gamma_+=0$, ואז נוצרים דימרים של זוגות האטומים בתוך כל תא יחידה, ואלה מנותקים מהאטומים בתאים אחרים. כמו במולקולת יון המימן [משוואה (4.3.3)], המצבים העצמיים של כל דימר כזה הם המצב הקושר והמצב האנטי-קושר, $\Psi_\pm=(\psi_{2n-1}\pm\psi_{2n})/\sqrt{2}$, עם אנרגיות $\mp2\gamma_0$. לעומת זאת, כאשר $\Delta=1$ מתקבל $\gamma_-=0$, ואז נוצרים דימרים בין האטום הימני בכל תא לבין האטום השמאלי בתא שמימינו, ואין קשר בין האטומים בתוך כל תא. במערכת האינסופית שני המצבים מנוונים. נניח כי האטומים נמצאים באתרים $n=1,2,3,\ldots,2N$. השורה העליונה באיור שלהלן מתארת את הסריג לפני המעוות של פיירלס. במקרה הראשון $(\Delta=-1)$ האטומים בכל תא יחידה ייצרו דימרים, כמתואר בשורה האמצעית באיור. לעומת זאת, במקרה השני $(\Delta=1)$ ייווצר המבנה שמתואר בשורה התחתונה באיור: בגוף הסריג אין הבדל פיסיקלי בין השורה האמצעית לשורה התחתונה, אבל יש הבדל גדול בקצוות. במקרה הראשון כל האלקטרונים שייכים לדימרים, ואילו במקרה השני נותרים שני אלקטרונים בודדים בקצות הסריג, ב**מצבי שפה** (כמו המצבים שתוארו בהקשר עם אפקט הול הקוונטי). במצב היסוד, האנרגיה של כל אלקטרון בדימר שווה ל-$E_-(1)=-2\gamma_0$ (זהו פס אנרגיה שטוח), אבל האנרגיה של כל אלקטרון על השפה שווה ל-0. המצב הזה הוא מצב מעורר, עם אנרגיה שנמצאת בדיוק על רמת פרמי, באמצע הפער בין שני פסי האנרגיה. המצב הזה ממשיך להיות ממוקם ליד השפה, עם אנרגיה באמצע הפער, גם כשמזיזים את $|\Delta|$ מ-1. מצבי שפה כאלה מופיעים בהרבה **מבודדים טופולוגיים** (למשל, באפקט הול הקוונטי, איור 6.11.4), והטיפול בהם חורג מגבולות הספר הזה.



פרק 7
חומר מעובה רך, פיסיקה מזוסקופית

פרק זה סוקר כמה נושאים שדורשים הכללות של מושגים שהוזכרו בפרקים הקודמים. רוב הנושאים האלה חורגים מהמסגרת המקובלת של לימודי התואר הראשון, ולכן הפרק הזה שונה מקודמיו: הסקירות קצרות יחסית, והדגש הוא על הכרת התופעות. הפרק כולל שתי קבוצות של נושאים: חומר מעובה רך, ששובר את הסימטריה להזזות, ופיסיקה מזוסקופית, שדורשת הכללות של החישובים המקרוסקופיים שתוארו בפרק 6.

רשימת מושגים

אטום מלאכותי .... artificial atom
אנטי-לוקליזציה חלשה .... weak anti-localization
אנרגיית תאולס .... Thouless energy
גבישים נוזליים .... liquid crystals
גז אלקטרונים דו-ממדי .... two-dimensional electron gas (2DEG)
גידול מוגבל דיפוזיה .... diffusion limited aggregation (DLA)
גידול פרקטלי .... fractal growth
דיפוזיה .... diffusion
דמיון עצמי .... self-similarity
הילוך אקראי .... random walk
הילוך אקראי שנמנע מהתנגשויות עצמיות .... self-avoiding walk (SAW)
הפאזה הנֶמָטית .... nematic phase
הפאזות ההקסטיות .... hexatic phases
הפאזות הכולסטריות .... cholesteric phases
הפאזות הסמקטיות .... smectic phases
התאבכות קוונטית .... quantum interference
חוט קוונטי .... quantum wire
חומרים נקבוביים .... porous media

חישוב קוונטי	quantum computing
חסם קולומבי	Coulomb blockade
טרנזיסטור חד-אלקטרוני	single electron transistor
לוקליזציה חלשה	weak localization
מגע קוונטי נקודתי	quantum point contact
מיצוע עצמי	self-averaging
ממד פרקטלי	fractal dimension
ממד קריטי עליון	upper critical dimension
מקדם הדיפוזיה	diffusion coefficient
משפט הגבול המרכזי	central limit theorem
מתח השער	gate voltage
נוסחת לנדאואר	Landauer formula
ננוטכנולוגיה	nanotechnology
נקודה קוונטית	quantum dot
נתכים	alloys
סידור הליקלי (בורגי)	helical order
סריג אופטי	optical lattice
פולימרים	polymers
פיזור אי-אלסטי	inelastic scattering
פיזור אלסטי	elastic scattering
פיסיקה מזוסקופית	mesoscopic physics
פלוקטואציות אוניברסליות של המוליכות	universal conductance fluctuations
פרקולציה (חלחול)	percolation
פרקטל	fractal
קוונטום המוליכות	conductance quantum
קיוביט	qubit
קירוב פלורי	Flory approximation
קריטריון יופה-רגל	Ioffe-Regel criterion
קריש	gel
קשר איינשטיין	Einstein relation
רנורמליזציה	renormalization
רשת נגדים	resistor network
תנועה בליסטית	ballistic motion
תנועה דיפוסיבית	diffusive motion

7.1: מבוא

מאחר שהספר נועד לקורס של סמסטר אחד, ומאחר שנעשה מאמץ להמעיט בדרישות קדם, הפרקים הקודמים מכילים רק חלק מהנושאים הרבים שהפיסיקה של החומר המעובה עוסקת בהם, עם דגש על גבישים מחזוריים. בפרקים הקודמים הבהרנו את מושגי היסוד, והצגנו את הכלים הדרושים כדי לעקוב גם אחרי נושאים מתקדמים יותר. במקרים רבים הזכרנו גם נושאים שנמצאים כעת בחזית המחקר. פרק זה כולל שתי סקירות של נושאים שדורשים הרחבה מושגית של הפרקים הקודמים: בפיסיקה של החומר המעובה הרך אין סימטריה מלאה להזזות, ובפיסיקה המזוסקופית יש להרחיב את מודל דרודה, שמתייחס לפיזורים אקראיים של האלקטרונים.

סעיף 7.2 סוקר כמה דוגמאות של **חומר מעובה רך**. למשל, **הגבישים הנוזליים** מתנהגים כגבישים מחזוריים בכיוון אחד במרחב, אבל כנוזלים עם רמות שונות של סדר בכיוונים האחרים. מודל פשוט של ה**פולימרים** מתאר אותם כשרשרות חד-ממדיות, ש"מתפתלות" במרחב עם סידור מרחבי מסובך. בניגוד לגבישים, ה**פרקטלים** אינם חוזרים אל עצמם אחרי הזזות, אבל הם כן חוזרים אל עצמם, כשמסתכלים עליהם בהגדלות שונות. מודל ה**פרקולציה** מתאר תערובות אקראיות של מרכיבים בעלי תכונות שונות.

סעיף 7.3 סוקר נושאים ב**פיסיקה מזוסקופית**, שמתארת מערכות קטנות, בסקאלות אורך בין הסקאלות המיקרוסקופית (אטומית) והמקרוסקופית: אף שגבישים קטנים יכולים להיות מתוארים בעזרת סריגים בעלי גודל סופי, עם תנאי שפה מתאימים על דפנותיהם, תכונותיהם החשמליות נקבעות על ידי המכניקה הקוונטית ולא על ידי התורה החצי-קלאסית של דרודה [גם בגרסתה הקוונטית, משוואה (6.3.19)]. **נקודות קוונטיות** מתנהגות כמו אטומים מלאכותיים, למוליכות החשמלית של **מגע קוונטי נקודתי** יש ערכים בדידים מדורגים, המוליכות החשמלית של **חוטים קוונטיים** שונה מדגם לדגם ועוד. בניגוד לדגמים מקרוסקופיים שונים, שתכונותיהם הפיסיקליות אינן תלויות בדגם (כי מתקיים **מיצוע עצמי** של התכונות בין חלקים שונים של הדגם), מדידות על דגמים מזוסקופיים נותנות תוצאות שתלויות בדגם, אבל ההבדלים בין הדגמים הם אוניברסליים.

7.2: חומר מעובה רך

גבישים נוזליים: בפרק 1 הזכרנו כי **הפיסיקה של החומר המעובה** כוללת מצבי צבירה נוספים של החומר, שאינם גז, נוזל או מוצק. בסעיף זה נסקור כמה דוגמאות של מצבים כאלה. דוגמאות חשובות של מצבים כאלה הן **גבישים נוזליים**, שבנויים במקרים רבים ממולקולות אורגניות קוויות ארוכות. לגבישים נוזליים תכונות אופטיות מיוחדות, בעיקר בגלל שהמולקולות הארוכות יכולות להשפיע על קיטוב האור העובר דרכן, ובגלל שהקיטוב הזה יכול להשתנות כתוצאה משינוי הטמפרטורה או בהשפעת שדות חשמליים ומגנטיים. לכן, הם משמשים במסכי מחשב

(liquid crystal display, LCD), בתרמומטרים ועוד. בטמפרטורות מספיק נמוכות גם מולקולות "קוויות" כאלה מסתדרות בגבישים מחזוריים מוצקים. דוגמאות לגבישים כאלה הוצגו באיורים 4.4.3, 4.4.4 ו-4.4.5. בהרבה מקרים העלאת הטמפרטורה איננה גוררת מעבר פאזה ישיר מהמוצק אל הנוזל. במקום המעבר הישיר הזה מופיעים מעברים אל פאזות ביניים, שבהן מתקיימת רק מחזוריות חלקית. נציג כאן כמה דוגמאות של פאזות כאלה, והקורא מוזמן למצוא בספרות (וברשת) מידע על המגוון הגדול של פאזות נוספות. ראו למשל: P.G. de Gennes and J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals*, Clarendon Press 1995; S. Kumar, *Experimental Study of Physical Liquid Crystals Properties and Phase Tranditions*, Cambridge University Press, 2001.

הפאזה הנֶמָטית: דוגמה לסדרה של פאזות ביניים כאלה מופיעה באיור 7.2.1. בטמפרטורות גבוהות המולקולות הקוויות מתנהגות כמו בנוזל רגיל, איור 7.2.1(א): הן המיקום של כל מולקולה והן הכיוון של הציר שלה הם אקראיים, ולכל היותר מופיעות קורלציות קצרות טווח בין המיקומים והכיוונים של מולקולות קרובות. עם זאת, כשמעלים את הצפיפות או מורידים את הטמפרטורה, ייתכן מעבר מהנוזל ל**פאזה הנֶמָטית (nematic**, חוט ביוונית), שבה מרכזי הכובד של המולקולות עדיין מתנהגים כמו בנוזל [איור 1.1.2(ב)], אבל צירי המולקולות נוטים להיות מקבילים לוֶקטור היחידה $\hat{\mathbf{n}}$, שנקרא **"מצביע" (director)**, איור 7.2.1(ב). המצביע מאפיין את הפאזה הנדונה. בניגוד למקרה המגנטי, שבו למומנטים הדיפוליים המגנטיים יש כיוון מוגדר, למשל מקביל או אנטי-מקביל ל- $\hat{\mathbf{n}}$, במקרה הנוכחי אין הבדל בין שני הכיוונים הללו, והסידור דומה יותר לסידור של **קוודרופולים עם צירים מקבילים**. פרמטר הסדר של פרומגנט שווה לממוצע על כל המומנטים המגנטיים של הגודל $\cos\vartheta$, כאשר ϑ היא הזווית בין וקטור המומנט המגנטי לבין הוֶקטור $\hat{\mathbf{n}}$. הממוצע הזה מתאפס בפאזה הפָּרָמגנטית (הלא-מסודרת), והוא גדל בהדרגה, כשמקררים את החומר המגנטי מתחת לטמפרטורת קירי שלו בפאזה הפֶרומגנטית. לעומת זאת, פרמטר הסדר של הפאזה הנֶמָטית הוא הממוצע (על כל המולקולות) של הגודל

$$(3\cos^2\vartheta - 1)/2\,, \qquad (7.2.1)$$

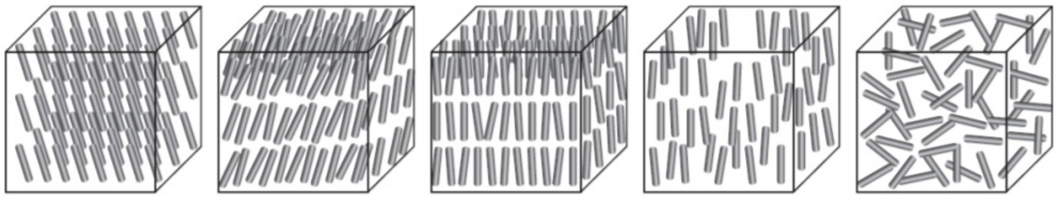
כאשר ϑ היא הזווית בין ציר המולקולה לבין הוֶקטור $\hat{\mathbf{n}}$. בפאזה המסודרת מתקיים $\vartheta = 0$ עבור כל המולקולות, ולכן פרמטר הסדר שווה ל-1. בפאזה הלא-מסודרת ציר המולקולה יכול להצביע בכל כיוון במרחב התלת-ממדי, ולכן הממוצע של $\cos^2\vartheta$ שווה ל-$1/3$ (בדקו!), ופרמטר הסדר מתאפס. כפי שהוסבר בסעיף 4.4, האנרגיה הפוטנציאלית של ון דר ואלס נמוכה יותר בקונפיגורציות שבהן המולקולות מקבילות זו לזו. כמו כן, קל יותר לארוז מולקולות ארוכות, כשהן מקבילות זו לזו. הרווח האנרגטי הזה מסביר את קיומה של הפאזה הנֶמָטית.

הפאזות הסמקטיות: הורדה נוספת של הטמפרטורה יכולה להוביל ל**פאזה הסמקטית (smectic**, סבון ביוונית), איור 7.2.1(ג) או (ד), שבה המולקולות נמצאות (בממוצע) במישורים מוגדרים, עם

מרחקים קבועים ביניהם, אבל הן עדיין חופשיות לנוע בתוך כל מישור כמו בנוזל. נסמן את הכיוון שניצב למישורים על ידי וקטור היחידה $\hat{\mathbf{N}}$. בכיוון הזה פונקציית המתאם (הקורלציה) מתנהגת כמו במוצק, איור 1.1.3(ג). בתוך כל מישור פונקציית המתאם עדיין מתנהגת כמו בנוזל, איור 1.1.3(ב). באופן כמותי אפשר לתאר את הפאזה הסמקטית על ידי פרמטר סדר ששווה לממוצע של הצפיפות המקומית של המולקולות, $\langle n(\mathbf{r}) \rangle$. הממוצע הזה איננו תלוי במקום $\mathbf{r}$ בפאזה הנֶמָטית, אבל הוא מחזורי בכיוון הוֶקטור $\hat{\mathbf{N}}$ בפאזות הסמקטיות, ובקירוב

$$\langle n(\mathbf{r}) \rangle \approx n_0 + 2n_q \cos(q\hat{\mathbf{N}} \cdot \mathbf{r}) + \ldots, \tag{7.2.2}$$

כאשר $q = 2\pi/\ell$, כש- ℓ הוא המרחק בין המישורים, וכאשר n_0 ו- n_q הם קבועים, שמייצגים את הצפיפות הממוצעת של החומר ואת אמפליטודת ההרמוניה הראשונה של התנודה בכיוון שניצב למישורים. שלוש הנקודות מייצגות הרמוניות גבוהות יותר של וקטור הגל (כפולות שלמות של q), שמופיעות בטמפרטורות נמוכות יותר. הסידור הסופי מתואר על ידי פרמטר הסדר הנֶמטי (7.2.1) ופרמטר הסדר המרחבי (7.2.2). לבסוף, בטמפרטורה נמוכה מגיעים אל הגביש המחזורי המסודר, איור 7.2.1(ה), ופרמטר הסדר $\langle n(\mathbf{r}) \rangle$ מחזורי בכל אחד מהכיוונים של וקטורי הבסיס.



איור 7.2.1: פאזות של גביש נוזלי. (א) נוזל, (ב) גביש נוזלי נֶמָטי, (ג) גביש נוזלי סמקטי A, (ד) גביש נוזלי סמקטי C, (ה) מוצק.

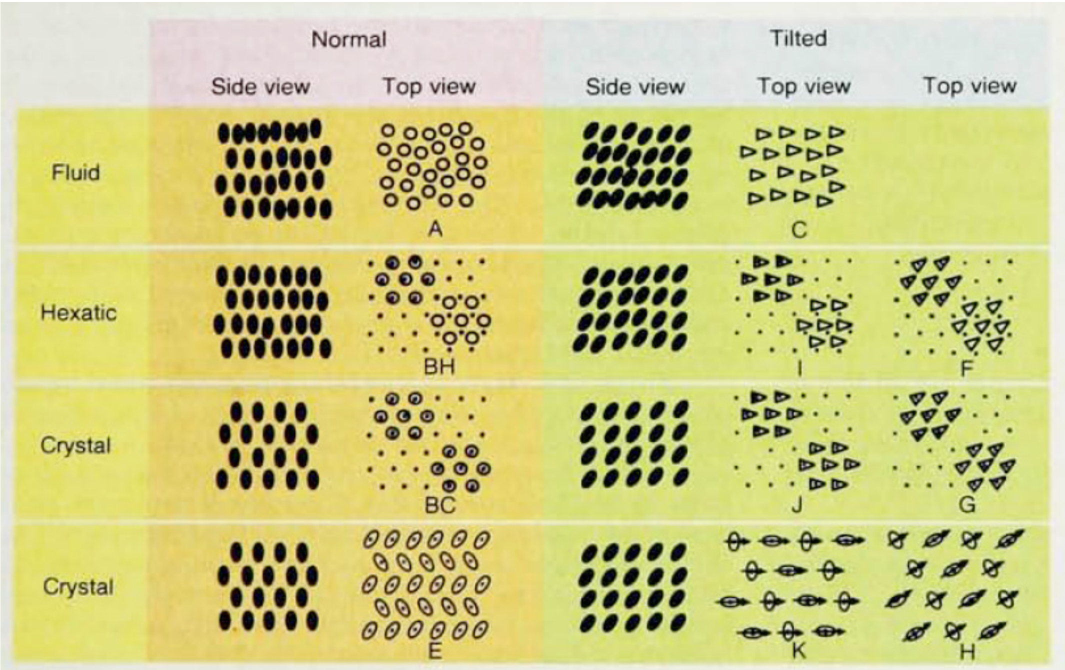
איור 7.2.1 מציג דוגמה מסוימת של סדרת מעברים בין פאזות שונות של הגביש הנוזלי. קיימים בטבע חומרים שונים, שבכל אחד מהם מופיעה סדרה אחרת, עם פאזות ביניים רבות ומגוונות. איור 7.2.1(ג) מראה מקרה מיוחד של הפאזה הסמקטית, שבו צירי המולקולות ניצבים למישורים. הפאזה הזאת מסומנת באות A: המצביע $\hat{\mathbf{n}}$ מקביל ל- $\hat{\mathbf{N}}$. איור 7.2.1(ד) מראה פאזה סמקטית אחרת, שמסומנת באות C. בפאזה הזאת צירי המולקולות (שמקבילים ל- $\hat{\mathbf{n}}$) נוטים בזווית סופית ביחס לכיוון שניצב למישורים, $\hat{\mathbf{N}}$. למעשה קיימות בטבע פאזות סמקטיות רבות, שאחדות מהן מוצגות באיור 7.2.2 (במבט מלמעלה, שמראה מישור בודד, ובמבט מהצד). השורה העליונה מראה פאזות שבהן המולקולות בכל מישור מתנהגות כמו נוזל. בצד שמאל של האיור המולקולות ניצבות למישור, בפאזה הסמקטית מטיפוס A, ובצד ימין הן נוטות אל המישור בזווית קבועה, בפאזה הסמקטית מטיפוס C. שתי השורות התחתונות באיור מציגות פאזות

מוצקות, שבהן אפשר לזהות סריגים מחזוריים. לעומת זאת, השורה השנייה באיור מתארת **פאזות הקסטיות** (hexatic). בפאזות הללו אין סידור מחזורי סריגי של המולקולות בתוך כל מישור, אבל קיים מתאם בין כיווני הקווים הקושרים בין מולקולות שכנות, שנוטים להצביע בכיוונים מוגדרים. הנקודות באיור מציינות את הסריג המחזורי, והעיגולים (או המשולשים או האליפסות) מציינים את ההשלכה של המולקולות על המישור. בפאזות המוצקות מרכזי המולקולות חופפים לנקודות הסריג המשולש, ואילו בפאזה ההקסטית הם אינם נמצאים על סריג מחזורי, אבל אפשר לראות שהזוויות בין קווים שמחברים בין מולקולות שכנות שוות לכפולות שלמות של 60°, כמו בסריג משולש (יש שישה כיוונים כאלה, ומכאן מקור השם "הקסטי"; זהו גם מקור השם "הקסגונלי" – ראו דיון באיור 2.3.2). הפאזה ההקסטית מופיעה לפעמים, כשמורידים את הטמפרטורה בין הפאזה הסמקטית לבין הפאזה המוצקה. הפאזה הטופולוגית הזאת מופיעה גם במקום הפאזה הסריגית המסודרת בשני ממדים (ראו סעיף 5.5).

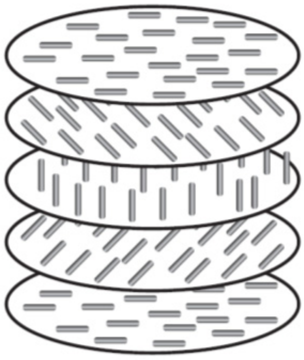
הפאזות הכולסטריות: בכל הדוגמאות הסמקטיות צירי המולקולות היו ניצבים למישורים או שיצרו עם המישורים זווית סופית. איור 7.2.3 מראה דוגמה של **הפאזה הכולסטרית (cholesteric)**, שבה המולקולות מונחות בתוך כל מישור, כך שציריהן מקבילים זה לזה (כמו בפאזה הנֶמָטית), אך מיקומיהן נשארים אקראיים כמו בנוזל. פאזה כזאת מופיעה, למשל, עבור מולקולות נגזרות של כולסטרול (ומכאן מקור השם). כשעוברים ממישור אחד למישור שכן, המולקולות עשויות להסתובב בזווית קבועה (בכיוון השעון או בניגוד לו). אם הזווית הזאת היא שבר רציונלי כפול 180°, המבנה הזה יחזור אל עצמו אחרי מספר סופי של מישורים, וכך יוגדר תא יחידה בכיוון שניצב למישורים (בדוגמה שבאיור התא כולל ארבעה מישורים). סידור כזה, שתלוי במגמת הסיבוב, כמו בורג, נקרא גם **הליקלי** (**בורגי**) או **כיראלי**. במקרה הזה, כאשר מתקדמים בכיוון ניצב למישורים, וקטור היחידה ה"מצביע" $\hat{\mathbf{n}}$ מסתובב בהדרגה סביב הוֶקטור $\hat{\mathbf{N}}$. אם $\hat{\mathbf{N}} = \hat{\mathbf{z}}$, אזי

$$\hat{\mathbf{n}} = \cos(qz)\hat{\mathbf{x}} + \sin(qz)\hat{\mathbf{y}} \quad (7.2.3)$$

המרחק בין מישורים שכנים (שקובע את מספר הגל q), וגודל תא היחידה בכיוון שניצב אליהם, תלויים בטמפרטורה. המרחקים הללו קובעים את אורך הגל של האור שיוחזר מהגביש הנוזלי, ולכן הגביש הנוזלי משנה את צבעו עם שינוי הטמפרטורה. זהו הבסיס לתרמומטר הגביש הנוזלי.



איור 7.2.2: פאזות שונות של גבישים נוזליים. הטור השמאלי ביותר מזהה את הסדר בתוך כל מישור (נוזל, הקסטי – עם קורלציות בין כיווני הקשרים, או מוצק). שני הטורים הבאים מתארים מצבים "נורמליים", שבהם צירי המולקולות ניצבים למישורים, או מצבים "נוטים". נלקח מהמאמר
J. D. Brock, R. J. Birgeneau, J. D. Litster, and A. Aharony, "Liquids, crystals, and liquid crystals", *Phys. Today* **42**, 7, 52 (1989).



איור 7.2.3: דוגמה לגביש נוזלי כולסטרי; המולקולות מקבילות זו לזו בתוך כל מישור ומסתובבות בזווית של 45° בין מישורים שכנים.

