

晶体：原子、离子等周期性规则排列组成的固体

晶体结构 = 点阵 + 结构基元

晶体点阵：二维：①能反映出点阵周期性和对称性

②尽可能多直向，面积最小

③原胞：只含一个阵点 复胞：含有多个阵点

三维：长度 a, b, c 角度 α, β, γ

$R = u \cdot a + v \cdot b + w \cdot c$ 若 u, v, w 为整数， R 是一个阵点

立方点阵原胞



简单立方

阵点

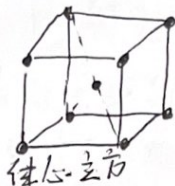
$(0,0,0)$

6个近邻

CsCl (简单立方)

Cl: $0,0,0$ — 一类等原子

Cs: $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ — 另一类等原子



体心立方

$(0,0,0)$ $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$

8个近邻

Fe (体心~)

晶胞 2个Fe原子

$(0,0,0)$ $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$



面心立方

$(0,0,0)$ $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$

12个近邻

Cu (面心~)

晶胞 4个Cu原子

$(0,0,0)$ $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$

NaCl (面心~)

晶胞 4个Na⁺ 4个Cl⁻

金刚石 (面心立方)

晶胞中有8个C原子

$(0,0,0)$ $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$

$(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})$ $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$ $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$

如何描述晶格

(1) 晶向指数

平行阵点直线中选择过原点

在该直线上任选一个阵点量出坐标

把三个坐标化为简单整数 $[h, k, l]$

$\langle h, k, l \rangle$, $\langle 1, 1, 1 \rangle$ 晶向包括 $[1, 1, 1]$, $[\bar{1}, \bar{1}, \bar{1}]$, $[1, \bar{1}, 1]$, ... $\{h, k, l\}$ 晶面族 包括 $\{ \}$

(2) 晶面指数 (米勒指数)

量出与三个晶轴的截距

写出三个截距的倒数

化为简单整数 (h, k, l)

倒易格子：定义： $a_i \cdot a_j^* = \delta_{ij} \begin{cases} 0 & (i \neq j) \\ 1 & (i = j) \end{cases}$

倒易空间3个基矢 a_1^* a_2^* a_3^*

$\vec{a}_1 = \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}$ $\vec{a}_2 = \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_2 \cdot (\vec{a}_3 \times \vec{a}_1)}$...

性质：①倒易格子矢 $g(h, k, l)$ 垂直实空间 (h, k, l) 晶面

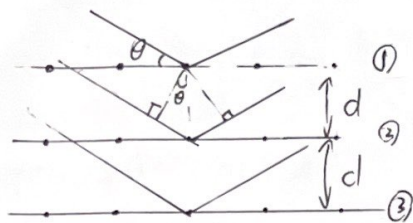
②倒易格子 $g(h, k, l)$ 模是为实空间 (h, k, l) 晶面间距的倒数 $\frac{1}{d_{h,k,l}}$

③倒易格子 $g(h, k, l)$ 且有与波数矢呈相同量纲 $[nm]^{-1}$

光程方程: $\delta = AC - DB = a \cos \alpha - a \cos \alpha_0 = a(\vec{s} - \vec{s}_0) = H \cdot \lambda$ 相干衍射

确定衍射方向的基本公式 三维原子列 $a(\vec{s} - \vec{s}_0) = H \cdot \lambda$ $b(\vec{s} - \vec{s}_0) = K \cdot \lambda$ $c(\vec{s} - \vec{s}_0) = L \cdot \lambda$

布拉格反射 - 镜面反射 $\delta = 2d \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda$ 描述晶格中相邻晶面产生干涉的必要条件



选择镜面反射方向

产生衍射的极限斜: $\sin \theta \leq 1$ $\frac{n\lambda}{2d} \leq 1$, $d \geq \frac{n\lambda}{2}$

