

第Ⅱ章

晶体结构



目录

一、晶体结构的基本概念	3
1. 晶格(Bravais 格子)(格子)	3
2. 原胞(基元)(物理学原胞)	4
3. 晶胞(单胞)(结晶学原胞)	5
4. 如何确定原胞及其基矢	5
5. Wigner – Seitz 原胞	8
二、晶体结构的其他性质	9
1. 密堆积和配位数	9
2. 晶列、晶向指数	11
3. 晶面、晶面指数、 Miller 指数	11
三、晶体的对称性操作	12
四、七大晶系和十四种晶格	13
五、倒格子	15
1. 为什么要倒(动量)空间	15
2. 倒空间的具体概念引入	15
3. 倒格子的基矢	17
4. 重要的例子	18
5. 布里渊 Brillouin 区	19
6. 补充倒格矢的几个性质	20
六、晶体结构衍射理论	21
1. 劳厄条件(Laue condition)	21
2. 劳厄条件的另一种形式 (意义)	23
3. 几何结构因子和原子形状因子	24
4. 消光条件	25

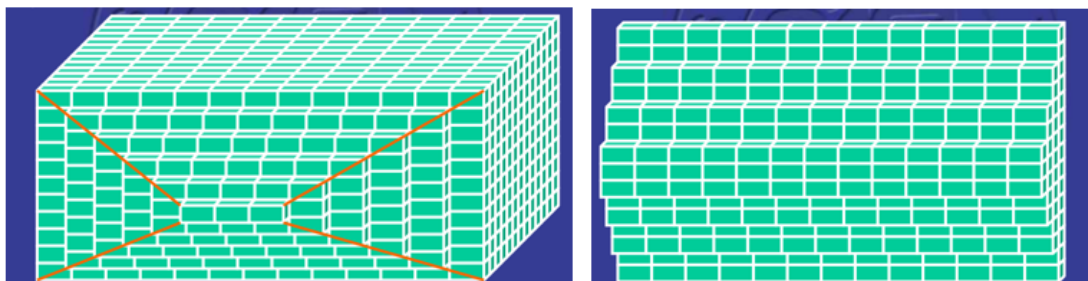
在第一章时，我们忽略了电子与原子的相互作用来建立模型解释宏观效应，但这样的结果是有许多不准确的地方。如果要考虑电子与原子的相互作用，需要把原子的坐标表示出来，那么怎么描写原子的坐标就成为了问题。

我们当然可以一个个全写出它们的坐标，但原子很多很多，这样的做法很低效。所以我们要找规律！

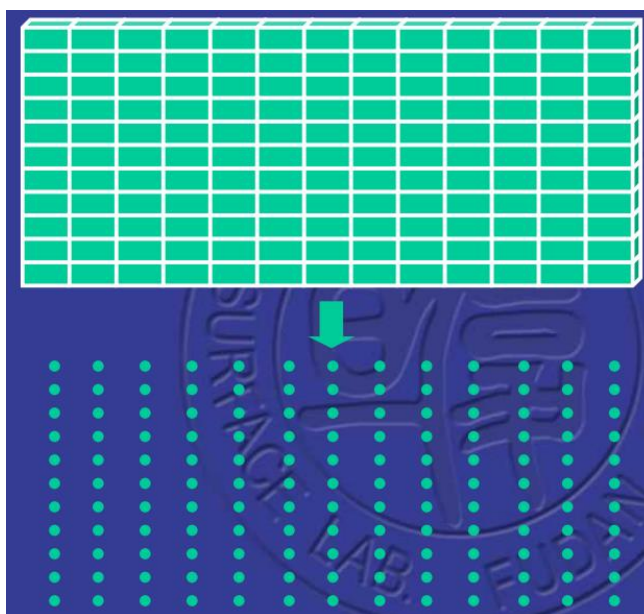
一、晶体结构的基本概念

晶体可以看作由全同的基本结构单元在空间有规律地重复排列而成，这样的单元称为**基元**，一个基元或许是由一个原子或一个原子群构成的。

这样的基元以不同方式堆砌在一起，形成不同有规律的几何形状：



我们再用一个个几何点代表基元，这种几何点的结构就是晶体的结构了：



也就是说：**晶体=几何结构（数学）+基本重复单元（物理）**

下面就来细谈晶体结构的一些基本概念。

1.晶格(*Bravais*格子)(格子)

理想晶体：实际晶体的数学抽象，以完全相同的基本结构单元（基元）规律地、重复地、以完全相同方式无限排列而成。

格点：一个格点代表一个基元，它可以代表基元重心位置，也可以代表基元中的任意的点子。

晶格：格点的总和。

所以，上面那句话可写为：**晶体=晶格（数学）+基元（物理）**。

下面给出晶格更具体的定义：

晶格是数学抽象，是空间一组无限排列的点，从其中任一点上看去，它周围其他所有点的围绕方式都相同。如果选择一组不共面的**基矢**($\vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3$)，那么可以用整数 l_1, l_2, l_3 和基矢组成的矢量（也称**格矢**）：

$$\vec{R}_l = l_1 \vec{e}_1 + l_2 \vec{e}_2 + l_3 \vec{e}_3 \quad (1-1)$$

格矢就是基元的位置表示。所给出的所有空间点的集合就称为晶格，也称为Bravais格子。

几点要注意的：

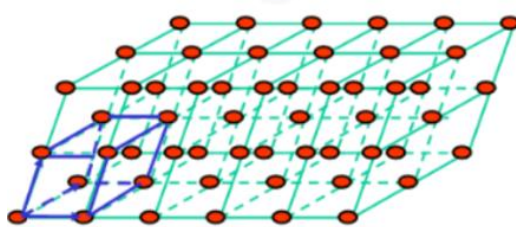
- ①基矢可以有多种选择，一般选最短；
- ②我们讨论的晶格都在数学上视为是无限的（无边界的）；无论从晶格的哪一个地方观察其周围的环境，即点的分布和排列方位都是完全相同的；
- ③用这种方式 $\vec{R}_l = l_1 \vec{e}_1 + l_2 \vec{e}_2 + l_3 \vec{e}_3$ 构成的格矢集，有且只能表示出全部格点，也就是说它不仅表示出所有格点，而且绝对不能表示出不是格点的点。
- ④任何一个格矢可由另外两个格矢的和表示，即 $R_l = R_m + R_n$ ，这里面有一个重要含有就是晶格具有平移不变性。

2.原胞(基元)(物理学原胞)

原胞是晶体中体积最小的周期性重复单元，当它平移晶格中所有可能的格矢 \vec{R}_n 时，将精确地填满整个空间，没有遗漏，也没有重叠。

可以说**原胞就是基元**！

但我个人理解，原胞和基元有一点点不同。在晶格中，我们说用一个个格点代表基元，而原胞则是：在晶格中取一个格点为顶点，（三维情况），以三个不共面的方向上的周期为边长形成的平行六面体作为重复单元，且这个平行六面体沿三个边长方向进行周期性平移，就可以充满整个晶格，这个平行六面体就是原胞，而这三个边的矢量往往就是基矢。



假设三个边的矢量（基矢）为 $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ ，那么原胞的体积可表示为：

$$\Omega = |\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)| \dots \dots (2)$$

有一点值得注意：选取原胞的方法可以不只是一种，通常与基矢的选取有关，一般而言我们选表面积最小的那种。但是无论选取的原胞形状怎么样，它们的体积一定是相同的，因为原胞既是晶体中体积最小的周期性重复单元，也要填满整个空间。

此外，一定要注意！**原胞不是原子！原胞可能含有多个原子，也可能只含有一个原子！**

3. 晶胞(单胞)(结晶学原胞)

晶胞, 也称单胞、结晶学原胞, 不同于原胞只含一个格点, 是体积最小的周期性重复单元, 晶胞可含一个或多个格点, 体积是原胞的一倍或整数倍。晶胞的基矢常用 $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ 来表示。

既然有了原胞, 为什么还要晶胞呢? 原因是: 如果用原胞, 不管怎么选取基矢, 都不能正确反映晶体, 或者说整个晶格的对称性, 原胞反映的是晶格的周期性。而**晶胞是为了反映晶体宏观的对称性, 是结晶学上所取的重复单元**。原胞很多时候仅仅只能展示出平移对称性, 但对于一些更复杂的对称性: 转动、镜面、反演对称性, 这些都是原胞不能展现的。

误区:

- ①对于同一晶体, 原胞的形状不是唯一的, 而晶胞的形状是唯一的。这是因为: 原胞的基矢选择是多样的, 所以原胞选取不是唯一的; 而晶胞的选取必须具有最高的对称性, 能反映所有的对称性, 所以**晶胞的基矢是唯一的, 晶胞的形状也是唯一的**。
- ②我们常说的晶格(或者格子、**Bravais**格子)的格子点代表的是基元, 也就是原胞, 而不是晶胞。当然我们也可以说有另外一套晶胞格子(晶胞晶格)。

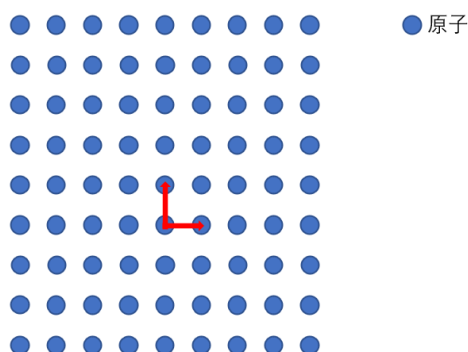
4. 如何确定原胞及其基矢

下面我们来具体来讲讲: 给定一个原子排列结构, 如何确定原胞和基矢?