שאלה 7.2.1

א. הסימטריות של כל פאזה של גביש נוזלי נקבעות על ידי הסימטריות של הצפיפות הממוצעת, $\langle n(\mathbf{r})\rangle$. מהן הסימטריות של הפאזות השונות באיורים 7.2.1, 7.2.2 ו-7.2.3?

ב. מהם המבנים הסריגיים של הפאזות המוצקות באיור 7.2.2?

פולימרים: דוגמאות אחרות לחומר מעובה רך הן הפולימרים. מודלים פשוטים מתארים את **הפולימר** כשרשרת חד-ממדית שבנויה מיחידות בסיסיות, שנקראות **מונומרים**. במודלים הללו

מתעלמים מהענפים הצדדיים הקצרים שמחוברים אל המונומרים. בתוך תמיסה השרשרת הבודדת הזאת יכולה לקבל צורות שונות, שנקבעות בין היתר על ידי הכוחות שמפעילים עליה אטומים אחרים בתמיסה וכן על ידי הכוחות שחלקים שונים שלה מפעילים זה על זה. כמו כן, הצורות האופטימליות בטמפרטורה נתונה נקבעות על ידי האנטרופיה שלהן. הרבה מרכיבים ביולוגיים חשובים, כמו הפרוטאינים או מולקולות ה-RNA וה-DNA, הם דוגמאות של פולימרים. כשמחברים הרבה פולימרים, הכוחות ביניהם יכולים לייצר חומרים גמישים, כמו גומי, ניילון וחומרים פלסטיים רבים (שחשיבותם בתעשייה ברורה). כפי שראינו בסוף סעיף 3.9, אפשר לבנות גבישים מחזוריים מתאי יחידה שמכילים פולימרים. תמונת הפיזור של קרינה מהגבישים הללו מכילה מידע על גורם המבנה של כל תא יחידה, ולכן מכילה מידע גם על המבנה של פולימר בודד.

הילוך אקראי: המודל הפשוט ביותר של פולימר בודד הוא מודל **ההילוך האקראי** (**random walk**). במודל הזה מזניחים את הכוחות בין המונומרים השונים. מתחילים מהמונומר שנמצא בקצה אחד של הפולימר, והמונומר השכן לו יכול לפנות בכיוון אקראי במרחב. המונומר שאחריו פונה גם הוא לכיוון אקראי, וכך עד סוף השרשרת. תנועה אקראית לאורך מסלול כזה נקראת "**תנועה דיפוסיבית**", ובתנאים מסוימים היא מתארת גם את התנועה האקראית של חלקיק שנע במרחב ומתנגש במפזרים אקראיים, בתנועה שנקראת **דיפוזיה**. זוהי גם התנועה של אלקטרון במודל דרודה שתואר בסעיף 6.2 [או במשוואה (6.3.19)], שבה האלקטרון משנה את כיוון תנועתו לאחר כל התנגשות. אם מסמנים כל צעד אקראי (בין מונומרים עוקבים) ב-$\Delta\mathbf{r}_n$, אזי אחרי N צעדים ההילוך מגיע לנקודה $\mathbf{r}(N) = \sum_{n=1}^{N}\Delta\mathbf{r}_n$. אם הצעדים בלתי-תלויים זה בזה, אזי מתקיים $\langle \Delta\mathbf{r}_n \rangle = 0$ וכן $\langle \Delta\mathbf{r}_n \cdot \Delta\mathbf{r}_m \rangle = a^2\delta_{nm}$, כאשר הסוגריים המשולשים מייצגים מיצוע על כל הקונפיגורציות האפשריות, δ_{nm} היא הדלתא של קרונקר, ו-a הוא האורך הממוצע של כל צעד. במקרה הזה מתקיים

$$\langle \mathbf{r}(N)^2 \rangle = a^2 N \tag{7.2.4}$$

(ראו שאלה 7.2.2). המרחק האופייני בין קצות השרשרת, ולכן גם הממד הלינארי האופייני של האזור במרחב שמכוסה על ידי המונומרים בשרשרת, הוא $L = \sqrt{\langle \mathbf{r}(N)^2 \rangle} = aN^{1/2}$. אפשר לרשום את התוצאה הזאת גם בצורה

$$N = A(L/a)^D\,, \tag{7.2.5}$$

כאשר A הוא מקדם חסר ממד, וכאשר במקרה הנדון $D = 2$. במקרה הזה החזקה D איננה תלויה בממד המרחבי שבו נמצא ההילוך האקראי.

שאלה 7.2.2

א. הוכיחו את הקשר (7.2.4), בהינתן $\langle \Delta\mathbf{r}_n \rangle = 0$ ו- $\langle \Delta\mathbf{r}_n \cdot \Delta\mathbf{r}_m \rangle = a^2\delta_{nm}$.

ב. בתמונת ההילוך האקראי של חלק (א), עם N זוגי, מחליפים כל זוג של צעדים עוקבים בצעד בודד, $\Delta\mathbf{r}_n' = \Delta\mathbf{r}_{2n-1} + \Delta\mathbf{r}_{2n}$. מתקבל הילוך אקראי שמכיל $N/2$ צעדים, שמתחיל בראשית ונגמר באותה נקודה $\mathbf{r}'(N/2) = \sum_{n=1}^{N/2}\Delta\mathbf{r}_n' = \mathbf{r}(N)$. הוכיחו כי $\langle \Delta\mathbf{r}_n' \cdot \Delta\mathbf{r}_m' \rangle = (a')^2\delta_{nm}$ וחשבו את האורך הממוצע של הצעד החדש, a'. השתמשו בתוצאה כדי להוכיח כי מתקיים $\langle [\mathbf{r}'(N/2)/a']^2 \rangle = N/2$. הכלילו את התוצאה להילוך שבו כל צעד הוא סכום של ℓ צעדים בסיסיים. הערה: מיפוי כזה, שבו ממצעים על המידע שמתייחס למרחקים הקצרים ומחשבים את ההתנהגות הממוצעת במרחקים גדולים יותר, נקרא "**רנורמליזציה**" (**renormalization**).

שאלה 7.2.3

הילוך אקראי מוטה (**biased random walk**) מוגדר על ידי צעדים שמקיימים $\langle \Delta\mathbf{r}_n \rangle = \mathbf{r}_0$, $\langle (\Delta\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_0)\cdot(\Delta\mathbf{r}_m - \mathbf{r}_0) \rangle = a^2\delta_{nm}$. בתנועה אקראית של חלקיק ההטיה יכולה להיגרם על ידי התפלגות לא הומוגנית של המפזרים שאתם הוא מתנגש, או על ידי כוח חיצוני שפועל עליו בכיוון מסוים (למשל, כוח הכובד). במודל דרודה הטיה כזאת יכולה להיגרם על ידי שדה חשמלי חיצוני. נניח גם כי הסטייה מ- $\mathbf{r}_0$ מקיימת סימטריה מרחבית, כלומר $\langle (\Delta r_n - r_0)_\alpha (\Delta r_m - r_0)_\beta \rangle = a^2\delta_{\alpha\beta}\delta_{nm}/3$, כאשר $\alpha,\beta = 1,2,3$ הם המרכיבים הקרטזיים המתאימים.

א. חשבו את $\langle \mathbf{r}(N) \rangle$, את $\langle \mathbf{r}(N)^2 \rangle$ ואת סטיית התקן $\langle [\mathbf{r}(N) - \langle \mathbf{r}(N) \rangle]^2 \rangle$.

ב. הוכיחו כי הסיכוי ליחידת נפח למצוא את הקצה של ההילוך האקראי, שמכיל N ($>> 1$) צעדים (או מונומרים), במרחק $\mathbf{R}$ מנקודת ההתחלה בשלושה ממדים, הוא גאוסי, $P(\mathbf{R},N) = \exp\left[-3\left(\mathbf{R} - \langle \mathbf{R}(N) \rangle\right)^2/(2Na^2)\right] \Big/ (2\pi Na^2/3)^{3/2}$. הנוסחה הזאת מבטאת את "**משפט הגבול המרכזי**" (**central limit theorem**). מהו הסיכוי לחזור לראשית? [רמז: הוכיחו כי $P(\mathbf{R},N) = \int d^3R' P(\mathbf{R}',N-1)P(\mathbf{R}-\mathbf{R}',1)$, ולכן כי טרנספורמי פורייה מקיימים $\tilde{P}(\mathbf{k},N) = \tilde{P}(\mathbf{k},1)^N$. השתמשו בפיתוח טיילור של $\tilde{P}(\mathbf{k},1)$ וחשבו את הטרנספורם ההפוך].

ג. השתמשו בתוצאה של חלק (ב) כדי לחשב את $\langle \mathbf{r}(N)^2 \rangle$.

פרקטלים: משוואה (7.2.5) מתארת **חוק חזקה** שמקשר בין ה"מסה" של הפולימר, שמתכונתית ל- N, לבין האורך הלינארי של האזור שבתוכו הפולימר נמצא, L. מערכת שמקיימת קשר כזה נקראת **פרקטל** (fractal), והחזקה D נקראת **הממד הפרקטלי** של המערכת הזאת. השם "ממד" נובע מהדמיון של משוואה (7.2.5) לביטוי עבור הנפח של קובייה d-ממדית, $V = L^d$, שבו מופיע הממד המרחבי השלם d. הממד הפרקטלי (=שבור) איננו חייב להיות מספר שלם. הצפיפות (מספר היחידות הבסיסיות, ששווה למספר המונומרים בדוגמה של הפולימר, ביחידת נפח מרחבי) של הפרקטל היא $\rho = N/V = (A/a^d)(L/a)^{D-d}$. כאשר $D < d$ (למשל, עבור הילוך אקראי

בשלושה ממדים), הצפיפות הממוצעת יורדת עם גודל המערכת, וכשמגדילים את מספר היחידות הבסיסיות, הפרקטל ממלא חלק קטן והולך של הנפח. לעומת זאת, כאשר $D > d$ (למשל, עבור הילוך אקראי בממד אחד), ההילוך "מבקר" בכל נקודה הרבה פעמים, והצפיפות גדלה עם מספר היחידות.

נסתכל עכשיו על כדור סביב ראשית הצירים (שממנה התחיל ההילוך האקראי). מספר הנקודות בתוך כדור בעל רדיוס r מתכונתי ל- $(r/a)^D$, ולכן פונקציית המתאם הרדיאלית במרחב d-ממדי מתכונתית ליחס $g(r) \propto (r/a)^{D-1}/(r/a)^{d-1} = (r/a)^{D-d}$ [משוואה (1.1.1)]. ממשוואה (3.9.9), עוצמת הפיזור של קרינה מדגם כזה מתכונתית לטרנספורם פורייה של פונקציית המתאם, ולכן היא מתכונתית ל- $\tilde{\Gamma}(q) \propto (qa)^{-D}$ (שאלה 7.2.4).

שאלה 7.2.4

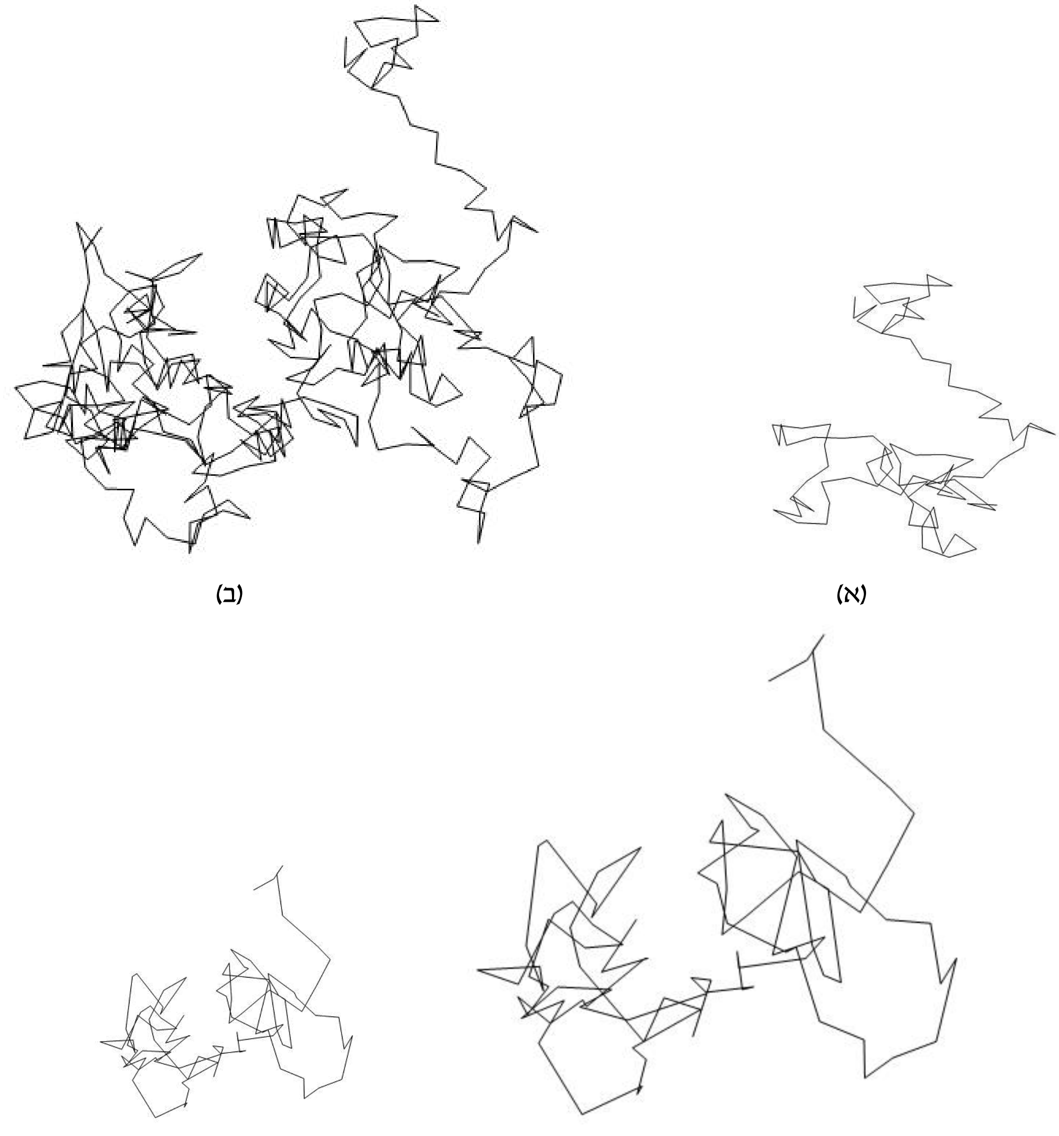
משאלה 3.9.1(ב), עוצמת הפיזור מדגם תלת-ממדי שבו פונקציית המתאם הרדיאלית היא $\Gamma(r) = g(r)$ מתכונתית לאינטגרל $\tilde{\Gamma}(q) = (4\pi/q)\int_0^\infty r dr \Gamma(r)\sin(qr)$. עבור פרקטל סופי, שמכיל $N = A(L/a)^D$ יחידות בסיסיות בתוך אזור שגודלו הלינארי האופייני הוא L, הפונקציה $g(r)$ דועכת בצורה $g(r) \propto (r/a)^{D-d}$ עבור $r \le L$ ודועכת יותר מהר לאפס עבור $r > L$. מקובל לקרב את הדעיכה האחרונה בצורה $g(r) \propto (r/a)^{D-d} h(r/L)$, כאשר $h(x)$ היא בקירוב 1, עבור $x < 1$, והיא דועכת מהר ל-0, עבור $x > 1$.

א. הוכיחו כי כאשר $qL << 1$, מתקיים $\tilde{\Gamma}(q) = 1 - (qR_g)^2/3 + O[(qL)^4]$, כאשר $R_g^2 = \langle r^2 \rangle/2 = \int d^3 r g(r) r^2/2 \propto L^2$ הוא ריבוע ה"רדיוס" הממוצע של הפרקטל.

ב. הוכיחו כי כאשר $qL >> 1$, מתקיים $\tilde{\Gamma}(q) \propto q^{-D}$.

דמיון עצמי: בניגוד לגבישים המוצקים, שחוזרים אל עצמם תחת הזזות בוֶקטורי הסריג, **הפרקטלים חוזרים אל עצמם, כאשר משנים את סקאלת האורך** שעל פיה מסתכלים עליהם. בדוגמה של שאלה 7.2.2(ב), כיווץ תמונה של ההילוך האקראי ה"חדש" פי $\sqrt{2}$ נותן תמונה חדשה, וקשה להבחין בין התמונה הזאת לבין חלקים של התמונה של ההילוך האקראי המקורי. איור 7.2.4 מדגים אותה תופעה, כאשר מחברים כל ארבעה צעדים (מתוך 400) של הילוך אקראי, מכווצים את התמונה שנוצרת פי שניים ומשווים אל 100 צעדים של ההילוך המקורי. התופעה הזאת נקראת **דמיון עצמי** (**self-similarity**). דוגמה אחרת למערכת שדומה לעצמה הוצגה באיור 2.8.2: דורות שונים של סריג פיבונאצ'י נראים בדיוק אותו הדבר, כאשר משנים את ה"סרגל" שאִתו מסתכלים עליהם. הטבע מכיל דוגמאות רבות למערכות פרקטליות בעלות דמיון עצמי (ראו עוד בהמשך הסעיף הזה), ודיון מלא בהן חורג ממסגרת הספר הזה. ראו למשל,

B. B. Mandelbrot, *The Fractal Geometry of Nature*, Freeman 1977; J. Feder, *Fractals*, Plenum 1988; H. O. Peitgen et al., *Fractals for the Classroom: Strategic Activities Volume one*, Springer-Verlag 1991.



איור 7.2.4: הילוך אקראי עם צעדים בעלי אורך $a = 1$ וכיוון אקראי במישור. (א) 100 צעדים, (ב) אותו הילוך, אחרי 400 צעדים. (ג) אותו הילוך של חלק (ב), כאשר כל צעד מייצג סכום של ארבעה צעדים "בסיסיים". (ד) איור (ג) מוקטן פי 2.

הילוך אקראי שנמנע מהתנגשויות עם עצמו: בממד אחד ההילוך האקראי נע קדימה ואחורה באופן אקראי, כך שלבסוף הוא מבקר בכל נקודה הרבה פעמים, והמרחק בין קצותיו קטן בהרבה ממספר הצעדים שלו, $L/a \propto N^{1/2} << N$. לאמיתו של דבר, כל מונומר על הפולימר ממלא נפח סופי, ומונומרים שונים אינם יכולים להימצא באותה נקודה במרחב (אפשר גם לתאר זאת על ידי כוח הדחייה שקיים בין ענני האלקטרונים במרחקים קצרים בגלל עקרון פאולי, ראו פרק 4). לכן, בממד אחד הפולימר ה"אמיתי" (להבדיל מההילוך האקראי) איננו יכול "לחזור על עקבותיו". אחרי N צעדים אורכו של הפולימר הוא $L = aN$, והמודל של הילוך אקראי איננו מתאים כלל

לתיאור שלו (אם כי הוא מתאים להרבה תהליכים פיסיקליים אחרים, למשל התנועה הדיפוסיבית של אלקטרונים במודל דרודה). בממד כללי הסיכוי שהילוך אקראי יבקר באותה נקודה יותר מפעם אחת מתכונתי למכפלת הסיכויים שההילוך נמצא בנקודה, כלומר לריבוע הצפיפות שלו, $\rho^2 \propto (L^{D-d})^2$. מספר הנקודות שבהן דבר זה קורה מתכונתי למכפלת הסיכוי הזה בנפח הדגם, כלומר $L^d \rho^2 \propto L^{2D-d}$. לכן, בממדים שגדולים מ-$d_u = 2D = 4$ ועבור $L >> a$ ה"התנגשויות" העצמיות נדירות מאוד. הממד d_u, שמעליו מופיעה התנהגות פשוטה, נקרא **"הממד הקריטי העליון"**. ממדים גבוליים כאלה מופיעים בהרבה מקרים אחרים בפיסיקה, ולכן נוח בהרבה מקרים לחקור בעיות בממד כללי (ולא רק עבור $d = 1,2,3$). בממדים גבוהים מהממד הקריטי העליון, $d_u < d$, אפשר להתעלם מה"התנגשויות" הללו, וניתן להסיק כי בממדים האלה מודל ההילוך האקראי שנדון קודם לכן, מתאים גם לתיאור הפולימר ה"אמיתי". לעומת זאת, עבור $d < d_u$ יש סיכוי סופי להתנגשויות של ההילוך האקראי עם עצמו (כלומר, להילוך שמבקר שנית בנקודה שכבר היה בה), ודרוש מודל טוב יותר. מודל כזה הוא המודל של **הילוך אקראי שנמנע מהתנגשויות עם עצמו** (**self-avoiding walk**). עבור $1 \le d \le d_u = 4$, מודל כזה אכן נותן ממדים פרקטליים קטנים מ-2, ובקירוב של פלורי מתקבל $D_{SAW} = (d+2)/3$ (שאלה 7.2.5). הממד הזה קטן מ-2, כך שהצפיפות של הפולימר ה"אמיתי" קטנה מהצפיפות של ההילוך האקראי ה"פשוט". כפי שהוזכר, בממד אחד הפולימר שנמנע מהתנגשויות עצמיות איננו יכול לחזור לאחור, ולכן כל המונומרים ממלאים את הקו הישר זה אחרי זה, כך שמתקבל $N = L/a$. התוצאה $D_{SAW} = 1$ אכן מתאימה לנוסחה המקורבת עבור $d = 1$. בממדים שבין 1 ל-4 הממד הפרקטלי של ההולך שנמנע מהתנגשויות עצמיות גדל (בקירוב הנדון) באופן לינארי מ-1 ל-2.

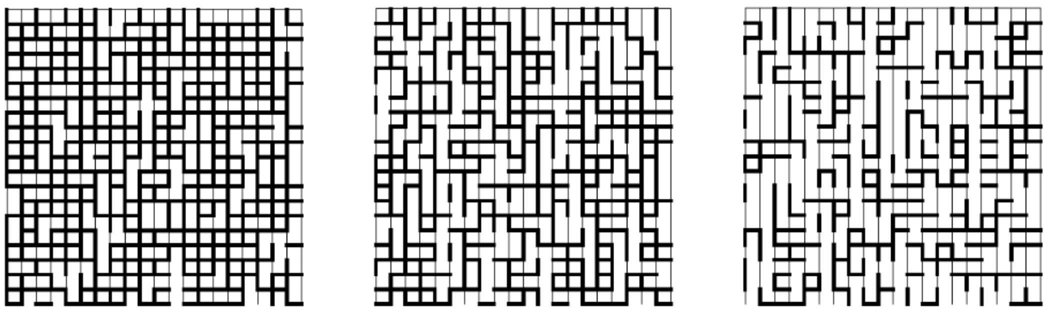
שאלה 7.2.5

א. הסבירו מדוע מספר המונומרים השכנים של כל מונומר, שנפחו מסדר גודל של a^d, הוא $a^d (N/L^d)$, ולכן אנרגיית הדחייה בין זוגות מונומרים היא בקירוב $E = CN^2/(L/a)^d$, כש-C היא אנרגיית הדחייה עבור זוג בודד.

ב. הראו כי הכפלת המשקל הבולצמני של האנרגיה הזאת בסיכוי שהתקבל בשאלה 7.2.3(ב) נותנת את הסיכוי למצוא הילוך אקראי ש"נמנע" מהתנגשויות והוכיחו את **הקירוב של פלורי**: המקסימום (לפי L) של הסיכוי הזה מתקבל, כאשר $N \propto L^{(d+2)/3}$, ולכן $D_{SAW} = (d+2)/3$.