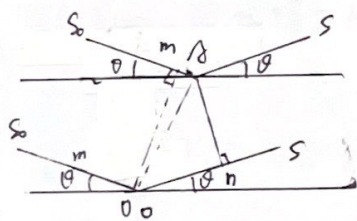
$n\lambda \leq 2d$ 波长越长, 衍射峰越多 $\lambda_{max} = 2d$

n -衍射级数 $n=1$ 一级衍射 $2 \frac{d}{\lambda} \sin \theta = n$

$2d \sin \theta = n\lambda$ 衍射方向是晶面间距的函数

不同晶系或同一晶系不同晶胞大小的晶体衍射花样不同

厄瓦尔德圆与衍射方程



光程 $\delta = -\lambda m + 0n = \vec{OA}(\vec{s} - \vec{s}_0) = H \cdot \lambda$

位相 $\phi = \frac{2\pi}{\lambda} \delta = 2\pi \frac{(\vec{s} - \vec{s}_0) \cdot \vec{OA}}{\lambda}$ 若把 $\frac{\vec{s} - \vec{s}_0}{\lambda}$ 表示成一个倒易格子

$(\frac{\vec{s} - \vec{s}_0}{\lambda}) = h\vec{a}_1^* + k\vec{a}_2^* + l\vec{a}_3^*$ $\vec{OA} = p\vec{a}_1 + q\vec{a}_2 + r\vec{a}_3$ $\phi = 2\pi(hp + kq + lr)$

ϕ 为 2π 的整数倍 故 $(hp + kq + lr)$ 为整数, 故 h, k, l 为整数

即 $(\frac{\vec{s} - \vec{s}_0}{\lambda})$ 为倒易空间中一个倒易格子

产生衍射的必要条件: $(\frac{\vec{s} - \vec{s}_0}{\lambda}) = h\vec{a}_1^* + k\vec{a}_2^* + l\vec{a}_3^* = H\vec{h}, K\vec{k}, L\vec{l}$ (倒易晶格格子)

-2电子对X射线的散射 $I_p = I_0 \frac{e^2}{m^2 c^4 r^2} \frac{1 + \cos^2 \theta}{2}$

一个原子对X射线的散射 $I_a = I_0 \frac{Ze^2}{m^2 c^4 r^2} \frac{1 + \cos^2 \theta}{2} = Z^2 I_e$ 原子散射因子校正 f $I_a = f^2 I_e$

单胞对X射线散射

结构因子 $F_{hkl} = \frac{\lambda b}{\lambda_e}$ 单胞各原子占据的位置不同(原子种类不同), 合成散射振幅非加和

$F_{hkl} = \frac{\lambda b}{\lambda_e} = \sum_{j=1}^n f_j e^{i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)} = \sum_{j=1}^n f_j [\cos 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) + i \sin(\dots)]$

衍射线强度 $\sim |F_{hkl}|^2 \Rightarrow |F_{hkl}| = \sqrt{[\sum_{j=1}^n f_j \cos 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)]^2 + [\sum_{j=1}^n f_j \sin 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)]^2}$

衍射充分条件: ① 满足布拉格方程 ② $F_{hkl} \neq 0$

由于 $F_{hkl} = 0 \Rightarrow$ 系统消光

点阵消光: 由于体心/面心上附加阵点引起 $F_{hkl} = 0$

简单立方: 全部有反射

体心立方: $h+k+l$ 为偶数

面心立方: h, k, l 全奇或全偶

结构消光: 具有两类以上等同亚晶格的, 互降消光 + 结构消光

因消光: 有序: 当 $h+k+l$ 为偶 $(f_a + f_b)^2$ 不消光

当 $h+k+l$ 为奇 $(f_a - f_b)^2$ 不消光

无序: $\begin{cases} h+k+l = \text{偶} & (f_a + f_b)^2 \text{ 不消光} \\ h+k+l = \text{奇} & (f_a + f_b - f_a + f_b)^2 \text{ 消光} \end{cases}$