具体步骤如下:

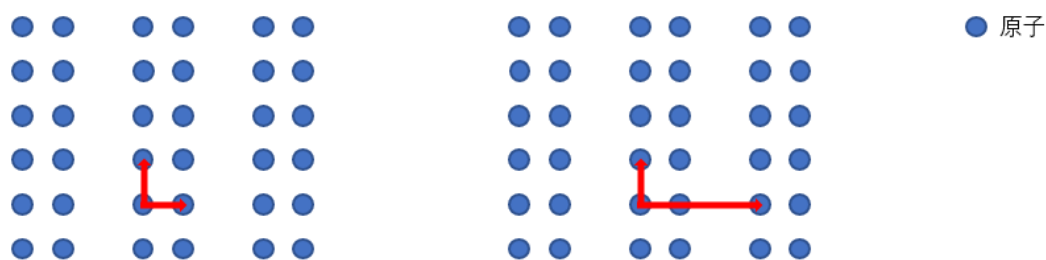
- ① 看看是否能够“原子直接就是格点”, 即是否能选择一组基矢使得格矢可以遍历全部原子点, 没有遗漏, 也没有多余;
- ② 若不能, 则选择一个至少含两个原子的基元, 且该基元能够覆盖整个晶体;
- ③ 选择基元中的一个原子代表格点, 并选择基矢, 使得格矢可以遍历全部格点;
- ④ 还需给出基元内原子坐标。

例一:

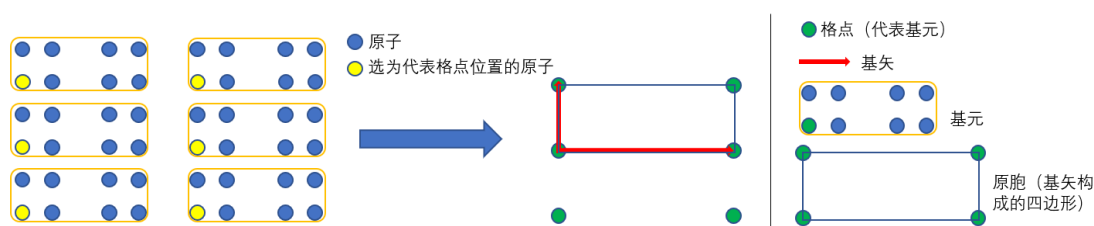


像这种, 明显原子就可以代表晶格。

例二：

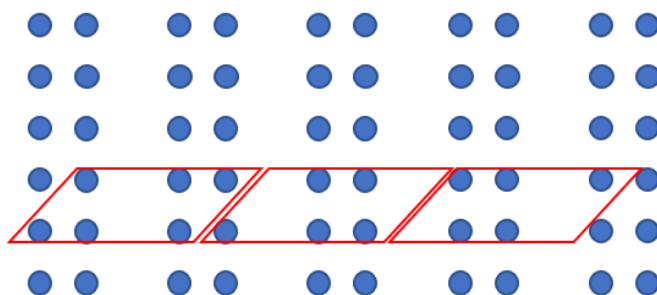


若如上图，再把原子视为格点，显然是不行的（左边有遍历多余的地方，右边不能遍历全部原子），所以我们要取多个原子当作一个基元，如下：



这样就很好地找出了一组合适的原胞和基矢。

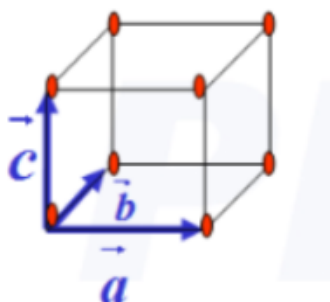
我们说过，基矢可以有不同的选择，这样就会有不同的原胞。但这里有一个值得注意的点，当选去多个原子当作基元时，一定要保证每一个基元里面的原子要完全相同，怎么说呢？如下图的取法就是**错误的**：



这样的平行四边形的方法取基元也能遍布整个晶体，但我们可以看到每个基元里面的原子排列是不一样的，这样的取法是错误的，因为基元要求是完全相同的结构。

例三：常见晶体结构（以下点都代表原子）

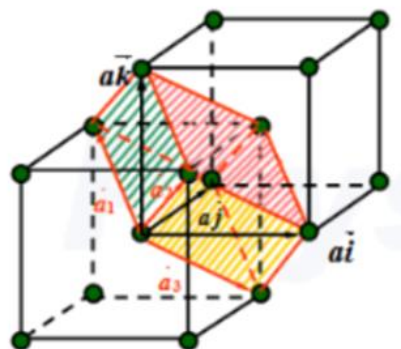
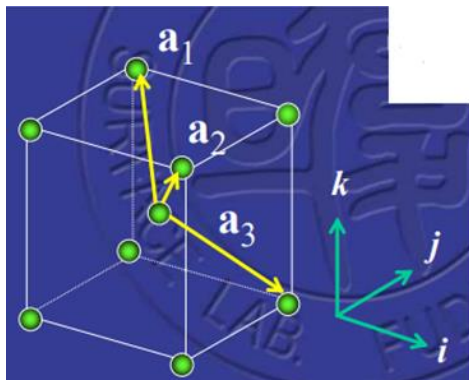
①简单立方



该结构的原子就可以当作是一个格点，原胞基矢就是图中的 $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ ，它与晶胞基矢一致，此

时原胞就是晶胞，一个晶胞里有一个原子（可以这样想：画出来的一个方格有 8 个点，而每个点实际上都会有 8 个方格相接，所以平均来说这 8 个点只有一个是属于画出来的这个方格的）。

②体心立方



如上图，体心立方常选的原胞基矢为：

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(-\vec{i} + \vec{j} + \vec{k})$$

$$\vec{a}_2 = \frac{a}{2}(\vec{i} - \vec{j} + \vec{k})$$

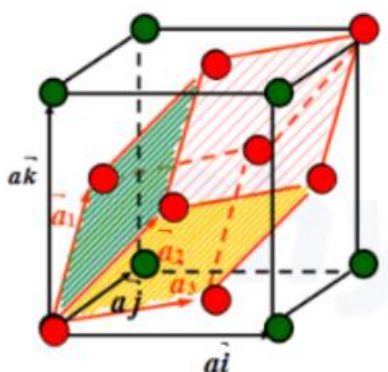
$$\vec{a}_3 = \frac{a}{2}(\vec{i} + \vec{j} - \vec{k})$$

不难计算原胞的体积为：

$$\Omega = \vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) = \frac{1}{2}a^3$$

而晶胞就是一个立方，其体积为 a^3 ，一个晶胞包含了 2 个原子（可以这样想：边缘 8 个原子都会有 8 个立方相接，平均下来就只有 1 个原子属于画出来的那个立方，再加上体心那个原子，所以一个立方晶胞就包含了两个原子），其实也包含了两个格点。

③面心立方



如上图，面心立方常选的原胞基矢为：

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(\vec{j} + \vec{k})$$

$$\vec{a}_2 = \frac{a}{2}(\vec{i} + \vec{k})$$

$$\vec{a}_3 = \frac{a}{2}(\vec{i} + \vec{j})$$

不难计算原胞的体积为：

$$\Omega = \vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) = \frac{1}{4}a^3$$