פרקולציה (חלחול): דרך אחרת לחבר מונומרים היא להתחיל מסריג, שכל אתר שלו מכיל מונומר, ואז ליצור קשרים כימיים בין מונומרים שכנים. ריכוז הקשרים הללו, p, גדל עם הזמן. תהליך כזה קורה, למשל, בין מולקולות בתוך ביצה, כאשר מבשלים ביצה. הוא קורה גם בין מולקולות שיוצרות **קריש** (ג'לי). אם מחליפים את הקשרים הכימיים הללו ב"צינורות" שדרכם יכולים אדי מים לזרום בין גרגרי הקפה שממלאים את נפח הדגם, מתקבל מודל של פרקולטור של קפה. לכן המודל נקרא מודל ה**פרקולציה (חלחול)**. כאשר $p << 1$, נוצרים רק צבירים קטנים של מונומרים, כך שבכל צביר כל מונומר מחובר לפחות לשכן אחד שלו בתוך אותו הצביר. איור 7.2.5

מציג דוגמאות של הצבירים בריכוזים עולים (לכל קשר בדוגמה בוחרים מספר אקראי בין 0 ל-1 ומאכלסים את הקשר הזה כאשר המספר הזה קטן מ-p). בריכוז קטן, כל הצבירים בעלי גודל סופי [איור 7.2.5(א)]. כשמגדילים את p מופיעים צבירים גדולים יותר ויותר וקיים סיכוי קריטי p_c ("**סף הפרקולציה**") שבו מופיע לראשונה צביר שמחבר דפנות נגדיים של הדגם גם כאשר גודל הדגם שואף לאינסוף [איור 7.2.5(ב)]. הגדלה נוספת של p גוררת גידול של הצביר הגדול הזה, כשבתוך ה"איים" שבתוכו מופיעים עכשיו צבירים סופיים של מונומרים שאינם מחוברים אליו [איור 7.2.5(ג)]. הצבירים הסופיים האלה הולכים וקטנים, ולבסוף מתקבל סריג מחזורי מלא, כאשר $p = 1$. כאשר $p < p_c$, אין קשר בין קצות הדגם, ולכן המונומרים יכולים לנוע כמו בנוזל צמיג. בדוגמה של הפרקולטור, אין זרימה של אדי המים דרך הקופסה. כאשר $p > p_c$, הדגם מתנהג כמו מוצק שברירי, עם גמישות אלסטית שדומה לגמישות של ג'לי או של גומי. כאשר $p = p_c$, מופיעים צבירים סופיים בכל גודל אפשרי, ואז הגיאומטריה של הצביר הגדול היא פרקטלית, עם ממד פרקטלי שעולה מ-1 (ב-$d = 1$) עד 4 (עבור $d > 6$). במקרה הזה הממד הקריטי העליון שווה ל-6.



(ג) (ב) (א)

איור 7.2.5: פרקולציה על הסריג הריבועי: כל קשר מאוכלס עם סיכוי p, או ריק עם סיכוי $1 - p$. (א) $p = 0.4$, (ב) $p_c = 0.5927..$, (ג) $p = 0.8$.

דוגמה אחרת לפרקולציה מתחילה מסריג מסודר של חוטים מתכתיים (למשל, גדר). הסריג השלם מוליך חשמל בין הקצוות הנגדיים שלו, ואפשר לחשב את המוליכות החשמלית הזאת מפתרון חוק אוהם עבור **רשת הנגדים**. כשחותכים באקראי קשרים על הסריג הזה, המוליכות קטנה. כשמגדילים את ריכוז הקשרים החתוכים, נוצרים בהדרגה צברים של חוטים שמנותקים מהצביר הגדול שמקשר בין הקצוות, ולכן אינם תורמים למוליכות. כשריכוז הקשרים החתוכים חוצה את $(1 - p_c)$ (בגבול של דגם גדול מאוד), הצביר שמחבר בין הקצוות מתפרק, והמוליכות בין הקצוות יורדת לאפס. זהו **מעבר "קלאסי" בין מוליך למבודד** בגלל דילול אקראי של הקשרים ברשת. התנהגות דומה צפויה בשלושה ממדים, כאשר מערבבים בקופסה באופן אקראי כדורים מתכתיים עם כדורים מבודדים. מודל הפרקולציה מאפשר גם לחקור **חומרים נקבוביים**, שבהם אפשר לתאר את הדגם כאוסף מחזורי של קוביות, שחלקן מלאות בחומר מוצק וחלקן ריקות (או מלאות בנוזל כמו מים או נפט). המוליכות של חומר כזה לזרימה של הנוזל (שנקראת

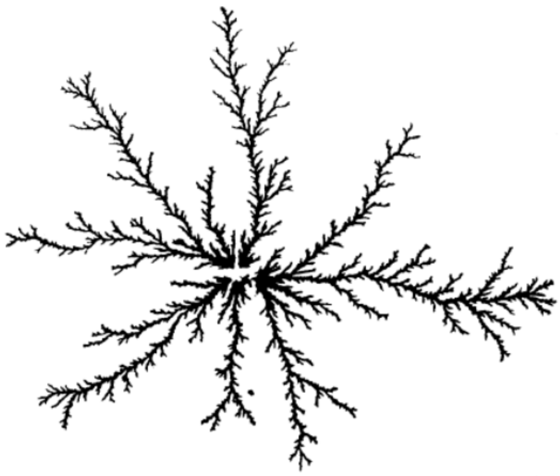
פרמאביליות) בתוך החללים שבתוכו היא סופית, כשריכוז הקוביות הריקות גדול, והיא יורדת לאפס, כשהריכוז הזה יורד אל סף הפרקולציה.

דוגמה שלישית של פרקולציה מתייחסת ל**סריג של יונים מגנטיים**, שבו אינטראקציית החילוף בין יונים שכנים נוצרת רק כאשר אמצע הקשר ביניהם מאוכלס על ידי יון נוסף (למשל, בלנתנום קופראט [איור 2.5.7(ב), שאלה 2.17] האינטראקציה האנטיפרומגנטית בין יוני נחושת שכנים קיימת רק כאשר הקשר ביניהם מאוכלס על ידי יון חמצן. דילול של יוני החמצן מקטין את פרמטר הסדר המגנטי, ובמודל הקלאסי הפשוט הסדר המגנטי נעלם לגמרי, כאשר הריכוז הזה יורד אל מתחת ל- p_c).

הירידה של המומנט המגנטי הממוצע כפונקציה של הריכוז דומה (איכותית) לירידה של המומנט הזה, כאשר מעלים את הטמפרטורה מאפס אל טמפרטורת המעבר המגנטי בסריג המלא. הדמיון הזה מאפשר מחקר של בעיית הפרקולציה באותם כלים שמשמשים למחקר של מעברי פאזה. תיאור מפורט של מודל הפרקולציה או של הטיפול במעברי פאזה חורג מהמסגרת הנוכחית, והקורא מוזמן להשלים את הידע בנידון מהספרות (ראו למשל D. Stauffer and A. Aharony, *Introduction to Percolation Theory*, Taylor and Francis, 1994).

גידול פרקטלי: בדיון שאחרי איור 2.2.1 ובסעיף 2.9 תיארנו גידול של גבישים מחזוריים. בהרבה מקרים האטומים הנספחים אינם מתחברים לצביר באופן גבישי, ונוצר פרקטל. למשל, כשמשקיעים אלקטרודה בתוך תמיסה וסופחים אליה יונים שמגיעים בתנועה אקראית מתוך התמיסה, הפוטנציאל החשמלי של האטומים שכבר נספחו מונע מאטומים נוספים לנוע לתוך המרווחים בין ה"ענפים" שכבר גדלו על הצביר. איור 7.2.6 מראה את צביר האטומים שגדל מתוך התמיסה בשני ממדים, והממד הפרקטלי שנמדד (ספרו אטומים בתוך עיגולים הולכים וגדלים ומצאו את תלות המספר הזה ברדיוס העיגול) הוא $D \approx 1.66$. גידול דומה בשלושה ממדים נותן $D \approx 2.5$. בשני המקרים, הממד הפרקטלי קטן מהממד המרחבי, כך שהצפיפות הממוצעת קטנה, כשמגדילים את הצביר.

דרך חישובית פשוטה שמייצגת את דרך הגידול של צבירים כמו הצבירים שתוארו זה עתה מתחילה מחלקיק בראשית הצירים. בשלב הבא שולחים חלקיק מנקודה אקראית על כדור שמקיף את הראשית. החלקיק הזה מבצע הילוך אקראי (או דיפוזיה) עד שהוא פוגע בחלקיק הראשון, ואז הוא מתחבר אליו לצביר של שני חלקיקים. עכשיו שולחים חלקיק שלישי מהכדור, וגם הוא מבצע הילוך אקראי עד שהוא פוגע בצביר ומצטרף אליו וכן הלאה. מאחר שהחלקיקים פוגעים בצביר בנקודות אקראיות, ואינם חופשיים לזוז עוד ו"לחפש" את מצב שיווי-המשקל האידאלי (בניגוד למתואר באיור 2.2.1), ברור שהמבנה שנוצר איננו גבישי. הענפים הגדלים מונעים מחלקיקים חדשים להתקרב לראשית, וכך נוצר מבנה פרקטלי דומה לאיור 7.2.6. ההליך הזה נקרא **גידול מוגבל דיפוזיה** (**diffusion limited aggregation, DLA**). מבנים גיאומטריים דומים מתארים התפרקות חשמלית, כמו ההתפרקות שיוצרת ברק בעת סערה ועוד.



איור 7.2.6: צביר פרקטלי של אטומי אבץ שגודלו מתוך תמיסה על מישור.

Reprinted with permission from M. Matsushita, M. Sano, Y. Hayakawa, H. Honjo, and Y. Sawada, "Fractal Structures of Zinc Metal Leaves Grown by Electrodeposition", *Phys. Rev. Lett.* **53**, 286 (1984) Copyright (2018) by the American Physical Society.

7.3: פיסיקה מזוסקופית

מבוא: כפי שצוין בפרק 1, רבות מההתפתחויות הטכנולוגיות של התקופה האחרונה עוסקות ביחידות קטנות של חומר, שמהן בונים מערכות שונות כדי לענות על צרכים טכנולוגיים מסוימים. בהרבה מקרים שואפים למזער ככל האפשר את היחידות הללו כדי שיהיה אפשר לבנות התקנים קטנים ויעילים יותר. סקאלת האורך שבה מתרכז המחקר הזה היא של **ננו-מטרים** בודדים עד מאות אחדות של ננו-מטרים (1 ננומטר = 10^{-9} מטר =10 אנגסטרום = 10^{-3} מיקרון), כלומר, בין הסקאלה האטומית המיקרוסקופית לבין הסקאלה המקרוסקופית, ולכן התחום הרלוונטי נקרא "**פיסיקה מזוסקופית**" ("מזו"=אמצע ביוונית) או **ננוטכנולוגיה**. התחום רחב ודורש הרבה מהידע שנכלל בפרקים הקודמים. במיוחד, בסקאלות האורך המזוסקופיות התנועה של האלקטרונים היא קוונטית, ואיננה מתוארת על ידי הקירוב החצי-קלאסי שהוביל לתוצאות של דרודה. בסעיף זה נתמקד בחלק מהתופעות החדשות שמאפיינות את התנועה הזאת.

סעיף 1.2 סקר בקצרה מערכות שהממד שלהן קטן מ-3. במקרה הקיצוני מערכת היא חד-ממדית (או דו-ממדית), כאשר הרוחב שלה בשני הכיוונים הניצבים לה (או בכיוון הניצב לה) מכיל רק שכבה אחת של אטומים (רוחב כזה נקרא "רוחב אפס"). עם זאת, שאלה 5.4.7 הדגימה כי החום הסגולי הפונוני של דגם יכול להתנהג כאילו הוא דו-ממדי גם כשיש לו עובי סופי, וכי קיים מעבר בין ההתנהגות הדו-ממדית להתנהגות התלת-ממדית, כשהעובי מספיק גדול. בסעיף זה נראה שגם התכונות החשמליות של דגמים משתנות עם הממדים הלינאריים שלהם. התכונות הפיסיקליות של מערכות חד-ממדיות או דו-ממדיות יכולות להיות שונות מאוד מהתכונות של המערכות התלת-ממדיות הגדולות שנדונו עד כה. דוגמה לחשיבות של הממד הוזכרה בסעיף 5.5: עירורים פונוניים יכולים להרוס את המצב המוצק בממדים נמוכים. באופן דומה, בסעיף 6.12 הזכרנו כי

ריכוז כלשהו של זיהומים יכול להפוך מתכת למבודד בממדים שקטנים מ-3, בגלל פיזורים חוזרים של האלקטרונים מהזיהומים. הפיזורים הללו פחות "מזיקים" בשלושה ממדים, שבהם מתרחש מעבר ממוליך למבודד (בטמפרטורה אפס) רק כשריכוז הזיהומים מגיע לערך סף סופי. בסעיף 6.11 ראינו גם הבדלים בצפיפויות המצבים של אלקטרונים בממדים שונים, שגרמו לתופעות קוונטיות ייחודיות בממד אחד ובשני ממדים.

נבחן עכשיו מה קורה בדגם סופי כפונקציה של הגודל הלינארי שלו (בכל הכיוונים), L. כאשר L גדול מכל האורכים האחרים שמשפיעים על תנועת האלקטרונים, מתקבלות התוצאות שנדונו בפרקים הקודמים. המודל של דרודה (סעיף 6.2) הניח כי ההתנגדות החשמלית נובעת מהתנגשויות של האלקטרונים עם גורמים שונים בחומר. כל אלקטרון מבצע הילוך אקראי בין המפזרים (כלומר דיפוזיה) בתנועה שנקראת **דיפוסיבית** (ראו בסעיף הקודם). המרחק בין מפזרים עוקבים (שהוא האורך הממוצע של צעד בהילוך האקראי) הוא מסדר גודל של המהלך החופשי של האלקטרון, ℓ. בטמפרטורות נמוכות רוב ההתנגשויות הן מ"זיהומים" (איור 6.3.3). ה**פיזורים** הללו הם **אלסטיים**, והמהלך החופשי המתאים ℓ_e (שתלוי בריכוז הזיהומים) הוא בדרך כלל מסדר גודל של 1 עד 100 מיקרונים.

בגבול הנגדי, כאשר L קטן מ-ℓ_e, תנועת האלקטרונים היא **בליסטית** (כלומר נעדרת פיזורים), ואז יש לתארה באופן קוונטי. פונקציית הגל של אלקטרון חופשי היא גל מישורי, $\propto e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$, עם פאזה מוגדרת שנקבעת על ידי הדרך האופטית של הגל הזה, או פונקציית בלוך, שגם לה יש פאזה מוגדרת (שקשורה עם התנע הסריגי). ב**פיזור אלסטי** מזיהום האלקטרון שומר על **הקוהרנטיות הקוונטית** של פונקציית הגל שלו. אפשר לפתור את משוואת שרדינגר בנוכחות המפזרים ולקבל פונקציית גל בכל המרחב. הפאזה של פונקציית הגל הזאת בין פיזורים נקבעת על ידי סכום הדרכים האופטיות (מכפלות של מספר הגל במרחקים) שנצברות בין הפיזורים, בתוספת של תרומה קוהרנטית מהפיזורים עצמם. במקרה הזה תנועת האלקטרון מושפעת מתופעות של **התאבכות קוונטית**. לעומת זאת, הפיזורים מפונונים או מאלקטרונים אחרים הם בדרך כלל **אי-אלסטיים**. פיזור כזה משפיע גם על **הסביבה של האלקטרון**, למשל על גז הפונונים במערכת, וכך חלים שינויים בלתי-מבוקרים בפאזה של פונקציית הגל האלקטרונית, והאלקטרון מאבד את הקוהרנטיות הזאת. המהלך החופשי של **פיזורים אי-אלסטיים** כאלה מסומן ב-L_ϕ (ϕ מציינת את הפאזה של פונקציית הגל), והוא גדל עם ירידת הטמפרטורה. בטמפרטורות נמוכות ובדגמים נקיים L_ϕ יכול להיות גדול בכמה סדרי גודל מ-ℓ_e. בדגמים שגדולים לעומת L_ϕ האלקטרונים מאבדים את הקוהרנטיות הקוונטית, ואז ניתן לתאר את התנועה שלהם באמצעות החישובים החצי-קלאסיים, כמו בסעיף 6.10. **הפיסיקה המזוסקופית** עוסקת בתחום הביניים, $\ell_e << L < L_\phi$, שבו מופיעות סטיות מהחישובים הללו.

אם עובי הדגם התלת-ממדי גדול מאוד מ-L_ϕ בשני כיוונים במרחב, אבל נמצא בתחום המזוסקופי בכיוון השלישי, אזי רמות האנרגיה במשוואה (6.3.2) מתוארות על ידי רצף בדיד עבור שני הכיוונים הראשונים, אבל מתוארות על ידי רמות בדידות בכיוון השלישי. כאשר העובי בכיוון

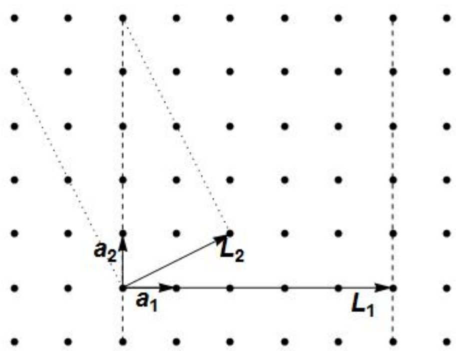
הזה מספיק קטן, ההפרש בין רמות האנרגיה הבדידות הללו [שמתכונתי ל- $1/L^2$, משוואה (6.3.2)] גדול מ- k_BT, ואז הסיכוי הבולצמני של אִכלוס הרמות המעוררות בכיוון הזה קטן מאוד, ואפשר להתעלם מהן ולהישאר עם הרמה הנמוכה ביותר. במקרה הזה המערכת מתוארת על ידי הרצף הבדיד הדו-ממדי. אם העובי הזה גדל, אזי לפעמים יש להתחשב גם במצבים הבדידים שמייצגים את הקואורדינטה הניצבת למישור. באופן דומה, אם המערכת ארוכה מאוד בכיוון אחד, אבל סופית בכיוונים האחרים, אזי היא תתואר על ידי רצף בדיד בכיוון הראשון ועל ידי מספר סופי של מצבים בדידים בשני הכיוונים הניצבים. כך יש לתאר את רמות האנרגיה של אלקטרונים בפסי הננו מאיור 1.2.3 או בצינורות הננו מאיור 1.2.4(א) (במקרה הראשון יש שפות חופשיות בכיוון ה"צר", ובמקרה השני "מגלגלים" את פס הננו של גרפן וסוגרים גליל, כך שהמצבים בכיוון שניצב לציר הצינור מחייבים תנאי שפה מחזוריים. ראו שאלות 7.3.1 ו-7.4).

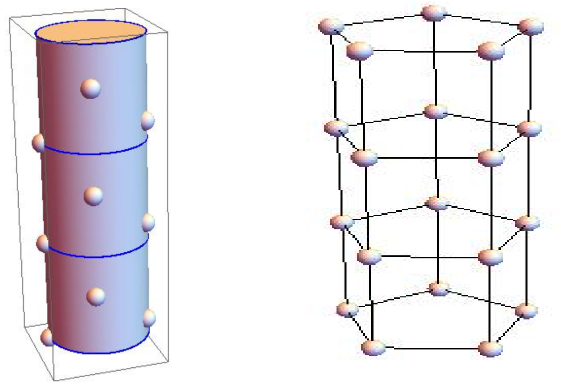
שאלה 7.3.1

מערכת אלקטרונית דו-ממדית מתוארת על ידי סריג ריבועי, כמו באיור להלן. בקירוב הקשר החזק פסי האנרגיה ניתנו במשוואה (6.7.21).

א. מגלגלים את היריעה המישורית לגליל, כך שהנקודה בקצה הוֶקטור $\mathbf{L}_1$ מתלכדת עם הראשית, והקווים המקווקוים חופפים. האיור של המנסרה המחומשת להלן (למטה מימין) מראה את הגליל שנוצר, כאשר $\mathbf{L}_1 = 5\mathbf{a}_1$. אם מתארים את הגליל הזה כגביש חד-ממדי, מהו תא היחידה שלו? מהו ספקטרום האנרגיה האלקטרוני?

ב. איך משתנות התשובות לחלק א' עבור קיפול הליקלי (בורגי), שבו $\mathbf{L}_1$ מוחלף על ידי $\mathbf{L}_2 = 2\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2$, ראו איור (גלילי) להלן (בעמוד הבא משמאל), והקווים המנוקדים חופפים?





אפקטים קוונטיים: בפרק 6 הזכרנו כבר כמה תופעות שמבוססות על התנהגות קוהרנטית של האלקטרונים. **אפקט הול הקוונטי**, שקבע את הקוונטום של ההתנגדות החשמלית (הקליצינג), ששווה ל- h/e^2, היה מבוסס על תנועה קוהרנטית של האלקטרונים לאורך השפה החד-ממדית של הדגם הדו-ממדי, ללא פיזורים. כפי שראינו בסעיף 6.11, היעדר הפיזורים נובע מההפרדה המרחבית בין השפות הנגדיות שקיימת כאשר רוחב הדגם גדול מהאורך המגנטי $l_B = \sqrt{\hbar c/(e\mathrm{B})}$ (B הוא השדה המגנטי). ההפרדה הזאת מאפשרת להזניח פיזורים של אלקטרון ממצב שנע ימינה על השפה התחתונה באיור 6.11.4 אל מצב שנע שמאלה על השפה הנגדית. העובדה שגם האורך המגנטי וגם קוונטום המוליכות מכילים את קבוע פלנק $\hbar$ (או h) מדגישה שהאפקט הזה נובע מתופעות קוונטיות. כפי שנראה, הקוונטום הזה של המוליכות חוזר ומופיע בהרבה תופעות מזוסקופיות. בנספח לפרק 6 הוזכרו גם **אפקט אהרונוב-בוהם** והתופעה של **זרם מתמיד** סביב טבעת בהשפעת שדה מגנטי. שני האפקטים קשורים ב**קוונטיזציה של השטף המגנטי**, ביחידות של קוונטום השטף, $\Phi_0 = ch/e$, ושניהם אכן אושרו ניסיונית בדגמים מזוסקופיים שבהם נשמרה הקוהרנטיות של פונקציות הגל על היקף הטבעת.

רמות אנרגיה בדידות, נקודות קוונטיות, אטומים מלאכותיים: אורך נוסף שמשפיע על תנועת האלקטרונים בדגם סופי הוא אורך גל פרמי [ראו דיון לפני משוואה (6.3.3)], $\lambda_F = 2\pi/k_F = h/p_F = h/(m^* v_F)$. במתכות $\lambda_F \approx 1\text{Å} = 0.1nm = 10^{-10}m$. במוליכים למחצה, כמו GaAs, המסה האפקטיבית קטנה, צפיפות האלקטרונים קטנה, ואז $\lambda_F \approx 1000\text{Å} = 0.1\mu m$. בדגם שגודלו בכיוון כלשהו הוא L אפשר להתייחס אל רמות האנרגיה של האלקטרון [משוואה (6.3.2)] כאל "רצף בדיד" רק כאשר $L >> \lambda_F$. כש- L קטן, ההפרשים בין רמות אנרגיה סמוכות גדלים, וכאשר ההפרשים האלה גדולים מ- k_BT, אזי התכונות הפיסיקליות של הדגם תלויות בפרטים של רמות האנרגיה בו, ולא רק בצפיפות המצבים (שהתאימה לרצף או לרצף בדיד של רמות). מערכת שכל ממדיה מזוסקופיים [למשל, קופסה קובית קטנה או ריבוע סופי במישור או הכדור של באקי באיור 1.2.4(ב)] נקראת **מערכת אפס ממדית** או "**נקודה קוונטית**". בגלל רמות האנרגיה הבדידות של האלקטרונים במערכת כזאת, שדומות לרמות של אלקטרונים באטום, היא

נקראת גם "**אטום מלאכותי**". עקרון פאולי מאפשר לאכלס כל מצב בדיד במערכת לכל היותר בשני אלקטרונים. לעתים קרובות רמות האנרגיה מנוונות, והניוון שלהן, שנובע מהסימטריה של הדגם, עולה עם האנרגיה. למשל, כאשר הסימטריה כדורית, אפשר לאפיין את המצבים הקוונטיים של המערכת עם המספרים הקוונטיים $\{nlm\}$ (כמו באטומים), והאנרגיה איננה תלויה במספר הקוונטי m [ומכאן ניוון ששווה ל-$(2l+1)$]. באטומים (עם פוטנציאל קולומבי) רמות האנרגיה תלויות חלש ב-l, ומכאן המבנה של הטבלה המחזורית, שבה מתמלאות "קליפות" של $2n^2$ מצבים. רמות האנרגיה החד-אלקטרוניות בתוך כל קליפה קרובות זו לזו, ויש פער גדול יותר בין הקליפות. פוטנציאלים אחרים נותנים ניוונים אחרים, אבל מילוי הדרגתי של רמות האנרגיה הבדידות באלקטרונים מאפשר לבנות טבלאות מחזוריות שמותאמות לכל נקודה קוונטית. ראו למשל איור 7.3.1.