布洛赫定理: $\psi(r+R_n) = e^{ik \cdot R_n} \psi(r)$ k 为波矢, R_n 为平移矢量

当平移晶格矢量为 R_n 时, 波函数只增加一个位相因子 $e^{ik \cdot R_n}$

晶体中电子波函数可以写成: $\psi(r) = e^{ik \cdot r} u(r)$ $u(r+R_n) = u(r)$

引入周期性边界条件, 晶体在 a_1, a_2, a_3 方向上有 N_1, N_2, N_3 个原子

$$\left. \begin{aligned} \psi(r) &= \psi(r+N_1 a_1) = \lambda_1^{N_1} \psi(r) \\ \psi(r) &= \psi(r+N_2 a_2) = \lambda_2^{N_2} \psi(r) \\ \psi(r) &= \psi(r+N_3 a_3) = \lambda_3^{N_3} \psi(r) \end{aligned} \right\} \begin{aligned} \lambda_1 &= e^{i2\pi \frac{a_1}{N_1}} & \lambda_2 &= e^{i2\pi \frac{a_2}{N_2}} & \lambda_3 &= e^{i2\pi \frac{a_3}{N_3}} \\ \text{且} \lambda &= e^{ik \cdot R} = \frac{a_1}{N_1} \vec{b}_1 + \frac{a_2}{N_2} \vec{b}_2 + \frac{a_3}{N_3} \vec{b}_3 & (a_i b_j = 2\pi \delta_{ij}) \\ \lambda_1 &= e^{ik_1 a_1} & \lambda_2 &= e^{ik_2 a_2} & \lambda_3 &= e^{ik_3 a_3} \end{aligned}$$

对于任意平移矢量 $R_n = m_1 a_1 + m_2 a_2 + m_3 a_3$ $\psi(r+R_n) = \lambda_1^{m_1} \lambda_2^{m_2} \lambda_3^{m_3} \psi(r) = e^{ik \cdot R_n} \psi(r)$

近自由电子近似模型: 认为金属中的电子在一个起伏较小的周期势场中运动, 它的行为接近自由电子, 但又受到周期势场的作用

零级近似: 用势场平均值 \bar{V} 代替 $V(x)$, 将 $[V(x) - \bar{V}]$ 当作微扰

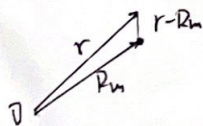
波动方程: $-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi^0 + \bar{V} \psi^0 = E^0 \psi^0 \Rightarrow \psi_k^0(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx}$ $E_k^0(x) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \bar{V}$

引入周期性边界条件: $k = \frac{1}{N a} (2\pi l)$ $L = N \cdot a =$ 晶格长度

能带的形成: 在近自由电子近似下, 由于周期势场的微扰, 电子能级从自由电子的连续能谱变成分立的能带结构. 在布里渊区边界, 出现“带隙”

$E(k)$ 图在 $k = \pm \frac{n\pi}{a}$ 处断开. 断开的能量宽度依次为 $2|V_1|, 2|V_2|, 2|V_3| \dots$ 变宽. 在周期势场中运动的电子的能级形成能带是能带论的基本结论之一

紧束缚近似(原子轨道线性组合法): 电子在一个原子的周围时, 主要受到该原子场的作用, 把其他原子场的作用看作微扰作用



在格点 R_n 附近的电子将以原子束缚态在 $\psi_i(r-R_n)$ 围绕 R_n 运动

电子运动的波动方程: $[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(r)] \psi(r) = E \psi(r)$

零级近似 R_n 格点孤立原子的波动方程: $[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r-R_n)] \psi_i(r-R_n) = \epsilon_i \psi_i(r-R_n)$

把 $[U(r) - V(r-R_n)]$ 看作微扰. 晶体中电子波函数线性组合 $\psi(r) = \sum_n c_n \psi_i(r-R_n)$

考虑边界周期性条件 $\vec{k} = \frac{h_1}{N_1} \vec{b}_1 + \frac{h_2}{N_2} \vec{b}_2 + \frac{h_3}{N_3} \vec{b}_3$ 得 $\begin{cases} \psi_k(r) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{ik \cdot R_n} \psi_i(r-R_n) \\ E(k) = \epsilon_i - J_0 - \sum_{R_j \neq 0} J(R_j) e^{-ik \cdot R_j} \end{cases}$