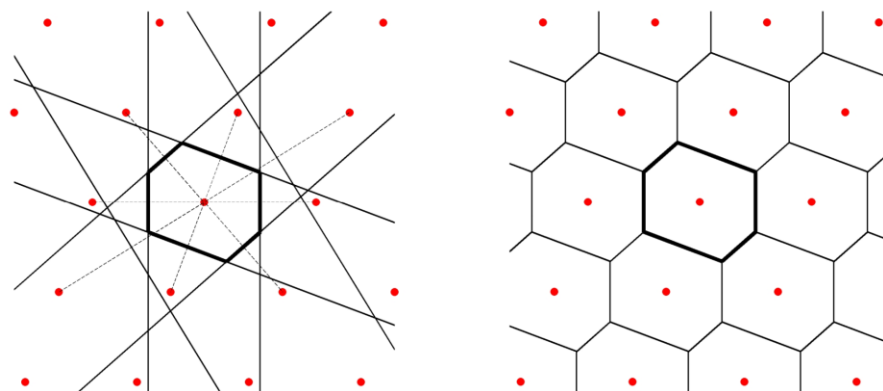
而晶胞就是一个立方，其体积为 a^3 ，一个晶胞包含了4个原子（可以这样想：边缘8个原子都会有8个立方相接，平均下来就只有1个原子属于画出来的那个立方；而6个面心上的原子都会有两个立方相接，平均下来就只有3个原子属于画出来的那个立方。因此，一个立方包含了 $1+3=4$ 个原子），其实也就包含了4个格点。

这里顺便说一句，可见面心立方和体心立方都是选一个立方作为它的晶胞，这正是因为即使原胞的选择已经尽可能对称了，但仍然没有反映整个晶格的立方对称性。

5. Wigner – Seitz原胞

上面说过，原胞的取法有很大，但无论怎么取原胞的体积都应该是一样的。人们常选用一种与上述另类的原胞选取方法——**维格纳-塞茨原胞 (Wigner – Seitz原胞)**。

它是以晶格中某一个格点为中心，作其与近邻格点连线的垂直平分面，这些平面所围成的以该点为中心的最小体积是属于该点的WS原胞。如下图：



二、晶体结构的其他性质

1. 密堆积和配位数

配位数——一个原子的周围最近邻的原子数（原子可以是同种，也可以是不同种）

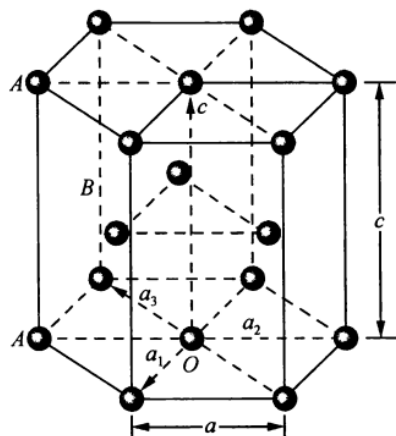
——描写晶体中原子排列的紧密程度

——最大的配位数为：12（密堆积）

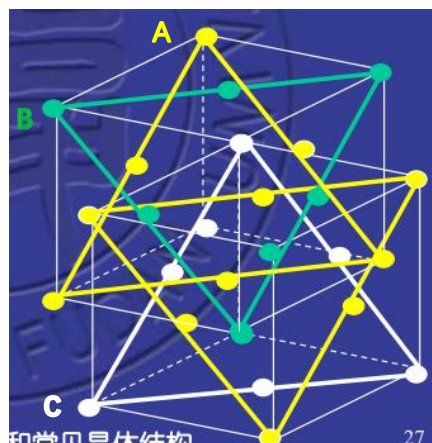
——可能的配位数是 12、8、6、4、3、2

密堆积——如果晶体完全由一种原子组成，二原子被看作小圆球，则这些全同的小圆球最紧密的堆积称为密堆积

——密堆积有两种：六角密积、（面心）立方密积



（六角密积）

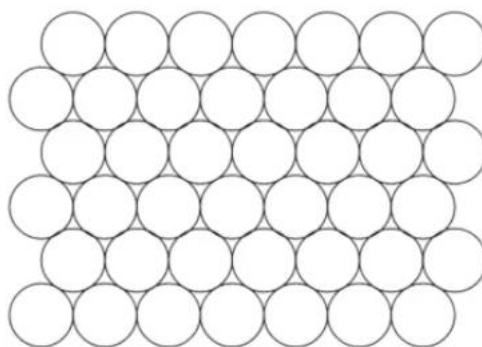


（面心立方密积）

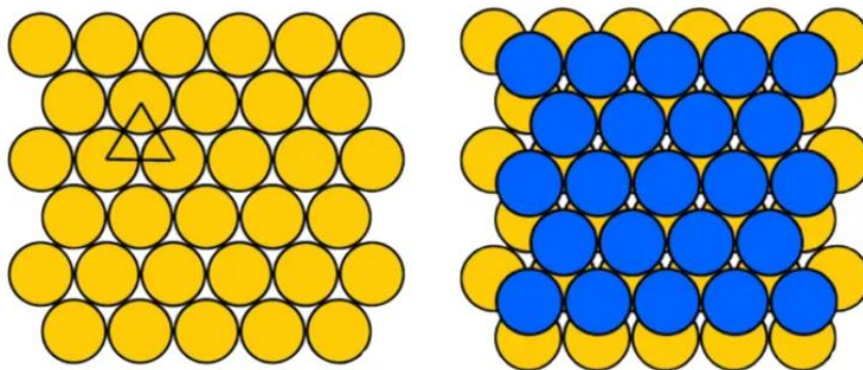
六角密积呈 ABAB 的堆积结构，立方密积呈 ABCABC 的堆积结构。

我们来具体看看：

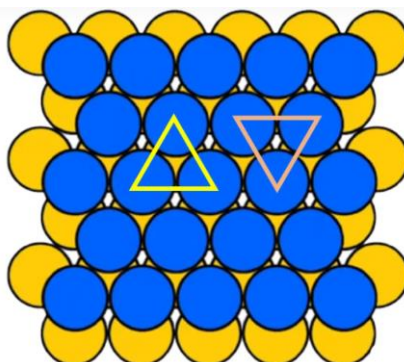
对于平面上的等径球堆积方式，我们很容易得到下图中的堆积方式空间利用率更高，这种堆积方式也就是六方最密堆积和（面心）立方最密堆积的第一层，称它为 A 层：



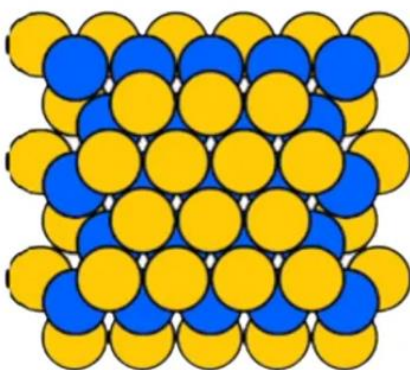
通过观察这种堆积方式，可以发现每三个黄色小球之间都存在一个空隙，将小球放到这些空隙中，我们就得到了最密堆积的第二层，称它为 B 层：



观察第二层最密堆积，可以发现每三个蓝色小球之间也都存在一个空隙，结合第一层黄色小球的位置，还可以发现这些空隙可以分为两种：一种空隙正对黄色小球的球心（图中黄框），一种正对黄色小球的空隙（图中橙框）：

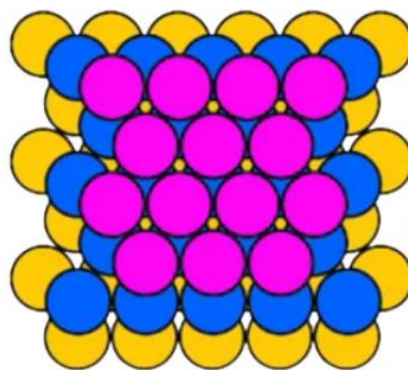


如果是全放到黄框位置，那么可以发现第三层的位置与第一层的位置是重叠的，所以称第三层也为 A 层，这种 **ABABAB** 的堆积方式就称为**六方最密堆积**；如果是全放到橙框位置，那么可以发现第三层的位置与第一层和第二层的位置都是错开的，所以称第三层为 C 层，这种 **ABCABC** 的堆积方式就称为**（面心）立方最密堆积**。