חסם קולומבי (Coulomb blockade): נעריך תחילה את האנרגיה של N אלקטרונים שמאכלסים את רמות האנרגיה הבדידות $\varepsilon_1 \le \varepsilon_2 \le \varepsilon_3 \le \ldots \le \varepsilon_N$ בנקודה הקוונטית. עבור $N >> 1$, אנרגיית הדחייה הקולומבית בין האלקטרונים שווה בקירוב ל-$(Ne)^2/(2C)$, כאשר C הוא הקיבול של הנקודה הקוונטית. הקיבול הזה, מתכונתי לגודל הלינארי של הנקודה הקוונטית. אם מניחים ליד הנקודה הקוונטית אלקטרודה חשמלית, עם מתח V_g שנקרא "**מתח השער**" **(gate voltage)**, מופעל על כל אלקטרון בנקודה פוטנציאל קבוע נוסף, עם אנרגיה $-eV_g$. לכן, האנרגיה הכללית של N האלקטרונים בנקודה היא

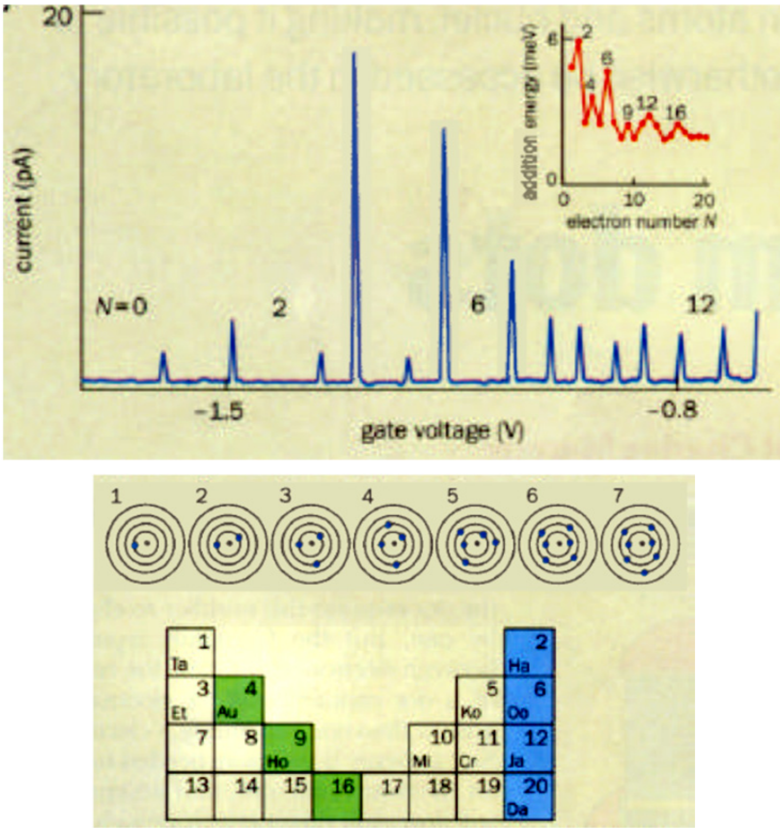
$$E(N) = (Ne)^2/(2C) - NeV_g + \sum_{n=1}^{N} \varepsilon_n \quad (7.3.1)$$

העלות האנרגטית של הוספת אלקטרון למערכת היא $E(N+1) - E(N) = (2N+1)e^2/(2C) - eV_g + \varepsilon_{N+1}$. אם מחברים את הנקודה הקוונטית למאגר אלקטרונים עם פוטנציאל כימי μ, אזי האלקטרון הזה ייתוסף, כאשר ההפרש הזה שווה ל-μ, כלומר, כאשר $V_g^{(N+1)} = (2N+1)e/(2C) + (\varepsilon_{N+1} - \mu)/e$. כשמשנים את V_g (או את μ), מספר האלקטרונים על הנקודה איננו משתנה עד שמגיעים לערכים הבדידים שבהם השוויון הזה מתקיים, ואז נוסף אלקטרון לנקודה. העובדה שאי-אפשר לצרף אלקטרון נוסף בין הערכים הבדידים הללו נקראת "**חסם קולומבי**": הדחייה הקולומבית של האלקטרונים בנקודה מונעת מאלקטרון נוסף להצטרף. לכן, ההתקן הזה נקרא גם "**טרנזיסטור חד-אלקטרוני**" **(single electron transistor)**; בכל שלב ההתקן מאפשר להעביר דרכו אלקטרון בודד.

דרך ישירה למדוד את ספקטרום רמות האנרגיה של הנקודה הקוונטית היא חיבורה לשני מאגרים אלקטרוניים, עם הפרש קטן מאוד בפוטנציאלים הכימיים שלהם. בטמפרטורה נמוכה מאוד, זרם יכול לעבור בין המאגרים רק כאשר אלקטרון יכול לעבור ביניהם דרך הנקודה הקוונטית, ודבר זה יכול לקרות רק כאשר מתח השער מקיים את השוויון

$V_g^{(N+1)} = (2N+1)e/(2C) + (\varepsilon_{N+1} - \mu)/e$, כאשר μ הוא הפוטנציאל הכימי הממוצע של שני המאגרים. החלק העליון באיור 7.3.1 מתאר תוצאות של ניסוי כזה, שנעשה במעבדות NTT ביפן ובאוניברסיטת דלפט בהולנד, שבו נחקר הזרם דרך נקודה קוונטית מישורית עם סימטריה מעגלית. התקבלו שיאים צרים של הזרם, בערכים מסוימים של מתח השער, והופיעו מרווחים שבהם הזרם התאפס. ממשוואה (7.3.1) נובע כי ההפרש בין שני שיאים עוקבים הוא $V_g^{(N+1)} - V_g^{(N)} = e/C + (\varepsilon_{N+1} - \varepsilon_N)/e$. מהאיור נראה כי ההפרש הזה כמעט קבוע עבור האלקטרונים הרביעי, החמישי והשישי, ולכן רמות האנרגיה של האלקטרונים הללו כנראה קרובות מאוד זו לזו. באופן דומה, ההפרשים כמעט קבועים עבור האלקטרונים השביעי עד השנים-עשר. מכאן שרמת היסוד מנוונת פעמיים, הרמה השנייה מנוונת ארבע פעמים, הרמה השלישית מנוונת שש פעמים וכן הלאה. אם מייחסים לכל רמה כזאת "קליפה" אלקטרונית, מקבלים את המילוי של הקליפות שמתואר בחלק האמצעי של האיור ואת ה"טבלה המחזורית" שמתוארת בחלקו התחתון. אחרי שכל "קליפה" מתמלאת, מתקבל מרווח גדול יותר בין השיאים בגלל התוספת של הפרש האנרגיות בין הקליפות.

המחברים של העבודה שמצוטטת באיור 7.3.1 הבחינו כי מספרי ה"קסם" ...,2,6,12 מתקבלים גם אם מניחים כי הפוטנציאל שמגביל את תנועת האלקטרונים לנקודה הקוונטית העגולה במישור הוא הרמוני, $m\omega^2\rho^2/2$, כאשר ρ הוא המרחק הרדיאלי של האלקטרון מהראשית במישור. הפתרון של משוואת שרדינגר [שאלה 6.2נ] נותן את רמות האנרגיה $E_n = \hbar\omega(n+1)$, עם הניוון $(n+1)$ (ללא הספין רמת היסוד איננה מנוונת, הרמה המעוררת השנייה מתאימה לתנע זוויתי $M = \pm 1$, ולכן מנוונת פעמיים, הרמה השלישית מתאימה ל- $M = 0, \pm 2$ וכן הלאה). בפוטנציאל כזה ניתן לאכלס את הרמה ה- n על ידי $2(n+1)$ אלקטרונים (לרבות הספין), ולכן הרמה הראשונה תתמלא אחרי 2 אלקטרונים, הרמה השנייה תתמלא אחרי $2+4=6$ אלקטרונים, הרמה השלישית תתמלא אחרי $2+4+6=12$ אלקטרונים וכולי, כפי שהתקבל בניסיון. מכאן שהפוטנציאל ההרמוני הדו-ממדי הוא קירוב טוב לפוטנציאל ש"לוכד" את האלקטרונים בנקודה הקוונטית המעגלית בניסוי הנדון. כפי שכבר ראינו גם בהקשרים אחרים, הפוטנציאל ההרמוני מתקבל מפיתוח טיילור של כל פוטנציאל ליד המינימום שלו, ולכן הוא משמש קירוב טוב עבור רמות האנרגיה הנמוכות. קירוב דומה (בשלושה ממדים) קיים גם במודל הקליפות בפיסיקה גרעינית.



איור 7.3.1: למעלה: הזרם דרך נקודה קוונטית דו-ממדית עגולה כפונקציה של מתח השער (באיור הגדול), ותוספת האנרגיה לאלקטרון כפונקציה של מספר האלקטרונים (באיור הקטן). באמצע: "קליפות" האלקטרונים עבור פוטנציאל הרמוני דו-ממדי. למטה: הטבלה המחזורית שמתארת את ה"קליפות" הללו, כשהאותיות בכל משבצת נבחרו על ידי המחברים ללא כל קשר לאטומים "אמיתיים". נלקח מהמאמר
L. Kouwenhoven and C. Marcus, "Quantum Dots", *Physics World*, June 1998, p. 35.

שאלה 7.3.2

רמות האנרגיה החד-אלקטרוניות בנקודה קוונטית הן $\ldots > \varepsilon_n > \ldots > \varepsilon_2 > \varepsilon_1$, כאשר הרמה ε_n מנוונת g_n פעמים. בהכללה של משוואה (7.3.1) מניחים כי אנרגיית הדחייה הקולומבית בין כל זוג אלקטרונים ברמה ε_n היא U_n, ואילו הדחייה הקולומבית בין אלקטרונים ברמות שונות ε_n ו- ε_m היא $U_{n,m}$. אנרגיות הדחייה קטנות בהרבה מההפרשים בין הרמות החד-אלקטרוניות.

א. רשמו את האנרגיה הכללית של N אלקטרונים בנקודה הקוונטית הזאת ואת ההפרשים בין האנרגיות שצריך להוסיף כדי לצרף אלקטרון נוסף לנקודה.

ב. מהו הגבול של הביטוי שקיבלתם, כאשר $g_\ell = 1$ לכל ℓ? מהי התוצאה, כאשר $U_{\ell,n} \equiv U$? השוו את התוצאה הזאת עם משוואה (7.3.1). מתי הקירוב במשוואה הזאת טוב?

קיוביטים וחישוב קוונטי: המחשב הקלאסי מבוסס על ביטים. כל ביט מקבל רק אחד משני ערכים (למשל, 0 או 1). בשנים האחרונות מתקיים דיון רחב על **חישוב קוונטי**, שבו כל ביט מוחלף על ידי **קיוביט** (**qubit**). הקיוביט הוא סופרפוזיציה קוונטית של שני מצבים בסיסיים, עם

מקדמים מרוכבים. פעולות קוונטיות על המצב הקוונטי הזה מאפשרות למפות אותו למצב אחר וכך לבצע "חישוב" שמעביר את זוג המקדמים המרוכבים לזוג חדש. מאחר שכל מספר מרוכב מכיל הרבה יותר מידע מהביט הקלאסי, מצופה שמחשב קוונטי יהיה הרבה יותר מהיר ממחשב קלאסי. אחת הדוגמאות לקיוביט היא הספינור שמתאר את מצב הספין של האלקטרון. הספינור הוא סופרפוזיציה של מצבי הבסיס, שבהם מרכיב מסוים של התנע הספיני של האלקטרון מקבל את הערכים $\pm\hbar/2$. אחת הריאליזציות של מחשב קוונטי בנויה מרשת של נקודות קוונטיות, כך שבכל נקודה נמצא בדיוק אלקטרון בודד. שדות מגנטיים עשויים לגרום למומנט המגנטי של אלקטרון כזה "להצביע" בכיוון רצוי, וכך לקבוע את הספינור שלו, כלומר את מרכיבי הקיוביט שהוא מייצג. אינטראקציות מגנטיות בין אלקטרונים בנקודות קוונטיות שכנות עשויות לאפשר חישובים מורכבים יותר. מודלים אחרים מבוססים על מערכות קוונטיות אחרות עם שני מצבי בסיס, והמחקר בתחום מתקדם בכיוונים רבים.

גז אלקטרונים דו-ממדי וחוט קוונטי: דוגמה אופיינית למערכת מזוסקופית תוארה בסעיף 6.11. אפקט הול הקוונטי נמדד על שכבה דקה של גליום ארסניד, שגודלה באופן אפיטקסיאלי (סעיף 2.9). כפי שהוסבר שם, כשהשכבה מספיק דקה, אזי ההפרשים בין רמות האנרגיה שמתארות את התנועה בניצב למישור גדולים מ- k_BT, ואז בטמפרטורות מספיק נמוכות התנועה בכיוון הזה נמצאת ברמת היסוד שלה, והאלקטרונים נעים למעשה רק במישור של השכבה. גז האלקטרונים שנמצאים בשכבה המישורית נקרא אז "**גז אלקטרונים דו-ממדי**" (**two dimensional electron gas, 2DEG**). שכבות דקות כאלה משמשות להרבה ניסיונות מזוסקופיים. השכבה הדקה שתוארה בסעיף 6.11 מכוסה בשכבה עבה יחסית של גליום אלומיניום ארסניד, שהוא מבודד. על גבי השכבה הזאת אפשר להצמיד אלקטרודות מתכתיות, והמתח השלילי שמופעל עליהן ("**מתח השער**", gate voltage, שהוזכר לעיל) יוצר אזורים בשכבה הדקה שבהם פועל פוטנציאל שלילי שמונע מהאלקטרונים לנוע בהם. כך נוצר האזור המלבני שעליו נמדד אפקט הול הקוונטי.

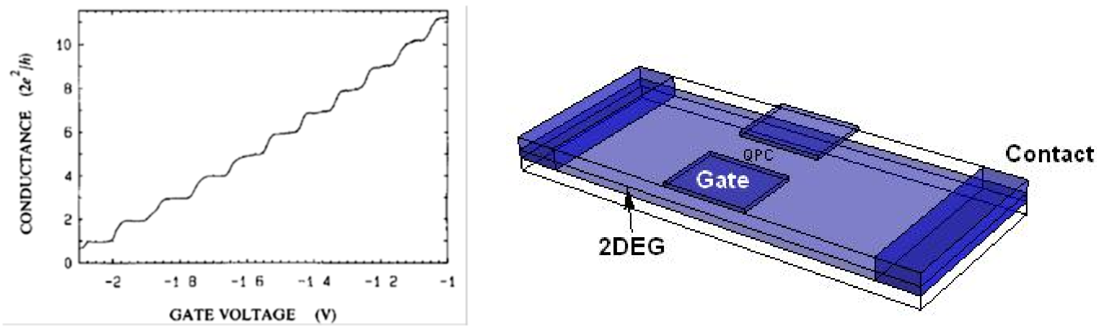
רמות האנרגיה של אלקטרון בשכבה הדקה הדו-ממדית הן $E(n,\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2}{2m^*}(k_x{}^2 + k_y{}^2) + \bar{E}_n$, כאשר $\mathbf{k}$ הוא וקטור הגל במישור (שמתואר על ידי "הרצף הבדיד"), ו- $\bar{E}_n$ ($n = 0,1,2,3,\ldots$) הן רמות האנרגיה של הפוטנציאל החד-ממדי שמגביל את תנועת האלקטרונים בכיוון ציר- z (למשל, בור פוטנציאל מלבני או אוסצילטור הרמוני). רמות האנרגיה של האיבר הראשון צפופות, ועבור כל ערך של n צפיפות המצבים שלהן (לרבות שני מצבי הספין) היא $g^{(2d)} = m^*/(\pi\hbar^2)$ [שאלה 6.3.4 ודיון אחרי משוואה (6.11.7)]. לכן, אם הרמה $\bar{E}_n$ איננה מנוונת, צפיפות המצבים הכללית היא

$$g(E) = \sum_{n=0}^{\infty} g^{(2d)}\Theta(E - \bar{E}_n), \tag{7.3.2}$$

כאשר $\Theta(x)$ היא פונקציית המדרגה, ומתקבלות מדרגות בדידות של צפיפות המצבים כפונקציה של האנרגיה. בטמפרטורה נמוכה, הגדלה של אנרגיית פרמי של האלקטרונים (שנעשית, למשל, על ידי העמקה של מתח השער שמושך את האלקטרונים מהמאגר הקרוב אל האזור בתוך החוט או

על ידי שינוי הפוטנציאל הכימי במאגר הזה כך שנוספים אלקטרונים בחוט) תגרור קפיצות בצפיפות המצבים, ולכן גם בחום הסגולי האלקטרוני [משוואה (6.9.6)].

מגע קוונטי נקודתי: מתחי שער מתאימים מאפשרים גם להגביל את תנועת האלקטרונים אל תוך רצועה מלבנית דקה (שרוחבה מסדר גודל של אורך גל פרמי של האלקטרון, λ_F), ואז גם ההפרשים בין רמות האנרגיה של התנועה בניצב לרצועה הזאת בתוך המישור יכולים להיות גדולים, כך שתנועת האלקטרונים הופכת להיות חד-ממדית, כמו ב**חוט קוונטי** (**quantum wire**). כאשר חוט כזה מחבר בין שני אזורים רחבים יותר, כמו באיור 7.3.2(א), הוא נקרא **מגע קוונטי נקודתי** (**quantum point contact, QPC**). כאשר רוחב המעבר הזה W מקיים $W < \ell_e < L_\phi$, תנועת האלקטרונים בכיוון הניצב לחוט היא בליסטית (ללא פיזורים), ואפשר לתאר אותה בעזרת רמות אנרגיה בדידות. הקבוצה של ליאו קאוונהובן (Kouwenhoven) בדלפט מדדה ב-1988 את המוליכות בין שני צִדי מגע כזה כפונקציה של הפוטנציאל השלילי שהופעל על ידי השערים. כאשר המתח שלילי מאוד, הוא חוסם לגמרי את תנועת האלקטרונים דרך המגע, ואז $W = 0$. כאשר הפוטנציאל שלילי פחות, הרוחב האפקטיבי W גדל בהדרגה, כך שהמדידה כפונקציה של מתח השער נותנת את התלות של המוליכות ברוחב המגע. בניגוד למצופה מחוק אוהם [או מהתורה הקלאסית של דרודה, משוואה (6.2.7) עם $A \Rightarrow W$], המוליכות שנמדדה איננה ביחס ישר לרוחב. כפי שרואים באיור 7.3.2(ב), המוליכות עולה במדרגות, בצעדים של **המוליכות הבסיסית** $2e^2/h$. זוהי אותה מוליכות בסיסית שהופיעה באפקט הול הקוונטי, והגורם 2 נובע משני מצבי הספין שמנוונים בהיעדר שדה מגנטי (ניסיונות בשדה מגנטי שמפצל בין מצבי הספין הראו כי כל מדרגה מתפצלת לשתיים בגלל אפקט זימן). כמו באפקט הול הקוונטי, גם המדידות שמוצגות באיור 7.3.2(ב) יכולות לשמש לקבלת ערכים מדויקים של קוונטום המוליכות ולכן של קבוע המבנה הדק (ראו דיון על מטרולוגיה בסעיף 6.11).



(ב) (א)

איור 7.3.2: (א) מגע קוונטי נקודתי. גז האלקטרונים הדו-ממדי (2DEG) נמצא בשכבה האמצעית, בין שתי שכבות של מבודד. מעל לשכבה העליונה מונחות אלקטרודות מתכתיות, "שערים" (gates), שמפעילות פוטנציאל חשמלי שלילי על גז האלקטרונים ויוצרות מעבר צר (חוט קוונטי) בין שני חלקי הגז (QPC). מפל מתח קטן בין המגעים (contacts) בשני קצות השכבה הדו-ממדית יוצר זרם ומאפשר מדידה של המוליכות החשמלית של ההתקן הזה. (ב) מדידות של המוליכות דרך ההתקן של חלק א׳.

במודל פשוט שמסביר את התופעה, נתאר את המגע כחוט קוונטי בעל רוחב W ואורך L (שמקיים $W << L < \ell_e < L_\varphi$). ההפרשים בין הרמות $\bar{E}_{n_y}$ קטנים, כאשר מגדילים את W. למשל, אם הרמות האלה מתקבלות מבור פוטנציאל עמוק מאוד, אזי פונקציות הגל הרוחביות הן גלים עומדים, עם אורך גל $\lambda = 2W/n_y$ ועם אנרגיה $\bar{E}_{n_y} \approx \hbar^2(n_y\pi/W)^2/(2m^*)$ (בדקו!). בהנחה שהתנועה בניצב למישור נמצאת במצב היסוד שלה (כי הרמה המעוררת הראשונה שלה גדולה בהרבה מ- k_BT), ורמת פרמי היא $E_F \approx \hbar^2 k_F{}^2/(2m^*)$, מתקבל שבטמפרטורה נמוכה כל המצבים עם $n_y\pi/W \le k_F$ מאוכלסים. כל מצב רוחבי כזה מייצג פס אנרגיה חד-ממדי (שמתאר את התנועה בכיוון המעבר), ובטמפרטורה נמוכה מאוכלסים $N = Wk_F/\pi = 2W/\lambda_F$ פסים. נניח עכשיו הפרש פוטנציאל V בין האלקטרודות משני צִדי המעבר, ונחשב את התרומה של פס בודד כזה למוליכות. ההפרש בין רמות פרמי בשני הצדדים הוא $\delta\mu = eV$. צפיפות האלקטרונים שמשתתפים בהולכה, ונעים מהפוטנציאל הגבוה אל הפוטנציאל הנמוך, שווה למחצית הצפיפות של כלל האלקטרונים, כלומר $\rho^{(1d)}(E)\delta\mu/2 = 2eV/(hv)$, כאשר השתמשנו בתוצאה של שאלה 6.3.4(ב) עבור ממד אחד, $\rho^{(1d)}(E) = n(dk/dE) = 4/(hv)$ [v היא מהירות האלקטרון, ראו גם משוואה (6.9.2) עבור חלקיק חופשי]. כל אלקטרון כזה נושא מטען e. צפיפות הזרם מתקבלת מהכפלת הצפיפות הזאת במהירות, ולכן התרומה של כל פס לזרם היא $j_1 = 2e^2V/h$. המהירות הצטמצמה, והתרומה הזאת איננה תלויה בפס. לכן הזרם מוכפל ב- N, והמוליכות היא

$$G = Nj_1/V = N(2e^2/h)\,. \tag{7.3.3}$$

הגדלת הרוחב מגדילה את N ומקפיצה את המוליכות באיור 7.3.2(ב) למדרגה הבאה. כאשר $N >> 1$, המוליכות היא גבוהה, הרבה אלקטרונים משתתפים בהולכה, והאפקטים הקוונטיים אינם ניכרים.

פיזור אלקטרונים ונוסחת לנדאואר (Landauer): משוואה (7.3.3) הניחה חוט קוונטי אידאלי, ללא פיזורים. לכן, כל אלקטרון שנכנס אל החוט יצא ממנו ללא שום שינוי בפונקציית הגל שלו. כאשר החוט מכיל מפזרים, כל אלקטרון ש"פוגע" בו יכול "לעבור" דרכו עם סיכוי T, שנקרא "**מקדם ההעברה**" (**transmission coefficient**), או להיות מוחזר ממנו עם סיכוי R, שנקרא "**מקדם ההחזרה**" (**reflection coefficient**). שימור המטען קובע כי $T + R = 1$. דוגמה חד-ממדית פשוטה לחישוב מקדמים אלה הוצגה בסעיף 5.6 עבור פיזור של פונונים (כלומר גלים אקוסטיים). בדוגמה הזאת פונקציית הגל משני צִדי המפזר הוצגה במשוואות (5.6.10) ו-(5.6.11). משוואות אלה כוללות גל "פוגע", $Ae^{i(kna-\omega t)}$, גל "מוחזר", $rAe^{i(-kna-\omega t)}$, עם אמפליטודת ההחזרה המרוכבת r (שניהם עבור $n \le 0$), וגל "מועבר", $tAe^{i(kna-\omega t)}$, עם אמפליטודת ההעברה t, עבור $0 \le n$. החשבון המפורש נותן $T = |t|^2$ ו- $R = |r|^2$ ומאשר את שימור הזרם $T + R = 1$ (בדקו!). חישוב דומה עבור גל "פוגע" $Ae^{i(-kna-\omega t)}$ עבור $0 \le n$ (מצד ימין) נותן גל "מוחזר" $r'Ae^{i(kna-\omega t)}$ וגל "מועבר" $t'Ae^{i(-kna-\omega t)}$, עם $T = |t'|^2 = |t|^2$ ו- $R = |r'|^2 = |r|^2$. שאלה 7.3.3 מראה פתרון דומה עבור פיזור של אלקטרון ממפזר נקודתי על סריג חד-ממדי, בקירוב הקשר החזק. מאחר שהסיכוי להעברה של האלקטרון הוא T, המוליכות האידאלית $2e^2/h$ מוכפלת

ב- T. בטמפרטורה אפס, כאשר ההפרש בין רמות פרמי של שני החוטים קטנה מאוד, עוברים רק אלקטרונים ברמת פרמי הממוצעת של שני הצדדים. בשנת 1957 הראה **רולף לנדאואר** (Landauer) כי כאשר משני צִדי המפזר יש חוטים אידאליים עם N ערוצים רוחביים, אזי יש להכליל את משוואה (7.3.3),

$$G = \frac{2e^2}{h} \sum_{\alpha,\beta=1}^{N} T_{\alpha\beta} \,, \tag{7.3.4}$$

כאשר $T_{\alpha\beta} = \left|t_{\alpha\beta}\right|^2$ הוא מקדם ההעברה מהערוץ הרוחבי α בחוט אחד אל הערוץ הרוחבי β בחוט השני, עבור אנרגיה ששווה לרמת פרמי. עבור מפזר אידאלי מתקיים $T_{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta}$, וחוזרים למשוואה (7.3.3). **הנוסחה של לנדאואר** (והכללותיה לטמפרטורות סופיות) שימושית מאוד לחישובים של מוליכות במערכות מזוסקופיות.