态密度: 在固体中, 电子能级异常密集, 形成连续分布. 考虑能量在 $E \sim E + \Delta E$ 间的能态数目 ΔZ , 则能态密度函数 $N(E) = \frac{\Delta Z}{\Delta E} = \frac{V}{4\pi^2} \int \frac{dS}{|\nabla_k E|}$

对于自由电子 $E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ $\nabla_k E = \frac{\hbar^2 k}{m}$ $k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$ 从而 $N(E) = \frac{2V}{(2\pi)^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2} = \frac{V m k}{4\pi^2 \hbar^2}$

费米面: k 空间的恒为 E_F 的曲面. 绝对零度下费米面是未填满电子轨道和被填满电子轨道的分界面. 晶体的性质主要由费米面的形状和体积决定. 只有费米面附近的电子才有可能参与各种过程

能带论解释和预见了不同晶体材料费米面形状的差异. 为我们分析晶体性质提供自由电子的费米面是半径为 k_F 的费米球. 对于自由电子, $k_F = (3\pi^2 n)^{1/3}$ ^{2/3 后依据} 费米半径

费米能级: 对于金属, 绝对零度下, 电子最高占据能级就是费米能级 ^{电子密度}

带间跃迁: (1) 允许的直接跃迁 $\alpha(\omega) = A \sum_f W_{if} N_i(E_i) N_f(E_f) = A W_{if} J_{\omega}(E) = A^*(\hbar\omega - E_g)^{1/2}$

(2) 禁戒的直接跃迁

(3) 声子伴随的间接跃迁

(4) 杂质参与的间接跃迁的光吸收

发射光子: $E_0 = \hbar\omega = E_f - E_i + E_p$
吸收光子: $E_0 + \hbar\omega_0 = E_f - E_i - E_p$

激发态电子与空穴复合的途径

带内跃迁, 子带间跃迁, 晶格弛豫, 无辐射复合, 辐射复合

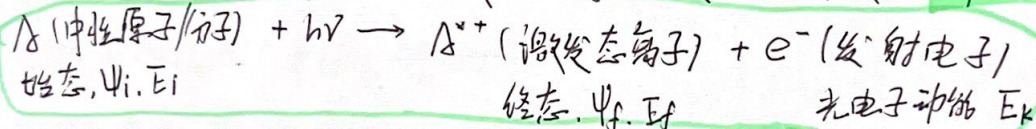
X射线光电子能谱(XPS)

紫外光电子能谱(UPS)

俄歇电子能谱(AES)

电子能谱
损失谱
(EELS)

XPS是基于光电效应. 能量为 $h\nu$ 的光子将其能量传递给受束缚电子. 当 $h\nu$ 大于该电子结合能 E_b , 则可将其激发电离为二次电子, 并以一定动能 E_k 逸出



$$E_k = h\nu - E_b \quad \text{故 } E_b = E_f - E_i$$

XPS的光电离和弛豫过程: (1) 光电离: 不遵循选择定则. 任何轨道上的电子都能电离

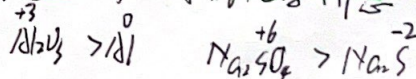
(2) 弛豫过程: (i) 损失弛豫 (ii) 俄歇过程 (非辐射)