六方最密堆积

A...B...A

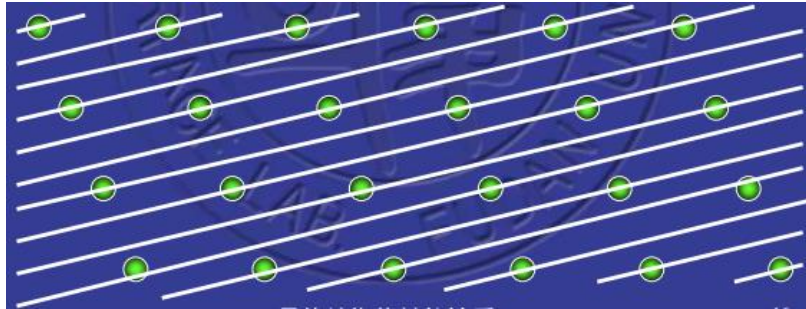


立方最密堆积

A...B...C

2. 晶列、晶向指数

布拉维格子的格点可以看作分布在一系列相互平等距的直线族上，这种直线称为**晶列**。



同一晶格，我们当然可以画出不同族的直线（晶列），那么我们就需要用**晶向指数**来定义不同晶列的方向。

晶向指数：一条晶列线中的任一格点，沿晶列方向到最近邻格点的平移矢量即为晶向；当我们选定基矢后，晶向就可以用晶向指数 $[l_1, l_2, l_3]$ 表示。

注意：

- ①晶向指数的 l_1, l_2, l_3 一般化简为互质的整数；
- ②晶向指数并不是唯一的，若选取原胞基矢，我们知道原胞基矢的选择是不唯一的，因此晶向指数也不唯一；但若选择晶胞基矢，由于晶胞基矢是唯一的，所以此时的晶向指数也是唯一的；
- ③晶列上面的点是格点，不是原子点！

3. 晶面、晶面指数、*Miller*指数

与晶列类似，晶格中的所有格点也可以看作在一族族相互平行的、间距相等的平面上，称为**晶面**。

当选定了基矢，那么我们就可以定义出晶面的方向了。当我们使用原胞基矢时，定义的方向称为**晶面指数**；当使用晶胞基矢时，称为**Miller指数**。（好像教科书里没有这么细分的定义）

如何定义晶面指数或Miller指数：

定义原点和基矢，某一个晶面在三个基轴上的截距分别为 u, v, w ，那么晶面指数（Miller指数）就是： $\left(\frac{1}{u} \frac{1}{v} \frac{1}{w}\right)$ ，且一般约化为互质整数。

例如，如右图该截距为：

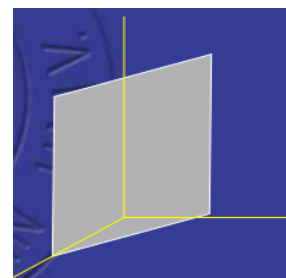
$$u = 2, v = 2, w = \infty$$

那么：

$$\frac{1}{u} : \frac{1}{v} : \frac{1}{w} = \frac{1}{2} : \frac{1}{2} : \frac{1}{\infty} = 1 : 1 : 0$$

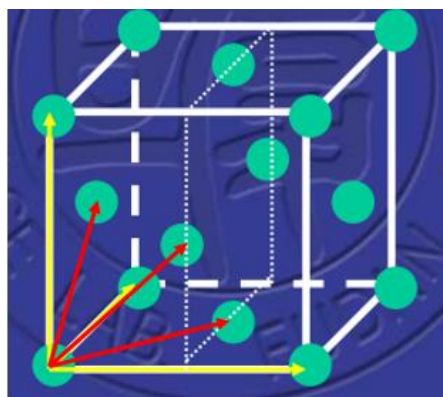
所以晶面指数（Miller指数）为：

$$(hkl) = (110)$$



讨论题：以Miller指数表示的晶面族(hkl)，其中的 hkl 是否是该晶面族中最靠近原点的晶面的基轴截距的倒数；若是晶面指数呢？

答案是：Miller指数不是，晶面指数是。如下图：



这是面心立方，上面的点是格点（同时也是原子点），黄色的为晶胞基矢，红色的为原胞基矢，虚线框为离原点最近的一个晶面。可见，若用晶胞基矢，其截距分别为 $\frac{1}{2}, \infty, \infty$ ，所以其Miller指数为(1,0,0)（已互质）；若用原胞基矢，其截距分别为1,1, ∞ ，所以其晶面指数为(1,1,0)。可见只有晶面指数满足是最近原点晶面截距的倒数。

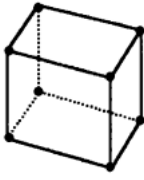
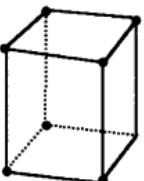
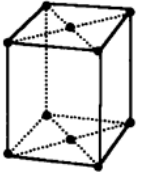
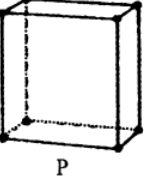
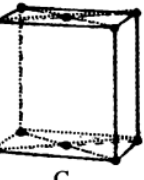
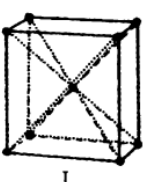

三、晶体的对称性操作

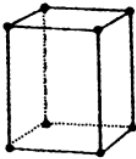
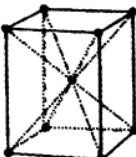

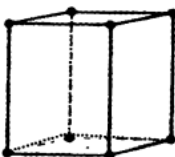
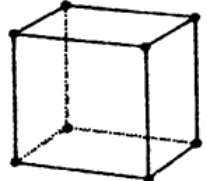
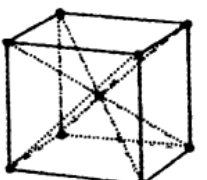
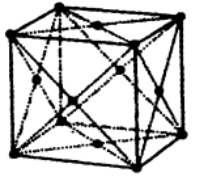
晶体的平移对称性对许可的转动操作由严格的限制，晶体中允许的转动对称轴只能是 1，2，3，4 和 6 重轴。

详细推导就不写啦(。·ω·。)

四、七大晶系和十四种晶格

任何一种晶体，对应的晶格都是十四种布拉维格子种的一种。

晶系	单胞基矢特性	布拉维格子	示意图
三斜	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$	简单三斜	
单斜	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$	简单单斜	
		底心单斜	
正交	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	简单正交	 P
		底心正交	 C
		体心正交	 I
		面心正交	 F

四方	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	简单四方	
		体心四方	
三角	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma$ $< 120^\circ \neq 90^\circ$	三角	
六角	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	六角	
立方	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	简单立方	
		体心立方	
		面心立方	

五、倒格子

1.为什么要倒(动量)空间

一个物理问题，既可以在正（坐标）空间描写，也可以在倒（动量）空间描写。那么对于晶体来说，我们已经有了上面那些对于坐标空间的描述了，为什么还要动量空间呢？原因我想是因为：

①适当的选取一个表象，可以使得问题简化，容易处理。后面我们可以看到，其实正空间和倒空间的变化就是作一个傅里叶变化。对于晶格的傅里叶变化，就是坐标表象 r 和动量表象 k 之间的变换，对于量纲来说， r 和 k 互为倒数，所以有正、倒空间的说法。那为什么说换个表象会变得容易处理呢？例如，电子在均匀空间运动，虽然坐标一直变化，但 k 守恒，这时在坐标表象当然不如在动量表象简单。再拓展一下，比如时域信号作傅里叶变换变成频域信号（ t 变为 ω ，量纲互为倒数），这时一个正弦信号在时间上无止境的波动就可以变为频率谱上的一个点，信息量不变但表达却大大简化了。这就是取不同空间，有时可以大大简化问题好处。

②对于晶格来说，正空间就是原子实际的空间（这么说也许不太准确，应该是格点实际空间），它的大小也就是原子大小的量级，我们如果人类想观察它，即使借助显微镜也不能看得清楚。虽然现在已经有了直接观察原子排列、晶体结构的技术了，但我们实际上观察晶格的常用方法是 **X 射线衍射**，因为它对周期性结构最灵敏。这样观察处理的晶格用数学的描述不是正格子，而是倒格子，这相当于在动量空间观察晶体。