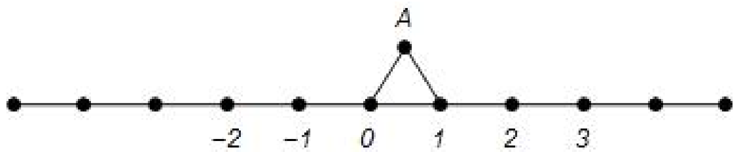
שאלה 7.3.3

אלקטרון עם אנרגיה $E = E_F$ נע על שרשרת חד-ממדית של אתרי סריג, שמתוארת על ידי מודל הקשר החזק. אלמנטי המטריצה של ההמילטוניאן זהים לאלמנטים בשאלה 6.7.6(ב), פרט לאתרים 0 ו-1, שעבורם $\langle 0|\hat{H}|1\rangle = \langle 1|\hat{H}|0\rangle^* = -\gamma'$, $\langle 0|\hat{H}|0\rangle = \langle 1|\hat{H}|1\rangle = E'$. לשם פשטות, נמדוד אנרגיות יחסית ל- $\bar{E}^{(0)} = 0$.

א. הראו כי פונקציות גל מהצורה שמופיעה במשוואות (5.6.10) ו-(5.6.11) פותרות את משוואות הקשר החזק. במקרה זה, חשבו את מקדמי ההעברה וההחזרה והראו כי הם מקיימים את חוק שימור הזרם, $T + R = 1$.

ב. חזרו על חלק א' עבור גל ש"מגיע" מהכיוון ההפוך והוכיחו כי מתקבלים אותם מקדמי העברה והחזרה.

ג. האתרים 0 ו-1 של השרשרת מחוברים גם דרך אטום נוסף (או נקודה קוונטית נוספת), A (ראו איור להלן), כאשר $\langle A|\hat{H}|A\rangle = \varepsilon_A$, $\langle 0|\hat{H}|A\rangle = \langle A|\hat{H}|1\rangle = -\gamma_A e^{i\varphi/2}$ ומניחים כי בסימונים המקוריים $E' = 0$ ו- $\gamma' = \gamma'_0$ הוא ממשי (כי הוא נובע מחפיפה של פונקציות גל "אטומיות" ממשיות). הפאזה φ מייצגת את השטף המגנטי (ביחידות של קוונטום השטף) שחודר דרך המשולש 1A0, בגלל אפקט אהרונוב-בוהם, משוואה (6.17נ). חשבו את מקדם ההעברה בין שני צִדי המערכת הזאת והראו כי הוא מחזורי בשטף המגנטי ומקיים $T(\varphi) = T(-\varphi)$. מהו המחזור?



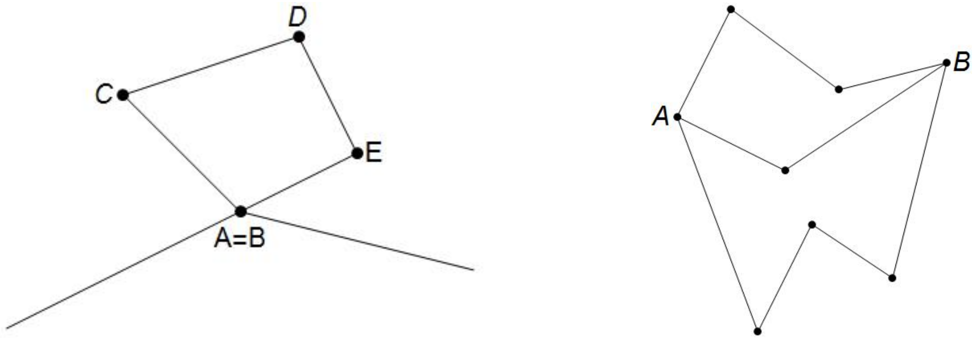
לוקליזציה חלשה: הוכחת הנוסחה של דרודה, משוואות (6.2.6) או (6.3.19), הייתה מבוססת על ההנחה שאין שום קורלציה בין התנגשויות של האלקטרון עם המפזרים בדגם. במילים אחרות,

החישוב התעלם מפיזורים חוזרים מאותו הגורם המפזר (כי הונח שפיזורים כאלה נדירים). נבדוק עכשיו את ההשפעה של פיזורים חוזרים כאלה. נתחיל מחישוב הסיכוי של אלקטרון להגיע מנקודה A אל נקודה B בתוך הדגם. בדרך בין שתי הנקודות האלקטרון עשוי לעבור דרך כמה מסלולים, ראו איור 7.3.3(א). במקרה הקוונטי, לכל מסלול כזה יש "עובי" סופי, מסדר גודל של אורך הגל של פרמי, $\lambda_F = 2\pi/k_F \approx a$. בטמפרטורות מספיק נמוכות נתעלם מפיזורים אי-אלסטיים, כלומר, נניח כי $\lambda_F, \ell_e << L < L_\varphi$. לכל מסלול n שמוליך מהנקודה A אל הנקודה B אפשר עכשיו לשייך אמפליטודה של פונקציית הגל, $A_n = |A_n| e^{i\varphi_n}$, כאשר הפאזה φ_n נקבעת על ידי הדרך האופטית שמתאימה למסלול ועל ידי הפיזורים האלסטיים לאורכו. הסיכוי הכללי להגיע מ-A אל B שווה לריבוע הערך המוחלט של האמפליטודה הכללית,

$$. P = |A|^2 = \left|\sum_n A_n\right|^2 = \sum_n |A_n|^2 + 2\sum_{n<m} |A_n||A_m| \cos(\varphi_n - \varphi_m) \qquad (7.3.5)$$

האיבר הראשון באגף ימין מתאר מסלולים בלתי-תלויים, ואילו האיבר השני מתאר התאבכות קוונטית בין המסלולים. בתאוריה של דרודה מזניחים את האיבר השני. בדרך כלל למסלולים השונים יש פאזות שונות (למשל, בגלל האורכים השונים שלהם), ולכן הסכום באיבר השני קטן מאוד לעומת האיבר הראשון (מחוברים עם סימנים הפוכים מתקזזים). עם זאת, קיים מקרה אחד שבו ההזנחה הזאת איננה מוצדקת, וזאת כאשר הנקודות A ו-B מתלכדות, כמו באיור 7.3.3(ב). האלקטרון יכול עכשיו לנוע מ-A אל B דרך המסלול $A \to C \to D \to E \to B$ (עם אמפליטודה $A_1 = |A_1| e^{i\varphi_1}$) או דרך המסלול ההפוך, $A \to E \to D \to C \to B$ (עם אמפליטודה $A_2 = |A_2| e^{i\varphi_2}$). המסלול השני מתקבל מהיפוך הזמן על המסלול הראשון. בהנחה שהיפוך הזמן אינו משנה את ההמילטוניאן של המערכת, אזי האלקטרון עובר אותה דרך אופטית ואותם פיזורים, ולכן $A_1 = A_2$. הסיכוי לכך שהאלקטרון יחזור אל נקודת המוצא שלו הוא $P_0 = |A_1 + A_2|^2 = 4|A_1|^2$, וזאת בהשוואה לסיכוי הקלאסי $P_{cl} = |A_1|^2 + |A_2|^2 = 2|A_1|^2$. הסיכוי הקוונטי כפול מהסיכוי הקלאסי! הדיפוזיה הקוונטית אִטית יותר מהקלאסית בגלל ההתאבכות הבונה של מסלולים שחוזרים לנקודת המוצא. הסיכוי המוגדל לחזרה מקטין את הסיכוי להתקדמות, ולכן מקטין את המוליכות החשמלית. האלקטרון נוטה להישאר ליד נקודת המוצא, והתופעה נקראת "**לוקליזציה חלשה**". לוקליזציה חלשה, שמופיעה בתנאים של צפיפות מפזרים קטנה יחסית, היא גרסה מוחלשת של תופעה דרמטית יותר, שנקראת לוקליזציה חזקה (סעיף 6.12).

לפי חוק מתיאסן הקלאסי [משוואה (6.3.23) ואיור 6.3.3], ההתנגדות של מתכת עולה עם עליית הטמפרטורה. החוק הזה נכון עבור מערכות מקרוסקופיות, שבהן מתחשבים רק בפיזורים "קלאסיים" ומתעלמים מההתאבכות הקוונטית. כשמורידים את הטמפרטורה, L_ϕ גדל, והתנגדות המתכת שואפת אל ערך קבוע סופי בטמפרטורה אפס. במרחקים שקטנים מ-L_ϕ, מתקיימת התופעה הקוונטית של לוקליזציה חלשה, ואז ההתנגדות גדלה עם הורדת הטמפרטורה, בניגוד לחוק מתיאסן.



(ב) (א)

איור 7.3.3: (א) שלושה מסלולים שונים בין הנקודות A ו-B. (ב) מסלול שחוזר אל נקודת המוצא: הנקודות A ו-B זהות.

ההתאבכות הבונה, שהגדילה את הסיכוי לחזרה אל נקודת המוצא, נבעה מ**הסימטריה להיפוך זמן**. **שדה מגנטי** שובר את הסימטריה הזאת; כאשר פועל שדה מגנטי בניצב למישור באיור 7.3.3(ב), וכאשר מתעלמים מאפקט זימן באשר לספין של האלקטרון, אפקט אהרונוב-בוהם מוסיף פאזה ϕ [שמתכונתית לשטף המגנטי דרך המסלול, משוואה (6.17ג)] לאמפליטודה של המסלול 1 ופאזה $-\phi$ לאמפליטודה של מסלול 2. לכן, הסיכוי לחזור לנקודת המוצא הוא עכשיו $P_0 = \left|A_1 e^{i\phi} + A_2 e^{-i\phi}\right|^2 = 2\left|A_1\right|^2 [1 + \cos(2\phi)]$ והמוליכות החשמלית תלויה באופן מחזורי בשדה המגנטי. האישור הניסיוני של התנודות המחזוריות הללו נתן הוכחה ניסיונית לקיומה של הלוקליזציה החלשה. עבור מסלול בודד, התרומה הזאת למוליכות נעה בין 0 לבין $4\left|A_1\right|^2$, ולכן התנודות במוליכות הן מאותו סדר גודל כמו המוליכות עצמה. זהו אחד המקורות ל**פלוקטואציות האוניברסליות במוליכות**, שיידונו בהמשך. זהו גם סדר הגודל של ההבדלים בין שני דגמים שונים (שנשלטים על ידי מסלולים סגורים שונים, בגלל קונפיגורציות שונות של המפזרים בכל דגם) עבור אותו שדה מגנטי. אם הדגם כולל הרבה מסלולים סגורים, שמקיפים שטחים שונים (ולכן מכילים שטפים שונים), אזי התרומות של איברי ההתאבכות שמתקבלות מהם עשויות להתקזז, והלוקליזציה החלשה נחלשת.

במוליכים רבים יש להתחשב ב**אינטראקציה ספין-מסילה**, שמצמדת בין התנועה המסלולית של האלקטרון לבין הספין שלו. התנע הזוויתי של התנועה המסלולית של האלקטרון יוצר שדה מגנטי אפקטיבי (בדומה לשדה המגנטי שנוצר מזרם חשמלי בטבעת מעגלית או בסליל), שפועל על הספין של האלקטרון. כשהאלקטרון נע בשדה המגנטי האפקטיבי הזה, המומנט המגנטי שלו מסתובב. מתברר שפונקציית הגל של הספין הופכת את סימנה, כאשר האלקטרון מקיף מסלול סגור, ולכן הסימן של איבר ההתאבכות בנוכחות הספין שונה עבור שני המסלולים באיור 7.3.3(ב). התוצאה היא התאבכות הורסת עבור החזרה לראשית של האלקטרון, והסיכוי לחזור לראשית דווקא קטן בגלל ההתאבכות הקוונטית. במקרה הזה המוליכות (שמבוססת על התנועה שמתרחקת מהראשית) גדלה (לעומת המוליכות הקלאסית), והאפקט נקרא "**אנטי-לוקליזציה חלשה**".

מיצוע עצמי: כפי שהוסבר לעיל, בדגמים שגדולים לעומת L_ϕ האלקטרונים מאבדים את הקוהרנטיות הקוונטית, ואז ניתן לתאר את התנועה שלהם באמצעות החישובים החצי-קלאסיים. בפרט, חוט חד-ממדי שאורכו גדול מ- L_ϕ מתנהג בהתאם לחוק אוהם. נסתכל תחילה על חוט חד-ממדי של מתכת, שאורכו $L_\phi << L$. נחלק את אורך הדגם ל- $N = L/L_\phi$ קטעים, כל אחד באורך L_ϕ. כשהמתכת מכילה זיהומים, לקטעים השונים תהיינה התנגדויות אקראיות שונות, $\{r_n, \quad n = 1,2,...,N\}$. לפי חוק אוהם, ההתנגדות של הדגם שווה לסכום ההתנגדויות הללו, $R = \sum_{n=1}^N r_n$ (לא לבלבל עם מקדם ההחזרה הקוונטי!). נסמן את ההתנגדות הממוצעת של כל קטע ב- $\langle r_n \rangle = \bar{r}$ ואת סטיית התקן של התפלגותם ב- $\Delta r = \sqrt{\langle (r_n - \bar{r})^2 \rangle}$. מאחר שאין קוהרנטיות קוונטית בין פונקציות הגל האלקטרוניות בקטעים שונים, אין שום קורלציה בין ערכי ההתנגדויות שלהם, ולכן מתקיים גם $\langle (r_n - \bar{r})(r_m - \bar{r}) \rangle = (\Delta r)^2 \delta_{nm}$. מיצוע על R (כשממצעים על דגמים שונים שהוכנו באופן דומה, עם צפיפות זהה של מפזרים) נותן $\langle R \rangle = N\bar{r}$, וריבוע סטיית התקן של R הוא $(\Delta R)^2 \equiv \langle (R - \langle R \rangle)^2 \rangle = \sum_{n,m} \langle (r_n - \bar{r})(r_m - \bar{r}) \rangle = N(\Delta r)^2$, עם הסטייה היחסית $\frac{\Delta R}{\langle R \rangle} = \frac{\Delta r}{\bar{r}} \frac{1}{\sqrt{N}}$. זו תוצאה כללית של "**חוק המספרים הגדולים**" בסטטיסטיקה. תוצאה דומה התקבלה עבור הולך אקראי במשוואה (7.2.1). בשני המקרים חוק המספרים הגדולים נובע מהחיבור של גדלים אקראיים בלתי-תלויים. סטיית התקן מבטאת גם את ההבדלים האופייניים בין שני דגמים שונים: אף שיש הבדלים בין ההרכבים המיקרוסקופיים של דגמים שונים, ההפרש היחסי בין התנגדויותיהם הולך וקטן, כשמגדילים אותם. דגם מספיק גדול כולל מספר גדול של הנגדים ה"בסיסיים" השונים, ולכן הסכום שלהם כבר כולל מיצוע על כמעט כל הערכים האפשריים. במקרה הזה מקובל לומר שמתקיים "**מיצוע עצמי**" (**self averaging**) של ההתנגדות. מיצוע כזה מצופה עבור כל גודל אקסטנסיבי, שמתקבל מסכום התרומות של החלקים השונים של הדגם.

באופן דומה בממד כללי d מחלקים את הדגם ל- $N = (L/L_\phi)^d$ קוביות, כל אחת בנפח $L_\phi{}^d$. בהיעדר קורלציות בין קוביות שונות, סטיית התקן של ההתנגדות הכוללת מתכונתית ל- $\sqrt{N} \sim (L/L_\phi)^{d/2}$, ושוב אפשר לדבר על מיצוע עצמי. חזרה על השיקול הנ"ל עבור המוליכויות נותנת כי $\frac{\Delta G}{\langle G \rangle} = \frac{\Delta G_0}{\langle G_0 \rangle} \left(\frac{L_\phi}{L} \right)^{d/2}$, כאשר $\frac{\Delta G_0}{\langle G_0 \rangle}$ היא סטיית התקן היחסית של המוליכות עבור קובייה שגודלה L_ϕ. בהמשך נתמקד בהערכת הגודל הזה.

מיצוע עצמי מתקבל בכל מערכת שבה קיים אורך בסיסי L_0, כך שאין שום קורלציה בין התכונות הפיסיקליות של קוביות שונות בגודל עם נפח $L_0{}^d$. כאשר $L_0 << L$, ההבדלים היחסיים בין דגמים שונים מתכונתיים ל- $(L/L_0)^{-d/2}$, ולכן התכונות המקרוסקופיות שלהם דומות למרות

ההבדלים המיקרוסקופיים ביניהם. למשל, לדגמים מקרוסקופיים שונים של זכוכית יש בדרך כלל אותו חום סגולי למרות ההבדלים המיקרוסקופיים במיקומי האטומים.

פלוקטואציות אוניברסליות של המוליכות: המיצוע העצמי של המוליכות התקבל רק עבור דגמים מקרוסקופיים, $L_\phi << L$. כאשר $L \le L_\phi$, המוליכות של כל דגם תלויה במבנה הפנימי שלו (למשל, במיקומים של המפזרים). ההבדלים היחסיים בין דגמים שונים שגודלם $L = L_\phi$ ניתנים על ידי $\Delta G_0 / \langle G_0 \rangle$. כפי שהוסבר לעיל, המוליכות של דגם מזוסקופי בטמפרטורות נמוכות נקבעת על ידי המסלולים של התנועה הדיפוסיבית של האלקטרונים בין המפזרים האלסטיים בתוך הדגם. כל שינוי קל בפרמטרים של המערכת, למשל שינוי אנרגיית פרמי (שמשנה את אורך גל דה-ברולי של האלקטרון ולכן את הדרכים האופטיות שלו במסלולים השונים), שינוי השדה המגנטי (שמשנה את השטף המגנטי ולכן את פאזות אהרונוב-בוהם על המסלולים הסגורים שקיימים במערכת) או הזזה של אחד מהמפזרים בדגם, גורם לשינוי גדול במוליכות בגלל הרגישות של המוליכות לשינויים בפאזות של פונקציות הגל. עם זאת, השינויים הללו מתקבלים גם במדידות חוזרות עבור דגם נתון ומהווים מעין "טביעת אצבע" של הדגם. הרגישות הזאת גוררת גם הבדלים ניכרים בין המוליכויות של דגמים שהוכנו באופן דומה, עם ריכוזים זהים של זיהומים; למרות הריכוזים הזהים, המיקומים השונים של הזיהומים בדגמים השונים גורמים להבדלים גדולים במסלולים האפשריים של האלקטרון בדגם, ולכן גם לשינויים באיברי ההתאבכות הקוונטית שקובעים את המוליכות. באופן מפתיע, מדידות ניסיוניות מראות כי סטיית התקן של המוליכות של דגמים מזוסקופיים, שמודדת את הסטייה הממוצעת של המוליכות מהמוליכות הממוצעת או את אמפליטודת התנודות של המוליכות כפונקציה של אנרגיית פרמי או של השדה המגנטי, היא תמיד מסדר גודל של **קוונטום המוליכות**, e^2/h, ללא תלות בגודל הדגם, בריכוז הזיהומים או בממד המרחבי.

בניגוד לחישוב של המיצוע העצמי, בדגם מזוסקופי שגודלו מסדר גודל של L_ϕ קיימות קורלציות בין חלקים שונים שלו. קורלציות אלה נובעות מההתאבכות של פונקציות הגל שקשורות עם מסלולים שונים של התנועה הדיפוסיבית של האלקטרון במרחקים שקטנים מ- L_ϕ. לפי נוסחת לנדאואר, משוואה (7.3.4), המוליכות הממוצעת (לספין בודד) היא

$$G = \frac{e^2}{h}\left\langle \sum_{\alpha,\beta=1}^{N} T_{\alpha\beta} \right\rangle = \frac{e^2}{h}\left(N - \sum_{\alpha\beta}\left\langle \left|r_{\alpha\beta}\right|^2 \right\rangle \right), \qquad (7.3.6)$$

כאשר השתמשנו בחוק שימור הזרם,

$$\sum_{\alpha\beta}\left|t_{\alpha\beta}\right|^2 = N - \sum_{\alpha\beta}\left|r_{\alpha\beta}\right|^2, \qquad (7.3.7)$$

וכאשר $r_{\alpha\beta}$ היא אמפליטודת ההחזרה שקשורה עם שני הערוצים הנדונים (לא לבלבל עם ההתנגדות בקטע הקודם). כדי להעריך את סטיית התקן של המוליכות צריך להעריך את סטיות התקן של האיברים השונים בסכומים במשוואה (7.3.5). מתברר שהקורלציות בין אמפליטודות

ההחזרה חלשות יותר, כי יש פחות פיזורים שמחזירים את האלקטרון אל הערוץ שממנו הוא הגיע.[1] ממשוואה (7.3.6), ריבוע סטיית התקן של המוליכות הוא

$$. (\Delta G)^2 = (e^2/h)^2 \left(\Delta\left[\sum_{\alpha\beta} \left| r_{\alpha\beta} \right|^2 \right] \right)^2 = (e^2/h)^2 N^2 \left(\left\langle \left| r_{\alpha\beta} \right|^4 \right\rangle - \left\langle \left| r_{\alpha\beta} \right|^2 \right\rangle^2 \right) \quad (7.3.8)$$

אם רושמים את אמפליטודת ההחזרה כסכום על אמפליטודת הגל במסלולים השונים שחוזרים אל הערוץ המקורי, $r_{\alpha\beta} = \sum_m B_m$, אזי $\left\langle \left| r_{\alpha\beta} \right|^2 \right\rangle = \sum_{nm} \left\langle B_n^* B_m \right\rangle = \sum_n \left\langle \left| B_n \right|^2 \right\rangle$. לעומת זאת,

$$, \left\langle \left| r_{\alpha\beta} \right|^4 \right\rangle = \sum_{nmij} \left\langle B_n^* B_m B_i^* B_j \right\rangle = \sum_{nmij} \left\langle \left| B_n \right|^2 \left| B_i \right|^2 \right\rangle (\delta_{nm}\delta_{ij} + \delta_{nj}\delta_{im}) = 2\left\langle \left| r_{\alpha\beta} \right|^2 \right\rangle^2$$

כאשר בצעד האחרון הזנחנו קורלציות בין מסלולים שונים (שמספרן קטן מאוד לעומת המספר הכולל של המסלולים). מכאן, $\left(\Delta \left| r_{\alpha\beta} \right|^2 \right)^2 = \left\langle \left| r_{\alpha\beta} \right|^4 \right\rangle - \left\langle \left| r_{\alpha\beta} \right|^2 \right\rangle^2 = \left\langle \left| r_{\alpha\beta} \right|^2 \right\rangle^2$.

קריטריון יופה-רגל: כדי להעריך את $\left\langle | r_{\alpha\beta} |^2 \right\rangle$, נחזור אל הביטוי של דרודה למוליכות הסגולית בשני ממדים,

$$, \sigma = \frac{e^2 n_e \tau}{m^*} = \frac{e^2}{h} k_F \ell_e \quad (7.3.9)$$

כאשר השתמשנו בקשרים $n_e = k_F{}^2/(2\pi)$ [מהפתרון לשאלה 6.3.4(א)] ו-$\tau = \ell_e/v_F = \ell_e m^*/(\hbar k_F)$. המספר חסר הממדים $k_F \ell_e$ מאפיין לכן את החומר: כאשר $k_F \ell_e >> 1$, החומר הוא מתכת, וכאשר המספר הזה מסדר גודל של 1, המוליכות היא מסדר גודל של קוונטום המוליכות, ויש להתחשב בכל האפקטים שנדונו בסעיף זה. כאשר $k_F \ell_e << 1$, החומר הוא מבודד. התנאי $k_F \ell_e >> 1$ הוא **הקריטריון של יופה-רגל** **(Ioffe-Regel)** להתנהגות מתכתית. אפשר להבין את התוצאה הזאת גם באופן איכותי: התיאור החצי-קלאסי תקף כל עוד חבורת הגלים שמתארת את האלקטרון מספיק צרה, $\Delta k << k_F$. מעקרון אי-הוודאות, הרוחב הזה הוא $\Delta k \sim 1/\Delta x \sim 1/\ell_e$. לכן, התיאור החצי-קלאסי תקף, כאשר $k_F \ell_e >> 1$, ואז הדגם מתנהג כמתכת.