结合能与化学位移: $E_b = E_f(m) - E_i(n)$ ^{Kapman} 定理: "轨道冻结状态" $E_b = -\epsilon_k$

化学位移: 原子所处的化学环境不同. 而引起的内壳层电子结合能变化在谱图上表现为谱峰位移

初态效应: (1) 原子结合的元素种类和数量不同 (2) 原子具有不同的化学价态

① 随着元素形成的氧化态的增加, E_b 会增加



② 有机物中 C 1s 轨道电子结合能大小顺序: $C-C < C-O < C=O < O-C=O < O-(C=O)-O < C-F < CF_3$

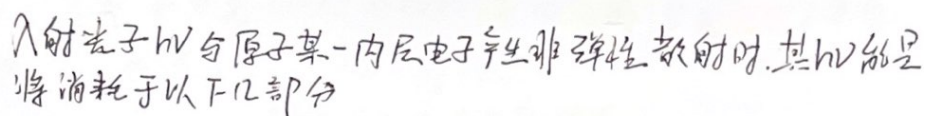
同一周期内主族元素原子的内层结合能位移 ΔE_b 随化合价升高而增加.

而过渡元素的化学位移随化合价出现相反规律

分子中某些原子的 ΔE_b 和它所结合原子的电负性之和 ΣX 有关

终态效应: (光电发射之后离子的状态) 电离过程中引起的各种激发产生的不同

体系终态对电子结合能的影响称为终态效应. 弛豫便是一种终态效应



电子逸出表面时原子产生的反冲能 E_r

E_k 是可测的, 若逸出功 ϕ_s 已知, 即可通过测量 E_k 求不同内层的结合能 E_b

E_b 是特征值, 因此可以作为元素分析。仪器 ϕ_{sp} 是给定不变的(直接)测 $E_{ksp} \rightarrow E_b$

(1) 光电子谱线, 强度—含量, 峰宽—激发态离子寿命, 对称性—, 化学位移

4) 自旋-轨道裂分: S 轨道无裂分—单峰. p, d, f 轨道—双峰

双峰中 j 值小的结合能 E_b 高, $E_b(2p_{\frac{1}{2}}) > E_b(2p_{\frac{3}{2}})$

XPS的次级结构(伴峰)终态效应

(2) 能量损失. (3) 等离激元振荡等...

二、基团式及化学状态

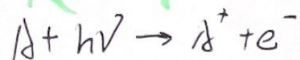
三孝合是

化学键位论

表面成像

紫外光电子能谱 (UPS) 采用真空紫外光 ($h\nu < 45 \text{ eV}$) 作为电离源, 发射光电子来自原子价壳层
 主要用于研究固体和气体的价电子和能带结构以及表面态情况

爱因斯坦方程



$$E_{\text{vac}} + h\nu = E(A^+) + E(e^-)$$

$$E_k = h\nu - (E(A^+) - E(A)) = h\nu - I_j, \quad I_j = E(A^+) - E(A)$$

在 UPS 中为电离能

$$E(A) = E_{\text{el 势}} + T_{\text{转}} + E_{\text{rot 转}} + E_{\text{vib 振}} \quad E_{\text{rot}} \gg E_{\text{振}} > E_{\text{转}} > E_{\text{转}}$$

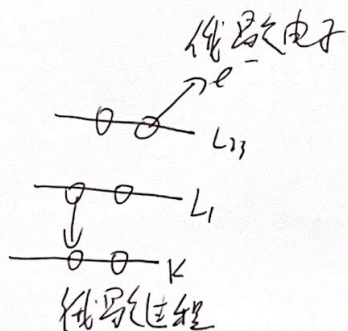
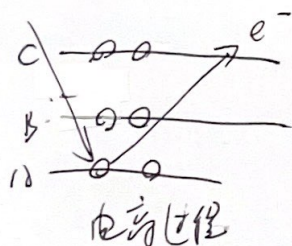
$$\text{故 } E_k = h\nu - I_j = h\nu - I_n - [E_{\text{vib}}(A^+) - E_{\text{vib}}(A)]$$

绝热电离能

电离前后分子振动能变化

分子基态 \rightarrow 离子基态 电离能

俄歇电子能谱



双重电离状态

俄歇电子能谱特征, 规则

$$E_{KL_1L_{2,3}} = E_K - E_{L_1} - E_{L_{2,3}}$$

$$E_{W_i X_p Y_q}$$

W_i - 初始能级

X_p - 弛豫电子空位

Y_q - 终态空位