2.倒空间的具体概念引入

先总结，其实就一句话，从正空间到倒空间只是一个数学变换——傅里叶变换。

按照布拉维格子的定义，总格点的密度可以写为：

$$\rho(\vec{r}) = \sum_l^{\infty} \delta(\vec{r} - \vec{R}_l) \quad (5-1)$$

由于布拉维格子的性质：格矢 $A + \text{格矢 } B = \text{格矢 } C$ ，所以：

$$\begin{aligned} \rho(\vec{r} + \vec{R}_n) &= \sum_l^{\infty} \delta(\vec{r} - (\vec{R}_l - \vec{R}_n)) = \sum_m^{\infty} \delta(\vec{r} - \vec{R}_m) = \rho(\vec{r}) \\ \Rightarrow \rho(\vec{r} + \vec{R}_n) &= \rho(\vec{r}) \end{aligned} \quad (5-2)$$

(2)式具有很深刻的含义：

①考虑到的体系足够大，布拉维格子实际上看作是无限拓展的，原点改变并不影响计算结果；

②对于所有的格矢 \vec{R}_n 都成立，这说明 $\rho(\vec{r})$ 是周期函数，平移布拉维格子的任意格矢不变，具有布拉维格子应有的平移对称性。

除了 $\rho(\vec{r})$ 外，晶体的其他一些性质，如质量密度，电子云密度，离子实产生的势场等亦为周期函数，也可以写成：

$$F(\vec{r} + \vec{R}_n) = F(\vec{r}) \quad (5-3)$$

这寓意了什么？也就是说每一个原胞内相同的点都是等价的，函数 $F(\vec{r})$ 是以每一个原胞体积为周期的函数。我们可以把 $F(\vec{r})$ 视作一个原胞体积为周期函数作傅里叶级数展开，就像课本那样做，但（我经过许久的思考）或许我把它视为周期为无限大的函数来做傅里叶变化更好理解。

作傅里叶变换：

$$\tilde{F}(\vec{k}) = \int_{\Omega_{all}} F(\vec{r}) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} d\vec{r} \quad (5-4)$$

由于(5-3)的周期条件：

$$\begin{aligned} \tilde{F}(\vec{k}) &= \int_{\Omega_{all}} F(\vec{r}) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} d\vec{r} \\ &= \int_{\Omega_{all}} F(\vec{r} + \vec{R}_l) e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{r} + \vec{R}_l)} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_l} d(\vec{r} + \vec{R}_l) \\ &= \left(\int_{\Omega_{all}} F(\vec{r}') e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}'} d\vec{r}' \right) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_l} \\ &= \tilde{F}(\vec{k}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_l} \end{aligned} \quad (5-5)$$

由于 $\tilde{F}(\vec{k})$ 不能为零，否则无意义，于是：

$$\begin{aligned} \tilde{F}(\vec{k}) (1 - e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_l}) &= 0 \\ \Rightarrow e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_l} &= 1 \\ \Rightarrow \vec{k} \cdot \vec{R}_l &= 2\pi m \quad (m \text{ 为整数}) \end{aligned} \quad (5-6)$$

我们知道 \vec{R}_n 的取值都是整数的（布拉维格点的定义），由上式可知 \vec{k} 的取法也不是连续的，它必须满足上述条件，这样，我们不妨在 \vec{k} 下面改成大写并加个下标（以后的倒格矢都这样表示），于是上式关系写为：

$$\vec{K}_n \cdot \vec{R}_l = 2\pi m \quad (m \text{ 为整数}) \quad (5-7)$$

满足(7)式的全部矢量 \vec{K}_n 的端点，就称为（对应正格子的）**倒格子**；矢量 \vec{K}_n 就是倒格子中的**倒格矢**。而(7)式这个约束条件是由于实晶格的平移周期性造成的，即如果由平移周期性，那么一定在 Fourier 空间存在 \vec{K}_n 矢量满足这个关系。

值得注意一下，(5-7)的条件是说：对于一个倒格矢 \vec{K}_n ，它与所有的正格矢点积都应该等于 2π 的整数倍。

那问题来了，**这个 \vec{K}_n 矢量有什么意义？为什么全部的 \vec{K}_n 矢量的端点构成了一个布拉维倒格子？**

要回答这个问题，我们来看看总格点的密度函数的傅里叶变换：

$$\rho(\vec{r}) = \sum_l \delta(\vec{r} - \vec{R}_l)$$

↓ Fourier transform

$$\tilde{\rho}(\vec{k}) = \int_{\Omega_{\text{all}}} \rho(\vec{r}) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} d\vec{r} = \int_{\Omega_{\text{all}}} \sum_l \delta(\vec{r} - \vec{R}_l) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} d\vec{r} = \sum_l e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_l} \quad (5-8)$$

(这里只是基本的傅里叶变换，并没有引入平移对称性的条件限制)

由(5-7)的条件可知：

$$e^{\vec{K}_n \cdot \vec{R}_l} = e^{2\pi m} = 1 \quad (5-9)$$

(5-8)(5-9)相乘得：

$$\tilde{\rho}(\vec{k}) = \sum_l e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_l} \cdot e^{\vec{K}_n \cdot \vec{R}_l} = \sum_l e^{-i(\vec{k} - \vec{K}_n) \cdot \vec{R}_l} \quad (5-10)$$

(在这里才引入了平移对称性的限制条件)

利用Poisson求和公式，即可的：

$$\tilde{\rho}(\vec{k}) = \sum_l e^{-i(\vec{k} - \vec{K}_n) \cdot \vec{R}_l} = \sum_n \delta(\vec{k} - \vec{K}_n) \quad (5-11)$$

(不懂，泊松求和公式怎么推出这个来的，看了好久都不懂!)

(咳咳，先不管懂不懂到底是怎么推出了的，接受先吧。。)

在 $\vec{K}_n \cdot \vec{R}_l = 2\pi m$ 的约束下，也就是说在正格子平移不变性的约束下，对正格子 δ 函数作

傅里叶变化得到的也是 δ 函数，也就是说也是个格子，是个倒格子。或者说前面 $\vec{K}_n \cdot \vec{R}_l =$

$2\pi m$ 的关系定义了倒空间矢量，也定义出了倒格子， \vec{K}_n 的量纲为 \vec{R}_n 的倒数。

3.倒格子的基矢

对于正格子：

①正格子基矢表示为 $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$;

②正格子格矢表示为 $\vec{R}_l = l_1 \vec{a}_1 + l_2 \vec{a}_2 + l_3 \vec{a}_3$ (l_1, l_2, l_3 为整数)

我们想定义一组倒格子的基矢 $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$ ，使得：倒格子格矢也可以表示为 $\vec{k}_n = n_1 \vec{b}_1 + n_2 \vec{b}_2 + n_3 \vec{b}_3$ (n_1, n_2, n_3 为整数)，而且满足晶格平移对称性的约束条件 $\vec{k}_n \cdot \vec{R}_l = 2\pi m$ 。

于是，我们定义倒格子的基矢组 \vec{b}_i 要与正格子的基矢组 \vec{a}_j 满足如下关系

$$\vec{b}_i \cdot \vec{a}_j = 2\pi \delta_{ij} \quad (5-12)$$

根据(12)式我们就定义出了倒格子的基矢。

$\vec{b}_i \cdot \vec{a}_j = 2\pi\delta_{ij}$ 这样的定义表示了什么?

表示的是**正交关系**! 即 \vec{b}_1 与 \vec{a}_2 和 \vec{a}_3 正交! 也就是说矢量 \vec{b}_1 与 $\vec{a}_2 \times \vec{a}_3$ 平行, 即可写:

$$\vec{b}_1 = \eta(\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) \quad (2-13)$$

再利用(2-12)式的关系:

$$\begin{aligned} \vec{a}_1 \cdot \vec{b}_1 &= \eta \vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) = 2\pi \\ \Rightarrow \eta &= \frac{2\pi}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \\ \Rightarrow \vec{b}_1 &= 2\pi \frac{(\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \end{aligned} \quad (2-14)$$

类似的, 就可以得到:

$$\begin{cases} \vec{b}_1 = 2\pi \frac{(\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \\ \vec{b}_2 = 2\pi \frac{(\vec{a}_3 \times \vec{a}_1)}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \\ \vec{b}_3 = 2\pi \frac{(\vec{a}_1 \times \vec{a}_2)}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} \vec{a}_1 = 2\pi \frac{(\vec{b}_2 \times \vec{b}_3)}{\vec{b}_1 \cdot (\vec{b}_2 \times \vec{b}_3)} \\ \vec{a}_2 = 2\pi \frac{(\vec{b}_3 \times \vec{b}_1)}{\vec{b}_1 \cdot (\vec{b}_2 \times \vec{b}_3)} \\ \vec{a}_3 = 2\pi \frac{(\vec{b}_1 \times \vec{b}_2)}{\vec{b}_1 \cdot (\vec{b}_2 \times \vec{b}_3)} \end{cases} \quad (2-15)$$