לפי חוק אוהם, משוואה (7.3.9) נותנת כי המוליכות של דגם מישורי שרוחבו W ואורכו L היא

$$, G = \sigma \frac{W}{L} = 2\frac{e^2}{h} \frac{\pi \ell_e}{2L} N \quad (7.3.10)$$

כאשר השתמשנו בקשר $N = Wk_F/\pi$ שהוביל למשוואה (7.3.3). עבור אלקטרונים עם ספין בודד, משוואה (7.3.4) נותנת $\langle G \rangle = \frac{e^2}{h} N^2 \left\langle T_{\alpha\beta} \right\rangle$, והשוואה עם משוואה (7.3.10) נותנת $\left\langle \left| t_{\alpha\beta} \right|^2 \right\rangle = \left\langle T_{\alpha\beta} \right\rangle = \frac{\pi \ell_e}{2LN}$. הצבה במשוואת שימור הזרם (7.3.7) נותנת לכן $\left\langle \left| r_{\alpha\beta} \right|^2 \right\rangle = \frac{1}{N}\left(1 - \frac{\pi \ell_e}{2L} \right)$. כאשר $L >> \ell_e$ מתקבל לבסוף ממשוואה (7.3.8)

1 ראו P. A. Lee, *Universal conductance fluctuations in disordered metals*, Physica A**140**, 169 (1986).

$$,\left(\Delta\left[\sum_{\alpha\beta}\left|r_{\alpha\beta}\right|^2\right]\right)^2 = N^2\left(\Delta\left|r_{\alpha\beta}\right|^2\right)^2 = N^2\left\langle\left|r_{\alpha\beta}\right|^2\right\rangle^2 \approx 1$$

ולכן $\Delta G \approx e^2/h$, כפי שאכן נצפה בניסיון. החשבונות המדויקים מחליפים את הקבוע 1 במספרים מסדר גודל של 1, שתלויים בגיאומטריה של הדגם.

אנרגיית תאולס (Thouless): פונקציית הגל של אלקטרון במסלול הדיפוסיבי ה-n [איור 7.3.3 ומשוואה (7.3.5)] מוכפלת גם בגורם $e^{-iE_nt/\hbar}$, בגלל החלק התלוי בזמן של משוואת שרדינגר. אם הפרש האנרגיות בין שני מסלולים הוא δE, אזי אחרי זמן t_1 הפרש הפאזה בין האמפליטודות שלהם הוא $\delta Et_1/\hbar$, וההתאבכות הבונה ביניהם תיהרס, כאשר $\delta Et_1/\hbar \sim 1$. במשך הזמן הזה האלקטרון ביצע הילוך אקראי של $N = t_1/\tau$ צעדים, ולכן [משוואה (7.2.4)] הוא עבר מרחק $L_1 \sim \ell_e\sqrt{N} = \sqrt{\ell_e{}^2 t_1/\tau} \sim \sqrt{Dt_1}$, עם **מקדם הדיפוזיה** באנרגיית פרמי, $D = v_F{}^2\tau/d = v_F\ell/d$ (לא לבלבל עם גדלים אחרים שסומנו ב-D). לכן, ההתאבכות הבונה בין שני המסלולים תיהרס, כאשר $\delta E \sim \hbar D/L_1^2$. עבור דגם שאורכו L, ההפרש הזה נקרא "**האנרגיה של תאולס**", $E_T \equiv \hbar D/L^2$. האנרגיה הזאת מתקבלת גם מאי-הוודאות באנרגיה של האלקטרון עבור **הזמן של תאולס**, $\tau_T = L^2/D$, שבו האלקטרון "מגיע" מקצה אחד של הדגם לקצה הנגדי שלו: $E_T\tau_T \sim \hbar$. הרס ההתאבכות הבונה גורם לדעיכה מרחבית של פונקציית הגל האלקטרונית, ולכן להקטנה של המוליכות החשמלית. כפי שנראה מיד, היחס בין האנרגיה של תאולס למרחק בין רמות האנרגיה של הדגם ליד רמת פרמי מכיל מידע על אופי המצבים הקוונטיים של הדגם: האם הם פרושים (עם מוליכות גבוהה) או ממוקמים (עם מוליכות נמוכה)?

הצבה של צפיפות המצבים, $g(E_F) = dn_e/(2E_F) = dn_e/(m^*v_F{}^2)$ [שאלה 6.3.4], בביטוי למוליכות של דרודה [למשל, משוואה (6.10.19)] נותנת את **הקשר של איינשטיין**,

$$.\ \sigma = \frac{e^2 n_e\tau}{m^*} = e^2 g(E_F)D(E_F) \qquad (7.3.11)$$

עבור דגם קובי ב-d ממדים, המוליכות ממשוואה (7.3.11) היא

$$,\ G = \sigma L^{d-2} = \frac{e^2}{\hbar}\frac{E_T}{\delta} \qquad (7.3.12)$$

כאשר $\delta \equiv 1/[g(E_F)L^d]$ הוא המרחק הממוצע בין רמות אנרגיה של הדגם ליד אנרגיית פרמי. אם $E_T >> \delta$, רמות האנרגיה ליד אנרגיית פרמי צפופות מאוד, ואז המוליכות גדולה מאוד לעומת קוונטום המוליכות. לעומת זאת, אם $E_T << \delta$, הרווחים בין רמות האנרגיה גדולים, ואז המצבים האלקטרוניים בדגם ממוקמים ואינם פרוסים על פני הדגם. במקרה זה המוליכות אכן קטנה מאוד. הזרם מורכב ממעברים של אלקטרונים בודדים דרך הדגם, וכל אלקטרון שוהה שם זמן רב לפני שהוא ממשיך בדרכו.

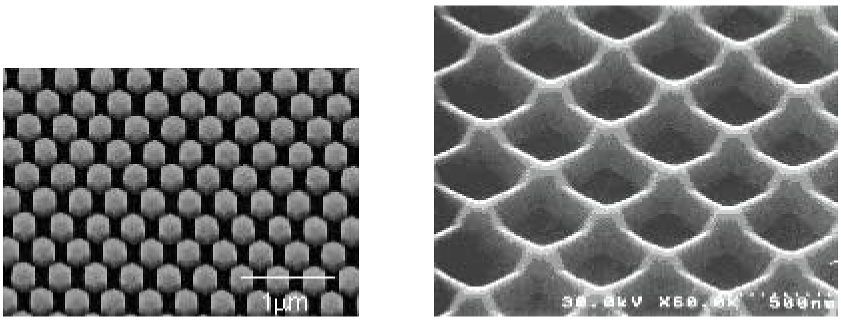
שאלה 7.3.4

פונקציית הגל של האלקטרון הבליסטי שונה משמעותית מאפס בתוך "צינור" שרדיוסו מסדר גודל של λ_F (מדוע?), ולכן הנפח שמכוסה על ידי פונקציית הגל הזאת בזמן dt הוא מסדר גודל $\lambda_F{}^{d-1} v_F dt$. בזמן t המהלך הדיפוסיבי של המסלול הזה מגיע למרחק אופייני $(Dt)^{1/2}$, ולכן נפח האזור שבו "ביקר" האלקטרון הוא מסדר גודל $(Dt)^{d/2}$.

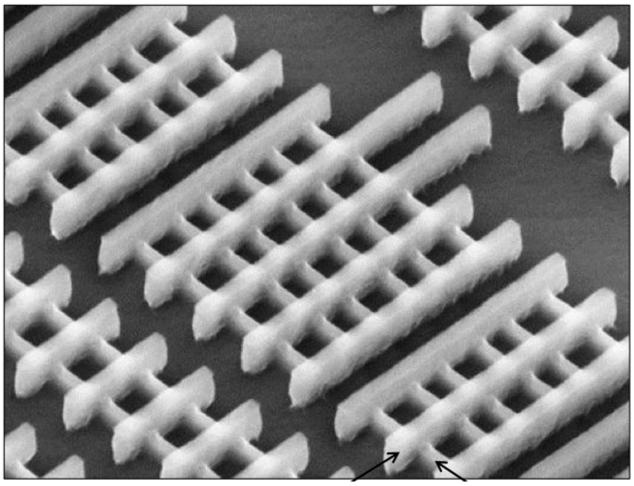
א. הסבירו מדוע הסיכוי שמסלול כזה יחזור אל נקודת המוצא שלו הוא $\int_{\tau}^{\tau_x} \frac{\lambda_F{}^{d-1} v_F dt}{(Dt)^{d/2}}$, כאשר $\tau_x = L_x{}^2/D$. מהו האורך המקסימלי L_x שצריך להציב כאן עבור $L_\phi >> L$ ועבור $L_\phi << L$? חשבו במפורש את האינטגרל ודונו בתלות שלו בגודל המערכת.

ב. כאשר הסיכוי הנ"ל קטן, הסבירו מדוע התיקון היחסי $\Delta\sigma/\sigma$ למוליכות הסגולית בגלל הלוקליזציה החלשה מתכונתי לסיכוי הזה. העריכו את התיקון הזה בממדים 1, 2 ו-3. מה ניתן להסיק מהתוצאה על המוליכות של מתכות בטמפרטורות נמוכות בכל ממד?

סריגים מלאכותיים: רוב הדוגמאות שנדונו עד כאן עסקו בגבישים אטומיים או מולקולריים. ההתפתחויות הטכנולוגיות של השנים האחרונות מאפשרות גם בנייה של סריגים מלאכותיים. סריגים כאלה מאפשרים שליטה על קבועי הסריג ועל הסימטריות שלו, וכך מאפשרים לבנות התקנים שמשתמשים בידע שנסקר בפרקים הקודמים של הספר כדי למלא פונקציות רצויות. האינטרנט מלא בדוגמאות לרשתות כאלה. למשל, איור 7.3.4 מראה רשתות מחזוריות (או על-סריגים) של נקודות קוונטיות, עם קבועי סריג של מאות ננו-מטרים. איור 7.3.5 מראה רשת טרנזיסטורים ננו-מטריים, שמיוצרת על ידי חברת אינטל לשימוש עתידי במחשבים קוונטיים.



איור 7.3.4: רשתות מחזוריות של נקודות קוונטיות. נלקח מהאתר
http://www.rciqe.hokudai.ac.jp/movpe/en/k-naiyou/index.html



איור 7.3.5: "ופלי" של טרנזיסטורים בגודל עשרות ננו-מטרים של חברת אינטל. נלקח מהאתר
http://qbnets.wordpress.com/2011/05/07/intel-waffles/

סריגים אופטיים: כיוון אחר לגמרי של מחקר על מבנים מחזוריים של אטומים נדון בשאלה לחזרה 6.6(ג). האיור שם מתאר אוסף של מינימה ומקסימה, שנראה כמו מכל לאִפסון ביצים. למעשה, האיור מתאר את הפוטנציאל החשמלי שנוצר כתוצאה של התאבכות בין שני גלים אלקטרומגנטיים בכיוונים ניצבים זה לזה. ההתאבכות בונה גל עומד דו-ממדי, וניתן לשלוט הן על הגובה של מחסומי הפוטנציאל בין המינימה והן על המרחקים ביניהם על ידי בחירה נאותה של הגלים האלקטרומגנטיים (שנוצרים על ידי קרינת לייזר מונוכרומטית). הפוטנציאל המתואר באיור יכול עכשיו לשמש כמצע וללכוד אטומים מהגז שנמצא מעליו. אכן, קיים כיום ענף שלם של הפיסיקה שעוסק ב**סריגים אופטיים** כאלה.

תשובות לשאלות בגוף הפרק

תשובה 7.2.1

א. באיור 7.2.1(א) ישנן מולקולות מוארכות המסודרות בפאזה נוזלית ללא סדר כלשהו. לסדר נוזלי זה יש צפיפות ממוצעת אחידה, כלומר, ישנה (בממוצע) סימטריה רציפה מלאה לסיבובים והזזות. פונקציית המתאם $\langle n(0)n(\mathbf{r})\rangle$ נראית כמו באיור 1.1.2(ב). באיור 7.2.1(ב), בפאזה הנמטית, יש בממוצע כיוון מועדף לוֶקטור המצביע, ולכן נשברת הסימטריה הרציפה לסיבוב סביב צירים שאינם ציר האורך של המולקולה. הסימטריה הזאת נשמרת עבור סיבובים סביב הכיוון המועדף הזה. באיור 7.2.1(ג), בפאזה הסמקטית A, גם הסימטריה הרציפה להזזות נשברת, ונוצר סדר גבישי בכיוון ציר z. כעת הסימטריה להזזות על ציר z היא בדידה, $\langle n(\mathbf{r}+\ell\hat{\mathbf{z}})\rangle=\langle n(\mathbf{r})\rangle$. הסימטריה להזזות במישור XY עדיין נשארת רציפה, כמו בפאזה הנוזלית. באיור 7.2.1(ד), בפאזה הסמקטית C, המולקולות נוטות ביחס לכיוון $\hat{\mathbf{N}}$ שניצב למישורים, ולכן נשברת הסימטריה לסיבובים סביב הכיוון הזה. באיור 7.2.1(ה), הפאזה המוצקה של הגביש הסמקטי הנטוי מקיימת סימטריה בדידה להזזות כמו של סריג טטרגונלי, אך ללא סימטריה לסיבובים.

באיור 7.2.2, השורה העליונה מתארת פאזה סמקטית A (משמאל) ו-C (מימין). הסימטריה של הפאזות האלה כבר תוארה לעיל. בשורה השנייה מופיעה פאזה הקסטית, ששוברת סימטריה נוספת של הסיבוב הרציף בתוך השכבות. בפאזה הזאת אין סימטריה להזזות בתוך מישורי XY, אבל יש סימטריה לסיבובים ב-$60°$ סביב ציר z.

באיור 7.2.3 מתוארת הפאזה הכולסטרית. בנוסף לשבירת הסימטריות הסמקטיות, הסימטריה להזזות בכיוון שניצב למישורים היא בוֶקטור בסיס שאורכו גדול פי ארבעה מהמרחק בין מישורים שכנים.

ב. הסריג המסומן על ידי BC באיור 7.2.2 הוא סריג משולש במישור. במבט מהצד נראה שמישורים שכנים מוזזים זה לעומת זה, כך שהמישורים מסודרים בצורה ABABAB... (ראו איור 2.6.3). זהו סריג הקסגונלי (איור 2.7.3). בניגוד לסריג ה-HCP שמופיע באיור 2.6.3, וקטור הבסיס שניצב למישורים ארוך יותר מהוֶקטור שמתאים לאריזה צפופה של כדורים. תא היחידה של הסריג הזה מכיל מעוין במישור, והצלע הניצבת למישור שווה ל-2ℓ. גם בפאזה E באיור יש מחזור של שני מישורים בכיוון ציר z, אבל עכשיו הסריג בתוך כל מישור הוא מלבני ממורכז, עם שתי מולקולות בכל תא מלבני (בפינה ובמרכז).

לסריגים J, G, K ו-H באיור יש בכיוון ציר z מחזור של מישור בודד. בתוך כל מישור הסריגים J ו-G הם משולשים, ולכן מבנה הסריגים האלה הוא הקסגונלי פשוט. המישורים שבונים את הסריגים המסומנים על ידי K ו-H נראים כסריג מלבני (עם שני איברי בסיס), כשצירי המלבן נוטים ב-$60°$ ביחס לכיוון האופקי באיור. מבנה הסריגים האלה הוא אורתורומבי.

תשובה 7.2.2

א. הצבה של $\mathbf{r}(N) = \sum_{n=1}^{N} \Delta\mathbf{r}_n$ נותנת $\langle \mathbf{r}(N)^2 \rangle = \sum_{m=1}^{N} \sum_{n=1}^{N} \langle \Delta\mathbf{r}_m \cdot \Delta\mathbf{r}_n \rangle$. שימוש בהנחות $\langle \Delta\mathbf{r}_n \rangle = 0$ ו- $\langle \Delta\mathbf{r}_n \cdot \Delta\mathbf{r}_m \rangle = a^2\delta_{nm}$ נותן $\langle \mathbf{r}(N)^2 \rangle = \sum_{m=1}^{N} a^2 = Na^2$.

ב. כדי לתאר צעד "חדש" המורכב משני צעדים "ישנים" עוקבים, נבדוק מהי הקורלציה בין שני צעדים "חדשים" בעזרת הקורלציות של שני צעדים "ישנים":

$$\langle \Delta\mathbf{r}_n' \cdot \Delta\mathbf{r}_m' \rangle = \langle \Delta\mathbf{r}_{2n-1} \cdot \Delta\mathbf{r}_{2m-1} \rangle + \langle \Delta\mathbf{r}_{2n-1} \cdot \Delta\mathbf{r}_{2m} \rangle + \langle \Delta\mathbf{r}_{2n} \cdot \Delta\mathbf{r}_{2m-1} \rangle + \langle \Delta\mathbf{r}_{2n} \cdot \Delta\mathbf{r}_{2m} \rangle.$$

קל לראות כי הגודל הזה יהיה שונה מאפס רק כאשר $n = m$, וערכו יהיה $2a^2$, כלומר $\langle (\Delta\mathbf{r}_n')^2 \rangle = 2a^2$. האורך הממוצע של צעד חדש הוא $a' = \sqrt{2}a$. מכאן, $\langle \mathbf{r}'(N')^2 \rangle = (N/2)2a^2 = N'(a')^2$, כאשר $N' = N/2$.

כדי להרחיב את המקרה ל- l צעדים עוקבים נחזור על כל הצעדים והשיקולים הקודמים ונראה שהם אינם משתנים, כלומר $a' = \sqrt{l}a$. מכאן, $\langle \mathbf{r}'(N')^2 \rangle = (N/l)la^2 = N'(a')^2$, עם $N' = N/l$. התלות הפונקציונלית של ריבוע המרחק הממוצע במספר הצעדים נשארת ללא שינוי.

תשובה 7.2.3

א. שימוש בנתונים נותן $\langle \mathbf{r}(N) \rangle = \sum_{n=1}^{N} \langle \Delta\mathbf{r}_n \rangle = N\mathbf{r}_0$,

$$\langle [\mathbf{r}(N) - N\mathbf{r}_0]^2 \rangle = \sum_{n,m=1}^{N} \langle (\Delta\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_0) \cdot (\Delta\mathbf{r}_m - \mathbf{r}_0) \rangle = Na^2.$$

הצבת $\mathbf{r}(N) = N\mathbf{r}_0 + [\mathbf{r}(N) - N\mathbf{r}_0]$ נותנת לבסוף $\langle \mathbf{r}(N)^2 \rangle = (Nr_0)^2 + Na^2$.

ב. הסיכוי ליחידת נפח להגיע אחרי שני צעדים מהראשית אל הנקודה $\mathbf{R} = \mathbf{r}(2)$ מתקבל מסכום ההסתברויות להגיע מהראשית בצעד הראשון אל הנקודה $\Delta\mathbf{r}_1$, עם הסיכוי ליחידת נפח $P(\Delta\mathbf{r}_1, 1)$, ואז לעשות צעד $\Delta\mathbf{r}_2$, עם הסיכוי ליחידת נפח $P(\Delta\mathbf{r}_2, 1)$: $P(\mathbf{R}, 2) = \int d^3(\Delta r_1) P(\Delta\mathbf{r}_1, 1) P(\mathbf{R} - \Delta\mathbf{r}_1, 1)$. באופן דומה מתקבל $P(\mathbf{R}, N) = \int d^3R' P(\mathbf{R}', N-1) P(\mathbf{R} - \mathbf{R}', 1)$. ביטוי זה הוא קונוולוציה של שני הסיכויים. ממשוואה (3.11נ), טרנספורם פורייה של קונוולוציה הוא מכפלת טרנספורמי פורייה, ולכן $\tilde{P}(\mathbf{k}, N) = \tilde{P}(\mathbf{k}, N-1)\tilde{P}(\mathbf{k}, 1) = \ldots = \tilde{P}(\mathbf{k}, 1)^N$. טרנספורם פורייה של צעד אחד הוא $\tilde{P}(\mathbf{k}, 1) = (2\pi)^{-3} \int d^3 R e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} P(\mathbf{R}, 1) = (2\pi)^{-3} \langle e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \rangle$, כאשר אגף ימין הוא ממוצע על כל הצעדים האפשריים. פיתוח טיילור נותן

$$\langle e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \rangle = 1 - i\mathbf{k} \cdot \langle \mathbf{R} \rangle - \langle (\mathbf{k} \cdot \mathbf{R})^2 \rangle / 2 + O(k^3) = e^{-i\mathbf{k}\cdot\langle \mathbf{R} \rangle - \langle [\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R} - \langle \mathbf{R} \rangle)]^2 \rangle + O(k^3)}.$$

מהנחת הסימטריה של הצעדים מתקבל

$$\left\langle [\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}-\langle \mathbf{R}\rangle)]^2 \right\rangle = \left\langle \sum_{\alpha,\beta=1}^{3} k_\alpha (R-\langle R\rangle)_\alpha k_\beta (R-\langle R\rangle)_\beta \right\rangle = k^2a^2/3 \, .$$

טרנספורם פורייה ההפוך נותן את ההתפלגות המבוקשת,

$$P(\mathbf{R},N) = (2\pi)^{-3}\int d^3k e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \left\langle e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \right\rangle^N = (2\pi)^{-3}\int d^3k e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}-\langle\mathbf{R}\rangle)} e^{-Nk^2a^2/6+O(Nk^4)} \, .$$

החלפת משתנים, $\mathbf{k}=\mathbf{q}/\sqrt{N}$, $\mathbf{R}-\langle\mathbf{R}\rangle=\mathbf{u}\sqrt{N}$, נותנת $P(\mathbf{R},N)=(2\pi\sqrt{N})^{-3}\int d^3q e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{u}} e^{-q^2a^2/6+O(q^3/\sqrt{N})}$. עבור N מספיק גדול, האיבר האחרון באקספוננט (וכל האיברים שאחריו) זניח, ומתקבל טרנספורם פורייה של **התפלגות גאוסית**,

$$P(\mathbf{R},N) = (2\pi\sqrt{N})^{-3}\int d^3q e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} e^{-q^2a^2/6} = (2\pi a^2N/3)^{-3/2} e^{-3(\mathbf{R}-\langle\mathbf{R}\rangle)^2/(2a^2N)} \, .$$

הסיכוי ליחידת נפח לחזור לראשית בשלושה ממדים הוא $P(0,N)=(a\sqrt{2\pi N/3})^{-3}$.

ג. הממוצע של ריבוע המרחק הוא $\left\langle \mathbf{r}(N)^2 \right\rangle = 4\pi\int R^2dRR^2P(\mathbf{R},N)$. חישוב האינטגרל משחזר את התוצאות של חלק (א).

תשובה 7.2.4

א. בגבול הזה ניתן לפתח את הפונקציה $\sin(qr)/(qr) = 1-(qr)^2/6+\ldots$. הצבה באינטגרל ושימוש בנרמול של פונקציית המתאם, $\int d^3rg(r)=1$, נותנים את התוצאה המבוקשת.

ב. נחליף משתנים ל- $y=qr$ באינטגרל: $\tilde{\Gamma}(q) \propto q^{-D}\int_0^\infty dyy^{D-2}\sin yh[y/(qL)]$. האינטגרל שמופיע כאן מתכנס, ולכן $\tilde{\Gamma}(q)\propto q^{-D}$.

תשובה 7.2.5

א. בהינתן מונומר על השרשרת, מספר המונומרים ש״נמצאים״ בתוך הנפח a^d ש״מקיף״ אותו הוא $a^d\rho = a^dN/L^d$, כאשר L הוא הגודל הלינארי של השרשרת כולה. כל אחד מהמונומרים הללו ״מתנגש״ עם המונומר הנדון, ולכן האנרגיה הכוללת של ה״התנגשויות״ שווה למספר הזה, כפול באנרגיה של ״התנגשות״ בודדת, כפול במספר הכללי של מונומרים, $E=CN(a^dN/L^d)=CN^2/(L/a)^d$.

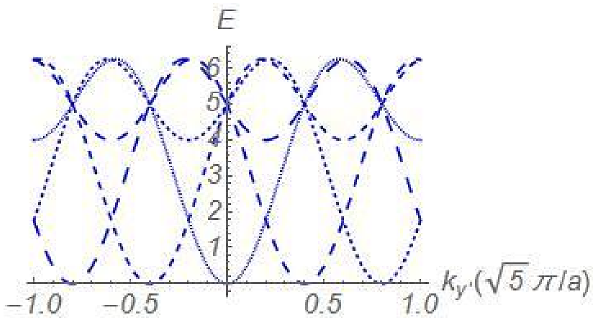
ב. משאלה 7.2.3(ב), הסיכוי למצוא הילוך אקראי (שאינו מוטה) שהמרחק בין קצותיו הוא L מתכונתי ל- $e^{-3L^2/(2a^2N)}$. המשקל הבולצמני של אנרגיות ההתנגשויות הוא $e^{-E/(k_BT)}$. לכן הסיכוי הכללי הוא $e^{-F(L)/(k_BT)}$, עם ה״אנרגיה החופשית״ $F(L)=3k_BT(L/a)^2/(2N)+CN^2/(L/a)^d$. הסיכוי הזה מקסימלי עבור המינימום של $F(L)$, והמקסימום הזה מתקבל כאשר $L\propto N^{3/(d+2)}$.