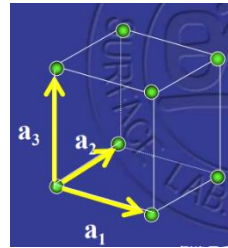
由上式, 我们不能得出三个结论:

- ①所谓的倒格子和正格子互为正倒, 也就是说正格子可以看作是倒格子的倒格子;
- ②由定义, 给定了正格子的基矢, 那么倒格子的基矢也就确定了。
- ③正格子原胞体积为 $\Omega = |\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)|$, 倒格子原胞体积为 $\Omega^* = |\vec{b}_1 \cdot (\vec{b}_2 \times \vec{b}_3)| = \frac{(2\pi)^3}{\Omega}$ 。

4.重要的例子

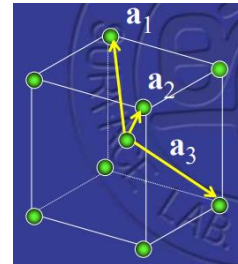
①简立方格子的倒格子仍然是简立方格子

$$\begin{cases} \vec{a}_1 = a\vec{i} \\ \vec{a}_2 = a\vec{j} \\ \vec{a}_3 = a\vec{k} \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} \vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a}\vec{i} \\ \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a}\vec{j} \\ \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{a}\vec{k} \end{cases}$$



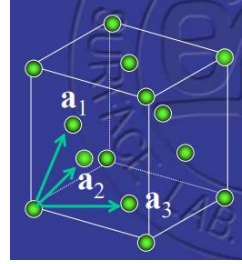
②体心立方格子的倒格子是面心立方格子

$$\begin{cases} \vec{a}_1 = \frac{a}{2}(-\vec{i} + \vec{j} + \vec{k}) \\ \vec{a}_2 = \frac{a}{2}(+\vec{i} - \vec{j} + \vec{k}) \\ \vec{a}_3 = \frac{a}{2}(+\vec{i} + \vec{j} - \vec{k}) \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} \vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a}(\vec{j} + \vec{k}) \\ \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a}(\vec{i} + \vec{k}) \\ \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{a}(\vec{i} + \vec{j}) \end{cases}$$



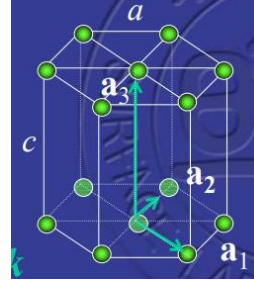
③面心立方格子的倒格子是体心立方格子

$$\begin{cases} \vec{a}_1 = \frac{a}{2}(\vec{j} + \vec{k}) \\ \vec{a}_2 = \frac{a}{2}(\vec{i} + \vec{k}) \\ \vec{a}_3 = \frac{a}{2}(\vec{i} + \vec{j}) \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} \vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a}(-\vec{i} + \vec{j} + \vec{k}) \\ \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a}(+\vec{i} - \vec{j} + \vec{k}) \\ \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{a}(+\vec{i} + \vec{j} - \vec{k}) \end{cases}$$



④简单六角格子的倒格子仍然是简单六角格子

$$\begin{cases} \vec{a}_1 = \frac{a}{2}(\sqrt{3}\vec{i} + \vec{j}) \\ \vec{a}_2 = \frac{a}{2}(-\sqrt{3}\vec{i} + \vec{j}) \\ \vec{a}_3 = c\vec{k} \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} \vec{b}_1 = \frac{2\pi}{\sqrt{3}a}(\vec{i} + \sqrt{3}\vec{k}) \\ \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{\sqrt{3}a}(-\vec{i} + \sqrt{3}\vec{k}) \\ b_3 = \frac{2\pi}{c}\vec{k} \end{cases}$$



由上面例子，我们看见三种立方格子的倒格子还是立方格，六角也一样，不免猜测有这样的结论：**倒格子保持了对应正格子的宏观对称性**。在群论中可以证明这个猜测是正确的。

5. 布里渊区(Brillouin)区

倒格子原胞不常用，常用的是Brillouin区。

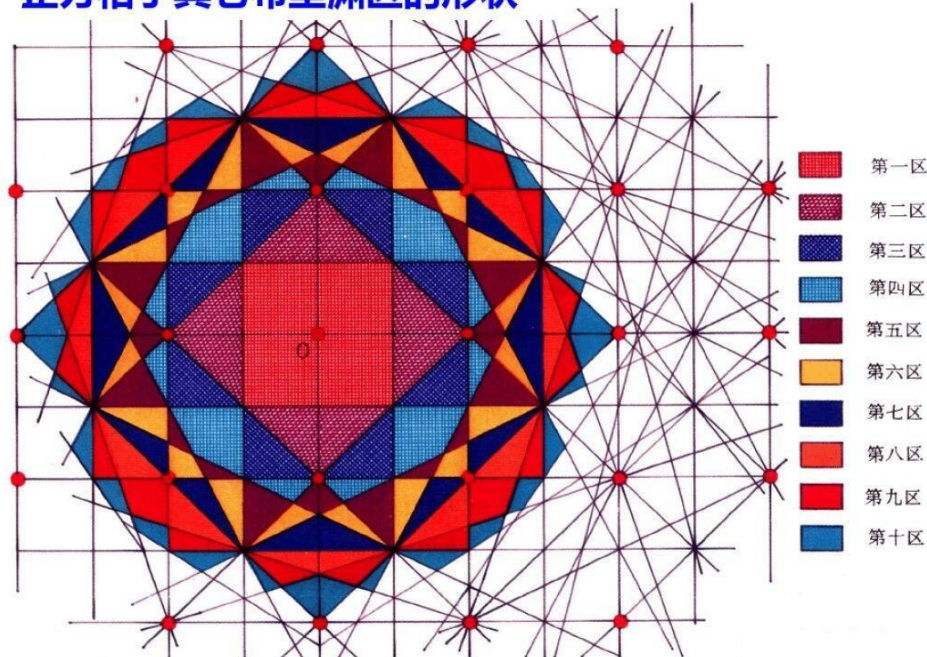
Brillouin区是：以坐标空划分Wigner – Seitz原胞的方法，即取倒格矢中垂面将空间划分成一个个不同阶的Brillouin区。

*含原点不经任何中垂面的区域称为第一Brillouin区；

*其余为第二、三……等不同阶的Brillouin区；

在以后的章节，布里渊区的概念经常用到，特别是第一布里渊区！

正方格子其它布里渊区的形状



6. 补充倒格矢的几个性质

(这里是做完这章笔记后补充的, 之前没注意这点知识, 在做下一章笔记时发现, 好像知道这几点后面对面的理解有不少帮助。但由于在学校的时间不多, 其实主要是还是因为我太过于懒惰(●◡●), 所以就自己总结一下结论, 不给具体公式推导了。)

- ① 一个倒格矢总有一组晶面与它正交;
- ② 若与这个倒格矢正交的晶面间距为 d , 那么在这个倒格矢方向上, 最短的倒格矢长度为 $\frac{2\pi}{d}$ 。
- ③ 正格子越大, 倒格子越小; 正格子越小, 倒格子越大。

六、晶体结构衍射理论

我们说过，相比直接观察技术，衍射技术对晶体的周期性结构更加灵敏。

直接观察晶体结构技术，如 TEM、STM、FIM，但这些技术是观察点缺陷、位错、台阶、表面和界面的理想方法，因为可以直接反映这类结构的特征；

而晶体内部周期性结构的观察，还是靠衍射技术：

- ① 晶体的衍射实验可以用 X 射线，根据不同的晶体，还可以选择波长适合（波长尺度应与原子间距相当）的实物粒子，如中子、电子作为入射粒子。
- ② X 射线和电子作入射束，主要是被晶体中的电子散射，而中子则是被原子核散射。

补充一下：

- ① X 射线是一种频率极高，波长极短、能量很大、具有穿透性的电磁波。
- ② 产生 X 射线的最简单方法是用加速后的电子撞击金属靶。撞击过程中，电子突然减速，其损失的动能会以光子形式放出，形成 X 光光谱的连续部分，称之为轭致辐射。

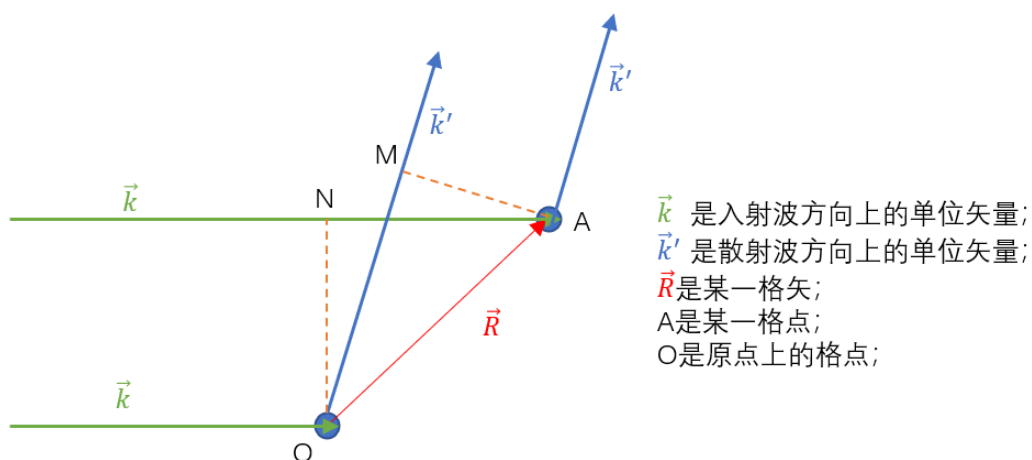
这节我们来讨论一下，为什么用衍射方法可以确定晶体结构，它的理论根据是什么？

1. 劳厄条件(Laue condition)

先作两个假设（近似）：

- ① 当温度 $T \neq 0$ 时，晶体中的原子围绕其平衡位置做小的热振动，我们忽略这一部分影响（实际上影响也不大）；
- ② 有热振动，会导致 X 射线的非弹性散射，但我们忽略了热振动，所以只考虑 X 射线的散射是弹性散射。

现在我们讨论一种格点：一个基元里就只有一个原子。



如上图， \vec{k} 方向的入射 X 波分别被 O, A 两个格点散射到 \vec{k}' 方向上，准确地说明：是被格点

所代表的一个原子的核外电子所散射。

则，两个散射波的光程差为：

$$\Lambda = NA - OM = \vec{R} \cdot \vec{k} - \vec{R} \cdot \vec{k}' \quad (6-1)$$

因而相位差为：

$$\delta = \vec{R} \cdot (\vec{k} - \vec{k}') \frac{2\pi}{\lambda} = \vec{R} \cdot (\vec{K} - \vec{K}') \quad (6-2)$$

(注意 \vec{k}, \vec{k}' 是无量纲的方向单位矢量, \vec{K}, \vec{K}' 是有量纲的波矢)

设在 \vec{k}' 方向散射波的振幅正比于散射位置的电子量, 我们用 $n(\vec{r})$ 表示电子浓度, 所以晶体

在 \vec{k}' 方向总的散射振幅由积分, 而且就设原点处的散射波的初相位为零, 则:

$$A_{tot} = \int_{\Omega_{tot}} n(\vec{r}) e^{i\delta} d\vec{r} = \int_{\Omega_{tot}} n(\vec{r}) e^{-i(\vec{K}' - \vec{K}) \cdot \vec{r}} d\vec{r} \quad (6-3)$$

说明一下, 某一原子的电子浓度, 在原子尺度处随距离的增加指数衰减, 所以上式的积分范围就是全区域。

而由于格点的平移对称性, $n(\vec{r})$ 是周期性的:

$$n(\vec{r} + \vec{R}_n) = n(\vec{r}) \quad (6-4)$$

因此(6-3)式可写为:

$$\begin{aligned} A_{tot} &= \int_{\Omega_{tot}} n(\vec{r}) e^{-i(\vec{K}' - \vec{K}) \cdot \vec{r}} d\vec{r} \\ &= \int_{\Omega_{tot}} n(\vec{r} + \vec{R}_n) e^{-i(\vec{K}' - \vec{K}) \cdot (\vec{r} + \vec{R}_n)} e^{i(\vec{K}' - \vec{K}) \cdot \vec{R}_n} d(\vec{r} + \vec{R}_n) \\ &= \left(\int_{\Omega_{tot}} n(\vec{r}') e^{-i(\vec{K}' - \vec{K}) \cdot \vec{r}'} d\vec{r}' \right) e^{i(\vec{K}' - \vec{K}) \cdot \vec{R}_n} \\ &= A_{tot} e^{i(\vec{K}' - \vec{K}) \cdot \vec{R}_n} \\ &\Rightarrow A_{tot} (1 - e^{i(\vec{K}' - \vec{K}) \cdot \vec{R}_n}) = 0 \\ &\Rightarrow (\vec{K}' - \vec{K}) \cdot \vec{R}_n = 2\pi m, (m \text{ 整数}) \end{aligned} \quad (6-5)$$

观察(20), 这是不是就是倒格子满足的条件。

即散射前后波矢的改变 $\vec{K}' - \vec{K}$ 为倒格矢, 即:

$$\vec{K}' - \vec{K} = \vec{K}_n \quad (6-6)$$

时, $A_{tot} \neq 0$, 才能在 \vec{k}' 方向观察到 X 射线的相长干涉。这就是有关 X 射线衍射的劳厄条件(Laue condition)。

2. 劳厄条件的另一种形式（意义）

由于我们假设是弹性散射，所以有：

$$|\vec{K}'| = |\vec{K}| \quad (6-7)$$

所以对(6-6)式可化为：

$$\begin{aligned} \vec{K}' &= \vec{K} + \vec{K}_n \\ \Rightarrow |\vec{K}'|^2 &= |\vec{K}|^2 + |\vec{K}_n|^2 + 2\vec{K} \cdot \vec{K}_n \\ \Rightarrow \vec{K} \cdot \vec{K}_n &= -\frac{|\vec{K}_n|^2}{2} \end{aligned} \quad (6-8)$$

由于倒格子也是布拉维格子，我们不妨做一个这样的替换 $\vec{K}_n = -\vec{K}_n$ ，改写(6-8)，我们会更清楚地看到它背后的一个物理意义：

$$\vec{K} \cdot \vec{K}_n = \frac{|\vec{K}_n|^2}{2} \quad (6-9)$$

(6-9)就是劳厄条件的另一种表达，这样的形式可以看出一个重要的物理意义。

由(6-9)式我们可以看到，劳厄条件相当于入射波矢 \vec{K} 在倒格矢 \vec{K}_n 的投影应为 \vec{K}_n 长度的一半，即满足劳厄条件的，也就说能看到衍射的入射波矢 \vec{K} 的端点一定落在 \vec{K}_n 的垂直平分面上。

这样我们又能得到一个推论：**Brillioun区边界面上的任何矢量都满足衍射极大这样条件。**应为我们定义Brillioun区就是用以坐标空划分Wigner – Seitz原胞的方法，也就是格点中垂线划分法。

这意味着的物理含义究竟是什么呢？

可以这样想：垂直倒格矢 \vec{K}_n 的一组晶面间距为 d 。入射波满足(6-9)式条件，所以可写为：

$$\begin{aligned} K K_n \sin \theta &= \frac{K_n^2}{2} \\ \Rightarrow K \sin \theta &= \frac{K_n}{2} \end{aligned}$$

其中在这个方向上最短的倒格矢长度为 $\frac{2\pi}{d}$ ，因此 K_n 可写为：

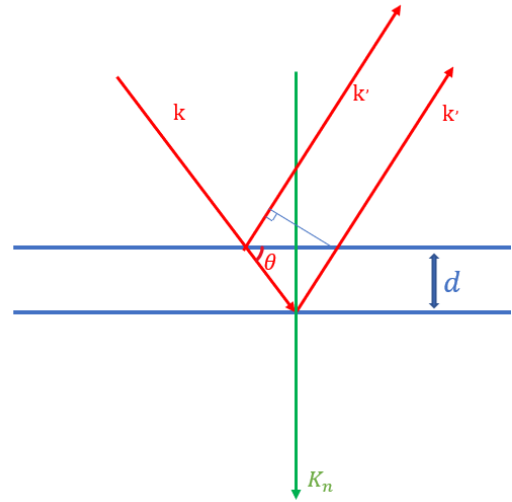
$$K_n = \frac{2\pi n}{d}$$

而波矢可写为：

$$K = \frac{2\pi}{\lambda}$$

结合上式可得：

$$\begin{aligned} \frac{2\pi}{\lambda} \sin \theta &= \frac{\pi n}{d} \\ \Rightarrow n\lambda &= 2d \sin \theta \end{aligned}$$