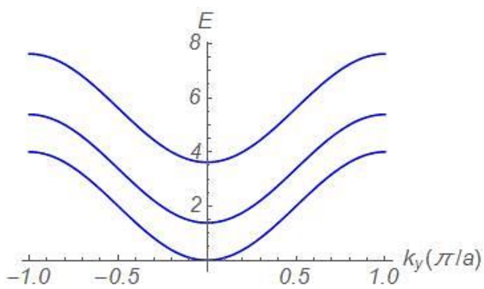
תשובה 7.3.1

פסי האנרגיה של סריג ריבועי, עם חפיפה של פונקציות גל של שכנים קרובים בלבד, ניתנים במשוואה (6.7.21), $E_n(\mathbf{k}) \approx \bar{E}_n + 4\Gamma_n(a)[\sin^2(k_x a/2) + \sin^2(k_y a/2)]$. גלגול היריעה הדו-ממדית מוסיף תנאי שפה מחזוריים בכיוון ה"גלגול". אפשר לתאר את הגליל כגביש חד-ממדי בכיוון ציר הגליל.

א. במקרה הזה אפשר לתאר את הגליל כסריג חד-ממדי, עם וקטור הסריג $\mathbf{a}_2$. תא היחידה מכיל חמש נקודות סריג, $\mathbf{r}_m = m\mathbf{a}_1$, $m = 0,1,2,3,4$. במקרה הנדון, תנאי השפה בכיוון וקטור הסריג $\mathbf{a}_1$ הם $\psi(\mathbf{r} + \mathbf{L}_1) = \psi(\mathbf{r})$. לכן, במקרה הזה מרכיבי התנע הסריגי k_x בביטוי לאנרגיה מקבלים רק את הערכים הבדידים $k_x = 2\pi n/(5a)$ $(n = 0,1,2,3,4)$, והערכים של k_y ממשיכים להיות רציפים. כל ערך בדיד של k_x מייצג פס של אנרגיה, ולכן לכאורה יש חמישה פסים. עם זאת, קל לבדוק כי האנרגיות זהות עבור $n \leftrightarrow 5 - n$, ולכן מתקבלים שלושה פסי אנרגיה, כאשר הפסים עבור $n = 1, 2$ מנוונים פעמיים. הספקטרום מוצג באיור הימני להלן.

ב. כעת וקטור הסריג של הסריג החד-ממדי ניצב לוֶקטור $\mathbf{L}_2$, וערכו הוא $2\mathbf{a}_2 - \mathbf{a}_1$. תא היחידה הוא ריבוע עם צלע שאורכה $|\mathbf{L}_2| = a\sqrt{5}$, שמכיל חמש נקודות: $\mathbf{r}_m = 0,\ \mathbf{a}_2,\ 2\mathbf{a}_2,\ \mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2,\ \mathbf{a}_1 + 2\mathbf{a}_2$. המחזוריות בניצב לכיוון הגליל מחייבת $\psi(\mathbf{r} + \mathbf{L}_2) = \psi(\mathbf{r})$. כדי להשתמש במשוואה (6.7.21) נוח לסובב את מערכת הצירים לכיוונים של וקטורי הסריג החדשים, $\mathbf{L}_2$ ו-$(2\mathbf{a}_2 - \mathbf{a}_1)$. הסיבוב הוא בזווית $\phi = \arctan[L_{2y}/L_{2x}] = \arctan[1/2]$, ולכן $k_x = k_{x'}\cos\phi - k_{y'}\sin\phi$, $k_y = k_{x'}\sin\phi + k_{y'}\cos\phi$. הצבת הערכים הללו בביטוי לאנרגיה, עם $k_{x'} = 2\pi n/(\sqrt{5}a)$ ועם $k_{y'}$ רציף, נותנת חמש אנרגיות שונות, שמתקבלות זו מזו על ידי הזזות בכיוון $k_{y'}$, כמוצג באיור השמאלי להלן (גודל הקווקוו בכל קו מתכונתי ל-n).





תשובה 7.3.2

א. בשלב הראשון ממלאים את רמת היסוד. מתקבל $E(1) = \varepsilon_1 - eV_g$. הוספת אלקטרונים נותנת $E(2) = 2(\varepsilon_1 - eV_g) + U_1$, $E(3) = 3(\varepsilon_1 - eV_g) + 3U_1$ וכולי, עד $E(g_1) = g_1(\varepsilon_1 - eV_g) + g_1(g_1 - 1)U_1/2$. האלקטרון הבא נכנס לרמה ε_2, ולכן –

$E(g_1+1)=g_1(\varepsilon_1-eV_g)+\varepsilon_2-eV_g+g_1(g_1-1)U_1/2+g_1U_{1,2}$, וכן הלאה עד $E(g_1+g_2)=g_1(\varepsilon_1-eV_g)+g_2(\varepsilon_2-eV_g)+g_1(g_1-1)U_1/2+g_1g_2U_{1,2}+g_2(g_2-1)U_2/2$.
באופן כללי, כשממלאים את הרמה ε_n, מתקבל

$$E(N)=\sum_{\ell=1}^{n}\Big[g_\ell(\varepsilon_n-eV_g)+g_\ell(g_\ell-1)U_\ell/2\Big]+m(\varepsilon_n-eV_g)$$
$$+m(m-1)U_n/2+\sum_{\ell<\ell'=1}^{n-1}g_\ell g_{\ell'}U_{\ell,\ell'}+\sum_{\ell=1}^{n-1}mg_\ell U_{\ell,n}\ ,$$

כאשר $N=g_1+g_2+\ldots+g_{n-1}+m$, ומתקיים $0<m\le g_n$. במצב הזה יהיה $E(N+1)-E(N)=\varepsilon_n-eV_g+mU_n+\sum_{\ell=1}^{n-1}g_\ell U_{\ell,n}$.

ב. כאשר הרמות אינן מנוונות, נציג $g_\ell=1$ לכל ℓ, $m=0$, ואז $E(N+1)-E(N)=\varepsilon_{N+1}-eV_g+\sum_{\ell=1}^{N}U_{\ell,n}$.

אם $U_{\ell,n}\equiv U$, מתקבל $E(N+1)-E(N)=\varepsilon_{N+1}-eV_g+NU$. התוצאה הזאת מתקבלת, כשמחליפים את האיבר הראשון במשוואה (7.3.1) על ידי $N(N-1)U/2$. הקירוב במשוואה (7.3.1) טוב רק כאשר $N>>1$.

תשובה 7.3.3

א. משוואות הקשר החזק במקרה הנדון הן

$$E\psi(n)=-\gamma[\psi(n-1)+\psi(n+1)] \quad \text{עבור } n\ne 0,1\ ,$$

וכן

$$(E-E')\psi(0)=-\gamma'\psi(1)-\gamma\psi(-1)\ ,\qquad (E-E')\psi(1)=-(\gamma')^*\psi(0)-\gamma\psi(2)\ .$$

למקרה של פיזור אלקטרון ש"מגיע" משמאל לראשית, נניח פתרון מהצורה $\psi(n)=A(e^{ikna}+re^{-ikna})$ עבור $n\le 0$, וכן $\psi(n)=Ate^{ikna}$ עבור $n\ge 1$. לכן מתקיים גם $\psi(0)=A(1+r)$, $\psi(1)=At$. הפונקציות הללו פותרות את המשוואה הראשונה לכל n, כאשר מתקיים הקשר בין אנרגיית האלקטרון למספר הגל שלו, $E=-2\gamma\cos(ka)$. הצבה במשוואות הבאות נותנת שתי משוואות בשני הנעלמים t ו- $(1+r)$, עם הפתרונות

$$1+r=\frac{2i\gamma\sin(ka)(E-E'+\gamma e^{ika})}{(E-E'+\gamma e^{ika})^2-|\gamma'|^2}\ ,\qquad t=-\frac{2i\gamma\sin(ka)(\gamma')^*e^{-ika}}{(E-E'+\gamma e^{ika})^2-|\gamma'|^2}\ .$$

קל לבדוק כי כאשר $\gamma=\gamma'$ ו- $E'=0$, מתקבל $r=0$ ו- $t=1$. במקרה הכללי, אלגברה פשוטה אך ארוכה נותנת כי $T+R=|t|^2+|r|^2=1$.

ב. עבור הגל שמגיע מהכיוון ההפוך נניח $\psi(n)=A(e^{-ikna}+\overline{r}e^{ikna})$ עבור $n\ge 1$, וכן $\psi(n)=A\overline{t}e^{-ikna}$ עבור $n\le 0$. הצבה במשוואות שבתחילת חלק (א) נותנת

$$1 + \bar{r}e^{2ika} = \frac{2i\gamma\sin(ka)(E - E' + \gamma e^{ika})}{(E - E' + \gamma e^{ika})^2 - |\gamma'|^2}, \qquad \bar{t} = -\frac{2i\gamma\sin(ka)\gamma' e^{-ika}}{(E - E' + \gamma e^{ika})^2 - |\gamma'|^2}.$$

השוואה לפתרונות של חלק (א) נותנת מיד את הזהויות $|t|^2 = |\bar{t}|^2$, $|r|^2 = |\bar{r}|^2$.

ג. המשוואות עבור האתרים 0, 1 ו-A הן

$$(E - E')\psi(0) = -\gamma'\psi(1) - \gamma\psi(-1) - \gamma_A e^{i\varphi/2}\psi(A),$$

$$(E - E')\psi(1) = -(\gamma')^*\psi(0) - \gamma\psi(2) - \gamma_A e^{-i\varphi/2}\psi(A),$$

$$(E - \varepsilon_A)\psi(A) = -\gamma_A[e^{-i\varphi/2}\psi(0) + e^{i\varphi/2}\psi(1)].$$

חילוץ $\psi(A)$ מהמשוואה האחרונה והצבה במשוואות הקודמות משחזרים את המשוואות של חלק (א), עם ההחלפות

$$E' \to E' + (\gamma_A)^2/(E - \varepsilon_A), \qquad \gamma' \to \gamma' - (\gamma_A)^2 e^{i\varphi}/(E - \varepsilon_A).$$

החילוץ החליף את המשולש בקשר בודד, עם אלמנט מטריצה אפקטיבי שכולל את ההתאבכות האפשרית בין המסלול הישיר לבין המסלול שעובר דרך הנקודה A ועם אנרגיות אפקטיביות באתרים 0 ו-1. הצבה בתוצאות של חלק (א) נותנת לבסוף את מקדמי ההעברה וההחזרה עבור המקרה הזה. בפרט, מקדם ההעברה תלוי בפאזה φ רק דרך הגודל $|\gamma'|^2 \to |\gamma'_0 - (\gamma_A)^2 e^{i\varphi}/(E - \varepsilon_A)|^2 = (\gamma'_0)^2 + (\gamma_A)^4/(E - \varepsilon_A)^2 - 2\gamma'_0(\gamma_A)^2\cos\varphi/(E - \varepsilon_A)$, כאשר השתמשנו בעובדה שהמקדם המקורי γ'_0 הוא ממשי. לכן, מקדם ההעברה הוא פונקציה זוגית של השטף המגנטי. כמו כן, $T(\varphi) = T(\varphi + 2\pi)$. ממשוואה (6.17נ) נובע כי מקדם ההעברה חוזר אל עצמו, כאשר $\Phi \to \Phi + \Phi_0$, ולכן המחזור שווה לקוונטום השטף המגנטי, $\Phi_0 = hc/e$.

תשובה 7.3.4

א. אי-הוודאות של תנע האלקטרון בכיוון הניצב לתנועה היא קטנה, מסדר גודל של תנע פרמי. מכאן, אי-הוודאות במיקום האלקטרון באותו הכיוון הוא מסדר גודל של אורך גל פרמי, λ_F. הסיכוי של אלקטרון להגיע לנפח $\lambda_F{}^{d-1}v_F dt$ בזמן t שווה לנפח הזה חלקי הנפח הכולל באותו זמן, ששווה ל-$(Dt)^{d/2}$. את הסיכוי הזה יש לסכם על פני כל התנועה של האלקטרון. הזמן המינימלי שממנו מתחיל הסיכום הזה שווה ל-τ, שהוא הזמן להתנגשות בודדת. פונקציית הגל האלקטרונית ממשיכה להיות קוהרנטית עד שהאלקטרון פוגע בדפנות הדגם, או עד שהוא עובר את המרחק L_φ. מאחר שהתנועה היא דיפוסיבית (הילוך אקראי), הזמן המקסימלי בסיכום הנ"ל הוא $\tau_x = [\min(L, L_\varphi)]^2/D$. האינטגרל קל לחישוב, והסיכוי לחזור אל נקודת המוצא הוא $p = \lambda_F{}^{d-1}v_F(\tau_x{}^{1-d/2} - \tau^{1-d/2})/D^{d/2} / (d/2 - 1)$. בשני ממדים הסוגריים מוחלפים ב-$\ln(\tau_x/\tau)$. כאשר $L_\varphi << L$, התוצאה איננה תלויה בגודל המערכת L.

לעומת זאת, בטמפרטורות נמוכות מתקיים $L_\varphi >> L$, והתוצאה נשלטת על ידי האיבר $L, \ln[L/\ell], 1/L \rightarrow L^{2-d} \propto {\tau_x}^{1-d/2}$ עבור $d = 1,2,3$, בהתאמה.

ב. הסיכוי לחזרה לאותה נקודה בעצם מבטא איבוד מוליכות. לכן, איבוד המוליכות ניתן על ידי $\Delta\sigma/\sigma = -p$. בטמפרטורות נמוכות מתקבל

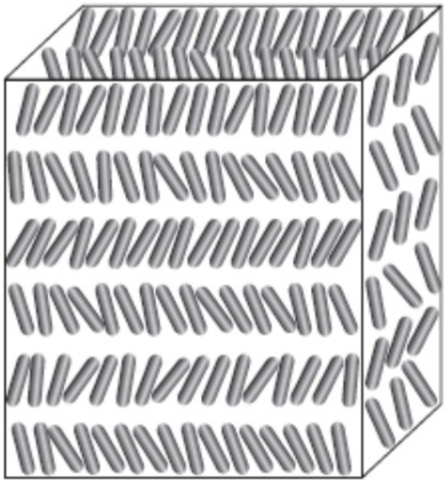
$$\Delta\sigma \sim -(e^2/h)L \quad , \Delta\sigma \sim -(e^2/h)\ln[L/\ell] \quad , \Delta\sigma \sim -(e^2/h)/L$$

בשלושת הממדים.

שאלות לחזרה ולהערכה עצמית

שאלה 7.1

האיור להלן מראה באופן סכמטי את המולקולות של גביש נוזלי. מהו פרמטר הסדר שמתאר את מיקומי המרכזים של המולקולות? מהו פרמטר הסדר שמתאר את כיווני הצירים שלהן? לפעמים קוראים לפאזה הזאת "פאזה סמקטית כיראלית". הסבירו מדוע הכינוי הזה מוצדק.



שאלה 7.2

מולקולות אורגניות רבות הן "מישוריות". הדוגמה הפשוטה ביותר של מולקולה כזאת היא מולקולת הבנזן, איור 4.1.2. מולקולות כאלה יוצרות גבישים נוזליים שנקראים **דיסקוטיים** (מלשון דִסקה, חפץ מעגלי שטוח). תארו כמה דוגמאות של גבישים נוזליים כאלה, שבנויים מיחידות שצורתן דִסקה מעגלית בעלת עובי קטן (בהשוואה לקוטר).

שאלה 7.3

חלקיק מתחיל מראשית הצירים ומבצע הילוך אקראי על סריג אינסופי: בכל צעד זמן החלקיק "מדלג" מנקודת הסריג שהוא נמצא בה אל אחת מהנקודות השכנות הקרובות, עם סיכוי $w = 1/z$, כאשר z הוא מספר הקואורדינציה של הסריג.

א. בטאו את הסיכוי של החלקיק להימצא בנקודת הסריג $\mathbf{R}$ אחרי N צעדים, $P(\mathbf{R},N)$, באמצעות הסיכויים להימצא בנקודות השכנות אחרי $(N-1)$ צעדים. בממד אחד, השוו בין המשוואה הזאת למשוואות דומות שהופיעו בפרקים קודמים בספר.

ב. איך נראית המשוואה בגבול הרצף, שבו מרחקי הסריג שואפים לאפס, ומספר הצעדים גדול מאוד? הראו כי ההתפלגות הגאוסית (שאלה 7.2.3) היא פתרון מדויק של המשוואה שמתקבלת.

ג. קבלו מהמשוואה הזאת משוואה עבור טרנספורם פורייה, $\tilde{P}(\mathbf{k},N)$, הראו כי $\tilde{P}(\mathbf{k},N) = [\tilde{P}(\mathbf{k},1)]^N$ וקבלו ביטוי מפורש עבור $\tilde{P}(\mathbf{k},1)$.

ד. בדומה לשאלה 7.2.3, הראו כי כאשר $N >> 1$, מותר לפתח את $\tilde{P}(\mathbf{k},1)$ בטור טיילור, והשתמשו בפיתוח הזה ובטרנספורם פורייה ההפוך כדי לקבל ביטוי מקורב עבור $P(\mathbf{R},N)$. השוו את התוצאה לתוצאה שהתקבלה בשאלה 7.2.3.

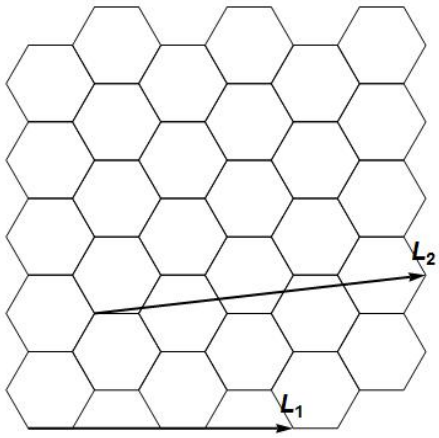
שאלה 7.4

איור 1.2.4(א) מתאר צינור ננו. אם חותכים צינור כזה לאורך קו שמקביל לציר הגליל ופורסים אותו על מישור, מתקבל חתך מלבני ארוך של סריג הגרפן (בדומה לאיור 1.2.3). האיור הבא מראה שני וקטורים על סריג הגרפן, $\mathbf{L}_1$ ו-$\mathbf{L}_2$. חותכים את הסריג המשושה לאורך קווים מקבילים שניצבים לכל אחד מהוֶקטורים הללו בקצותיו ומגלגלים את סריג הגרפן לצינורות ננו כך שבכל אחד מהמקרים שני הקווים המקבילים הללו משיקים זה לזה.

א. בכל אחד מהמקרים, מהו תא היחידה שמתאר את הסריג החד-ממדי שנוצר? כמה נקודות סריג נמצאות בכל תא יחידה כזה?

ב. עבור הצינור שנוצר עם $\mathbf{L}_1$, רשמו ביטוי מפורש לפסי האנרגיה עבור מודל קשר חזק עם קשרים בין שכנים קרובים.

ג. עבור הצינור שנוצר עם $\mathbf{L}_2$, הסבירו באופן איכותי איך יש לחשב את פסי האנרגיה. כמה פסים יהיו?



שאלה 7.5

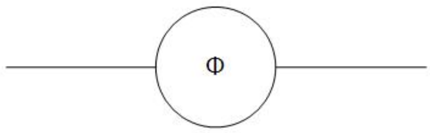
מקדם ההעברה של הטבעת באיור להלן הוא $T = 1 - R$. דרך שטח הטבעת עובר שטף מגנטי Φ שנוצר על ידי שדה מגנטי שניצב למישור. לאמפליטודת ההחזרה של אלקטרון שפוגע בטבעת יש תרומות מהמסלולים הבאים: עבור מסלול שמוחזר מנקודת הפגיעה (שנבחר כמספר ממשי) r_0,

$r_1 e^{i(\delta+\phi)}$ עבור מסלול שמקיף את הטבעת פעם אחת בכיוון השעון ואז חוזר כלעומת שבא (הפאזה δ מתקבלת מפיזורים אלסטיים על ידי זיהומים אקראיים לאורך הטבעת, והפאזה $\phi = 2\pi\Phi/\Phi_0$ היא פאזת אהרונוב-בוהם), $r_1 e^{i(\delta-\phi)}$ עבור מסלול שמקיף את הטבעת פעם אחת בכיוון הפוך לשעון ואז חוזר כלעומת שבא, וכולי.

א. הסבירו את הביטויים הללו ורשמו ביטויים עבור מסלולים שמקיפים את הטבעת מספר רב יותר של פעמים. השתמשו בתוצאות כדי לקבל את המוליכות דרך הטבעת. הראו כי התוצאה מחזורית וזוגית ב- ϕ וזהו את התרומות של שתי ההרמוניות הראשונות של המוליכות.

ב. בניסיון מפורסם של שארבין ושארבין נמדדה המוליכות של גליל בין שני קווים מקבילים לצירו. האיור להלן מתאר היטל של המערכת בכיוון הציר הזה. בהנחה שהניסוי ממצע על המוליכויות של הרבה טבעות מקבילות, מה צריכה להיות תוצאת המדידה הזאת? מהי ההרמוניה המובילה של השטף המגנטי?

ג. בשאלה 7.3.3(ג) התקבל פתרון מלא עבור מקדם ההחזרה ממערכת שבה משולש מחליף את העיגול שבשאלה הנוכחית. הראו כי פיתוח הפתרון שהתקבל שם דומה לפתרון של שאלה זו.



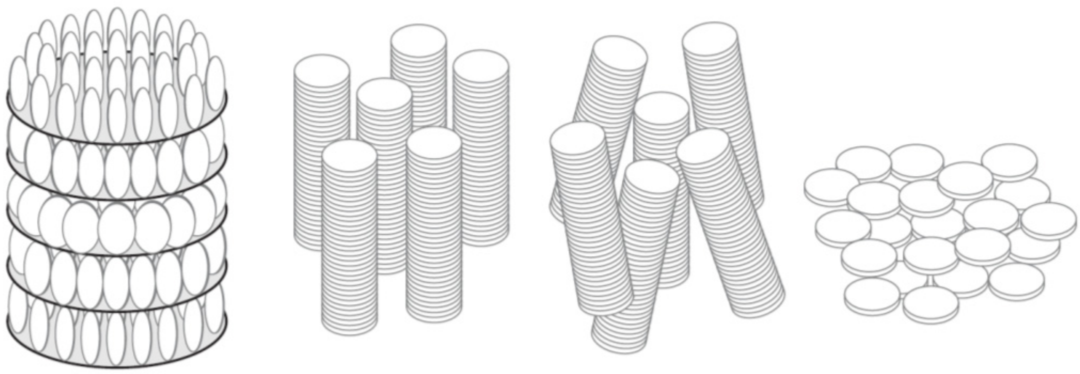
תשובות לשאלות לחזרה ולהערכה עצמית

תשובה 7.1

אם מסתכלים רק על מרכזי הכובד של המולקולות, אזי בכיוון שניצב למישורים מתקיימת משוואה (7.2.2), עם $q = 2\pi/\ell$. אם מסתכלים על כיווני הוֶקטור המצביע, רואים שהם חוזרים אל עצמם רק בכל מישור שני. לכן, פרמטר הסדר ממשוואה (7.2.1) מתנהג באופן "אנטי-פרומגנטי" בכיוון ציר $\hat{\mathbf{N}}$, עם מחזור 2ℓ. אם מסתכלים על היטל של הוֶקטור המצביע על המישורים, רואים שהוא מתנהג כמו בפאזה כולסטרית, איור 7.2.3, עם מחזור של 2ℓ. מכאן, הפאזה הזאת היא שילוב של פאזה סמקטית עם פאזה כולסטרית (או כיראלית).

תשובה 7.2

איור (א) להלן מתאר פאזה נמטית, כשכיוון הוֶקטור המצביע ניצב לכיוון כל דִסקה. איור (ב) מתאר מבנה "עמודיי", שבו הדִסקאות מסודרות באופן מחזורי בעמודים נפרדים, כך שכל אחד מהם הוא סריג מחזורי חד-ממדי, אבל העמודים מפוזרים במרחב באופן אקראי. באיור (ג) העמודים מסודרים במקביל זה לזה, במקומות אקראיים במישור שניצב לכיוון הזה. באיור (ד) הדסקאות ניצבות למישורים, שמסודרים באופן מחזורי. הדסקאות בתוך כל מישור מקבילות זו לזו, ואילו כיווניהן במישורים שכנים יוצרים זווית סופית וקבועה. זוהי פאזה כולסטרית.



(א) (ב) (ג) (ד)

תשובה 7.3

א. הסיכוי להימצא בנקודה $\mathbf{R}$ גדל בצעד הזמן ה-N בגלל המעברים אל הנקודה הזאת מהנקודות השכנות וקטן בגלל המעברים מהנקודה הזאת אל הנקודות השכנות:

$$P(\mathbf{R},N) - P(\mathbf{R},N-1) = w\sum_{\boldsymbol{\delta}}[P(\mathbf{R}+\boldsymbol{\delta},N-1) - P(\mathbf{R},N-1)]$$,

כאשר הסיכום הוא על z השכנים הקרובים של $\mathbf{R}$, שנמצאים בנקודות $\mathbf{R}+\boldsymbol{\delta}$. למשל, בסריג החד-ממדי יש שני שכנים קרובים, $\delta=\pm a$. בסריג הריבועי יש ארבעה שכנים קרובים, $\boldsymbol{\delta}=\pm\mathbf{a}_1,\ \pm\mathbf{a}_2$ וכולי.

בממד אחד, אגף ימין של המשוואה דומה לאגף ימין של משוואה (5.1.3), עם המיפוי $P(na,N)\to u_n(t)$. עבור $N>>1$ אפשר לקרב את אגף שמאל, $P(\mathbf{R},N)-P(\mathbf{R},N-1)\approx\partial P/\partial N$. אם כל צעד קורה בזמן קצר t_0, אזי $t=Nt_0$, כך שבמשוואה הנוכחית מופיעה הנגזרת הראשונה לפי הזמן, $\partial P/\partial t=(1/t_0)\partial P/\partial N$, בניגוד לנגזרת השנייה שהופיעה במשוואה (5.1.3). משוואות דומות הופיעו גם בסעיף 5.9.

בממד אחד, אגף ימין של המשוואה דומה גם לאגף שמאל של המשוואה שהופיעה בתשובה לשאלה 6.7.6, עבור פונקציות הגל בקירוב הקשר החזק. אגף ימין של המשוואה ההיא התקבל ממשוואת שרדינגר המקורית, כאשר הונח פתרון סטציונרי, מהצורה $e^{-iEt/\hbar}$. האנרגיה E באגף ימין החליפה את הנגזרת לפי הזמן במשוואת שרדינגר, $i\hbar\partial/\partial t$. לכן, המשוואה עבור ההילוך האקראי דומה גם למשוואת שרדינגר בקירוב הקשר החזק, פרט לגורם i שהופיע שם.

גם בממדים גבוהים יותר קיים דמיון בין המשוואה עבור P למשוואות עבור תנודות הסריג ולבין משוואות עבור פונקציות הגל בקירוב הקשר החזק ועוד.

ב. בגבול הרצף, אגף ימין של המשוואה בממד אחד הוא $P(x+a)+P(x-a)-2P(x)\approx a^2\partial^2P/\partial x^2$. בממדים גבוהים יותר הנגזרת השנייה באגף ימין שואפת אל ∇^2P, כמו במשוואת הגלים, במשוואת שרדינגר ועוד. כשמחליפים את אגף שמאל ב- $\partial P/\partial N\to t_0\partial P/\partial t$, המשוואה מקבלת את הצורה $\partial P/\partial t=(a^2w/t_0)\partial^2P/\partial x^2\ =D\partial^2P/\partial x^2$, וזאת **משוואת הדיפוזיה**.[2]

בממד אחד, התשובה של שאלה 7.2.3 הופכת להיות $P(x,N)=(2\pi a^2N)^{-1/2}e^{-x^2/(2a^2N)}$. גזירה נותנת $\partial P/\partial N=[x^2/(2a^2N^2)-1/(2N)]P$, $\partial P/\partial x=-[x/(a^2N)]P$, ולכן $\partial P/\partial N=(a^2/2)\partial^2P/\partial x^2$, וזאת משוואת הדיפוזיה, עם $w=1/2$. תוצאה דומה מתקבלת בשלושה ממדים.

ג. טרנספורם פורייה הוא $\tilde{P}(\mathbf{k},N)=(2\pi)^{-3}\int d^3\,\mathrm{R}e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\,P(\mathbf{R},N)$. הפעלת הטרנספורם על המשוואה והזזת משתנים בחלק מהאינטגרלים נותנות

$$\tilde{P}(\mathbf{k},N)=w\sum_{\boldsymbol{\delta}}\tilde{P}(\mathbf{k},N-1)e^{i\mathbf{k}\cdot\boldsymbol{\delta}},$$

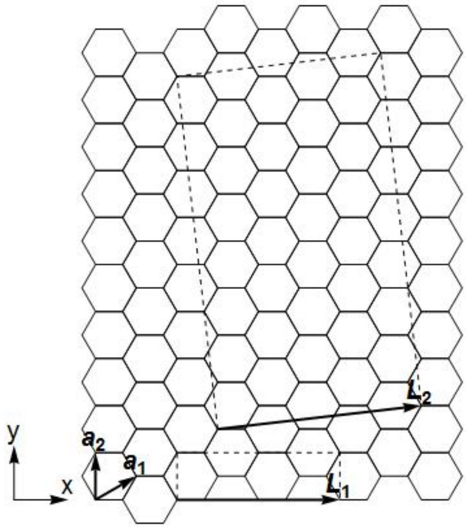
2 החוק של פיק (Fick) קובע כי הזרם של חומר מתכונתי לגרדיאנט הצפיפות שלו, $\mathbf{J}=-D\nabla n$, כאשר D הוא מקדם הדיפוזיה. משוואת הרציפות, $\partial n/\partial t+\nabla\cdot\mathbf{J}=0$, נותנת $\partial n/\partial t=\nabla\cdot(D\nabla n)$. כאשר D אינו תלוי במקום, מתקבלת משוואת הדיפוזיה.

ולכן $\left(w\sum_{\boldsymbol{\delta}} e^{i\mathbf{k}\cdot\boldsymbol{\delta}}\right)^N = \tilde{P}(\mathbf{k},N)$, כאשר השתמשנו בתנאי ההתחלה $P(\mathbf{R},0)=\delta(\mathbf{R})$, ולכן $\tilde{P}(\tilde{k},0)=1$. הביטוי בסוגריים הגדולים דומה לביטויים שהתקבלו עבור התדירויות של תנודות הסריג ועבור האנרגיות של הפסים בקירוב הקשר החזק.

ד. פיתוח טיילור נותן $\tilde{P}(\mathbf{k},1)=w\sum_{\boldsymbol{\delta}}[1+i\mathbf{k}\cdot\boldsymbol{\delta}-(\mathbf{k}\cdot\boldsymbol{\delta})^2/2+...]$. פיתוח זה דומה לפיתוח שהופיע בתשובה לשאלה 7.2.3. עבור סריג ברווה מתקיים $\sum_{\boldsymbol{\delta}}\boldsymbol{\delta}=0$. הביטוי $\sum_{\boldsymbol{\delta}}(\mathbf{k}\cdot\boldsymbol{\delta})^2/z$ מחליף עכשיו את הביטוי $\left\langle(\mathbf{k}\cdot\mathbf{R})^2\right\rangle$ שהופיע שם. עבור סריגים היפר-קוביים ב- d ממדים קיים $\sum_{\boldsymbol{\delta}}(\mathbf{k}\cdot\boldsymbol{\delta})^2/z=2\sum_{\alpha=1}^{d}k_\alpha{}^2a^2/(2d)=k^2a^2/d$ (בדקו!). עבור סריגים אחרים מתקבלים ביטויים ריבועיים אחרים. למשל, עבור הסריג המשולש מתקבל $\sum_{\boldsymbol{\delta}}(\mathbf{k}\cdot\boldsymbol{\delta})^2/z=2[(\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_1)^2+(\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_2)^2+(\mathbf{k}\cdot(\mathbf{a}_1-\mathbf{a}_2))^2]/6=k^2a^2/4$. החלפת המשתנים באינטגרל של הטרנספורם ההפוך, כמו בשאלה 7.2.3, מצדיקה את הזנחת האיברים הבאים בפיתוח הזה ונותנת שוב את ההתפלגות הגאוסית. פרט למקדם של k^2, שקובע את $\left\langle\mathbf{R}(N)^2\right\rangle$, ההתפלגות הזאת היא **אוניברסלית**.

תשובה 7.4

א. כדי לזהות את המבנה הגלילי שנוצר עלינו להוסיף קווים שמאונכים לוֶקטורים $\mathbf{L}_1$ ו- $\mathbf{L}_2$, בקצוות של כל אחד מהם (ראו איור להלן). אלו הם גבולות היריעה שעלינו לקפל. הקו המאונך ימשיך עד שיפגוש בנקודת סריג נוספת שמכילה אותו איבר בסיס (כזכור, הסריג המשושה מכיל שתי נקודות בסיס בכל תא יחידה מעוין). נקודת הסריג הזאת שייכת כבר לתא היחידה החד-ממדי הבא של הגליל, והוֶקטור שמגיע אליה מהראשית הוא וקטור הבסיס של הסריג החד-ממדי. תא היחידה החד-ממדי מכיל את כל הנקודות שנמצאות בתוך המלבן הנוצר על ידי הוֶקטור הזה והוֶקטור המקורי. תאי היחידה שמתקבלים מוצגים בקווים מקווקווים באיור להלן. התא שבנוי על $\mathbf{L}_1$ מכיל 8 נקודות סריג (4 נקודות מכל סוג בסריג המשושה המקורי). התא שבנוי על $\mathbf{L}_2$ מכיל 76 נקודות סריג (38 נקודות מכל סוג בסריג המקורי).



ב. ספקטרום האנרגיה של סריג הגרפן עבור מודל הקשר החזק עם קשרים בין שכנים קרובים חושב בשאלה 6.7.5. וקטורי הבסיס שהופיעו שם מסומנים באיור לעיל, $\mathbf{a}_1 = a(3\hat{\mathbf{x}} + \sqrt{3}\hat{\mathbf{y}})/2$, $\mathbf{a}_2 = a\sqrt{3}\hat{\mathbf{y}}$, והאנרגיות שהתקבלו הן $E_{\pm} = E^{(0)} \pm |\tilde{\gamma}_{AB}|$, עם $\tilde{\gamma}_{AB}(\mathbf{k}) \equiv \sum_{nn}\gamma_{AB}e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_{nn}} = \gamma_{AB}(e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_1} + e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_2} + e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{a}_1+\mathbf{a}_2)})$. חשבון מפורש נותן $\left|\tilde{\gamma}_{AB}(\mathbf{k})\right|^2 = \left|\gamma_{AB}\right|^2\left[3 + 2\cos(\sqrt{3}k_y a) + 4\cos(3k_x a/2)\cos(\sqrt{3}k_y a/2)\right]$. בגליל שבנוי עם הוֶקטור $\mathbf{L}_1 = 4\mathbf{a}_1 - 2\mathbf{a}_2 = 6a\hat{\mathbf{x}}$ יש להוסיף את תנאי השפה המחזוריים בכיוון ציר-x, $k_x L_1 = 6k_x a = 2\pi n$, ולכן יתקבלו שישה פסים בדידים כפונקציה של k_y (שנשאר רציף) בכל צד של $E^{(0)}$.

ג. כעת יש לבטא את k_x ואת k_y באמצעות k'_x ו-k'_y, שמתקבלים מסיבוב במישור שמעביר את ציר-x לכיוון $\mathbf{L}_2 = 5\mathbf{a}_1 - 2\mathbf{a}_2 = (15\hat{\mathbf{x}} + \sqrt{3}\hat{\mathbf{y}})a/2$. תנאי השפה המחזוריים נותנים $k'_x L_2 = \sqrt{57}k'_x a = 2\pi n$.

תשובה 7.5

א. אמפליטודת ההחזרה אחרי שהאלקטרון נע סביב הטבעת בהיעדר השטף המגנטי איננה תלויה בכיוון התנועה שלו, ולכן היא שווה ל-$r_1 e^{i\delta}$ ללא תלות בכיוון הזה. הפאזה של אהרונוב-בוהם מחליפה סימן, כשהופכים את כיוון התנועה, ומכאן שתי האמפליטודות השונות לתנועה בשני הכיוונים. באופן דומה, אמפליטודות ההחזרה, כאשר המסלול מקיף את הטבעת m פעמים, הן $r_m e^{mi(\delta\pm\phi)}$. מקדם ההחזרה הוא

$$R = \left|r_0 + \sum_{m=1}^{\infty} r_m e^{mi\delta}(e^{mi\phi} + e^{-mi\phi})\right|^2 = \left|r_0\right|^2 + 2\left|r_1\right|^2 + 4\left|r_0\right|\left|r_1\right|\cos\delta\cos\phi + 2\left|r_1\right|^2\cos(2\phi) + ...$$

התוצאה אכן מחזורית ב-Φ, עם המחזור Φ_0, ובביטוי מופיעות כל ההרמוניות של הפונקציה המחזורית הזאת.

ב. לטבעות שונות יתקבלו ערכים שונים של הפאזה δ, ולכן הממוצע של $\cos\delta$ מתאפס. במיצוע על הביטוי שהתקבל בחלק (א), המקדמים הממוצעים של כל ההרמוניות האי-זוגיות יתאפסו, וההרמוניה המובילה תבוא מהאיבר עם $\cos(2\phi)$, שהוא פונקציה מחזורית עם המחזור $\Phi_0/2$. זאת אכן התוצאה שהתקבלה בניסיון.

ג. מקדם ההחזרה בתשובה לשאלה 7.3.3(ג) ניתן במשוואה

$$1 + r = \frac{2i\gamma\sin(ka)(E - E' + \gamma e^{ika})}{(E - E' + \gamma e^{ika})^2 - |\gamma'|^2},$$

כאשר יש להציב $\gamma' = \gamma_0 - (\gamma_A)^2 e^{i\varphi}/(E - \varepsilon_A)$. המכנה בביטוי למקדם ההחזרה מכיל את הביטוי $\left|\gamma'\right|^2 = \gamma_0^2 + \frac{\gamma_A^4}{(E - \varepsilon_A)^2} - \gamma_0\gamma_A^2(e^{i\varphi} + e^{-i\varphi})/(E - \varepsilon_A)$. כל אחד מהביטויים באגף ימין

מייצג "תנועה" של האלקטרון מהאתר 0 אל האתר 1 ובחזרה: הראשון מייצג תנועה דרך הצלע התחתונה של המשולש, השני מייצג תנועה דרך שתי הצלעות העליונות של המשולש והאחרון מייצג תנועות סביב המשולש, בכיוון השעון ונגד כיוון השעון. אם מתעלמים מהאיבר האחרון הזה, מקבלים רק תרומות למקדם ההחזרה ללא מסלולים שמקיפים את המשולש. בשפה של חלק (א), זה נותן תרומות למקדם $(1+r_0)$. פיתוח טיילור באיבר הנדון ייתן את התרומות למקדם ההחזרה שנובעות מסיבובים סביב המשולש. למשל, האיבר מסדר ראשון ייתן תרומה למקדם עם $m=1$. האיבר מסדר שני בפיתוח מתכונתי ל- $(e^{2i\varphi}+e^{-2i\varphi}+2)$. שני האיברים הראשונים מייצגים תרומה למקדם r_2. האיבר האחרון נובע מ"תנועה" של האלקטרון בכיוון השעון ואחריה תנועה בכיוון ההפוך, כך שהפאזה של אהרונוב-בוהם מתבטלת ומתקבלת תרומה רק לאיבר ה-0. באופן דומה, כל איבר נוסף בפיתוח נותן תרומות לכל המקדמים שהופיעו בחלק (א).

רשימת בעלי זכויות היוצרים

אנו מודים לבעלי זכויות היוצרים על הרשות להשתמש בפריטים המופיעים בספר זה.

We are grateful to the copyright holders who granted their permission to use the items that appear in this book.

איור 1.1.2

C. R. Iacovella and S. C. Glotzer

http://web.archive.org/web/20071007200029/http:/matdl.org/matdlwiki/index.php/softmatter:
Radial_Distribution_Function

איור 1.1.4

Reprinted (adapted) with permission from "Direct Imaging of a Two-Dimensional Silica Glass on Graphene", by Pinshane Y. Huang, Simon Kurasch, Anchal Srivastava et al. Publication: *Nano Letters*. Copyright (2012) American Chemical Society.

איור 1.1.5

Black Cat System, Atomic PC App.

http://www.blackcatsystems.com/software/periodic-table-of-the-elements-software.html

איור 1.2.3

Pei Shan Emmeline Yeo, Kian Ping Loh and Chee Kwan Gan, "Strain dependence of the heat transport properties of graphene nanoribbons", *Nanotechnology* 23 495702, 14 December 2012 © 2012 IOP Publishing Ltd. Reproduced by Permission of IOP Publishing. All rights reserved.

איור 2.3.4

Image courtesy of Prof. Andre Geim.

איור 2.3.5

Reprinted (adapted) with permission from "A Stable 'Flat' Form of Two-Dimensional Crystals: Could Graphene, Silicene, Germanene Be Minigap Semiconductors?" by A. O'Hare, F. V. Kusmartsev, K. I. Kugel, *Nano Letters*, Feb 1, 2012 Copyright 2012, American Chemical Society.

איור 2.6.1

הטבלה נוצרה בתוכנת Atomic PC, ראו באתר

http://www.blackcatsystems.com/software/periodic-table-of-the-elements-software.html

איור 2.8.1

Reprinted figure 6 with permission from B. Unal, V. Fournée, K. J. Schnitzenbaumer, C. Ghosh, C. J. Jenks, A. R. Ross, T. A. Lograsso, J. W. Evans, and P. A. Thiel, *Phys. Rev. B* 75, 064205, 2007. Copyright (2007) by the American Physical Society.

איור 2.9.3

From Robert J. Birgeneau, Paul M. Horn, "Two-Dimensional Rare Gas Solids", *Science* 18 April 1986: Vol. 232, no. 4748, pp. 329-336, DOI: 10.1126/science.232.4748.329, Reprinted with permission from AAAS.

איור 2.9.4

Reprinted figure with permission from Tiffany S. Santos, Steven J. May, J. L. Robertson, and Anand Bhattacharya, *Phys. Rev. B* 80, 155114, 2009. Copyright (2009) by the American Physical Society.

איור 2.9.5

Mark Huijben, Alexander Brinkman et al., "Structure–Property Relation of $SrTiO_3$/$LaAlO_3$ Interfaces", 2009 *Advanced Materials*.

איור 2.9.6

Adapted by permission from Macmillan Publishers Ltd: *Nature* 499, "Van der Waals heterostructures", A. K. Geim and I. V. Grigorieva, pp. 419–425, DOI: 10.1038/nature12385, Copyright 2015.

איור 3.1.1

Courtesy of Prof. Eva Andrei.

איור 3.2.3

Adapted by permission from Macmillan Publishers Ltd: "Crystallography: Atomic secrets", Nicola Jones, 30 Jan, 2014, 505 Issue 7485, pp. 602-603, copyright (2015).

איור 3.4.3ב

Image courtesy of Prof. Michael Sawaya.

איור 3.7.1

Based on *Computers & Geosciences*, 38, J. A. Petrus, K. C. Ross, A. M. McDonald, "DIIS: A cross-platform program for the reduction of X-ray diffraction data from a cylindrical area detector", pp. 156-163, Copyright (2012), with permission from Elsevier.

איור 3.7.2

This material is reproduced with permission of John Wiley & Sons, Inc.

איור 3.9.4

Courtesy of Dr. Yuri Rosenberg.

איור 3.9.5

Reprinted from *Journal of Molecular Biology*, 4, I. Makowski, F. Frolow, M. A. Saper, M. Shoham, H. G. Wittmann, A. Yonath, "Single crystals of large ribosomal particles from *Halobacterium marismortui* diffract to 6 Å", pp. 819-822, Copyright (1987), with permission from Elsevier.

איור 3.11.1

Reprinted figure with permission from D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias, and J. W. Cahn, *Phys. Rev. Lett.* 53, 1951, 1984. Copyright (1951) by the American Physical Society.

איור 3.13.1

Reprinted figures 4, 5 with permission from C. G. Shull, W. A. Strauser, and E. O. Wollan, *Phys. Rev*. 83, p. 333, 1951. Copyright (1951) by the American Physical Society.

איור 4.3.13

Reprinted figure 1 with permission from A. B. Harris, Taner Yildirim, Amnon Aharony, Ora Entin-Wohlman, and I. Ya. Korenblit, *Phys. Rev. Lett*. 91, 087206, 2003. Copyright (2003) by the American Physical Society.

איור 4.4.2

Reprinted figure 3 with permission from S. Heitkam, W. Drenckhan, and J. Fröhlich, *Phys. Rev. Lett*. 108, 148302, 2012. Copyright (2012) by the American Physical Society

איור 4.4.3

Reproduced from "Liquid crystalline dendrimers", Bertrand Donnio, Saïwan Buathong, Izabela Bury, Daniel Guillon, *Chemical Society Reviews* 36, May 8, 2007, with permission of The Royal Society of Chemistry.

איור 4.4.4

Courtesy of Prof. Mark J. Winter.

איור 4.4.5

Reprinted with permission from "A fresh look at dense hydrogen under pressure. I. An introduction to the problem, and an index probing equalization of H–H distances", Vanessa Labet, Paulina Gonzalez-Morelos, Roald Hoffmann et al., *Journal of Chemical Physics*, V136, copyright 2012, AIP Publishing LLC.

איור 4.4.6

Courtesy of Takeshi Nishimatsu.

איור 4.5.3

Kenneth G. Libbrecht, "The physics of snow crystals", *Reports on Progress in Physics*, Volume 68, Number 4, p. 855, 8 March 2005. © IOP Publishing. Reproduced with permission. All rights reserved.

איור בעמוד 325 משמאל

Reprinted with permission from "Elemental Sulfur", Beat Meyer, *Chem. Rev.*, 1976, 76 (3), pp. 367–388. Copyright (1976) American Chemical Society.

איור 5.4.6א

E. C. Svensson, B. N. Brockhouse, and J. M. Rowe, *Phys. Rev.* 155, p. 619, 1967. Copyright (2016) by the American Physical Society.

איור 6.8.4

Image courtesy of Black Cat System, Atomic PC App.

איור 6.8.7

http://www.phys.ufl.edu/fermisurface/

T.-S. Choy, J. Naset, J. Chen, S. Hershfield, and C. Stanton. "A database of fermi surface in virtual reality modeling language (vrml)", *Bulletin of The American Physical Society*, 45(1): L36 42, 2000.

איור 6.11.5

Reprinted figure with permission from Klaus von Klitzing, "The quantized Hall effect", *Rev. Mod. Phys.* 58, p. 519, 1986. Copyright (2018) by the American Physical Society.

איור 7.2.2

Reproduced from J. D. Brock, R. J. Birgeneau, J. D. Litster, and A. Aharony, "Liquids, crystals, and liquid crystals", *Phys. Today* 42, 7, p. 52 (1989), with the permission of the American Institute of Physics.

איור 7.2.6

Reprinted with permission from M. Matsushita, M. Sano, Y. Hayakawa, H. Honjo, and Y. Sawada, "Fractal Structures of Zinc Metal Leaves Grown by Electrodeposition", *Phys. Rev. Lett.* 53, 286 (1984). Copyright (2018) by the American Physical Society.

איור 7.3.1

Physics World June 1998, p. 35. Used with permission of IOP Publishing.

איור 7.3.2

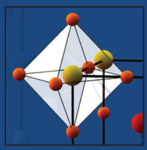
Reprinted with permission from B. J. van Wees, H. van Houten, C. W. J. Beenakker, J. G. Williamson, L. P. Kouwenhoven, D. van der Marel, and C. T. Foxon, "Quantized conductance of point contacts in a two-dimensional electron gas", *Phys. Rev. Lett.* **60**, 848 (1988). Copyright (2018) by the American Physical Society.

איור 7.3.4

Courtesy of Takashi Fukui.

מפתח

רשימת מושגים באנגלית



הספר **פיסיקה של מצב מוצק** מיועד ללימוד עצמי של סטודנטים בעלי רקע בסיסי במכניקה קוונטית ובפיסיקה סטטיסטית. הוא כולל הסברים מפורטים וכן תרגילים רבים עם פתרונות. הנושאים העיקריים הנדונים בספר הם גבישים מחזוריים, פיזור קרינה מגבישים, קשרים גבישיים, תנודות בגבישים ותכונות אלקטרוניות של מוצקים. הספר כולל גם סקירות קצרות על נושאים מתקדמים, כמו קוואזי-גבישים, חומר מעובה רך, אפקט הול הקוונטי ופיסיקה מזוסקופית. רבות מהדוגמאות בספר מתייחסות לנושאי מחקר עכשוויים, כגון גבישים פרובסקיטים, גרפן ומערכות בממדים נמוכים.

המחברים, **אמנון אהרוני** ו**אורה אנטין-וולמן**, לימדו את הקורס פעמים רבות באוניברסיטת תל אביב ובאוניברסיטת בן-גוריון בנגב. כיום הם פרופסורים אמריטי בשתי האוניברסיטאות. מחקריהם עוסקים בנושאים רבים בפיסיקה של המצב המוצק, כגון מוליכי-על, מגנטיות, מעברי פאזה, מערכות אקראיות, פיסיקה מזוסקופית וספינטרוניקה.

0 020820 913533
דאנאקוד 208-2091353

מק"ט 20913-5037
מסת"ב ISBN 978-965-06-1573-4