这时发现了关键的一点了吧？上式就是光学当中的布拉格条件。也就是说：当满足劳厄条件时。与 $Brillioun$ 区边界平行的晶面族对入射波就会产生强烈的散射（反射），（反射波）叠加刚好是相长干涉。这就是劳厄条件的物理意义，它对应的正是布拉格条件。

但明显的，劳厄条件的形式是看倒格子；布拉格条件是看正格子。对于给定的正格子，得到相应的倒格子远比搞清楚所有可能的晶面系要容易。因此一般用劳厄密条件分析更方便。

我们上述是用 X 射线进行讨论的，但也说过电子波也会被散射。同样的，当电子波矢落在 $Brillioun$ 区边界面上时，电子将遭受与 $Brillioun$ 区边界平行的晶面族强烈散射，叠加形成很强的散射波，此时电子能带出现**能隙**。

能隙：该能量区域无电子。

在电子不受原子作用(比如自由电子)时，电子能量 $E(\vec{k})$ 是连续的。在电子受原子作用时(因有晶格也因而存在 $Brillioun$ 区边界)，电子受 $Brillioun$ 边界的散射，连续能级会形成一个与 \vec{k} 有关的能隙。能隙将原来连续分布的能量分割，即形成了所谓的**能带**。在后面章节会具体学习**能带理论**。

3.几何结构因子和原子形状因子

上述讨论中，我们都是以“一个基元就是一个原子”的基础所展开的。当一个基元中的原子数不止一个时，我们上述的讨论就显得不够充分了。毕竟引起散射的不是格点，格点只是一个人脑子里的抽象概念，真正引起散射的是原子（核外电子或原子核）。

因此当基元中又多个原子时，我们就要引入**几何结构因子**作为补充。

而且当基元中原子种类不同时，我们还要引入**原子形状因子**作为补充。

看看(6-3)式：

$$A_{tot} = \int_{\Omega_{tot}} n(\vec{r}) e^{-i(\vec{K}' - \vec{K}) \cdot \vec{r}} d\vec{r} \quad (6-10)$$

我们已经知道了 $\vec{K}' - \vec{K} = \vec{K}_n$ ，是倒格子上一个格矢：

$$A_{tot} = \int_{\Omega_{tot}} n(\vec{r}) e^{-i\vec{K}_n \cdot \vec{r}} d\vec{r}$$

上面是一个基元只有一个原子的情况，而且上面的 $n(\vec{r})$ 代表的是全实空间中总电子密度。

下面我们来重新定义，取原胞某一角处 $\vec{r} = 0$ ，相对于此，原胞中 p 个原子的位置为 \vec{d}_i 。 \vec{r} 处电子浓度为基元中所有原子贡献的总和为 $n(\vec{r})$ ，即：

$$n(\vec{r}) = \sum_{j=1}^p n_j(\vec{r} - \vec{d}_j) \quad (6-11)$$

且引入相对坐标：

$$\vec{\eta}_j = \vec{r} - \vec{d}_j \quad (6-12)$$

且认为所有 N 个原胞的散射振幅贡献都相等（QWQ 我觉得这个假设有点勉强），于是得晶

体的总散射振幅为：

$$\begin{aligned}
 A_{tot}(\vec{K}_n) &= N \sum_{j=1}^p \int_{\Omega_{tot}} n_j(\vec{r}_j) e^{-i\vec{K}_n \cdot \vec{r}} d\vec{r} \\
 &= N \sum_{j=1}^p \int_{\Omega_{tot}} n_j(\vec{r}_j) e^{-i\vec{K}_n \cdot (\vec{r} - \vec{d}_j)} d(\vec{r} - \vec{d}_j) \\
 &= N \sum_{j=1}^p e^{-i\vec{K}_n \cdot \vec{d}_j} \int_{\Omega_{tot}} n_j(\vec{r}_j) e^{-i\vec{K}_n \cdot \vec{r}_j} d\vec{r}_j \\
 &\left(= N \sum_{j=1}^p e^{-i\vec{K}_n \cdot \vec{d}_j} \int_{\Omega_{tot}} n_j(\vec{r}_j) e^{-i\vec{K}_n \cdot \vec{r}_j} d\vec{r}_j \right)
 \end{aligned} \tag{6-13}$$

上式就是在考虑一个基元里面又多个不同种原子时的情况。由此，我们可以定义：

①原子形状因子 $f_j(\vec{K}_n)$ ：

$$f_j(\vec{K}_n) = \int_{\Omega_{tot}} n_j(\vec{r}_j) e^{-i\vec{K}_n \cdot \vec{r}_j} d\vec{r}_j \tag{6-14}$$

原子形状因子的物理意义就是：基元里某一原子的散射贡献，体现在不同种原子的 $n_j(\vec{r}_j)$ 不同导致的不同贡献。

②几何结构因子 $S(\vec{K}_n)$ ：

$$S(\vec{K}_n) = \sum_{j=1}^p f_j(\vec{K}_n) e^{-i\vec{K}_n \cdot \vec{d}_j} \tag{6-15}$$

几何结构因子的物理意义就是：一个原胞中所有原子的散射的干射叠加，体现在原胞的各个原子位置 \vec{d}_j 不同，所造成的散射的不同相位的叠加，体现的是原胞中原子结构的影响。

4.消光条件

概况上述来说，对于一个晶体，由于晶体的布拉维格子的结构，衍射束的方向一定满足劳厄条件，即： $\vec{K}' - \vec{K} = \vec{K}_n$ 。但实际上我们是否能够看到衍射斑点，还是取决于结构因子。衍射束的相对强度正比于：

$$I \propto |S(\vec{K}_n)|^2 = S(\vec{K}_n) \cdot S(\vec{K}_n)^* \tag{6-16}$$

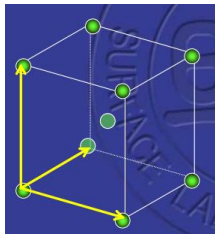
下面我们具体看一些例子：

虽然我们上面说的是：“一个原胞就是一个原子的情况，和一个原胞有多个原子的情况”。但实际上，在分析晶体的 X 射线衍射结果时，我们通常不用原胞作为基本结构，而是用晶胞作为基本结构。这是当然可以的，因为我们同样可以用一个点来代表晶胞，可以把这个点叫

做结点，结点也满足平移对称性，同样有劳厄条件。

所以一下我们用晶胞为基本结构，看看晶胞里面的原子的“原子结构因子”对最后衍射结构的影响。分析究竟什么情况才能看到衍射斑。

①体心立方结构：



以前我们就分析过，体心立方结构中一个晶胞包含了两个原子，其相对晶胞位置分别为：

$$\vec{d}_1 = (0,0,0) \quad (6-17)$$

$$\vec{d}_2 = (0.5,0.5,0.5) \quad (6-18)$$

以一个立方晶胞作讨论，其晶胞格点对于的倒格矢可写成：

$$\vec{K}_n = h_1\vec{b}_1 + h_2\vec{b}_2 + h_3\vec{b}_3 = 2\pi(h_1\vec{a}_1 + h_2\vec{a}_2 + h_3\vec{a}_3) \quad (6-19)$$

代入(6-14)式可得原子结构因子为(假设 $f_j(\vec{K}_n) = f$):

$$\begin{aligned} S(\vec{K}_n) &= \sum_{j=1}^p f_j(\vec{K}_n) e^{-i\vec{K}_n \cdot \vec{d}_j} \\ &= f(e^{-i\vec{K}_n \cdot \vec{d}_1} + e^{-i\vec{K}_n \cdot \vec{d}_2}) \\ &= f(1 + e^{-i\pi(h_1+h_2+h_3)}) \\ \Rightarrow S(\vec{K}_n) &= \begin{cases} 0 & ; \quad h_1 + h_2 + h_3 = \text{奇数} \\ 2f & ; \quad h_1 + h_2 + h_3 = \text{偶数} \end{cases} \quad (6-20) \end{aligned}$$

可见当 $(h_1 + h_2 + h_3 = \text{奇数})$ ，是没有衍射谱的。

嗯~ o(*▽*)o，复习的时候看到我写的这个体心立方结构的消光条件的推导过程感觉有点问题，这(6-19)莫名其妙。。。